



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

Estudo da Remoção e Degradação dos Corantes
Remazol Black B e Remazol Red RB 133%,
e do Fármaco Ganciclovir, com aplicação de
Processos Oxidativos Avançados

Lêda Cristina da Silva

Recife, PE – BRASIL

Junho, 2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

**Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química**

**Estudo da Remoção e Degradação dos Corantes
Remazol Black B e Remazol Red RB 133%,
e do Fármaco Ganciclovir, com aplicação de
Processos Oxidativos Avançados**

Lêda Cristina da Silva

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientador: Prof.^a Dra. Valdinete Lins da Silva
Prof. Dr. Santiago Esplugas
Prof. Dr. Benício de Barros Neto**

Recife, PE – BRASIL

Junho, 2009

Silva, Lêda Cristina da

Estudo da remoção e degradação dos corantes Remazol Black B e Remazol Red RB 133%, e do fármaco Ganciclovir, com aplicação de Processos Oxidativos Avançados / Lêda Cristina da Silva. - Recife : O Autor, 2009.

205 folhas : il., fig. tab.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2009.

Inclui bibliografia.

1. Química ambiental. 2. Processos oxidativos avançados. 3. Corantes têxteis. 4. Agentes antivirais.

I. Título.

577.14

CDD (22.ed.)

FQ2009-036

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



Profa. Valdinete Lins da Silva

(Orientadora)

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco



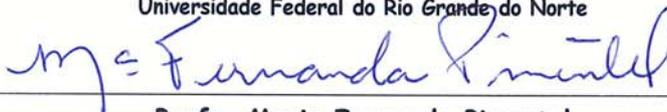
Prof. Santiago Esplugas Vidal

Departamento de Engenharia Química
Universidade de Barcelona - Espanha



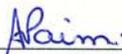
Profa. Márcia Maria Lima Duarte

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal do Rio Grande do Norte



Profa. Maria Fernanda Pimentel

Departamento de Engenharia Química
Universidade Federal de Pernambuco



Profa. Ana Paula Silveira Paim

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

"Estudo da Remoção e Degradação dos Corantes Remazol Black B e Remazol Red RB 133%, e do Fármaco Ganciclovir, com Aplicação de Processos Oxidativos Avançados"

Por

Leda Cristina da Silva

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife - PE - Brasil
03 de Agosto de 2009

**“Embora ninguém possa voltar atrás e fazer um novo começo,
qualquer um pode começar agora e fazer um novo fim”**

Chico Xavier

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais,
José Carlos e Margarida,
e às minhas irmãs **Lucila, Lenize e Lúcia,**
pelo carinho e apoio em todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Minha eterna gratidão aos meus pais, **José Carlos e Margarida**, pelos ensinamentos de amor, pela dedicação, carinho, apoio, e pelos esforços e sacrifícios para possibilitarem meu acesso à educação;

Às minhas irmãs e grandes amigas, **Lenize e Lúcia**, pela convivência harmoniosa e pelo incentivo ao longo da minha caminhada; e especialmente a **Lucila**, pelo convívio diário e paciência durante o Doutorado;

À **Prof.^a Valdinete Lins da Silva**, pela confiança, amizade, dedicação e orientação deste trabalho;

Ao **Prof. Santiago Esplugas**, pela atenção, dedicação, orientação e principalmente pela acolhida calorosa em seu Grupo de Pesquisa da Universidade de Barcelona (UB), durante meu Doutorado Sanduíche na Espanha. **¡Muchas gracias por todo!**

Ao **Prof. Benício de Barros Neto**, pelo profissionalismo, pelo exemplo de professor, pelo seu senso de justiça e pelo lado humano que mais uma vez tive o prazer de conviver;

Aos membros da banca examinadora desta tese;

À **Universidade de Pernambuco**, pela concessão da minha licença para realização do Doutorado Sanduíche, e a **Faculdade de Formação de Professores de Nazaré da Mata**, pela flexibilização da minha carga horária, ao longo do meu doutorado, em especial ao Ex - Gerente do Departamento de Ciências Naturais, **Prof. Gerson Henrique da Silva**;

Ao **Prof. Flamarion Borges Diniz**, pela amizade, pelo incentivo, pelo profissionalismo, e pela valiosíssima contribuição numa das produções científicas desta tese;

Ao **Prof. Wilson de Figueiredo Jardim**, pela orientação inicial neste trabalho;

Aos amigos **Andrelina, Beate e Edval**, pelo auxílio nas produções científicas desta tese, pelo estímulo e pela força.

À amiga **Roseli**, pelas contribuições no processo de elaboração da tese e pelo estímulo, principalmente nos momentos em que não conseguia enxergar o brilho das coisas;

Às amigas **Roberta e Rosana**, pelo apoio e força, em diversos momentos deste trabalho;

Às três alunas de iniciação científica: **Patrícia, Paula e Sandra**, pelo grande auxílio na parte experimental;

Aos colegas e companheiros do LEAQ (UFPE – Brasil): **Ana Maria, Andréa, André Lucena, Artur, Bárbara, Cláudia, Daniela, Erilene, Filipe, Gabriela, Gilson, Helder, Hollyson, Idayanne, Ivan, José Edson, Melissa, Milena, Paula, Rosa, Rose e Suênia**, pela convivência amigável;

Aos colegas do Grupo de Fotoquímica e Processos de Oxidação Avançada (UB – Espanha): **Alícia, Amandina, Gustavo, Jordi, Jorge, Marc Esplugas, Maria Homs, Oscar, Renato, Rodrigo, Villy e Yurena**, pelo ambiente amistoso e pelos momentos de descontração; e especialmente à **Fabiola**, por me acompanhar nos experimentos iniciais;

Aos técnicos da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (UFPE), **Eliete e Ricardo**, pelos serviços prestados;

Aos secretários da Pós-graduação do Departamento de Química Fundamental (UFPE), **Maurílio e Patrícia**, pela prestatividade e atenção;

Às secretárias do Departamento de Engenharia Química (UB), **Blaia e Ésther**, por toda a atenção e eficiência prestadas;

Às bibliotecárias do Centro de Ciências Exatas e da Natureza, **Ana e Joana**;

A **CAPES**, pela concessão da bolsa de Doutorado Sanduíche, que me possibilitou a concretização de um sonho;

À **DyStar (Recife)** pela doação dos corantes e à **Degussa (Recife)** pela doação do peróxido de hidrogênio;

E finalmente, a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

A contaminação das águas dos rios, mares, lagos e oceanos têm sido um dos maiores problemas da sociedade moderna, causado em parte pelas atividades industriais. Nesse contexto, o processamento têxtil é gerador de uma grande quantidade de efluente caracterizado por uma elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos, que, dependendo do corante empregado, pode também conter substâncias mutagênicas, carcinogênicas e genotóxicas. Outra importante fonte de contaminação dos corpos hídricos são os produtos farmacêuticos, considerados em sua maioria como contaminantes refratários. Atualmente, existem vários processos de tratamentos para esses dois tipos de poluentes, entre os quais os processos oxidativos avançados (POA), que vêm sendo largamente estudados, e que apresentam como vantagem a possibilidade de uma total degradação dos poluentes. No presente estudo, foram aplicados três tipos de POA: processos Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e TiO_2/UV . Para o corante têxtil Remazol Black B e o fármaco antiviral Ganciclovir foram empregados os processos Fenton e foto-Fenton; e para o corante Remazol Red RB 133% foram empregados os processo foto-Fenton e TiO_2/UV . Planejamentos fatoriais completos 2^3 foram utilizados para aperfeiçoar as condições experimentais. No caso do Remazol Black B, a eficiência dos processos na descoloração do corante e na redução do carbono orgânico total obedece à seguinte ordem: foto-Fenton luz UVA > foto-Fenton luz visível > Fenton, comprovando que a radiação da luz UVA é a mais eficiente na geração de radicais hidroxilas. Para o corante Remazol Red RB 133% com o processo foto-Fenton, foram constatados efeitos similares das lâmpadas luz UVA e luz visível para a descoloração do corante; e no processo com o TiO_2/UV , foi constatada uma alta remoção do corante; uma fragmentação total da molécula, e nenhuma toxicidade nas amostras do corante sem e com tratamento. Os resultados com o Ganciclovir indicaram a possível formação de um complexo entre o íon Fe^{2+} e a molécula do Ganciclovir, que depende da presença do H_2O_2 . Os resultados revelaram também que a reação foto-Fenton foi mais efetiva para a remoção e degradação do fármaco, frente à reação de Fenton.

Palavras-chaves: Corantes têxteis, Degradação, Ganciclovir, Luz UVA e Visível, Planejamento fatorial, POA

ABSTRACT

The contamination of rivers, seas, lakes and oceans is one of the major problems of modern society, caused in large part by industrial activities. Textile processing, particularly generate great amounts of effluent characterized by a high organic load, strong color and toxic chemical compounds, which, depending on the dye, can also contain mutagenic, carcinogenic and genotoxic substances. Another important source of contamination of water bodies are pharmaceuticals, considered one of the most refractory class of contaminants. Current treatments for these pollutants include advanced oxidative processes (AOP), which have been widely studied and may promote complete pollutant degradation. In this study, three types of AOP have been applied: Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) and TiO_2/UV processes. For the textile dye Remazol Black B, and the Ganciclovir antiviral drug, Fenton and photo-Fenton processes have been employed; and for the dye Remazol Red RB 133%, the photo-Fenton and TiO_2/UV processes have been used. Full two-level factorial designs were used to search for the most advantageous experimental conditions. For the Remazol Black B, the efficiencies of the processes in the dye discoloration and reduction of total organic carbon are in the following order: photo-Fenton UVA light > photo-Fenton visible light > Fenton, confirming that UVA radiation is the most efficient for generating hydroxyl radicals. For Remazol Red RB 133%, with the photo-Fenton process, similar effects have been achieved for UVA and visible light lamps with respect to the dye discoloration; on the TiO_2/UV process, a high dye removal was observed; besides, a complete molecule fragmentation, and no toxicity for samples with or without treatment. The Ganciclovir results indicated the possible formation of a complex between Fe^{2+} ion and Ganciclovir molecule, which depends on the presence of H_2O_2 . The results also showed that the photo-Fenton reaction was more effective for the removal and degradation of the drug than the Fenton's reaction.

Keywords: Textile dyes, Degradation, Ganciclovir, UVA and Visible light, Factorial designs, AOP

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A ÁGUA E SUA IMPORTÂNCIA	2
1.1.1. Contaminação da água por corantes.....	3
1.1.2. Contaminação da água por fármacos	4
1.1.3. Remoção de compostos orgânicos em água residuais.....	5
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	7
2.1. OBJETIVOS	8
2.1.1. Objetivos específicos	8
2.1.1.1. Estudo com o <i>Remazol Black B</i>	8
2.1.1.2. Estudo com o <i>Remazol Red RB 133%</i>	9
2.1.1.3. Estudo com o <i>Ganciclovir</i>	9
CAPÍTULO 3. REVISÃO DA LITERATURA	10
3.1. CORANTES.....	11
3.1.1. Fixação do corante	13
3.1.2. Classificação dos corantes.....	14
3.1.3. Interação do corante com a fibra têxtil.....	17
3.1.4. Colour Index.....	20
3.1.5. O corante <i>Remazol Black B</i>	21
3.1.6. O corante <i>Remazol Red RB 133%</i>	21
3.2. FÁRMACOS.....	22
3.2.1. Definições	22
3.2.2. Origem histórica.....	23
3.2.3. Antivirais.....	24
3.2.3.1. Histórico dos medicamentos antivirais.....	24
3.2.3.2. O Laboratório Farmacêutico do Estado de Pernambuco (LAFEPE) e os antivirais	26
3.2.4. O fármaco Ganciclovir	27
3.3. EFLUENTES DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS	28
3.3.1. Processo de produção da indústria têxtil	30
3.3.2. Processos de tratamento utilizados na indústria têxtil.....	32
3.3.2.1. Métodos biológicos	32
3.3.2.1.1. Descoloração através de white-rot fungi	32
3.3.2.1.2. Outras culturas microbiológicas.....	33
3.3.2.1.3. Adsorção através da biomassa de microorganismos	34

3.3.2.1.4. Anaeróbio – Sistemas de biorremediação de corante têxtil.....	34
3.3.2.2. Métodos físicos	34
3.3.2.2.1. Adsorção	34
3.3.2.2.1.1. Carvão ativado.....	35
3.3.2.2.1.2. Turfa.....	35
3.3.2.2.1.3. Madeira e resíduos celulósicos.....	35
3.3.2.2.1.4. Mistura de cinzas suspensas e carvão.....	36
3.3.2.2.1.5. Sílica gel.....	36
3.3.2.2.1.6. Outros materiais	36
3.3.2.2.2. Filtração com membrana.....	37
3.3.2.2.3. Troca iônica.....	37
3.3.2.2.4. Irradiação.....	37
3.3.2.2.5. Coagulação eletrocinética	38
3.3.2.3. Métodos químicos	38
3.3.2.3.1. Processos oxidativos	38
3.3.2.3.1.1. Reagente Fenton (H_2O_2 - sais de Fe^{2+})	38
3.3.2.3.1.2. Ozonização	39
3.3.2.3.1.3. Fotoquímico	39
3.3.2.3.2. Hipoclorito de sódio (NaOCl).....	40
3.3.2.3.3. Cucurbituril	40
3.3.2.3.4. Destruição eletroquímica.....	40
3.4. OCORRÊNCIA DE FÁRMACOS EM AMBIENTES AQUÁTICOS.....	42
3.4.1. Processos para o tratamento de fármacos.....	45
3.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	48
3.5.1. Ozônio	52
3.5.1.1. Aplicação do ozônio no tratamento de corantes.....	53
3.5.1.2. Aplicação do ozônio no tratamento de fármacos	54
3.5.2. Fotocatálise com TiO_2/UV	55
3.5.2.1. Aplicação do TiO_2/UV no tratamento de corantes.....	57
3.5.2.2. Aplicação do TiO_2/UV no tratamento de fármacos.....	58
3.5.3. H_2O_2/Fe^{2+} (FENTON) e $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ (Foto-FENTON).....	58
3.5.3.1. Aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de corantes.....	61
3.5.3.2. Aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de fármacos.....	62
3.6. PLANEJAMENTOS FATORIAIS	63
CAPÍTULO 4. ESTUDO DA REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DO CORANTE REMAZOL BLACK B (RB B) APLICANDO OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON	65
4.1. PROCESSO FENTON.....	66

4.1.1. Parte Experimental.....	66
4.1.1.1. Planejamento fatorial.....	66
4.1.1.2. Reagentes e materiais.....	67
4.1.1.3. Procedimento experimental.....	68
4.1.1.4. Determinações analíticas.....	68
4.1.1.4.1. Espectroscopia UV-visível.....	68
4.1.1.4.1.1. Medida da absorbância.....	69
4.1.1.4.1.2. Descoloração do <i>RB B</i>	69
4.1.1.4.1.3. Estudo cinético.....	70
4.1.1.4.2. Carbono Orgânico Total (COT).....	70
4.1.2. Resultados e Discussão.....	72
4.1.2.1. Resultados do planejamento fatorial 2^3	72
4.1.2.2. Descoloração do <i>RB B</i>	74
4.1.2.3. Estudo cinético.....	75
4.1.2.4. Redução do COT.....	77
4.2. PROCESSO FOTO-FENTON LUZ UVA.....	77
4.2.1. Parte Experimental.....	78
4.2.1.1. Planejamento fatorial.....	78
4.2.1.2. Reagentes e materiais.....	79
4.2.1.3. Reator - Luz UVA.....	79
4.2.1.4. Procedimento experimental.....	80
4.2.1.5. Determinações analíticas.....	80
4.2.1.5.1. Espectroscopia UV-visível do <i>RB B</i>	80
4.2.1.5.1.1. Medida da absorbância.....	81
4.2.1.5.1.2. Descoloração do <i>RB B</i>	81
4.2.1.5.1.3. Estudo cinético.....	81
4.2.1.5.2. Carbono Orgânico Total (COT).....	82
4.2.1.5.3. Espectroscopia UV-visível da lâmpada UVA.....	82
4.2.2. Resultados e Discussão.....	83
4.2.2.1. Resultados do planejamento fatorial 2^3	83
4.2.2.2. Descoloração do <i>RB B</i>	85
4.2.2.3. Estudo Cinético.....	86
4.2.2.4. Redução do COT.....	87
4.3. PROCESSO FOTO-FENTON LUZ VISÍVEL.....	88
4.3.1. Parte Experimental.....	88
4.3.1.1. Reagentes e materiais.....	88
4.3.1.2. Reator - Luz Visível.....	89
4.3.1.3. Procedimento experimental.....	89
4.3.1.4. Determinações analíticas.....	90

4.3.1.4.1. Espectroscopia UV-visível do corante <i>RB B</i>	90
4.3.1.4.1.1. Medida da absorbância.....	90
4.3.1.4.1.2. Descoloração do <i>RB B</i>	90
4.3.1.4.2. Carbono Orgânico Total (COT).....	90
4.3.1.4.3. Espectroscopia UV-visível da lâmpada luz visível.....	90
4.3.2. Resultados e Discussão.....	91
4.3.2.1. Remoção do <i>RB B</i>	91
4.3.2.2. Descoloração do <i>RB B</i>	92
4.3.2.3. Redução do COT.....	92
4.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE TRATAMENTO.....	93
4.4.1. Remoção do <i>RB B</i>	93
4.4.2. Descoloração do <i>RB B</i>	94
4.4.3. Estudo Cinético.....	95
4.4.4. Redução do COT.....	96

**CAPÍTULO 5. ESTUDO DA REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DO CORANTE
REMAZOL RED RB 133% (RR RB-133) APLICANDO OS PROCESSOS**

FOTO-FENTON E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂/UV.....	98
5.1. PROCESSO FOTO-FENTON LUZ UVA E LUZ VISÍVEL.....	99
5.1.1. Parte Experimental.....	99
5.1.1.1. Planejamento fatorial.....	99
5.1.1.2. Reagentes e materiais.....	100
5.1.1.3. Reator de luz UVA e luz visível.....	100
5.1.1.4. Procedimento experimental.....	101
5.1.1.5. Determinações analíticas.....	102
5.1.1.5.1. Espectroscopia UV-visível do <i>RR RB-133</i>	102
5.1.1.5.1.1. Medida da absorbância.....	102
5.1.1.5.1.2. Descoloração do <i>RR RB-133</i>	102
5.1.2. Resultados e Discussão.....	103
5.1.2.1. Processo foto-Fenton luz UVA.....	103
5.1.2.1.1. Resultados do planejamento fatorial 2 ³	103
5.1.2.1.2. Descoloração do <i>RR RB-133</i>	106
5.1.2.2. Processo foto-Fenton luz visível.....	107
5.1.2.2.1. Resultados do planejamento fatorial 2 ³	107
5.1.2.2.2. Descoloração do <i>RR RB-133</i>	109
5.2. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS FOTO-FENTON.....	111
5.2.1. Remoção do <i>RR RB-133</i>	111
5.2.2. Descoloração do <i>RR RB-133</i>	111
5.3. PROCESSO DE FOTOCÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO ₂ /UV.....	112
5.3.1. Parte Experimental.....	112

5.3.1.1. Planejamento fatorial.....	112
5.3.1.2. Reagentes e materiais.....	113
5.3.1.3. Reator - Luz UVA.....	113
5.3.1.4. Procedimento experimental.....	114
5.3.1.5. Determinações analíticas.....	114
5.3.1.5.1. Espectroscopia UV-visível do <i>RR RB-133</i>	114
5.3.1.5.1.1. Medida da absorbância.....	114
5.3.1.5.1.2. Descoloração do <i>RR RB-133</i>	115
5.3.1.5.2. Redução do COT.....	115
5.3.1.5.3. Testes de Toxicidade.....	116
5.3.2. Resultados e Discussão.....	116
5.3.2.1. Resultados do planejamento fatorial 2 ³	116
5.3.2.2. Descoloração do <i>RR RB-133</i>	119
5.3.2.3. Redução do COT.....	120
5.3.2.4. Testes de Toxicidade.....	120

**CAPÍTULO 6. ESTUDO DA REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DO GANCICLOVIR (GCV)
APLICANDO OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON.....122**

6.1. EFEITO DO H ₂ O ₂ NA MOLÉCULA DO GANCICLOVIR (GCV).....	123
6.1.1. Parte Experimental.....	123
6.1.1.1. Reagentes e materiais.....	123
6.1.1.2. Reator.....	124
6.1.1.3. Procedimento experimental.....	124
6.1.1.4. Determinações analíticas.....	124
6.1.1.4.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	124
6.1.1.4.2. Carbono Orgânico Total (COT).....	126
6.1.2. Resultados e Discussão.....	127
6.2. PROCESSO FENTON.....	127
6.2.1. Parte Experimental.....	127
6.2.1.1. Planejamento fatorial.....	127
6.2.1.2. Reagentes e materiais.....	128
6.2.1.3. Procedimento experimental.....	129
6.2.1.4. Determinações analíticas.....	129
6.2.1.4.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).....	129
6.2.1.4.2. Carbono Orgânico Total (COT).....	130
6.2.2. Resultados e Discussão.....	130
6.2.2.1. Resultados do planejamento fatorial 2 ³	130
6.2.2.2. Remoção do <i>GCV</i>	132

6.2.2.3. Redução do COT	135
6.3. PROCESSO FOTO-FENTON	135
6.3.1. Parte Experimental	135
6.3.1.1. Reagentes e materiais	135
6.3.1.2. Reator fotoquímico	136
6.3.1.3. Procedimento experimental	137
6.3.1.4. Determinações analíticas	137
6.3.1.4.1. Actinometria	137
6.3.1.4.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	138
6.3.1.4.3. Carbono Orgânico Total (COT)	138
6.3.2. Resultados e Discussão	138
6.3.2.1. Actinometria	138
6.3.2.2. Remoção do GCV	138
6.3.2.3. Redução do COT	139
6.4. EFEITO DO Fe ²⁺ NA REAÇÃO DE FENTON E FOTO-FENTON	140
6.4.1. Parte Experimental	141
6.4.1.1. Reagentes e materiais	141
6.4.1.2. Procedimento experimental	141
6.4.1.2.1. Processo Fenton	141
6.4.1.2.2. Processo foto-Fenton	142
6.4.1.3. Determinações analíticas	143
6.4.2. Resultados e Discussão	143
6.4.2.1. Remoção do GCV	143
6.4.2.2. Redução do COT	144
6.5. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE TRATAMENTO	145
6.5.1. Remoção do GCV	145
6.5.2. Redução do COT	146
CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	147
7.1. CONCLUSÕES	148
7.1.1. Estudo com o <i>Remazol Black B</i>	148
7.1.2. Estudo com o <i>Remazol Red RB 133%</i>	149
7.1.3. Estudo com o <i>Ganciclovir</i>	150
7.2. PERSPECTIVAS	150
7.2.1. Estudo com o <i>Remazol Black B</i>	150
7.2.2. Estudo com o <i>Remazol Red RB 133%</i>	151
7.2.3. Estudo com o <i>Ganciclovir</i>	152
CAPÍTULO 8. ORIENTAÇÃO EM TRABALHOS CIENTÍFICOS.....	153
CAPÍTULO 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	155

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - 1. Estruturas químicas de fibras têxteis: (a): 1,1 - Celulose natural; (b) 1,3 - Celulose sintética	12
Figura 3.1 - 2. Exemplos de estruturas de corantes comerciais: (a) Corante à Cuba - Laranja 9; (b) Corante Direto - Direto Marrom 44; (c) Corante Dispersivo - Disperso Amarelo 3; (d) Corante Reativo - Reativo Amarelo 3	17
Figura 3.1 - 3. Estrutura de cromóforos: (a) Azo; (b) Antraquinona	18
Figura 3.1 - 4. Corante reativo sofrendo hidrólise (WEBER & STICKNEY, 1993).....	19
Figura 3.1 - 5. Estrutura molecular do corante <i>Remazol Black B</i>	21
Figura 3.1 - 6. Estrutura molecular do corante <i>Remazol Red RB 133%</i>	22
Figura 3.2 - 1. Estrutura do <i>ganciclovir</i> e sua protonação em meio ácido	27
Figura 3.3 - 1. Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão (DANTAS, 2005).....	31
Figura 3.4 - 1. Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente (BILA & DEZOTTI, 2003).....	44
Figura 3.4 - 2. Distribuição dos processos oxidativos avançados em função das publicações existentes na literatura nos últimos dez anos (KLAVARIOTI <i>et al.</i> , 2009).....	46
Figura 3.5 - 1. Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor (SURI <i>et al.</i> , 1993).....	56
Figura 4.1 - 1. Espectrofotômetro UV-Visível (Aquamate - Thermo Spectronic).....	69
Figura 4.1 - 2. Analisador de COT (TOC V _{CSH} Shimadzu)	71
Figura 4.1 - 3. Espectros de absorção UV-visível do <i>RB B</i> (100 mg L ⁻¹). (—) Antes do tratamento; (····) Após tratamento com o processo Fenton, com [H ₂ O ₂] = 200 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 2 mg L ⁻¹ e tempo de reação = 60 minutos	74
Figura 4.1 - 4. Degradabilidade do <i>RB B</i> com o processo Fenton. Condições experimentais: [H ₂ O ₂] = 200 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 2 mg L ⁻¹	75
Figura 4.1 - 5. Gráfico de - ln (C/C ₀) versus tempo (min) para o processo Fenton. (♦) Valores experimentais; (—) Valores previstos pelo modelo	76
Figura 4.2 - 1. Reator - Luz UVA	80
Figura 4.2 - 2. Distribuição Espectral de Energia da lâmpada UVA (Lâmpada fluorescente UVA blacklight-blue - XELUX T10 BL B)	82
Figura 4.2 - 3. Espectros de absorção UV-visível do <i>RB B</i> (100 mg L ⁻¹). (—) Antes do tratamento; (····) Após tratamento com o processo foto-Fenton luz UVA, com [H ₂ O ₂] = 150 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 2 mg L ⁻¹ e tempo de reação = 40 minutos	85
Figura 4.2 - 4. Fotodegradabilidade do <i>RB B</i> com o processo foto-Fenton. Condições experimentais: [H ₂ O ₂] = 150 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 2 mg L ⁻¹	86
Figura 4.2 - 5. Gráfico de - ln (C/C ₀) versus tempo (min) para o processo Fenton. (♦) Valores experimentais; (—) Valores previstos pelo modelo	87
Figura 4.3 - 1. Reator - Luz Visível	89
Figura 4.3 - 2. Distribuição Espectral de Energia da lâmpada luz visível (Lâmpada fluorescente Luz do Dia Especial – Osram Universal Brasil k 528).....	91
Figura 4.3 - 3. Espectros de absorção UV-visível do <i>RB B</i> (100 mg L ⁻¹). (—) Antes do tratamento; (····) Após tratamento com o processo foto-Fenton luz visível, com [H ₂ O ₂] = 150 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 2 mg L ⁻¹ e tempo de reação = 40 minutos	92

Figura 5.1 - 1. Reatores com amostras da solução aquosa do RR RB-133 antes da reação foto-Fenton: (a) Reator – Luz UVA; (b) Reator Luz visível.....	101
Figura 5.1 - 2. Espectro de absorção UV-visível do RR RB-133 (100 mg L ⁻¹). (a) Antes da reação; (b) Após a reação foto-Fenton luz UVA, com [Fe ²⁺] = 4,4 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 145 mg L ⁻¹ e tempo de reação = 1 hora	106
Figura 5.1 - 3. Reator - Luz UVA com amostras da solução aquosa do RR RB-133 após a reação foto-Fenton.....	107
Figura 5.1 - 4. Espectro de absorção UV-visível do RR RB-133 (100 mg L ⁻¹). (a) Antes da reação; (b) Após a reação foto-Fenton luz visível, com [Fe ²⁺] = 4,4 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 145 mg L ⁻¹ e tempo de reação = 1 hora	110
Figura 5.1 - 5. Reator - Luz Visível com amostras da solução aquosa do RR RB-133 após a reação foto-Fenton	110
Figura 5.3 - 1. Reator - Luz UVA com amostras da solução aquosa do RR RB-133 antes da reação de fotocálise com TiO ₂ /UV.....	113
Figura 5.3 - 2. Microcrustáceo <i>Daphnia magna</i>	116
Figura 5.3 - 3. Espectros de absorção UV-visível do RR RB-133 (100 mg L ⁻¹). (—) Antes do tratamento; (····) Após tratamento com TiO ₂ , com pH ₀ = 6,0, [TiO ₂] = 0,67 g L ⁻¹ e tempo de reação = 6 horas.....	119
Figura 6.1 - 1. Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (Waters).....	125
Figura 6.1 - 2. Analisador de COT (TOC V _{CSN} da Shimadzu)	126
Figura 6.2 - 1. Diagrama de Pareto relativo aos efeitos padronizados de A (GCV), B (Fe ²⁺) e C (H ₂ O ₂), e suas interações para a remoção do GCV após 60 min da reação de Fenton	131
Figura 6.2 - 2. Remoção do GVC versus tempo com o processo Fenton. Condições experimentais: [GCV] = 50 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 67,8 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 113 mg L ⁻¹	132
Figura 6.3 - 1. Fotoreator anular com lâmpada UVA e a montagem experimental empregados no estudo do processo foto-Fenton para o GCV.....	136
Figura 6.3 - 2. Remoção do GVC versus tempo com o processo foto- Fenton. Condições experimentais: [GCV] = 50 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 67,8 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 113 mg L ⁻¹ . Com uma quantidade adicional de Fe ²⁺ (67,8 mg L ⁻¹) num tempo de 90 min.....	139
Figura 6.3 - 3. Redução do COT versus tempo para o GCV com o processo foto-Fenton. Condições experimentais: [GCV] = 50 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 67,8 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 113 mg L ⁻¹ . Com uma quantidade adicional de Fe ²⁺ (67,8 mg L ⁻¹) num tempo de 90 min.....	140
Figura 6.4 - 1. Remoção do GVC versus tempo com os processos Fenton e foto- Fenton. Condições experimentais: [GCV] = 50 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 90,4 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 113 mg L ⁻¹	143
Figura 6.4 - 2. Redução do COT versus tempo para o GCV com os processos Fenton e foto-Fenton. Condições experimentais: [GCV] = 50 mg L ⁻¹ , [Fe ²⁺] = 90,4 mg L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 113 mg L ⁻¹	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - 1. Classificação do Colour Index para os corantes azo (ØLLGAARD <i>et al.</i> , 1998).....	20
Tabela 3.3 - 1. Vantagens e desvantagens dos métodos físicos e químicos utilizados para remoção de corantes de efluente industrial (ROBINSON <i>et al.</i> , 2001)	41
Tabela 3.5 - 1. Potencial redox de algumas espécies (BELTRÁN <i>et al.</i> , 1997; MUNTER <i>et al.</i> , 2001).....	49
Tabela 3.5 - 2. Compostos oxidáveis por radicais hidroxila	50
Tabela 3.5 - 3. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados (HUANG <i>et al.</i> , 1993).....	51
Tabela 4.1 - 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2^3 para os experimentos de Fenton. Os números -1, 0 e +1 representam os valores codificados dos valores reais fornecidos na tabela.....	67
Tabela 4.1 - 2. Condições experimentais para o estudo da descoloração do <i>RB B</i> pelo processo Fenton.....	70
Tabela 4.1 - 3. Percentagens de remoção do <i>RB B</i> após a reação de Fenton, para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 4.1 - 1	72
Tabela 4.1 - 4. Estimativas dos efeitos principais e suas interações calculadas a partir dos valores das respostas da Tabela 4.1 - 3.	73
Tabela 4.1 - 5. COT e sua percentagem de redução para o <i>RB B</i> após tratamento Fenton	77
Tabela 4.2 - 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2^3 para os experimentos foto-Fenton luz UVA. Os números -1, 0 e +1 representam os valores codificados dos valores reais fornecidos na tabela	79
Tabela 4.2 - 2. Condições experimentais para o estudo da descoloração do <i>RB B</i> pelo processo foto-Fenton luz UVA	81
Tabela 4.2 - 3. Percentagens de remoção do <i>RB B</i> após a reação foto-Fenton, para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 4.2 - 1	83
Tabela 4.2 - 4. Estimativas dos efeitos principais e das interações entre dois fatores calculados a partir dos valores das respostas da Tabela 4.2 - 3.....	84
Tabela 4.2 - 5. Percentagens de remoção do <i>RB B</i> para o tratamento com o processo foto-Fenton luz UVA	85
Tabela 4.2 - 6. COT e sua percentagem de redução para o <i>RB B</i> após tratamento foto-Fenton luz UVA	87
Tabela 4.3 - 1. Percentagens de remoção do <i>RB B</i> após tratamento com o processo foto-Fenton luz visível	91
Tabela 4.3 - 2. COT e sua percentagem de redução para o <i>RB B</i> após tratamento foto-Fenton luz visível	93
Tabela 4.4 - 1. Percentagens de remoção do <i>RB B</i> com os processos Fento, foto-Fenton luz UVA e luz visível, empregando condições experimentais otimizadas para uma remoção acima de 98%...	94
Tabela 4.4 - 2. $[C] / [C]_0$ e percentagens de remoção do <i>RB B</i> para um tempo de 5 minutos com os processos Fenton e foto-Fenton luz UVA, extraídas das Figuras 4.1 - 5 e 4.2 - 5, respectivamente.....	95
Tabela 4.4 - 3. Percentagens para a redução do carbono orgânico total (COT) para o <i>RB B</i> após os três POA. O valor do COT para a <i>RB B</i> sem tratamento foi de 23 mg L^{-1}	96

Tabela 5.1 - 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2^3 para os experimentos de foto-Fenton luz UVA. Os números -1, 0 e +1 representam os valores codificados dos valores reais fornecidos na Tabela.....	100
Tabela 5.1 - 2. Condições experimentais para o estudo da descoloração do <i>RR RB-133</i> pelos processos foto-Fenton luz UVA e luz visível.....	103
Tabela 5.1 - 3. Percentagens de remoção do <i>RR RB-133</i> após a reação foto-Fenton luz UVA, para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 5.1 – 1.....	104
Tabela 5.1 - 4. Estimativas dos efeitos principais e suas interações calculadas a partir dos valores das respostas da Tabela 5.1 - 3.	105
Tabela 5.1 - 5. Percentagens de remoção do <i>RR RB-133</i> após a reação foto-Fenton luz visível, para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 5.1 - 1.....	108
Tabela 5.1 - 6. Estimativas dos efeitos principais e suas interações calculadas a partir dos valores das respostas da Tabela 5.1 - 5. Os valores estatisticamente significativos estão em negrito.....	109
Tabela 5.3 - 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2^3 para os experimentos com TiO_2/UV . Os números -1, 0 e +1 representam os valores codificados dos valores reais fornecidos na Tabela	112
Tabela 5.3 - 2. Condições experimentais para o estudo da descoloração do <i>RR RB-133</i> pelo processo com TiO_2/UV	115
Tabela 5.3 - 3. Percentagens de remoção do <i>RR RB-133</i> após o processo com TiO_2/UV , para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 5.3 - 1.....	117
Tabela 5.3 - 4. Estimativas dos efeitos principais e suas interações calculadas a partir dos valores das respostas da Tabela 5.3 - 3. Os valores estatisticamente significativos estão em negrito.....	118
Tabela 6.2 - 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2^3 para os experimentos de Fenton. Os números -1, 0 e +1 representam os valores codificados dos valores reais fornecidos na Tabela.....	128
Tabela 6.2 - 2. Percentagens de remoção do <i>GCV</i> após a reação de Fenton, para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 6.2 - 1.....	130

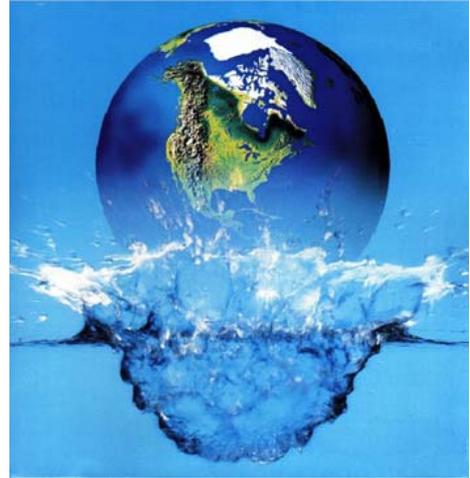
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AIDS – Acquired Immune Deficiency Syndrome
- BC – Banda de Condução
- BL B – Blacklight blue
- BV – Banda de Valência
- CAS – Chemical Abstracts Service
- CI – Colour Index
- CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- CMVH – Citomegalovírus Humano
- COT – Carbono Orgânico Total
- DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio
- DQO – Demanda Química de Oxigênio
- GCV – Ganciclovir
- LAFEPE – Laboratório Farmacêutico do Estado de Pernambuco
- O₃ – Ozônio
- OH[•] – Radical hidroxila
- POA – Processos Oxidativos Avançados
- RB B – Remazol Black B
- RR RB-133 – Remazol Red RB 133%
- SIDA – Síndrome da Imunodeficiência Adquirida
- US – Ultra-som
- UV – Ultra-violeta
- λ – Comprimento de onda

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. A ÁGUA E SUA IMPORTÂNCIA

A água é um dos recursos naturais fundamentais para as diferentes atividades humanas e para a vida de uma forma geral, que compreende mais de 70% da superfície do nosso planeta, no qual aproximadamente 97% de toda água disponível está concentrada nos oceanos. Os 3% restantes correspondem à água fresca, em que 2/3 ocorre como neve e gelo nos pólos e regiões montanhosas, e 1/3 como água subterrânea e de superfície. A água de superfície por sua vez,



representa apenas 2% frente aos 98% da água subterrânea, e encontra-se distribuída em rios e lagos (BOUWER, 2000). O Brasil é detentor de 13% das reservas de água fresca de todo o planeta.

A utilização da água está diretamente relacionada com o desenvolvimento de um país, refletida principalmente no crescimento industrial e conseqüentemente no aumento populacional, determinado pela migração de pessoas das áreas rurais para as cidades, criando cidades com uma população numerosa e até mega cidades com mais de 20 milhões de habitantes. Há necessidade, portanto, de mais água e de grandes estações de tratamento. Percebe-se o valor desse recurso natural, que segundo estudo da revista Science (Julho 2000), estima-se que atualmente, no mundo, 1,7 milhões de pessoas sofrem com a escassez de água. Existem regiões de que muito em breve poderá faltar água para irrigação em diversos países, principalmente nos mais pobres, localizados na África, na Ásia Central e no Oriente Médio. A falta de água tratada para consumo humano provoca a morte por diarreia de 4500 crianças a cada 24 horas, decorrente da ingestão de água contaminada, que é a segunda maior causa da mortalidade infantil no mundo, segundo o Programa Ambiental do Fundo das Nações Unidas para a Infância - UNICEF. Estudos também revelaram que entre os anos de 1990 e 1995, a necessidade por água doce aumentou cerca de duas vezes mais que a população mundial, provocada pelo alto consumo de água em atividades industriais e zonas agrícolas (POLUIÇÃO DA ÁGUA).

As atividades das indústrias representam uma das principais fontes de contaminação dos rios, mares, lagos e oceanos, no mundo. A poluição da água por

definição ocorre quando um corpo d'água é afetado de maneira adversa devido à ação de grandes quantidades de materiais na água. Quando ela é imprópria para a sua utilização específica, a água é considerada poluída. Existem dois tipos de poluentes da água: fonte pontual e fonte não pontual. Fontes pontuais de poluição ocorrem quando as substâncias nocivas são lançadas diretamente no corpo d'água, enquanto que uma fonte não pontual emite poluentes indiretamente através de mudanças ambientais. Um exemplo desse último tipo de fonte poluente é a de um campo adubado, onde a chuva pode transportar o excesso de fertilizantes para um rio afetando de forma indesejada a vida aquática (Al-MOMANI, 2003).

A poluição também pode ser causada quando pequenos fragmentos de minerais ou rochas, e outros sólidos em suspensão, originados do solo, de águas de plantações, das áreas urbanas e da própria erosão das margens dos rios, atingem os corpos hídricos.

1.1.1. Contaminação da água por corantes

Corantes são empregados em várias indústrias, tais como têxtil, farmacêutica, cosméticos, plásticos, fotográfica, papel e alimentos. Uma vez que o tingimento é um dos principais fatores para o sucesso comercial de diversos produtos têxteis, e muitos deles estão disponíveis especificamente para esse fim (CARNEIRO *et al.*, 2007). Os corantes têxteis sintéticos, largamente utilizados, apresentam estruturas bastante variadas, que incluem corantes ácidos, básicos, reativos, dispersos, azo, diazo e metal complexo (ÇETIN & DÖNMEZ, 2005). Estudos com os corantes azo, e em especial as substâncias originadas da sua fragmentação, comprovaram toxicidade para a vida aquática, podendo também ser caracterizados como mutagênico/carcinogênico e genotóxico (ESSAWY *et al.*, 2008). Esses corantes azo correspondem a cerca de 50% de todos os corantes usados na indústria têxtil (ZHU *et al.*, 2000).

A indústria têxtil é considerada como uma das que mais consome água, produzindo 50 a 100 L de água poluída por quilograma de produto acabado. Os corantes têxteis constituem um dos maiores problemas de poluição ambiental, em decorrência da variedade e complexidade das substâncias químicas empregadas (corantes, agentes sequestrantes, agentes dispersantes, sais, ácidos, bases, etc) (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008). Mundialmente são produzidas por ano 700.000 toneladas de aproximadamente 10.000

tipos de corantes e pigmentos para tingimento e impressão. Dos quais, cerca de 5 a 10% desses dois tipos de substâncias são descartados nas águas (ARSLAN *et al.*, 1999).

A coloração intensa promovida pelos efluentes têxteis pode interferir na penetração dos raios solares nos corpos d'água onde estão sendo lançados, diminuindo a atividade fotossintética nos mesmos, provocando alterações na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio (Al-DEGS *et al.*, 2000). Essa coloração intensa pode ser considerada um problema unicamente óptico, que está na realidade, subordinada a outro parâmetro: DQO – Demanda Química de Oxigênio, que representa a grandeza decisiva do resíduo orgânico presente na água (SCHRANK, 2000).

Muitos corantes são visíveis na água num nível de concentração abaixo de 1 mg L^{-1} , podendo persistir indefinidamente em ambientes aquáticos, circulando e eventualmente se acumulando na cadeia alimentar (ALI *et al.*, 2009).

1.1.2. Contaminação da água por fármacos

Os fármacos são em sua maioria compostos polares que apresentam grupos funcionais ácidos e básicos em sua estrutura, tais como: ácidos carboxílicos, fenóis e aminas (PETROVIC & BARCELO, 2007). Uma variedade de produtos farmacêuticos como os antiinflamatórios, analgésicos, antibióticos, anti-epiléticos e estrogênios, encontrados em estações de tratamento de esgotos, água de superfície e subterrânea, e também em água para consumo humano, tem sido estudada desde a década de 80 (ARSLAN-ALATON & DOGRUEL, 2004; HUA *et al.*, 2006; JOSS *et al.*, 2006; TROVÓ *et al.*, 2008). Mais de 4000 moléculas compreendem o princípio ativo de mais de 10.000 drogas (YURDAKAL *et al.*, 2007); e de acordo com os estudos de ADLER *et al.* (2001) e HOHENBLUM *et al.* (2004) sobre contraceptivos orais, os mesmos podem ser detectados no ambiente em níveis de concentração da ordem de ng L^{-1} .

Esses compostos são perigosos para o meio ambiente porque geralmente eles são desenvolvidos com algum objetivo de atuar no corpo humano, porém podem atuar em outros organismos de modo não previsível (YURDAKAL *et al.*, 2007).

A indústria farmacêutica pode ser classificada em função do tipo de processo de fabricação empregado: fermentação, síntese química, extração e formulação. Esses efluentes são caracterizados por uma fração orgânica facilmente biodegradável e outra

constituída por compostos refratários, que não são removidos em sua totalidade por tratamentos biológicos convencionais. Efluentes com essas características são aqueles originados do processo de formulação de antibióticos que contêm uma alta concentração de compostos químicos refratários (ALMEIDA *et al.*, 2004), promovendo assim uma completa inibição do sistema de tratamento com lodos ativados e produzindo efeitos tóxicos nos organismos aquáticos (ARSLAN-ALATON & GURSES, 2004).

1.1.3. Remoção de compostos orgânicos em água residuais

A eliminação de compostos orgânicos como os corantes têxteis e fármacos em solução aquosa, necessita de uma ou de várias técnicas básicas de tratamento (WEBER & SMITH, 1986; CHUANG *et al.*, 1992), tais como: oxidação química, adsorção, desorção do ar, extração líquido-líquido, osmose inversa, ultra-filtração e tratamento biológico. Dependendo do composto presente em solução, os métodos podem ser destrutivos, como oxidação química, incineração ou degradação, que permite apenas uma eliminação eficiente do contaminante na forma aquosa; e os métodos não-destrutivos, entre eles a extração líquido-líquido e adsorção, que permite a recuperação do poluente. A escolha do método depende basicamente do custo do processo e de outros fatores como: a concentração, a composição, e o volume do fluxo do efluente a ser tratado.

Atualmente, os processos biológicos têm sido a escolha preferida para o tratamento de águas residuais, porque são tratamentos de baixo custo e geralmente os produtos da degradação completa não são tóxicos (FORGACS *et al.*, 2004). Entretanto, no caso dos corantes têxteis, especialmente os corantes reativos e aniônicos solúveis em água, o tratamento biológico não tem uma eficiência adequada por causa da grande estabilidade dos corantes, ocorrendo uma redução na demanda química do oxigênio, porém uma baixa eliminação da cor (MONTAÑO, 2007). Com relação aos compostos farmacêuticos, os quais são considerados compostos refratários, uma remoção eficiente também não é atingida apenas com uma oxidação biológica.

Os processos oxidativos avançados abreviadamente denominados de POA, têm-se destacado nos últimos anos como uma alternativa ao tratamento de várias matrizes ambientais, dentre elas os corantes têxteis e fármacos, nos quais a grande vantagem é que se trata de um processo destrutivo, em que o contaminante é degradado através de uma série de reações químicas (XAVIER *et al.*, 2005). Dentre os diferentes tipos de POA,

pode-se destacar aqueles que aplicam os processos Fenton (ARSLAN-ALATON *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2008), foto-Fenton (LUCAS & PERES, 2007) e TiO₂/UV (KHATAEE *et al.*, 2009) na degradação de corantes têxteis; e os processos Fenton (KULIK *et al.*, 2008) e foto-Fenton (SHEMER *et al.*, 2006; GONZÁLEZ *et al.*, 2007) na degradação de fármacos.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal estudar o processo de remoção e degradação de dois corantes e um fármaco aplicando processos oxidativos avançados.

A primeira etapa deste trabalho foi realizada no Brasil, no Laboratório do Grupo de Engenharia Ambiental e da Qualidade do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco. Foram estudados os corantes têxteis *Remazol Black B* e *Remazol Red RB 133%*, largamente empregados nos Pólos de Confecções de Pernambuco, localizados na região agreste do estado, destacando-se os municípios de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe e Toritama.

A segunda etapa foi realizada na Espanha, no Laboratório do Grupo de Fotoquímica e Processos de Oxidação Avançada do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Barcelona, dentro do Programa de Doutorado com Estágio no Exterior (PDEE - CAPES), em que foi estudado o fármaco *Ganciclovir*, um antiviral. Sua escolha foi baseada no fato de ser uma substância com crescente aplicação no tratamento e prevenção de retinites por citomegalovírus, em especial nos pacientes portadores da Síndrome da Imunodeficiência Adquirida (SIDA), e devido à grande escassez de trabalhos científicos especificamente sobre a remoção deste fármaco em águas.

Os processos oxidativos avançados (POA) selecionados para a presente investigação foram: Fenton, foto-Fenton e TiO_2/UV .

2.1.1. Objetivos específicos

2.1.1.1. Estudo com o *Remazol Black B*

- Utilizar o reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) como oxidante no Processo Oxidativo Avançado para a remoção e degradação do corante;
- Aplicar o processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) na remoção e degradação do corante, empregando-se como fonte de radiação a luz UVA e luz visível;
- Estudar as melhores condições experimentais para uma remoção de 98 a 100% do corante no processo Fenton a partir de planejamentos fatoriais, e aplicá-las nos outros dois processos com radiação;
- Estudar a degradação do corante a partir de condições experimentais otimizadas;

- Realizar um estudo comparativo sobre a eficiência dos três sistemas estudados.

2.1.1.2. Estudo com o *Remazol Red RB 133%*

- Utilizar o processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) na remoção e degradação do corante, empregando a luz UVA e luz visível como fontes de radiação;
- Investigar as condições experimentais mais econômicas na remoção do corante com os dois processos foto-Fenton, empregando planejamentos fatoriais;
- Realizar um estudo comparativo sobre a eficiência dos dois tipos de radiação usadas no processo foto-Fenton;
- Empregar o processo com TiO_2/UV na remoção e degradação do corante;
- Investigar as condições experimentais para uma remoção do corante de cerca de 100% com o TiO_2/UV , partindo-se de um planejamento fatorial;
- Estudar a degradação do corante a partir de condições experimentais otimizadas;
- Realizar testes de toxicidade para um efluente sintético do corante com e sem tratamento, partindo-se de condições experimentais otimizadas.

2.1.1.3. Estudo com o *Ganciclovir*

- Empregar o reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) como oxidante para a remoção e degradação do fármaco;
- Aplicar o processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) na remoção e degradação do fármaco, empregando-se como fonte de radiação a luz UVA;
- Otimizar os experimentos a partir de planejamentos fatoriais;
- Realizar um estudo comparativo sobre a eficiência dos dois POA.

CAPÍTULO 3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. CORANTES

Corante pode ser definido como uma substância que possui uma cor de afinidade com o substrato no qual o mesmo é aplicado. O corante é geralmente preparado em uma solução aquosa, podendo exigir um mordente para melhorar sua solidez sobre a fibra. Em contraste com o corante, o pigmento geralmente é insolúvel, e não tem afinidade para o substrato (<http://en.wikipedia.org/wiki/Dye>).

O primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o Negro-de-Fumo (*Carbon Black*). A história registra que os caçadores do período glacial pintavam, com fuligem e ocre, as paredes das cavernas reservadas ao culto, criando obras que resistem há milênios. Por volta de 3.000 a.C., foram produzidos alguns corantes inorgânicos sintéticos, como o Azul Egípcio. Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descoberto, como o vermelho das capas dos centuriões romanos que era obtido de um molusco chamado *Murex*, um caramujo marinho. Outro corante também muito utilizado era o índigo natural, conhecido desde os egípcios até os bretões, extraído da planta *Isatis tinctoria* (http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp). Hoje em dia alguns corantes naturais utilizados na antiguidade ainda são empregados em larga escala. Como exemplos podem ser citados o índigo, um pigmento azul, extraído de planta homônima (*indigofera tinctoria*); a alizarina, um corante extraído da raiz de uma planta européia (*madder*); e a henna, utilizada até mesmo na indústria de cosméticos (QMCWEB, 2005).

Os corantes têxteis são substâncias que impregnam as fibras do substrato têxtil, reagindo ou não com o material, durante o processo de tingimento. Os componentes têxteis que controlam a fixação da molécula cromofórica ao substrato, constituem a base para que ocorra a divisão de corantes têxteis em categorias. Exige-se, para cada tipo de fibra, uma determinada categoria de corante (http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp).

A grande revolução na história dos corantes ocorreu quando o químico inglês William H. Perkin descobriu em 1856, o primeiro corante sintético (*malva*), derivado do coque, que foi patenteado quando ele tinha apenas 18 anos de idade. Foi o primeiro passo para a produção de corantes orgânicos sintéticos em grande escala (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Aproximadamente 10.000 corantes são produzidos em escala industrial, e são utilizados extensivamente na indústria têxtil, gráfica, fotográfica, e como aditivos em derivados de petróleo. Destes, aproximadamente 2.000 encontram-se disponíveis somente

à indústria têxtil. No Brasil, cerca de 20 t/ano de corantes são consumidos por esse tipo de indústria, dos quais 20% são descartados como efluentes. A principal fonte dessa perda corresponde à fixação incompleta dos corantes à fibra durante o processo de tingimento (DALLAGO *et al.*, 2005). Os corantes apresentam estruturas moleculares complexas que podem envolver, durante seu processo de síntese, até 500 reações intermediárias (ZANONI & CARNEIRO, 2001).

Durante o processo de tingimento três etapas são consideradas importantes: a montagem, a fixação e o tratamento final (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996). A fixação do corante à fibra é realizada através de reações químicas, da insolubilização do corante, ou de derivados gerados no processo, e ocorre usualmente em diferentes etapas durante a fase de montagem e fixação. Entretanto, todo processo de tintura envolve como operação final uma etapa de lavagem em banhos correntes para retirada do excesso de corante original ou corante hidrolisado não fixado à fibra nas etapas precedentes (GUARATINI & ZANONI, 2000).

O processo de tingimento é um dos fatores fundamentais no sucesso comercial dos produtos têxteis. Além da padronagem e beleza da cor, o consumidor normalmente exige algumas características básicas do produto, ou seja, elevado grau de fixação em relação à luz, lavagem e transpiração, tanto inicialmente quanto após uso prolongado. Para garantir essas propriedades, as substâncias que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento e ainda apresentar-se viável economicamente (GUARATINI & ZANONI, 2000).

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e sintéticas, cuja estrutura química principal está mostrada na Figura 3.1 – 1 (a) e (b), respectivamente (ALCÂNTARA & DALTIM, 1996):

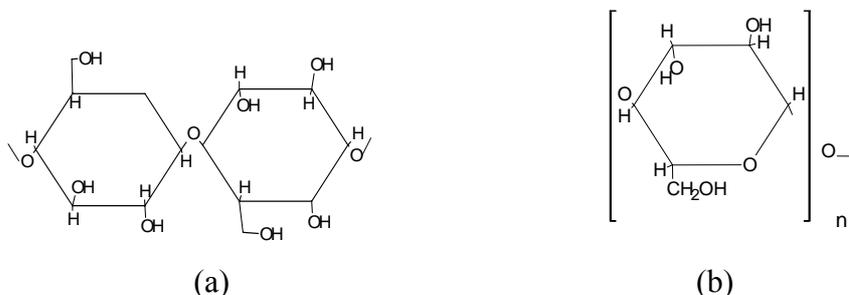


Figura 3.1 – 1. Estruturas químicas de fibras têxteis: (a) 1,1 – Celulose natural;
(b) 1,3 – Celulose sintética

3.1.1. Fixação do corante

A forma de fixação da molécula do corante a essas fibras é realizada geralmente em solução aquosa e pode envolver basicamente 4 tipos de interações: ligações iônicas, de hidrogênio, de Van der Waals e covalentes (GUARATINI & ZANONI, 2000).

- **Interações Iônicas.** O tingimento é baseado em interações mútuas entre o centro positivo dos grupos amino e carboxilato presentes na fibra, e a carga iônica da molécula do corante ou vice-versa. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura da lã, seda e poliamida.
- **Interações de Van der Waals.** Nesse caso, os tingimentos decorrem da interação proveniente da aproximação máxima entre orbitais do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante são “ancoradas” firmemente sobre a fibra por um processo de afinidade, sem formar uma ligação propriamente dita. Esta atração é especialmente efetiva quando a molécula do corante é linear/longa e/ou achatada e pode assim se aproximar o máximo possível da molécula da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã e poliéster com corantes com alta afinidade por celulose.
- **Interações de Hidrogênio.** As tinturas são provenientes da ligação entre átomos de hidrogênio covalentemente ligados no corante e par de elétrons livres de átomos doadores em centros presentes na fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são encontrados na tintura de lã, seda e fibras sintéticas como acetato de celulose.
- **Interações Covalentes.** Essas interações são provenientes da formação de uma ligação covalente entre a molécula do corante contendo grupos reativos (grupos eletrofílicos) e resíduos nucleofílicos da fibra. Exemplos característicos deste tipo de interação são tinturas de fibra de algodão.

3.1.2. Classificação dos corantes

Os corantes têxteis costumam ser classificados de acordo com a maneira de como se fixam à fibra, e os mais frequentemente empregados são: reativos, diretos, azóicos, ácidos, à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores (GUARATINI & ZANONI, 2000; HAO *et al.*, 2000; <http://membros.tripod.com/alkimia/corantes.htm>).

- **Corantes Reativos.** São corantes que possuem um grupo eletrofílico (reativo) capaz de formar ligação covalente com grupos hidroxila das fibras celulósicas, com grupos amino, hidroxila e tióis das fibras protéicas, e também com grupos amino das poliamidas. Existem numerosos tipos de corantes reativos, porém os principais contêm a função azo e antraquinona como grupos cromóforos, e os grupos clorotriazinila e sulfatoetilsulfonila como grupos reativos. Neste tipo de corante, a reação química se processa diretamente através da substituição do grupo nucleofílico pelo grupo hidroxila da celulose.
- **Corantes Diretos.** São caracterizados por sua propriedade de se solubilizarem em meio aquoso e são capazes de tingir fibras de celulose (algodão, viscose, etc.) através de interações de Van der Waals. Sua afinidade é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Corantes contendo mais de um grupo azo (diazó, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos são os principais constituintes desta classe de corantes.
- **Corantes Azóicos.** São compostos coloridos, insolúveis em água, que são realmente sintetizados sobre a fibra durante o processo de tingimento. Nesse processo a fibra é impregnada com um composto solúvel em água, conhecido como agente de acoplamento (isto é, naftol) que apresenta uma alta afinidade por celulose. A adição de um sal de diazônio (RN_2^+) provoca uma reação com o agente de acoplamento já fixado na fibra e produz um corante insolúvel em água.
- **Corantes Ácidos.** Correspondem a um grande grupo de corantes aniônicos portadores de um a três grupos sulfônicos. Estes grupos substituintes ionizáveis tornam o corante

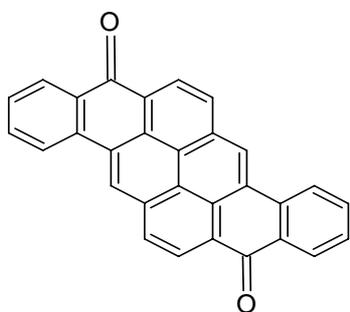
solúvel em água, e têm vital importância no método de aplicação do corante em fibras protéicas (lã, seda) e em fibras de poliamida sintética. No processo de tintura, o corante previamente neutralizado (solução contendo cloreto, acetato, hidrogenossulfato, etc.) se liga à fibra através de uma troca iônica envolvendo o par de elétrons livres dos grupos amino e carboxilato das fibras protéicas, na forma não-protonada. Estes corantes caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, triarilmetano, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

- **Corantes à Cuba.** É uma grande e importante classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides. São aplicados praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura eles são reduzidos com ditionito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Em seguida, a subsequente oxidação pelo ar, peróxido de hidrogênio, etc., regenera a forma original do corante sobre a fibra.
- **Corantes de Enxofre.** É uma classe de corantes que após a aplicação se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n-$), os quais são altamente insolúveis em água. São aplicados após uma pré-redução em banho de ditionito de sódio que lhes confere a forma solúvel, são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Estes compostos têm sido utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas, conferindo cores como preto, verde oliva, azul marinho, marrom, e possuem boa fixação. Entretanto, estes corantes usualmente apresentam resíduos altamente tóxicos.
- **Corantes Dispersivos.** São representados por uma classe de corantes insolúveis em água aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 micra). Durante o processo de tintura, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa (finamente dividido) sobre o acetato de celulose. O grau de solubilidade do corante deve ser pequeno, mas definido, e influencia diretamente o processo e qualidade da tintura. Em geral, o processo de tintura ocorre na presença de agentes dispersantes com longas cadeias que normalmente estabilizam a suspensão do corante, facilitando o contato entre

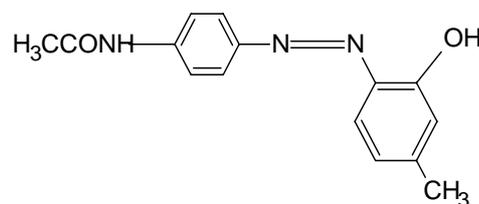
o corante e a fibra hidrofóbica. Esta classe de corantes tem sido utilizada principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato celulose, nylon, poliéster e poliacrilonitrila.

- **Corantes Pré-Metalizados.** São aplicados principalmente na tintura de fibras protéicas e poliamida. São caracterizados pela presença de um grupo hidroxila ou carboxila na posição orto em relação ao cromóforo azo, permitindo a formação de complexos com íons metálicos. Neste tipo de tintura, a capacidade de interação entre o metal e os grupamentos funcionais, portadores de pares de elétrons livres como aqueles presentes nas fibras protéicas, são os fatores mais importantes. Exemplos mais comuns deste grupo são os complexos estáveis de cromo:corante (1:1) ou (1:2). A desvantagem ecológica deste tipo de corante está associada ao alto conteúdo de metal (cromo) nas águas de rejeito.
- **Corantes Branqueadores.** Compreendem uma classe dos chamados corantes brancos, empregados para diminuir a tonalidade amarelada das fibras têxteis do estado bruto, esses corantes também denominados de branqueadores ópticos ou mesmo branqueadores fluorescentes. Eles apresentam grupos carboxílicos, azometino ($-N=CH-$) ou etilênicos ($-CH=CH-$) aliados a sistemas benzênicos, naftalênicos, pirênicos e anéis aromáticos, que proporcionam reflexão por fluorescência na região de 430 a 440 nm quando excitados por luz ultra-violeta.

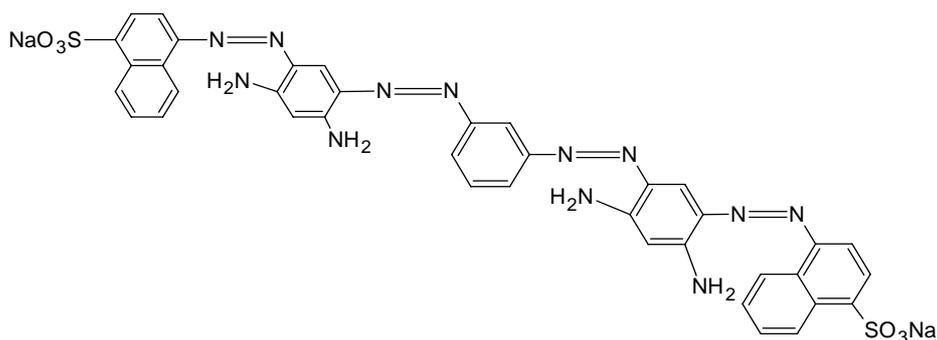
A estrutura de alguns corantes comerciais está apresentada na Figura 3.1 – 2 (a), (b), (c) e (d):



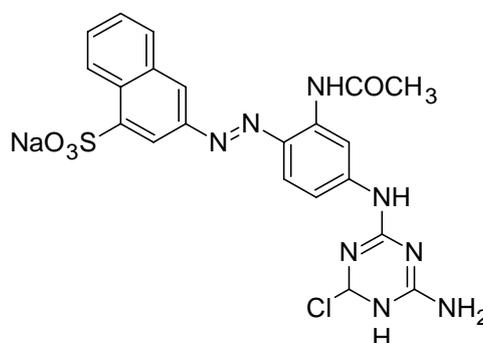
(a) Corante à cuba – Laranja 9



(b) Corante direto – Direto Marrom 44



(c) Corante dispersivo – Disperso Amarelo 3



(d) Corante reativo – Reativo Amarelo 3

Figura 3.1 – 2. Exemplos de estruturas de corantes comerciais:

- (a) Corante à Cuba – Laranja 9; (b) Corante Direto – Direto Marrom 44;
 (c) Corante Dispersivo – Disperso Amarelo 3; (d) Corante Reativo – Reativo Amarelo 3

3.1.3. Interação do corante com a fibra têxtil

A molécula do corante utilizada para tingimento da fibra têxtil pode ser dividida em duas partes principais, o grupo cromóforo e a estrutura responsável pela fixação à fibra. Os corantes azo devido à sua síntese relativamente simples e ao número quase ilimitado de substituintes, representam a maioria dos grupos encontrados nos corantes sintéticos entre os 12 tipos diferentes de cromóforos. Os corantes azo não ocorrem naturalmente e são

caracterizados por apresentarem um ou mais grupamentos $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos. Corantes azo com apenas um grupo azo são chamados corantes mono azo, com dois grupos, corantes diazo, seguidos por corantes triazo e corantes poliazo, que são aqueles com mais de três grupos azo na estrutura molecular. Os corantes mono, di e tri são comercialmente os mais importantes (ØLLGAARD *et al.*, 1998).

Os corantes azo representam cerca de 70% de todos os corantes têxteis produzidos, e são os cromóforos mais comuns nos corantes reativos. A estrutura de dois cromóforos encontrados em corantes, o azo (fenilazobenzeno) e a antraquinona, que representam a maioria das unidades (HAO *et al.*, 2000), estão exibidas na Figura 3.1 – 3:

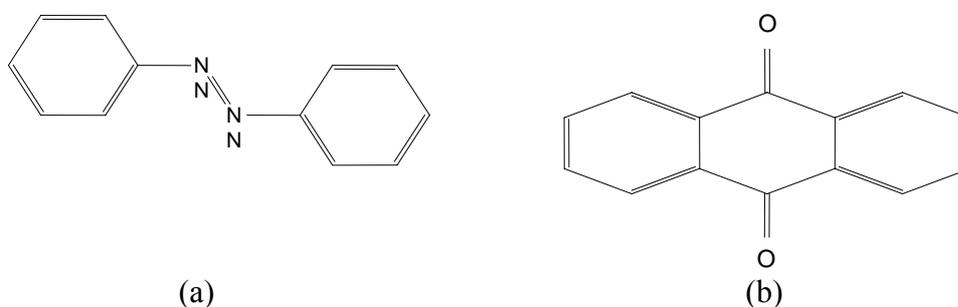


Figura 3.1 – 3. Estrutura de cromóforos: (a) Azo; (b) Antraquinona

A outra parte da molécula do corante, ligada ao grupo cromóforo, é responsável pela fixação do corante à fibra, que é realizada através de reações químicas ou pela adsorção do corante ou de derivados gerados por reações químicas durante o processo de tintura. Nesse processo, pode existir uma quantidade significativa de corantes que não reagiram e são deixados na água de rejeito. Isto ocorre principalmente com os corantes reativos devido à forma hidrolisada que não apresenta afinidade pelos substratos têxteis. Sob condições alcalinas, corantes reativos formam um grupo vinil sulfônico reativo ($-SO_2-CH=CH_2$), o qual se liga ao tecido (Figura 3.1 – 4).

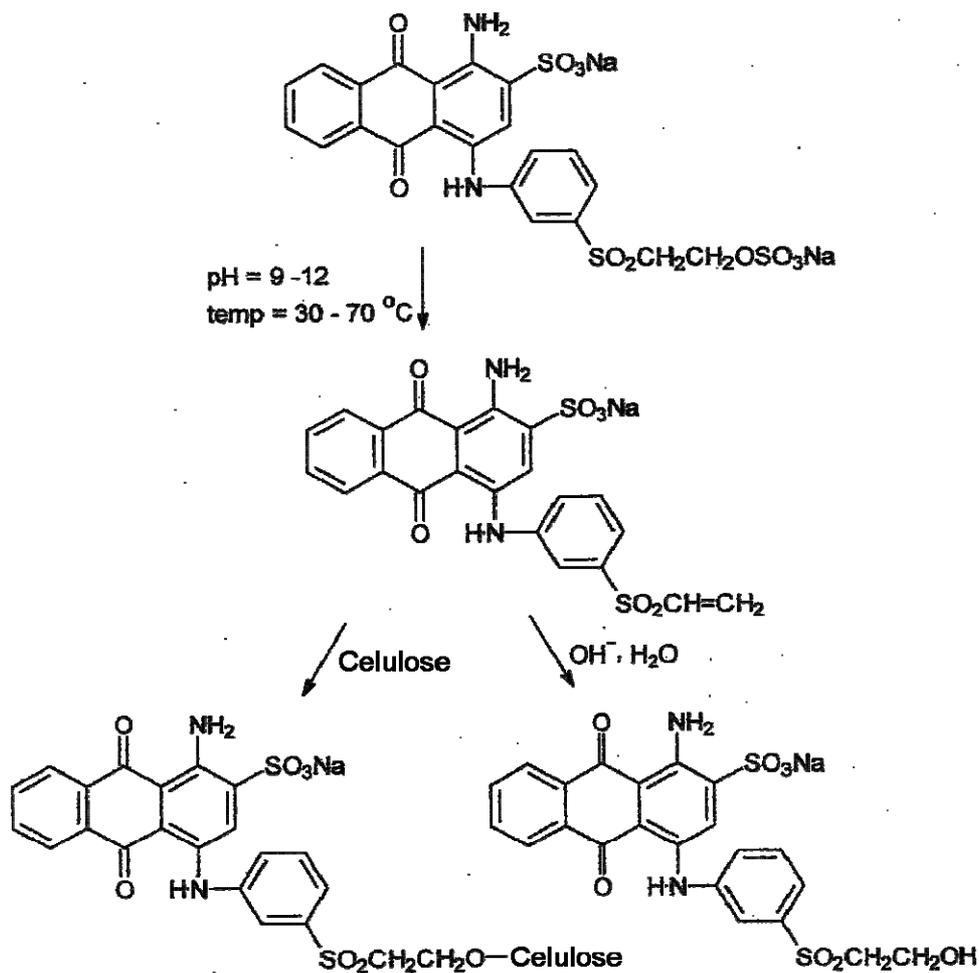


Figura 3.1 – 4. Corante reativo sofrendo hidrólise (WEBER & STICKNEY, 1993)

O grupo vinil sulfônico sofre hidrólise mais adiante e o subproduto não forma ligações com o tecido. Então, cerca de 30% dos corantes reativos aplicados e presentes na forma hidrolisada podem entrar na água de rejeito (GAHR *et al.*, 1994). Após o processo de tintura, é possível encontrar corantes hidrolisados numa concentração de até 800 mg L⁻¹, os quais podem permanecer no banho (STEENKEN-RICHTER & KERNER, 1992).

Compostos coloridos solúveis são responsáveis por 24 a 35% da Demanda Química do Oxigênio (DQO) e 90 a 95% da cor (absorbância total) da água de rejeito das indústrias têxteis, os compostos coloridos suspensos e coloidais são responsáveis por uma pequena

fração remanescente da cor (TZITZI *et al.*, 1994). A cor de um efluente têxtil muda de um dia para o outro, ou até mesmo num dia pode adquirir várias colorações, dependendo do processo de tintura. A complexidade da solução de um efluente pode ser refletida pelo grande intervalo de luz absorvida, que está compreendido na região do UV-visível, de 250 a 600 nm (MATSUI *et al.*, 1981).

3.1.4. Colour Index

O Colour Index (CI) é um catálogo desenvolvido pela Society of Dyers and Colourists (no Reino Unido) e pela American Association of Textile Chemists and Colourists (nos EUA), e é utilizado para classificar um corante em termos de cor, estrutura e método de aplicação. Esse índice é editado desde 1924 e revisado a cada três meses (VAN der ZEE, 2002). Ele é constituído por um número de cinco dígitos associado a um corante a partir de sua estrutura química. A primeira palavra refere-se à classificação do mesmo de acordo com sua aplicação característica, e a segunda palavra refere-se à sua cor. Por exemplo: CI Ácido Amarelo 36 (CI 13065) é um corante amarelo do tipo ácido. Adicionalmente, um corante pode consistir de uma mistura de vários corantes, por exemplo, Navy 106 é composto de três corantes azos reativos: (1) Remazol Black B (Reativo Preto 5), (2) Remazol Red RB (Reativo Vermelho 198), e (3) Remazol Golden Yellow 3 (GANESH *et al.*, 1994).

No caso específico dos corantes azo, os números desse índice variam de 11.000 até 39.999 em função das classes químicas como mostra a Tabela 3.1 – 1:

Tabela 3.1 – 1. Classificação do Colour Index para os corantes azo
(ØLLGAARD *et al.*, 1998)

Classe química	Intervalo do N° do CI
Mono azo	11.000-19.999
Diazo	20.000-29.999
Triazo	30.000-34.999
Poliazó	35.000-36.999
Azóico	37.000-39.999

3.1.5. O corante *Remazol Black B*

O corante *Remazol Black B*, RB B (Nome no C.I. *Reactive Black 5*, C.I. 20505, $C_{26}H_{21}O_{19}N_5S_6Na_4$, Massa Molar = $991,8 \text{ g mol}^{-1}$) é um corante classificado como reativo e pertence à classe dos corantes azo. Em razão da presença de dois grupos azo ($-N=N-$), esse corante também pode ser classificado como um corante diazo. A estrutura molecular mais aceita na literatura para esse corante é a que se encontra exibida na Figura 3.1 – 5 (GEORGIOU *et al.*, 2002; KURBUS *et al.*, 2003; WANG *et al.*, 2003).

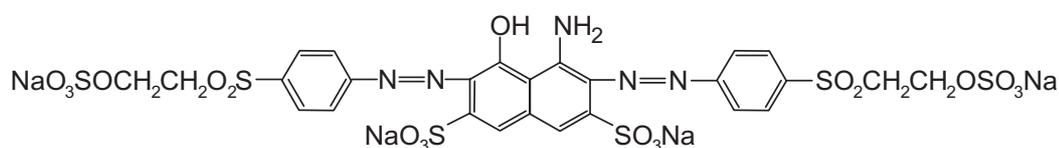


Figura 3.1 – 5. Estrutura molecular do corante *Remazol Black B*

O *Remazol Black B* apresenta dois grupos sulfônicos ($-SO_2-CH=CH_2$) que são os responsáveis pela reação do mesmo com a fibra têxtil. Esse corante apresenta duas bandas de absorção máxima, uma em 310 nm associada aos dois anéis aromáticos adjacentes, e a outra em 597 nm associada aos grupos $-N=N-$, que representam o grupo cromóforo da molécula (SILVERSTEIN *et al.*, 1991; FENG *et al.*, 2000), responsáveis pela cor azul intensa desse corante. Sua solubilidade em água é de 82 g L^{-1} ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) (WANG *et al.*, 2003).

3.1.6. O corante *Remazol Red RB 133%*

O corante *Remazol Red RB 133%*, RR RB-133 (Nome no C.I. *Reactive Red 198*, $C_{27}H_{18}O_{16}N_7S_5Na_4Cl$, Massa Molar = $967,5 \text{ g mol}^{-1}$) é um corante classificado como reativo e pertence à classe dos corantes azo. Esse corante também pode ser classificado como um corante mono azo por apresentar apenas um grupo azo ($-N=N-$). A estrutura molecular mais aceita na literatura para o RR RB-133 é a que se encontra apresentada na Figura 3.1 – 6 (ZIELIŃSKA *et al.*, 2003; CATANHO *et al.*, 2006; WU, 2008).

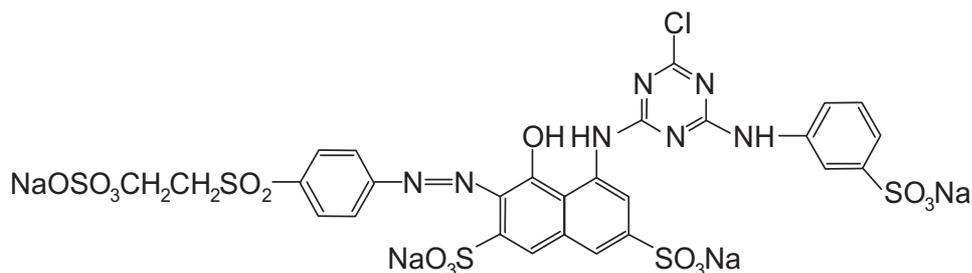


Figura 3.1 – 6. Estrutura molecular do corante *Remazol Red RB 133%*

Os grupos responsáveis pela reação do corante *Remazol Red RB 133%* com a fibra têxtil são o grupo sulfônico ($-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) e o grupo monoclorotriazina (KARCHER *et al.*, 2001). Esse corante apresenta duas bandas de absorção máxima, uma centrada em 280 nm associada aos anéis aromáticos, e a outra em 518 nm associada ao grupo $-\text{N}=\text{N}-$, que representa o grupo cromóforo da molécula (SILVERSTEIN *et al.*, 1991; KAUR & SINGH, 2007; ESSAWY *et al.*, 2008), responsável pela cor vermelha desse corante. Sua solubilidade em água é de 70 g L^{-1} ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) (DIZGE *et al.*, 2008).

3.2. FÁRMACOS

3.2.1. Definições

- **Droga.** É a matéria-prima mineral, vegetal ou animal da qual se pode extrair um ou mais princípios ativos; de acordo com esta aceção, os agentes terapêuticos de origem sintética não são drogas.
- **Fármaco.** É a substância química de constituição definida que pode ter aplicação em Farmácia, seja como preventivo, seja como curativo, seja como agente de diagnóstico. A ser aceita essa definição, a matéria-prima mineral, vegetal ou animal da qual se pode extrair uma ou mais bases medicamentosas não é fármaco, pois sua constituição química não é necessariamente conhecida.

- **Medicamento.** É o mesmo que fármaco, mas especialmente quando se encontra na sua forma farmacêutica.

A Organização Mundial de Saúde todavia não faz distinção entre fármaco e medicamento, pois define medicamento como “toda substância contida em produto farmacêutico empregado para modificar ou explorar sistemas fisiológicos ou estados patológicos em benefício da pessoa a que se administra”, e produto farmacêutico como “forma farmacêutica que contém um ou mais medicamentos juntamente com outras substâncias adicionadas no curso do processo de fabricação” (KOROLKOVAS & BURCKHALTER, 1988, p. 6).

3.2.2. Origem histórica

O começo do tratamento de doenças por meio de drogas perde-se na antiguidade, tendo precedido a história escrita. As primeiras drogas foram as de origem natural, extraídas principalmente de plantas superiores, e destinavam-se à terapia de doenças infecciosas. Os antigos chineses, hindus, maias e povos do Mediterrâneo, séculos antes de nossa era, já eram conhecedores do emprego terapêuticos de certas plantas e de alguns minerais.

Cerca de 3.000 a.C., o imperador chinês Shen Nung em seus escritos sobre ervas medicinais, recomendava o uso da planta *Ch'ang chang* para o tratamento da malária. Os índios brasileiros empregavam a raiz da *ipeca* para disenteria e diarreia. Os incas do Peru utilizavam a casca da *quina* para combater a febre e a malária, e também mascavam folhas de coca como estimulante e euforizante.

No século IV a.C., Hipócrates recomendou o emprego de sais metálicos; seus ensinamentos, muitos deles errôneos, influenciaram a medicina ocidental durante cerca de dois mil anos. Galeno (131-200), outra figura muito reverenciada, opinava que o uso de misturas de pequenas quantidades de produtos naturais podia curar todas as doenças; essas idéias, hoje sabiamente infundadas, predominaram durante cerca de 1.500 anos e, assim, retardaram o progresso das ciências médicas.

Durante a idade média, Theophrastus Bombastus Von Hohenheim, conhecido na história como Paracelso (1493-1541), adotou o *antimônio* e seus derivados como panacéia, tornando-se o pai da iatroquímica (iatro significa médico em grego).

No século XVI foram publicadas as primeiras farmacopéias. No século consecutivo, o arsenal terapêutico foi enriquecido com novas drogas vegetal e mineral. Com o progresso da Química, os produtos isolados, de maior pureza, passaram a ser preferidos frente aos extratos brutos. Os *digitálicos*, o *cloreto de mercúrio*, o *éter*, o *ópio* e *outras drogas* foram introduzidos no século XVIII.

A Química Farmacêutica recebeu grande impulso no século XIX com a descoberta de Paul Ehrlich (1854-1915), pai da Quimioterapia moderna, de que certos compostos químicos apresentavam toxicidade relativa contra determinados agentes infectantes. Nessa mesma época, a teoria da chave e fechadura, de Emil Fischer, forneceu explicação racional sobre o modo da ação das drogas. Suas pesquisas e dos seus continuadores, resultaram na descoberta de novos compostos, dentre os quais se destacam os antibióticos, a partir 1929, e as sulfas, em 1932 (KOROLKOVAS & BURCKHALTER, 1988, p. 3-4).

3.2.3. Antivirais

Agentes antivirais são substâncias empregadas no tratamento e profilaxia de doenças causadas por vírus. Atualmente, vírus são definidos como agentes infecciosos que só possuem um dos ácidos nucleicos – DNA ou RNA, mas nunca ambos – durante seu processo evolutivo, e que se multiplicam a partir de seu ácido nucleico sem possuir enzimas geradoras de ATP (KOROLKOVAS & BURCKHALTER, 1988, p. 649).

3.2.3.1. Histórico dos medicamentos antivirais

Os agentes antivirais têm sido pesquisados desde 1938, não apenas por triagem empírica e por modificação molecular de substâncias ativas, mas também por métodos racionais, ou seja, mediante aplicação dos conhecimentos sobre antimetabólitos e inibidores de enzimas. A *amantadina* foi introduzida por Davies e colaboradores em 1964, a partir da triagem empírica.

Várias descobertas no combate a vírus foram realizadas ao longo dos anos, compreendendo não só agentes antivirais, como também proteínas que conferem resistência à infecção, como o *interferon* relatado em 1957, por Isaacs e Lindenmann (KOROLKOVAS & BURCKHALTER, 1988, p. 650), as quais foram impulsionadas com a descoberta do vírus da imunodeficiência humana (VIH) ou Human Immunodeficiency

Vírus (HIV), identificado pela primeira vez em 1983/84 por cientistas do National Cancer Institute (EUA) e do Instituto Pasteur (França). Desde então, um grande número de fármacos vem sendo identificado por apresentarem atividade anti-retroviral *in vitro* (VOGT & HIRSCH, 1986; MITSUYA *et al.*, 1990).

Em 1964, o AZT (*3'-azido-2',3'-didesoxitimidina*), também conhecido por *azidotimidina*, *zidovudina* ou *retrovir*, foi sintetizado pela primeira vez por Horwitz da Fundação contra o Câncer de Michigan (EUA), apresentando atividade anticancerígena. No início da década de 70 sua atividade antiviral foi descrita pela primeira vez, sendo em 1985, o primeiro composto a apresentar atividade anti-VIH. Em 1986, o AZT foi aprovado pelo órgão norte-americano de controle sobre produtos farmacêuticos, FDA (Food and Drug Administration), sendo comercializado pelos laboratórios Burroughs-Wellcome em 1987 (SOUZA & ALMEIDA, 2003).

Dos cerca de 40 medicamentos antivirais que tem sido formalmente licenciado para uso clínico, 20 são compostos anti-VIH, usados no tratamento da síndrome da imunodeficiência adquirida (SIDA) ou Acquired Immune Deficiency Syndrome (AIDS); a outra parte é empregada primariamente no tratamento de outros vírus, como será tratado mais adiante (De CLERCQ, 2004).

Os compostos anti-VIH são classificados em 5 categorias (De CLERCQ, 2005):

- **Inibidores da transcriptase reversa análogos de nucleosídeos.** Compreendem o *zidovudina*, *didanosina*, *zalcitabina*, *stavudina*, *lamivudina*, *abacavir* e *emtricitabina*.
- **Inibidores da transcriptase reversa não análogos de nucleosídeos.** Compreendem o *nevirapina*, *delavirdina* e *efavirenz*.
- **Inibidor da transcriptase reversa análogo de nucleotídeos.** Compreende o *tenofovir* *diisoproxil* *viread*.
- **Inibidores da protease.** Compreendem o *saquinavir*, *ritonavir*, *indinavir*, *nelfinavir* *viracept*, *amprenavir* *prozei*, *lopinavir* (combinado na razão de 4 para 1 com o *ritonavir*), *atazanavir* e *fosamprenavir*.

- **Inibidores de fusão.** *Enfuvirtida (T-20)*.

Os outros 20 antivirais estão agrupados nas classes abaixo (De CLERCQ, 2004):

- **Compostos anti-VHB (Vírus da Hepatite B).** Compreendem o *lamivudine*, *adefovir dipivoxil* e *emtricitabina*.
- **Compostos para o tratamento do herpes, divididos em anti-VHS (Vírus do Herpes Simples), anti-VVZ (Vírus Varicella-Zoster) e anti-CMV (Citomegalovírus).** Compreendem o *aciclovir*, *valaciclovir*, *penciclovir*, *famciclovir*, *idoxudrina*, *trifluridina*, *brivudina*, ***ganciclovir***, *valganciclovir*, *foscarnet*, *cidofovir* e *fomivirsen*.
- **Compostos para o tratamento do Vírus Influenza, do Vírus Respiratório Sincicial (VRS) e do Vírus da Hepatite C (VHC).** Compreendem o *amantadina*, *rimantadina*, *zanamivir*, *oseltamivir* e *ribavirin*.

3.2.3.2. O Laboratório Farmacêutico do Estado de Pernambuco (LAFEPE) e os antivirais

O LAFEPE é o segundo maior laboratório público do Brasil, e foi criado em 1966 para produzir medicamentos a baixo custo para as populações de menor poder aquisitivo. Ele tem sede no Recife, produz e comercializa medicamentos destinados às necessidades das políticas de saúde pública do país. Como exemplo, pode-se citar a produção pioneira do *anti-retroviral zidovudina (AZT)* em 1994, por um laboratório oficial.

Desde a década de 90, o LAFEPE vem concentrando esforços na pesquisa e desenvolvimento de novos medicamentos como: anti-retrovirais, antiinflamatórios, anti-hipertensivos, tuberculostáticos, analgésicos.

Atualmente, o LAFEPE tem uma área dedicada para produção dos medicamentos anti-retrovirais, que totalizam o estudo de cinco ativos: *zidovudina*, *lamivudina*, *estavudina*, *didanosina* e *indinavir*, apresentados em diferentes formas farmacêuticas (comprimido, cápsula, comprimido revestido, xarope, pó para solução), os quais são vendidos exclusivamente para o Ministério da Saúde. Dentre eles, os mais requisitados são

o *zidovudina*, *lamivudina* e *estavudina*. Eles compõem o chamado “coquetel” de remédios destinados para os pacientes com SIDA.

Existe o projeto do LAFEPE, que juntamente com a Fábrica de Medicamentos da Fundação Oswaldo Cruz (FARMANGUINHOS), para a produção do *efavirenz* (www.lafepe.pe.gov.br).

3.2.4. O fármaco *Ganciclovir*

O *ganciclovir* (*GCV*) é um medicamento que tem sido indicado principalmente no tratamento e prevenção de retinites por citomegalovírus, em particular nos pacientes com SIDA (De CLERCQ, 2004). O *GCV* tem sido relatado como uma droga 26 vezes mais potente do que o *acyclovir* contra o citomegalovírus humano (CMVH) (PATEL *et al.*, 2005).

O *ganciclovir* é um nucleosídeo sintético de fórmula 9-[(1,3-dihidroxi-2-propoxi) metil] guanina ($C_9H_{13}O_4N_5$), e Massa Molar = 255 g mol^{-1} (MERODIO *et al.*, 2000). A molécula apresenta grupos funcionais ácidos e básicos. Os valores de pK associados com a dissociação do grupo hidroxil e a protonação do nitrogênio da guanina, são 9,4 e 2,2, respectivamente. A solubilidade do *GCV* em HCl 0,1 M é de 10 mg mL^{-1} , e nessa solução encontra-se carregado positivamente (SCHENKEL *et al.*, 2005; www.sigmaaldrich.com). Em ambiente ácido, a molécula do *GCV* torna-se protonada, e apresenta uma simples carga positiva e uma alta polaridade (CHEN & OOI, 2008) como está mostrado na Figura 3.2 – 1:

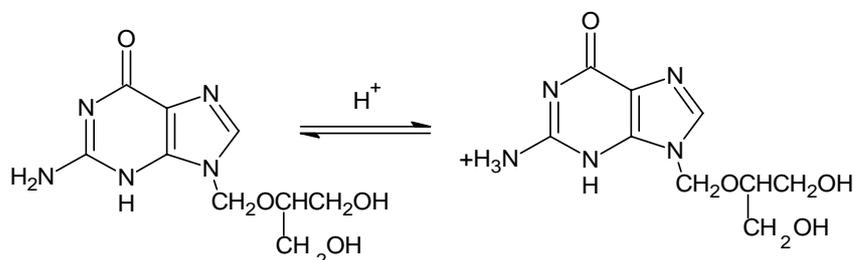


Figura 3.2 - 1. Estrutura do *ganciclovir* e sua protonação em meio ácido

O produto apresenta nomes comerciais de Cymevene®, Cytovene®, e o número no CAS é 82410-32-0.

3.3. EFLUENTES DE INDÚSTRIAS TÊXTEIS

Os últimos anos têm testemunhado uma gradual escassez de água do planeta. Buscando suportar o crescimento da poluição de nossa hidrosfera, programas educacionais e legislativos têm sido implementados na preservação dessas fontes de água em nosso planeta. Duas estratégias principais têm sido utilizadas para o tratamento das águas: (1) tratamento químico de águas superficiais e subterrâneas para o consumo humano; (2) tratamento químico de águas residuárias contendo componentes biocidas ou não biodegradáveis (LEGRINI *et al.*, 1993).

O processamento têxtil é gerador de uma grande quantidade de despejos altamente poluidores, contendo elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos ao homem e ao meio ambiente. Os processos e despejos gerados por esse tipo de indústria variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos e novas técnicas, e também de acordo com a demanda do consumo por outros tipos de tecidos e cores. Numerosas operações são necessárias a fim de dar ao tecido o máximo de propriedades, gerando assim, em cada etapa, diferentes despejos (HASSEMER & SENS, 2002).

Nesse tipo de indústria são necessários grandes volumes de água para produção de tecido e, conseqüentemente, gera elevados volumes de águas residuárias. Cerca de 120 L de água podem ser consumidos por cada quilo de tecido produzido (FEITKENHAUER & MEYER, 2001). A literatura, entretanto, registra grande variação de consumo de água decorrente dos diversos produtos, processos e equipamentos empregados.

Os corantes têxteis possuem em sua maioria estruturas complexas, conferindo-lhes uma alta toxicidade, representando uma fonte dramática de poluição estética e interferência para a vida aquática (GALINDO *et al.*, 2001), que em função da sua cor intensa pode interferir na penetração dos raios solares nos corpos d'água onde estão sendo lançados, diminuindo a atividade fotossintética nos mesmos, provocando distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio (AI-DEGS *et al.*, 2000).

Os efluentes têxteis geralmente são coloridos, com variedade na velocidade de fluxo hidráulico, e apresentam altos valores de parâmetros tais como: pH, temperatura, DBO, DQO, sólidos totais dissolvidos e suspensos. Esses efluentes, tipicamente com uma concentração de corante entre 10 a 20 mg L⁻¹, são portanto altamente coloridos, e que,

juntamente com outros produtos químicos empregados no processamento têxtil são a maior fonte de metais pesados em águas residuárias. Sedimentos, sólidos suspensos e sólidos dissolvidos são importantes repositores para metais pesados tóxicos e para os corantes, os quais podem persistir indefinidamente no ambiente aquático (ALI *et al.*, 2009).

No que diz respeito à produção e ao número de trabalhadores, a indústria têxtil é uma das maiores do mundo. Todas se caracterizam por requerer grandes quantidades de água, corantes e produtos químicos utilizados ao longo de uma complexa cadeia produtiva (SANIN, 1997). Cerca de 100 m³ de água são consumidos em média para cada tonelada de tecido processado, gerando 100 kg de DQO (BERGNA *et al.*, 1999).

O setor têxtil traz efeitos positivos diretos para o desenvolvimento industrial. Isso significa mais produção e consumo de fibras sintéticas, e de uma infinidade de produtos químicos auxiliares, como compostos inorgânicos, polímeros e produtos orgânicos que são usados para polimento, branqueamento, tingimento, impressão e acabamento dos tecidos (BANAT *et al.*, 1996).

Mais de 700 mil toneladas, de 10 mil tipos de corantes, são produzidas anualmente no mundo, e o setor têxtil brasileiro é responsável por 2,6% da demanda mundial. (CARNEIRO *et al.*, 2007). Estima-se que pelo menos 30% dos corantes utilizados nos processamentos têxteis, se perdem nos resíduos durante as etapas secundárias do beneficiamento. Assim, um dos grandes problemas ambientais enfrentados pelo setor têxtil está relacionado à eliminação desses efluentes, considerando sobretudo, a composição predominantemente de corantes, cujos grupos funcionais e cromóforos são diferenciados, além da presença de anéis aromáticos típicos dos corantes sintéticos (BUMPUS, 1995; GUARATINI & ZANONI, 2000).

Além dos corantes, a indústria têxtil também utiliza oxidantes, alvejantes à base de hipoclorito e processos de mercerização sem a devida recuperação da soda cáustica. A mercerização é a operação que proporciona o maior acréscimo de qualidade aos materiais celulósicos numa indústria têxtil, que consiste na aplicação conjunta de um banho altamente concentrado de hidróxido de sódio e tensão sobre fio, malha ou tecido, conferindo propriedades tais como brilho, resistência mecânica, tingibilidade, poder absorvente, bom toque e estabilidade dimensional (MAGALHÃES, 2007).

Nos últimos anos tem-se observado uma tendência de instalação de empresas desse setor no Nordeste, atraídos pelos benefícios fiscais concedidos, com destaque para os estados do Ceará e Pernambuco. Segundo dados da Companhia Pernambucana do Meio

Ambiente (CPRH, 2009), no Pólo de Confecção do estado de Pernambuco, localizado no agreste, destacando-se os municípios de Caruaru, Santa Cruz do Capibaribe e Toritama, existem 12 mil empresas instaladas nesses três municípios. Essas empresas são responsáveis por 15% da produção de peças no país, o que equivale a 270 mil toneladas de tecidos por ano, constituindo assim, o segundo pólo de confecções do país. O Pólo de Confecções de Pernambuco produz cerca de 58 milhões de peças/mês, comercializadas principalmente na feira de Caruaru.

3.3.1. Processo de produção da indústria têxtil

Produto têxtil é aquele que, em estado bruto, semi-beneficiado, beneficiado, semi-manufaturado, manufaturado, semi-confeccionado ou confeccionado, é composto de fibras ou filamentos têxteis. O material têxtil pode apresentar-se em diversas formas: fibra em rama, fio em meada, bobina ou órgão, tecido, malha ou mesmo artigo confeccionado (SAUER, 2002).

As etapas do processo fabril e os despejos gerados em cada fase do processamento estão mostrados na Figura 3.3 – 1, onde são inúmeras as etapas responsáveis pela geração de efluentes durante todo o processo fabril têxtil, utilizando um grande volume de água e diversos produtos químicos.

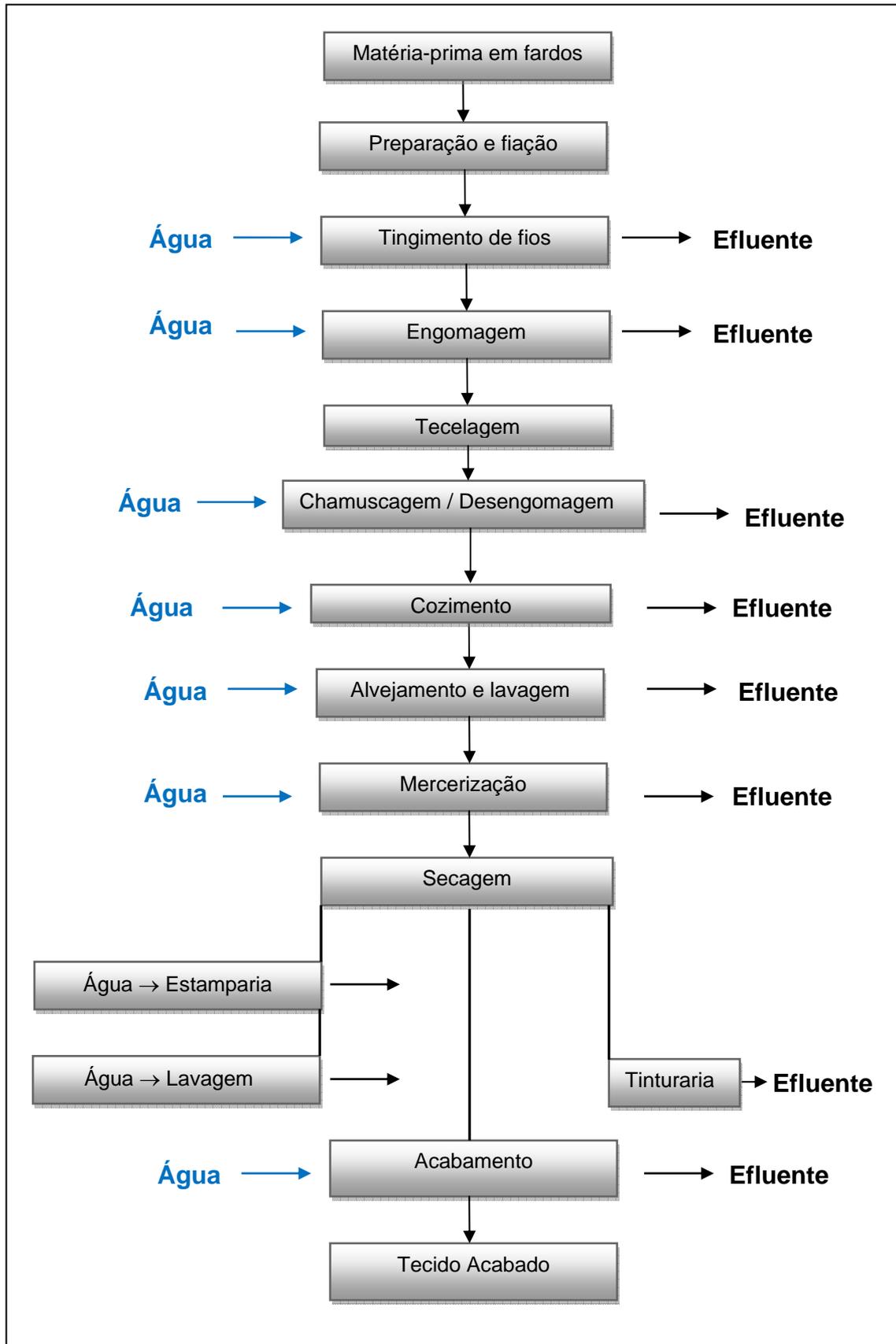


Figura 3.3 – 1. Fluxograma do processo da indústria têxtil de algodão (DANTAS, 2005)

3.3.2. Processos de tratamento utilizados na indústria têxtil

Os efluentes têxteis caracterizam-se por uma grande variação de cargas, em razão da própria variação do processo industrial que envolve a seqüência de produção e o acabamento têxtil. Nesse processo são utilizados corantes, tensoativos espessantes e produtos químicos diversos, que tornam o efluente muito complexo, geralmente com altas concentrações de DBO e DQO, e com diferentes características de biodegradação (HASSEMER & SENS, 2002). Esses efluentes apresentam grande dificuldade para tratamento, uma vez que os corantes são moléculas orgânicas recalcitrantes, são resistentes para a digestão aeróbica, e são estáveis com a luz, calor e agentes oxidantes (KUMAR *et al.*, 1998; SUN & YANG, 2003).

Durante as três últimas décadas, vários métodos físicos, químicos e biológicos de descoloração têm sido estudados, entretanto, poucos têm sido aplicados nas indústrias de papel e de tecidos (GHOREISHI & HAGHIGHI, 2003).

Atualmente, não existe nenhum processo simples que trate os efluentes têxteis de forma adequada, por causa principalmente da sua natureza complexa. Na prática, o emprego de processos combinados tem sido adotado visando uma água de qualidade e uma redução nos custos (CRINI, 2006), como ocorre com os processos biológicos combinados com alternativas físicas ou físico-químicas, tais como floculação, adsorção ou oxidação eletroquímica (VANDEVIVERE *et al.*, 1998).

ROBINSON *et al.* (2001) realizaram um trabalho de revisão sobre os métodos mais empregados para o tratamento de efluentes da indústria têxtil, os quais têm sido aplicados visando sempre uma alta eficiência e baixo custo. Esses métodos estão divididos em três categorias: biológica, física e química, que serão apresentados de forma sintetizada (SAUER, 2002):

3.3.2.1. Métodos biológicos

3.3.2.1.1. Descoloração através de white-rot fungi

White-rot fungi são organismos capazes de degradar lignina, estruturas poliméricas encontradas na madeira. O White-rot fungus mais estudado com respeito à degradação xenobiótica é o *Phanerochaete Chrysosporium*. Este fungo é capaz de degradar dioxinas,

compostos bifenílicos policlorados (PCBs) e outros organoclorados. White-rot fungi são também capazes de degradar corantes usando enzimas tais como lignina-peroxidases. Outras enzimas usadas para este propósito incluem aquelas que produzem H_2O_2 tais como, glucose-1-oxidase e glucose-2-oxidase, além da lactase e a fenoloxidase. Corantes azo não são facilmente degradados pelos micro-organismos, mas podem ser degradados por *Phanerochaete Chrysosporium*, como descrito no trabalho de COUTO *et al.* (2000), onde foi observado uma excelente eficiência no tratamento de uma amostra contendo o corante *Poli-R-478*, alcançando descolorações superiores a 95% após tratamento com este fungo. A utilização dos fungos *Plerotus ostreatus* e *Trametes versicolor* para degradação de corantes foi estudada por SWAMY & RAMSAY (1999), WONG & YU (1999) e ABADULLA *et al.* (2000). Outros fungos tais como, *Hirschioporus Larincinus*, *Inonotus Hispidus*, *Phlebia Tremellosa* e *Coriolus Versicolor* também têm sido empregados para descolorir efluentes contendo corante (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.1.2. Outras culturas microbiológicas

Misturas de culturas bacteriológicas de uma ampla variedade de habitat têm sido apresentadas para descolorir os grupos cromóforos das moléculas dos corantes diazo em 15 dias. Os corantes são descoloridos por bactérias anaeróbicas em 24-30 horas, usando células livres crescentes ou na forma de biofilmes em vários materiais suportados. Alguns autores apresentam trabalhos onde utilizam bactérias para a biodegradação de corantes azos (ROBINSON *et al.*, 2001). Esses sistemas microbiológicos são retirados de um processo de fermentação e são incapazes de tratar um grande volume de efluente têxtil. Sob condições anaeróbicas, os corantes azos são metabolizados facilmente. *Pseudomonas* são utilizados para degradar aerobiamente certos corantes azos. Contudo, os intermediários formados por esse processo de degradação resultam na interrupção do passo metabólico e os corantes não são de fato mineralizados (ROBINSON *et al.*, 2001). BANAT *et al.* (1999) mostraram que o *K. marxianus* foi capaz de descolorir o *Remazol Black B* no intervalo de 78 a 98% de remoção.

3.3.2.1.3. Adsorção através da biomassa de microorganismos

O consumo ou acúmulo de produtos químicos por uma massa microbiana foi denominado bioissorção. Bactérias mortas, levedura e fungos têm sido os métodos utilizados com a finalidade de descolorir efluentes com corantes. Os corantes têxteis possuem estruturas químicas bastante diversificadas, e, portanto, suas interações com os microorganismos dependem da química específica desses corantes e da química da biomassa microbiana. Tem sido observado que a biomassa derivada de uma linhagem de levedura termo tolerante produtora de etanol, *K. marxianus* IMB3, exibiu um grau de afinidade relativamente alto por metais pesados, mostrando também uma significativa bioissorção por corantes, o que tem ampliado o espectro de utilização dessa biomassa (RIORDAN & McHALE, 1998). O uso da biomassa tem as suas vantagens, especialmente efluentes que contêm corantes muito tóxicos. A bioissorção é efetiva quando as condições não são favoráveis para o crescimento e manutenção da população microbiana, a mesma ocorre por troca iônica (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.1.4. Anaeróbio – Sistemas de biorremediação de corante têxtil

A biorremediação anaeróbia ajuda na descoloração de corantes azos e outros corantes solúveis em água. Esta descoloração envolve uma reação de redução-oxidação com hidrogênio em lugar do oxigênio molecular livre, como ocorre em sistemas aeróbicos. Tipicamente, a degradação anaeróbia produz metano e sulfeto de hidrogênio. A degradação anaeróbica de corantes têxteis produz apenas a redução do grupo azo, e não promove uma mineralização efetiva (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.2. Métodos físicos

3.3.2.2.1. Adsorção

A técnica de adsorção tem ganhado recentemente certa predileção com relação aos métodos convencionais graças à sua eficiência na remoção de poluentes estáveis. A adsorção produz um efluente de alta qualidade, e é um processo economicamente viável. A descoloração pode ser um resultado de dois mecanismos: adsorção e troca iônica, e é

influenciado por muitos fatores físico-químicos, tais como, interação corante/sorvente, área superficial do sorvente, tamanho da partícula, temperatura, pH e tempo de contato. Alguns adsorventes têm sido usados para remoção de corantes em efluentes têxteis:

3.3.2.2.1.1. Carvão ativado

É um método usado para a remoção de corantes por meio da adsorção, sendo muito efetivo para adsorvente catiônico, corante mordente e ácido, e possui uma menor efetividade para corantes dispersos, diretos e reativos. O desempenho do método depende do tipo de carvão usado e a característica do efluente. A taxa de remoção pode ser melhorada usando grande quantidade de carbono, embora a regeneração ou reutilização resulte em uma diminuição do desempenho e a eficiência na remoção do corante torna-se imprevisível e dependente da quantidade de carbono utilizada. A reativação resulta em uma perda do sorvente de 10-15%. (ROBINSON *et al.*, 2001). O carvão ativado foi empregado no estudo de KAVITHA & NAMASIVAYAM (2008).

3.3.2.2.1.2. Turfa

A turfa possui habilidade para adsorver metais de transição e compostos orgânicos polares de efluentes contendo corantes. Pode ser vista como um adsorvente viável em países como a Irlanda e Reino Unido, onde existe material disponível em grande quantidade. A turfa não requer ativação, diferente do carvão ativado, e alia custo muito menor (ROBINSON *et al.*, 2001). A utilização de turfa para remover corantes foi investigada por HO & McKAY (2003) e ALLEN *et al.* (2004), e eles observaram que a turfa apresentou uma elevada capacidade de troca catiônica e é um sorvente efetivo para a remoção de corantes. A remoção de corantes ácidos e básicos apresentou um desempenho muito melhor quando comparado com o do carbono ativado.

3.3.2.2.1.3. Madeira e resíduos celulósicos

A madeira possui boa capacidade de adsorção para corantes ácidos, mas em decorrência da sua dureza, não é um adsorvente tão bom como outros sorventes disponíveis e, além disso, requer um longo tempo de contato. Os adsorventes derivados da

madeira e resíduos celulósicos têm a vantagem de serem baratos, e, portanto, a regeneração não seria necessária, sendo o adsorvente saturado, queimado para geração de energia (ROBINSON *et al.*, 2001). O trabalho de NIGAM *et al.* (2000) relata a aplicação desse e de outros adsorventes alternativos na remoção de corantes.

3.3.2.2.1.4. Mistura de cinzas suspensas e carvão

Uma alta concentração de cinzas suspensas aumenta a taxa de adsorção da mistura devido ao aumento da área superficial disponível para adsorção. A mistura de cinzas e carvão em diferentes proporções mostra boa capacidade de adsorção de corantes catiônicos. Uma combinação da mistura cinza + carvão na proporção 1:1 pode substituir o emprego do carvão sozinho (GUPTA *et al.*, 1990).

3.3.2.2.1.5. Sílica gel

É um excelente material para remoção de corantes básicos, entretanto, efeitos laterais indesejáveis, tais como o ar atmosférico e o ar carregado de partículas em suspensão, impedem que o mesmo seja utilizado comercialmente (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.2.1.6. Outros materiais

O uso de outros substratos, tais como, argila natural, milho, casca de arroz, etc., para a remoção de corante é vantajoso principalmente por serem materiais disponíveis e econômicos. Eles são economicamente atrativos para remoção de corantes, comparados com carvão ativado. Esses materiais são baratos e a regeneração não se faz necessária (ROBINSON *et al.*, 2001). Como exemplo podemos citar o estudo de TONLÉ *et al.* (2008) onde foi utilizado argila para remoção da cor de um corante.

3.3.2.2.2. Filtração com membrana

Esse método tem a capacidade de clarificar, concentrar e o mais importante, separar o corante do efluente de forma contínua. Esse método tem alguns aspectos especiais que não compete com outros métodos: resistência à temperatura, adverso a ambientes químicos e ao ataque microbiano. O resíduo concentrado obtido após a separação é um problema, devido ao alto custo capital, a possibilidade de entupimento e a necessidade de troca da membrana, representando assim desvantagens no seu emprego.

Esse método de filtração é adequado para a recirculação da água dentro de uma planta industrial se o efluente contém baixas concentrações de corantes, mas é incapaz de reduzir a quantidade de sólido dissolvido, o que faz a reutilização da água uma tarefa difícil (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.2.3. Troca iônica

A troca iônica não tem sido largamente usada para o tratamento de efluentes contendo corantes, principalmente por não acomodar uma ampla faixa de corantes. O efluente é passado numa resina de troca iônica até que a troca de sítios disponíveis seja saturada. Corantes catiônicos e aniônicos podem ser removidos do efluente por esse processo. A vantagem desse método é que através da regeneração, pode-se recuperar o adsorvente e o solvente. A principal desvantagem é o custo. Solventes orgânicos são caros e o método não é muito efetivo para corantes dispersos (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.2.4. Irradiação

Quantidades suficientes de oxigênio dissolvido são requeridas para fragmentar efetivamente moléculas orgânicas por radiação. O oxigênio dissolvido é consumido muito rapidamente e um suprimento adequado e constante é necessário. Isto tem um efeito no custo (ROBINSON *et al.*, 2001). Efluentes contendo corantes pode ser tratado em um

reator de tubo duplo, como mostrado no estudo de HOSONO *et al.* (1993) para alguns corantes e moléculas fenólicas oxidadas de forma eficaz em escala de laboratório.

3.3.2.2.5. Coagulação eletrocínica

Esse é um método que envolve a adição de sulfato ferroso ou cloreto férrico, permitindo a excelente remoção de corantes diretos de efluentes. Infelizmente, resultados ruins com corantes ácidos e o alto custo do sulfato ferroso e cloreto férrico, fazem com que esse método não seja muito utilizado. A concentração ótima do coagulante é dependente da carga estática do corante na solução. A remoção do lodo formado, como parte da coagulação, é um problema. A produção de uma quantidade muito grande de lodo resulta em um alto custo (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.3. Métodos químicos

3.3.2.3.1. Processos oxidativos

O processo oxidativo é o método mais comumente usado para a descoloração, devido principalmente à simplicidade de aplicação. O principal agente oxidante é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e precisa ser ativado por algum meio, como a radiação UV. O método varia dependendo da maneira com que esse peróxido é ativado (ROBINSON *et al.*, 2001).

Os processos oxidativos serão tratados mais detalhadamente no **item 3.5** sobre **processos oxidativos avançados**, bem como quatro tipos diferentes desses processos: ozonização, TiO_2/UV , Fenton e foto-Fenton.

3.3.2.3.1.1. Reagente Fenton (H_2O_2 - sais de Fe^{2+})

O Reagente Fenton é um meio químico adequado para tratar efluentes que são resistentes ao tratamento biológico ou são perigosos para a biomassa viva. A separação química usa a ação de sorção ou união para remover corantes dissolvidos no efluente, e tem se mostrado eficiente na descolorização de corantes solúveis e insolúveis. A maior

desvantagem do método é a geração de lodo através da floculação do reagente e moléculas do corante. A eficiência depende da formação final do floco. Corantes catiônicos não coagulam, enquanto que os corantes ácidos, diretos e reativos, geralmente coagulam. Porém os resultados da floculação são flocos de baixa qualidade e não se depositam muito bem (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.3.1.2. Ozonização

O ozônio é um agente oxidante muito bom devido ao seu alto potencial de oxidação, 2,07 eV, apesar da sua instabilidade ser alta. Esse método mostra resultados melhores na oxidação de moléculas de corantes com dupla ligação. Uma grande vantagem do ozônio é que ele pode ser aplicado em estado gasoso e não aumenta o volume do efluente e do lodo. Os grupos cromóforos nos corantes são geralmente compostos orgânicos formados com dupla ligação que podem ser quebradas formando moléculas menores, resultando na redução da coloração. Essas pequenas moléculas podem ter propriedades tóxicas ou carcinogênicas, e assim, a ozonização usada em conjunto com um processo físico pode resolver o problema.

Um pré-tratamento da água com ozônio, como um passo intermediário de tratamentos contínuos, tem sido proposto nos últimos anos como uma alternativa em potencial para a descolorização e parcial mineralização do efluente têxtil.

A desvantagem do ozônio é que o mesmo apresenta um tempo de meia-vida curto, tipicamente sendo de 20 minutos (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.3.1.3. Fotoquímico

Esse método degrada as moléculas de corantes a CO₂ e H₂O, pelo uso da luz UV na presença de H₂O₂. A degradação da molécula é causada pela produção de uma alta concentração de radicais hidroxila. A luz UV é usada para ativar o H₂O₂, e a taxa de remoção do corante é influenciada pela intensidade da radiação UV, pH, estrutura do corante e a composição do banho do corante. Dependendo dos materiais presentes na solução no início da reação e do alcance do tratamento da descolorização, alguns subprodutos podem ser formados, tais como, metais, ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos e aldeídos orgânicos. As grandes vantagens do tratamento fotoquímico de um efluente

contendo corantes são: a não produção de lodo e a redução de mau cheiro (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.3.2. Hipoclorito de sódio (NaOCl)

Esse método consiste no ataque da molécula do corante através do Cl^+ , que é adicionado e provoca a quebra da ligação azo, sendo impróprio para corantes dispersos. Aumentando a concentração de cloro, aumenta-se a descoloração. O uso de cloro para remoção de corante é menos freqüente por causa do efeito negativo devido à formação de aminas aromáticas que são cancerígenas e/ou outras moléculas tóxicas (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.3.3. Cucurbituril

O *cucurbituril* foi mencionado pela primeira vez em 1905, e redescoberto na década de 80. O *cucurbituril* é um polímero cíclico de glicoluril formaldeído. O *cucurbituril* apresenta uma boa capacidade de sorção para vários tipos de corantes têxteis. Sua estrutura é complexa, na forma de compostos aromáticos. Além da adsorção, outro mecanismo é proposto baseado em interações hidrofóbicas ou na formação de agregados cucurbituril-corante-cátion. Para ser viável industrialmente, o *cucurbituril* necessita ser incorporado em um leito fixo de sorção. Como muitos outros métodos químicos, o custo é a principal desvantagem desse método (ROBINSON *et al.*, 2001).

3.3.2.3.4. Destruição eletroquímica

A destruição eletroquímica é uma técnica nova e possui uma vantagem significativa como um método efetivo para remoção de corantes. O consumo de produtos químicos é pequeno e não há produção de lodo. Os metabólitos produzidos geralmente não são perigosos, e, portanto, podem retornar ao tratamento. Apresenta eficiência e economia na remoção de corantes e uma alta eficiência para remoção de cor e degradação de poluentes recalcitrantes.

As vantagens e desvantagens dos métodos físicos e químicos utilizados para remoção de corantes de efluentes industriais, encontram-se resumidos na Tabela 3.3 – 1.

Tabela 3.3 – 1. Vantagens e desvantagens dos métodos físicos e químicos utilizados para remoção de corantes de efluente industrial (ROBINSON *et al.*, 2001)

Métodos	Vantagens	Desvantagens
Físicos e Químicos		
Reagente de Fenton	Efetivo na descolorização de corantes solúveis e insolúveis	Geração de lodo
Ozonização	Aplicado em estado gasoso: não há alteração de volume	Tempo de meia-vida rápido (\cong 20 min)
Fotoquímico	Não há produção de lodo	Formação de subprodutos
NaOCl	Inicia e acelera a quebra da ligação azo	Libera aminas aromáticas
Cucurbituril	Boa capacidade de sorção para vários corantes	Alto custo
Destruição eletroquímica	Compostos gerados não são perigosos	Alto custo de eletricidade
Carbano ativado	Boa remoção de uma ampla variedade de corantes	Muito caro
Turfa	Bom adsorvente devido à estrutura celular	Área da superfície específica de adsorção do carbono ativado é baixa
Pedaços de Madeira	Boa capacidade de sorção para corantes ácidos	Requer longo tempo de retenção
Sílica gel	Efetivo para remoção de corantes básicos	Reações laterais impedem aplicação comercial
Filtração por membrana	Remove todos os tipos de corantes	Produção de lodo concentrado
Troca iônica	Regeneração: não há perda de adsorvente	Não é efetivo para todos os corantes
Irradiação	Oxidação efetiva para escala laboratorial	Requer muito O ₂ dissolvido
Coagulação Eletrocínética	Economicamente viável	Alta produção de lodo

3.4. OCORRÊNCIA DE FÁRMACOS EM AMBIENTES AQUÁTICOS

A produção de substâncias farmacêuticas no mundo é da ordem de algumas toneladas por ano, com aplicação na medicina humana e veterinária, porém, a produção exata não é publicada na literatura (BILA & DEZOTTI, 2003).

Substâncias farmacêuticas já foram detectadas em efluentes de hospitais, de esgotos, em água de superfície, água subterrânea e até em água potável. A ocorrência de fármacos tem sido estudada em vários países: Alemanha (TERNES *et al.*, 2003), Áustria (CLARA *et al.*, 2005), Brasil (TROVÓ *et al.*, 2008), Canadá (HUA *et al.*, 2006), China (LI *et al.*, 2008), Espanha (GÓMEZ *et al.*, 2007), EUA (STACKELBERG *et al.*, 2007), Finlândia (VIENO *et al.*, 2007b), França (COMORETTO & CHIRON, 2005), Grécia (CHATZITAKIS *et al.*, 2008), Inglaterra (BOUND & VOULVOULIS, 2005), Itália (SAMMARTINO *et al.*, 2008), Suécia (ANDREOZZI *et al.*, 2003a), Suíça (SOULET *et al.*, 2002).

Nos últimos anos, os fármacos têm sido considerados como um problema ambiental emergente.

Estudos demonstram que a concentração de fármacos residuais em diferentes ambientes aquáticos pode ser detectada em faixas de concentração de $\mu\text{g L}^{-1}$, e até de ng L^{-1} (HARTMANN *et al.*, 1998; FARRÉ *et al.*, 2001).

Os fármacos são desenvolvidos para ser persistentes, mantendo suas propriedades químicas o bastante para servir a um propósito terapêutico. Geralmente os fármacos são absorvidos pelo organismo (humano ou animal) e metabolizados. No entanto, uma quantidade significativa dessas substâncias originais e seus metabólitos são excretados na urina, fezes ou esterco animal, sendo frequentemente encontrados no esgoto doméstico. Segundo estudos de MULROY (2001), 50% a 90% de uma dosagem do fármaco é excretado inalterado e permanece no meio ambiente.

Estudos sobre os efeitos de drogas antivirais em ambientes aquáticos ainda são escassos na literatura. Podemos citar o trabalho recente de BARTELS & Von TÜMPLING Jr. (2008), onde foi investigada a decomposição fotocatalítica do *carboxilato de oseltamivir*, um medicamento inibidor do vírus influenza, em diferentes tipos de água.

De acordo com KÜMMERER (2001) alguns grupos de fármacos residuais têm merecido uma atenção especial, dentre eles estão os antibióticos e os estrogênios.

Os antibióticos têm sido amplamente investigados, devido ao seu potencial de desenvolver bactérias resistentes no meio ambiente (GUILLEMOT, 1999; GUARDABASSI *et al.*, 2002), e também por serem usados em grandes quantidades, tanto na medicina humana quanto na medicina veterinária (LOKE *et al.*, 2000; INGERSLEV *et al.*, 2001). KOLÁŘ *et al.* (2001) avaliaram o desenvolvimento da resistência bacteriana aos antibióticos usados em hospitais, os quais são poderosos focos de desenvolvimento de resistência bacteriana.

Com respeito aos estrogênios, sua importância reside no seu potencial de afetar adversamente o sistema reprodutivo de organismos aquáticos. Podemos citar como exemplo, o trabalho de SUMPTER (1998) que descreve a feminização de peixes machos expostos a estrogênios lançados nos rios através dos efluentes de uma ETE.

A presença desses fármacos residuais na água pode causar efeitos adversos na saúde, seja humana ou de outros organismos presentes nas águas.

Nas ETE, existem três possíveis destinos para qualquer fármaco individual (RICHARDSON & BOWRON, 1985):

1. Pode ser biodegradável, isto é, mineralizado até CO₂ e H₂O;
2. Pode passar por algum processo metabólico ou ser degradado parcialmente;
3. Pode ser persistente.

A Figura 3.4 -1 exibe um esquema que sugere possíveis caminhos para os fármacos, quando do seu descarte no meio ambiente:

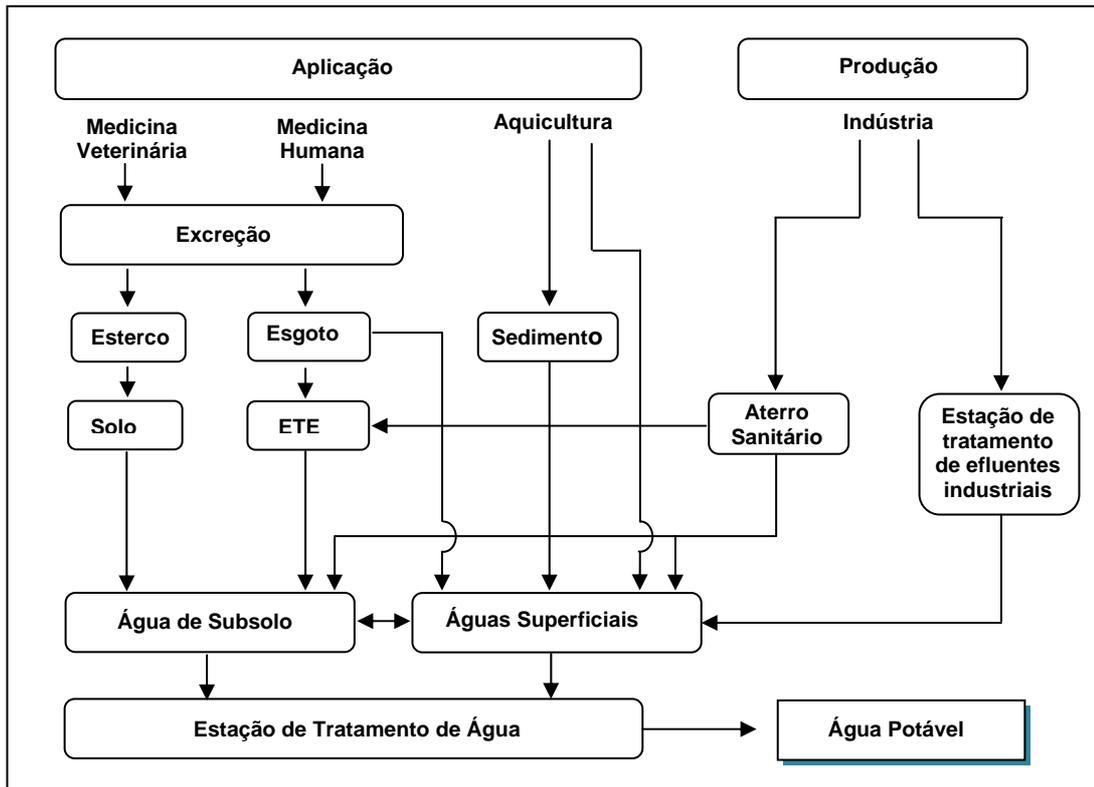


Figura 3.4 – 1. Possíveis rotas de fármacos no meio ambiente
(BILA & DEZOTTI, 2003)

Um possível caminho de fármacos residuais no ambiente aquático pode ser devido ao esterco usado como fertilizantes, e promover assim a contaminação das águas de subsolo. Outra contaminação pode ser originada a partir da utilização do lodo digestivo proveniente das ETE na agricultura. Também tem sido observado que a disposição de resíduos em aterros sanitários, provenientes de indústrias farmacêuticas, pode contaminar as águas de subsolo em áreas próximas do aterro (BILA & DEZOTTI, 2003).

A concentração de fármacos na superfície da água é significativamente menor do que em água de efluentes. O fato é que as concentrações em córregos e rios estão correlacionadas de forma positiva com a fração da descarga composta de água tratada, demonstrando assim que a diluição é um fator que governa a concentração desses fármacos em águas superficiais. No caso das águas subterrâneas, poucos compostos e em baixas concentrações, comparados com as águas superficiais, têm sido encontrados devido à diluição e degradação durante a filtração do banco d'água ou passagem do solo (HUBER, 2004).

3.4.1. Processos para o tratamento de fármacos

Os fármacos são desenvolvidos para ter um efeito fisiológico em humanos e animais em concentrações traço. A presença dos mesmos no meio ambiente e particularmente em sistemas aquáticos, constitui um sério problema ambiental porque esses compostos são:

1. Extremamente resistentes aos processos via degradação biológica, e usualmente escapam intactos das plantas de tratamento convencionais;
2. Podem gerar principalmente sérios problemas tóxicos entre outros, para os humanos e outras espécies de vida;
3. Estão presentes em concentração muito baixa, requerendo técnicas analíticas mais sofisticadas e laboriosas para uma determinação acurada.

Frente a essas características, a pesquisa recente tem focado a aplicação de tratamentos não biológicos para a destruição de fármacos em água, com ênfase nos tratamentos que empregam os processos oxidativos avançados (KLAVARIOTI *et al.*, 2009). Esses processos têm sido aplicados individualmente ou combinados com outros tratamentos como biodegradação, adsorção, floculação, coagulação, oxidação com hipoclorito de sódio.

No trabalho de KLAVARIOTI *et al.* (2009) encontram-se os processos oxidativos avançados que têm se destacado na remoção de resíduos farmacêuticos, são eles:

1. Fotocatálise

2. Ozonização

3. Fenton e foto-Fenton

4. Sonólise

5. UV/H₂O₂

6. Oxidação do ar úmido

7. Eletrólise

A distribuição desses sete processos oxidativos avançados em função das publicações nos últimos dez anos está mostrada na Figura 3.4 – 2.

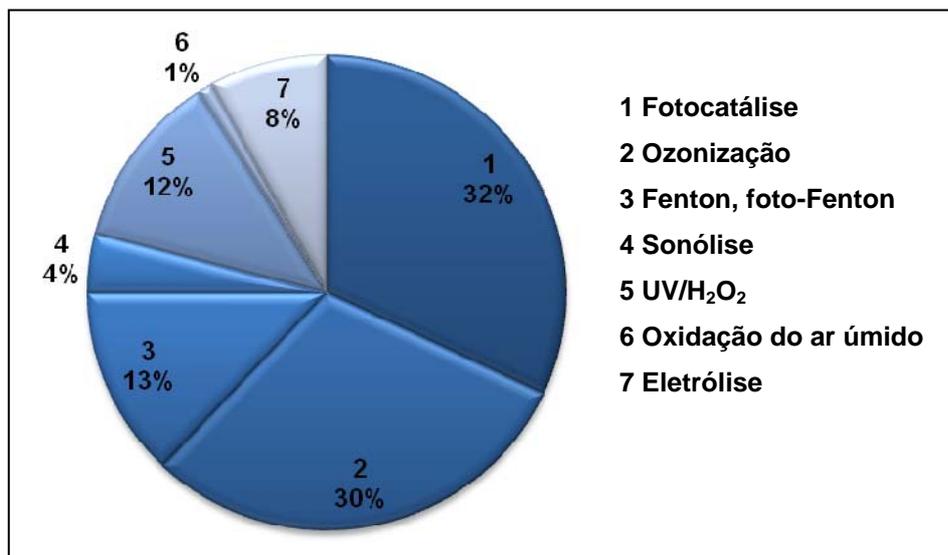


Figura 3.4 - 2. Distribuição dos processos oxidativos avançados em função das publicações existentes na literatura nos últimos dez anos (KLAVARIOTI *et al.*, 2009)

Os processos de fotocatalise, ozonização, Fenton e foto-Fenton, que são os mais empregados na remoção de fármacos, serão tratados no **item 3.5**, juntamente com algumas aplicações. Os demais processos serão descritos a seguir de forma resumida com um exemplo de aplicação.

- **Sonólise.** Também chamado de radiação ultra-som, é um processo relativamente novo no tratamento de água. Reações químicas são induzidas por irradiação acústica de alta intensidade em líquidos sob frequências que produzem cavitação (normalmente na faixa de 20-1000 kHz). A cavitação serve como um meio de concentrar a energia difusa do ultra-som em micro reatores, com uma liberação simultânea de radicais reativos nesses reatores atuando como um local quente. Existem três regiões potenciais onde podem ocorrer as reações químicas: na própria bolha de cavitação, na região interfacial entre a bolha e as regiões vizinhas, e na solução. Substâncias orgânicas de baixa solubilidade e/ou de alta volatilidade são susceptíveis a uma rápida degradação química. Esse processo se adequa muito bem ao combate de micro-poluentes farmacêuticos (KLAVARIOTI *et al.*, 2009). Uma aplicação desse processo pode ser vista no trabalho de SANCHEZ-PRADO *et al.* (2008), onde foi investigada a degradação do *triclosan*.

- **UV/H₂O₂.** Este processo, apresentado no **item 3.3.2.3.1.3**, envolve a interação de luz artificial ou natural com moléculas alvos e a indução de reações fotocatalíticas, que podem degradar as moléculas em produtos intermediários, os quais podem ser mineralizados (KLAVARIOTI *et al.*, 2009). Podemos citar como exemplo de aplicação desse processo, o estudo de PEREIRA *et al.* (2007), que avaliaram a degradação de seis fármacos: *naproxeno*, *cetoprofeno*, *carbamazepina*, *ácido clorofíbrico*, *ciprofloxacina* e *iohexol*.
- **Oxidação do ar úmido.** Também chamado de oxidação subcrítica do ar úmido. É um processo termoquímico onde os radicais hidroxila e outras espécies ativas do oxigênio são formadas em temperaturas elevadas (200-300 °C) e em altas pressões (2-20 MPa). O processo tem grande potencial para o tratamento de águas residuárias com uma quantidade de DQO de moderada a alta (10-100 g L⁻¹), convertendo assim os poluentes orgânicos dissolvidos em intermediários altamente oxidados, e sua posterior mineralização (KLAVARIOTI *et al.*, 2009). O trabalho de GOTVAJN *et al.* (2007) relata a aplicação desse processo.
- **Eletrólise.** Esse processo foi apresentado no **item 3.3.2.3.4**. A oxidação eletroquímica com anodos de grafite, Pt, TiO₂, IrO₂, PbO₂, várias ligas com Ti, e mais recentemente, eletrodos de diamante dopado com boro na presença de um eletrólito adequado (normalmente NaCl), têm sido empregados para a decomposição de vários efluentes contendo substâncias orgânicas, incluindo mais recentemente os fármacos. Os dois mecanismos responsáveis pela degradação eletroquímica da matéria orgânica são: (a) oxidação anódica direta, em que os poluentes são adsorvidos na superfície do eletrodo e destruídos por uma reação de transferência de elétrons; e (b) oxidação indireta na solução, a qual é mediada por oxidantes que são formados eletroquimicamente, tais oxidantes incluem cloro, hipoclorito, radicais hidroxila, ozônio e peróxido de hidrogênio. Os parâmetros operacionais críticos que afetam esse processo são o eletrodo de trabalho, o tipo de eletrólito suporte e a corrente aplicada. Outros fatores incluem o pH e a concentração inicial do poluente no efluente (KLAVARIOTI *et al.*, 2009). MURUGANANTHAN *et al.* (2007) estudaram a degradação do *171-estradiol* empregando diferentes tipos de eletrodos.

3.5. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) baseiam-se na geração de espécies altamente oxidantes que permitem destruir e/ou degradarem compostos que resistem aos tratamentos convencionais. Uma das espécies oxidantes geradas nesses processos é altamente reativa e não seletiva: o radical hidroxila (OH^\bullet). Essa espécie pode ser gerada através de vários POA, tanto homogêneos como heterogêneos. Em geral, essas tecnologias podem ser consideradas como limpas, devido à introdução de produtos químicos em níveis de concentração muito baixa, e por não necessitar da remoção dos mesmos posteriormente (SAUER, 2002).

A utilização de oxidantes fortes para o tratamento e desinfecção de água é antiga. O primeiro trabalho utilizando ozônio como desinfectante foi realizado por De MERITENS, em 1886. Entretanto, somente em 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”. Neste trabalho foi utilizada a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto. Além disso, em 1972, FUJISHIMA e HONDA, descrevem a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio, e em 1976 foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocálise heterogênea na degradação de contaminantes, tanto em fase aquosa quanto gasosa (GÁLVEZ *et al.*, 2001).

Os POA foram definidos por GLAZE *et al.* (1987) como um ambiente com temperatura e pressão adequadas para tratamento da água, o qual envolve a geração de radicais altamente reativos (especialmente radicais hidroxila) em quantidade suficiente para interferir na purificação d’água. Esses processos de tratamento são considerados como métodos bastante promissores para a remediação de solo contaminado, superfície, e efluentes contendo poluentes orgânicos não biodegradáveis.

A importância desses processos foi reconhecida em 1998 pela USEPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) com a publicação do Handbook of Advanced Oxidation Processes (GHISELLI, 2001).

Esses processos caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolve espécies oxidantes transitórias, principalmente os radicais hidroxila. Esses radicais têm potencial de oxidação de 2,8 V, menor do que o

flúor, que é de 3,03 V, como está apresentado na Tabela 3.5 - 1 (BELTRÁN *et al.*, 1997; MUNTER *et al.*, 2001).

Tabela 3.5 – 1. Potencial redox de algumas espécies
(BELTRÁN *et al.*, 1997; MUNTER *et al.*, 2001)

ESPÉCIE	POTENCIAL REDOX (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,08
Peróxido de hidrogênio	1,77
Permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Os radicais hidroxila também são caracterizados pela sua baixa seletividade de ataque, tornando-o um oxidante atrativo para águas industriais. Uma grande variedade de compostos orgânicos tem sido degradada ou removida por esses radicais conforme mostra a Tabela 3.5 - 2 (BIGDA, 1995; RODRÍGUEZ, 2003). Entretanto, alguns compostos orgânicos simples como os ácidos acético, maleico e oxálico, a acetona e haletos orgânicos com cloro, como o clorofórmio e o tetracloreto, não são atacados pelos radicais hidroxila (BIGDA, 1995).

Tabela 3.5 – 2. Compostos oxidáveis por radicais hidroxila
(BIGDA, 1995; RODRÍGUEZ, 2003)

COMPOSTOS	
Ácidos	Fórmico, glucônico, láctico, propiônico, tartárico
Álcoois	Benzil, terc-butil, etanol, etileno glicol, glicerol, isopropanol, metanol, propenodiol
Aldeídos	Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, isobutiraldeído, tricloroacetaldeído
Aminas	Anilina, aminas cíclicas, dietilamina, EDTA, n-propilamina
Aromáticos	Benzeno, clorobenzeno, colorofenol, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno
Cetonas	Dihidroxi-cetona, metiletilcetona
Corantes	Antraquinona, diazo, monoazo
Éteres	Tetrahidrofurano

Os radicais hidroxila podem atacar inicialmente um composto orgânico através de dois caminhos: pela abstração de um átomo de hidrogênio para formar água, como no caso dos alcanos e álcoois; ou pela sua adição ao contaminante, como ocorre no caso das olefinas e aromáticos (RODRÍGUEZ, 2003). Os radicais hidroxila podem ser gerados de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO), e irradiação ultravioleta (UV) (MANSILLA *et al.*, 1997).

Os processos POA podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos. Os processos heterogêneos empregam catalisadores sólidos (semicondutores), enquanto que nos homogêneos os processos ocorrem numa única fase. Os principais sistemas de POA estão apresentados na Tabela 3.5 – 3.

Tabela 3.5 - 3. Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados
(HUANG *et al.*, 1993)

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	SISTEMAS HETEROGÊNEOS
COM IRRADIAÇÃO	COM IRRADIAÇÃO
O ₃ /UV	TiO ₂ /UV
H ₂ O ₂ /UV	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
FEIXE DE ELÉTRONS	TiO ₂ /O ₂ /UV
US ⁽¹⁾	
H ₂ O ₂ /US	
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (FOTO-FENTON)	
UV/US	
SEM IRRADIAÇÃO	SEM IRRADIAÇÃO
O ₃ /H ₂ O ₂	ELETRO-FENTON
O ₃ /OH ⁻	
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)	

⁽¹⁾US = Ultra-som

A versatilidade dos POA é alcançada pelo fato de existir diferentes formas de se produzir o radical hidroxila, permitindo uma melhor interação com tratamentos específicos. A associação de processos de tratamento para águas industriais tem sido estudada, e se apresenta como uma solução viável sob o ponto de vista ambiental e econômico (BHATNAGAR & JAIN, 2004; TORRADES, 2004; SHU & CHANG, 2005).

A oxidação de compostos orgânicos em águas de efluentes com os POA produz normalmente substâncias orgânicas oxigenadas, e ácido de baixo peso molecular, que são mais biodegradáveis (LEDAKOWICZ, 1998). Com esses processos, compostos tóxicos de águas industriais podem ser removidos até sua total inibição em função da diminuição de sua toxicidade e/ou da transformação em compostos biodegradáveis. Esse processo é economicamente interessante, uma vez que os custos operacionais para processos biológicos são mais baixos do que para processos químicos (MARCO *et al.*, 1997).

Serão apresentados quatro tipos de POA, com suas propriedades e algumas aplicações para a remoção de corantes e fármacos.

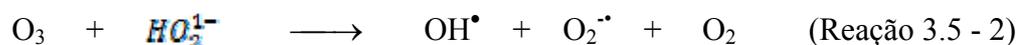
3.5.1. Ozônio

O uso do ozônio se iniciou em meados da década de 70. O ozônio e os processos oxidativos avançados (POA) relacionados tais como: O₃/UV, O₃/H₂O₂, O₃/TiO₂, têm servido como alternativa para o tratamento de compostos recalcitrantes, mostrando-se bastante eficazes no processo de descontaminação ambiental (MASTEN & DAVIES, 1994; FREIRE *et al.*, 2000; ALMEIDA *et al.*, 2004).

O ozônio é capaz de reagir com uma numerosa classe de compostos orgânicos, devido principalmente ao seu elevado potencial de oxidação (E_o = 2,08 V), ver Tabela 3.5 - 1, superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como o H₂O₂ e o próprio cloro (MUTHUKUMAR & SELVAKUMAR, 2004). No entanto, muitos compostos orgânicos como os organoclorados reagem lentamente com o ozônio molecular. Entretanto, em determinadas condições o ozônio leva à formação de radicais hidroxila (OH[•]), cujo potencial de oxidação é ainda mais elevado (E_o = 2,80 V), tornando-se mais efetivo no tratamento de certos compostos recalcitrantes.

O ozônio pode ser produzido por três diferentes técnicas: exposição do O₂ à luz ultravioleta, eletrólise do ácido perclórico e descarga eletroquímica (BALAKRISHNAN *et al.*; 2002).

O ozônio é instável em água. A decomposição do ozônio em águas naturais é caracterizada por uma rápida diminuição da concentração inicial do ozônio, seguida de uma segunda fase na qual a concentração de ozônio diminui segundo uma cinética de primeira ordem, sendo que o principal produto de decomposição do ozônio é o radical hidroxila OH[•]. Dependendo da qualidade do meio em que se encontra, o tempo de meia vida do ozônio varia de alguns segundos até horas. A estabilidade do ozônio no meio depende de diversos fatores, dentre eles, o pH merece atenção especial, uma vez que os íons hidroxila iniciam o processo de decomposição do ozônio, como mostrado nas Reações 3.5 - 1 e 3.5 - 2 (Von GURTEN, 2003; ALMEIDA *et al.*, 2004):

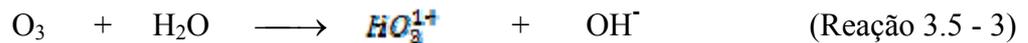


As maiores desvantagens do ozônio são: sua produção tem que ser *in situ*, necessitando de um sistema de produção desse gás; e seu alto custo (ZHOU & SMITH, 2002; ANDREOZZI *et al.*, 2003b).

A oxidação de poluentes e efluentes pelo ozônio pode ocorrer de maneira direta e indireta (MASTEN & DAVIES, 1994):

- **Oxidação Direta.** A molécula de ozônio pode reagir diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas via adição eletrofílica. O ataque nucleofílico do ozônio pode acontecer a átomos com uma densidade de carga negativa (N, P, O ou carbonos nucleofílicos), ou a ligações duplas ou triplas do tipo carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio.
- **Oxidação Indireta.** Indiretamente, o ozônio pode reagir através de reação radicalar, principalmente OH^\bullet , que é gerado pela decomposição do ozônio (CHAMARRO *et al.*, 1996).

UYGUR (1997) propôs um mecanismo de ozonização para compostos orgânicos (Reações 3.5 – 3 a 3.5 – 7):



3.5.1.1. Aplicação do ozônio no tratamento de corantes

A descoloração do efluente durante o processo de ozonização ocorre devido à clivagem oxidativa dos grupos cromóforos. A clivagem destas ligações duplas conjugadas e de outros grupos funcionais faz com que as moléculas percam a habilidade de absorver luz na região visível do espectro eletromagnético (ALVARES *et al.*, 2001; ALMEIDA *et*

al., 2004). Dependendo dos materiais presentes na solução no início da reação e do alcance do tratamento da descolorização, alguns subprodutos podem ser formados, tais como, metais, ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos e aldeídos orgânicos.

ALATON & BALCIOGLU (2002) estudaram o efeito da ozonização e do H₂O₂/UV como pré-tratamento biológico de efluentes têxteis, e verificaram uma eficácia na degradação biológica.

O trabalho de SEVIMLI & KINACI (2002) compara a eficiência do processo Fenton com a ozonização, e do processo Fenton na degradação de dois corantes têxteis, o *Reativo Laranja* e o *Ácido Vermelho*. Ambos os processos foram efetivos na remoção de cor; no entanto, o processo Fenton removeu mais eficientemente a DQO do efluente, atingindo até 73%, enquanto que com a ozonização, a eficiência máxima obtida foi de 17%. O pH do efluente não afetou significativamente a eficiência da remoção de cor e DQO pelo processo de ozonização, enquanto que para o processo Fenton foi um fator determinante.

WANG *et al.* (2003) estudaram a ação oxidativa do ozônio no processo de degradação do *Remazol Preto 5*, partindo-se de um efluente sintético. Foi observada uma remoção de 44% da DQO após 360 min de ozonização, enquanto que para o COT essa remoção foi de apenas 25% sob as mesmas condições de ozonização. Esses valores relativamente baixos de remoção podem ser atribuídos ao fato de as moléculas do corante serem oxidadas pelo ozônio a pequenas moléculas orgânicas como ácido acético, aldeídos, cetonas, etc. Constataram também um aumento na biodegradabilidade a partir das medidas da DBO₅ e DBO₂₈. Baseando-se nos resultados, os autores puderam concluir que a ozonização provou ser mais efetiva para a remoção completa da cor, porém permite apenas uma redução parcial da DQO e DBO; aumentando, entretanto, a biodegradabilidade de compostos biorefratários.

3.5.1.2. Aplicação do ozônio no tratamento de fármacos

DANTAS *et al.* (2008) investigaram a degradação do *sulfametoxazol* em água destilada em pH entre 3 e 11, em escala de laboratório. Constataram uma completa degradação da droga acompanhada de baixa mineralização e aumento da biodegradabilidade após 60 min. Constataram também que, a degradação aumenta com o aumento do pH, e que a ecotoxicidade permanece inalterada.

No trabalho de NAKADA *et al.* (2007), 24 fármacos ativos numa concentração da ordem de ng L^{-1} em um efluente de uma planta municipal de tratamento de águas residuais, foram submetidos a uma filtração com areia e ozonização. Foi obtida uma remoção acima de 80% após filtração e 27 minutos de ozonização.

Outro trabalho em que a ozonização foi utilizada como técnica de remoção de fármacos numa planta piloto é o estudo de VIENO *et al.* (2007a), empregando água de superfície de um rio. Os fármacos investigados foram: *acebutolol*, *atenolol*, *metoprolol*, *sotalol*, *carbamazepina*, *cetoprofeno*, *bezafibrato*, *diclofenaco*, *iboprufeno*, *naproxeno*, *ciprofloxacina*, *norfloxacina*, *ofloxacina*, na ordem de poucos ng L^{-1} . A concentração desses fármacos foi acompanhada em vários estágios na planta de água potável, ou seja, coagulação, sedimentação, filtração com areia, ozonização, adsorção e desinfecção. Uma ozonização 10-20 minutos remove a grande maioria dos compostos abaixo do limite de quantificação.

3.5.2. Fotocatálise com TiO_2/UV

A aplicação da fotocatálise na descontaminação foi explorada pela primeira vez no trabalho de PRUDEN & OLLIS (1983), que demonstraram a total mineralização do clorofórmio e do tricloroetileno em íons inorgânicos durante iluminação de suspensão de TiO_2 .

A degradação de poluentes orgânicos presentes em águas industriais usando dispersões irradiadas de TiO_2 é uma área que tem crescido tanto na pesquisa básica quanto na aplicada (LEGRINI *et al.*, 1993). O desenvolvimento desse processo no sentido de obter uma completa mineralização de poluentes orgânicos tem sido largamente investigado (ARSLAN & BALCIOGLU, 2001; ROBERT *et al.*, 2003; ZIELÍŃSKA *et al.*, 2003; MOLINARI *et al.*, 2006; MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN, 2006; RAFQAH *et al.*, 2006; El-BAHY *et al.*, 2009).

Muitos catalisadores têm sido testados, entretanto, o TiO_2 na forma anatase apresenta as características mais interessantes, tais como alta estabilidade, boa performance e baixo custo (VASILIOS & TRIANTAFYLLOS, 2003; BOROSKI *et al.*, 2009). As desvantagens deste composto são: a dificuldade de sua separação da solução e sua carbonização pela matéria orgânica.

O TiO_2 é um semicondutor que quando irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à energia de “band-gap” (3,2 eV), passa por uma excitação eletrônica e o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxidação-redução, com absorção de espécies como H_2O , OH^- , O_2 e compostos orgânicos. Um mecanismo simplificado para a fotoativação de um catalisador semicondutor é ilustrado na Figura 3.5 – 1.

As reações de oxidação podem ocorrer entre a lacuna da banda de valência e a água, ou com íons hidroxila. As reações de redução podem ocorrer entre o elétron da BC e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), o qual pode produzir peróxido de hidrogênio; este, por sua vez, produz radicais hidroxila (SURI *et al.*, 1993).

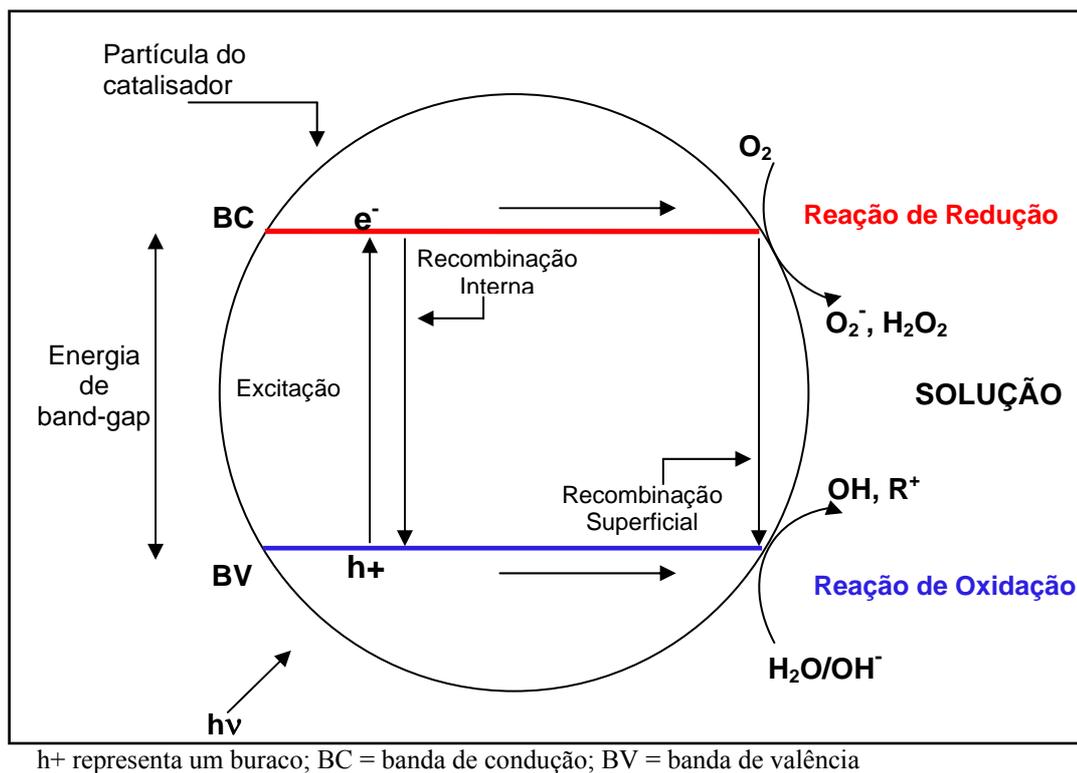
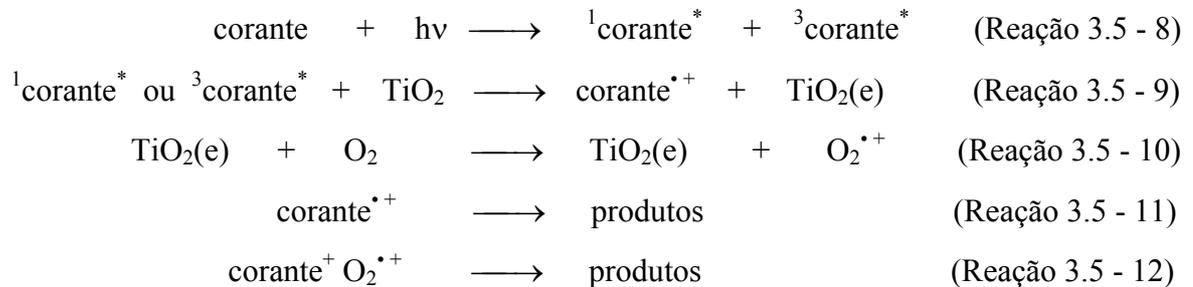


Figura 3.5 – 1. Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor (SURI *et al.*, 1993)

Um possível mecanismo para a degradação fotocatalítica de corantes através do processo TiO_2/UV foi proposto por VINODGOPAL *et al.* (1996), o qual encontra-se descrito a seguir:



Embora considerando a elevada eficiência da fotocatalise heterogênea sobre a mineralização de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, existem limitações de ordem prática que reduz bastante seu emprego como uma alternativa em grande escala, como por exemplo: a necessidade de fontes artificiais de radiação, dificuldades na penetração da radiação no meio da reação, e dificuldade na separação dos fotocatalisadores da solução, como mencionada anteriormente (KUNZ *et al.*, 2002).

3.5.2.1. Aplicação do TiO_2/UV no tratamento de corantes

Uma aplicação do TiO_2/UV foi realizada para a descoloração do corante *Reativo Preto 5*, mostrando que uma alta descoloração é alcançada, mas os intermediários tóxicos permaneceram no efluente após o tratamento (REUTERGÅRDH & IANGPHASUK, 1997).

O estudo da fotocatalise de um corante reativo azo, *Vermelho Direto Red 23*, com TiO_2 em pó, e mais outros três catalisadores Fe_2O_3 , SnO_2 e ZnO , foi realizado por SOHRABI & GHAVAMI (2008). Foi constatado que para um pH igual a 2 ocorre uma maior degradação do corante quando o TiO_2 está presente, e que o mesmo é mais eficiente dentre os outros catalisadores, permitindo estabelecer a seguinte ordem para a decomposição do corante em função da ação dos fotocatalisadores: $\text{UV}/\text{TiO}_2 > \text{UV}/\text{SnO}_2 > \text{UV}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{UV}/\text{ZnO}$.

3.5.2.2. Aplicação do TiO₂/UV no tratamento de fármacos

No trabalho de MÉNDEZ-ARRIAGA *et al.* (2008) foi estudada a degradação fotocatalítica de três drogas anti-inflamatórias, *diclofenaco*, *iboprufereno* e *naproxeno*, utilizando um reator que simula a luz solar. As moléculas do *diclofenaco* e *naproxeno* foram susceptíveis à fotólise, enquanto que o *iboprufereno* não. A fotodegradação das moléculas do *diclofenaco* e *naproxeno* gerou compostos de baixa biodegradabilidade.

A degradação dos fármacos *estrone* e *17β-estradiol* em meio aquoso (pH de 2-10) utilizando TiO₂ em suspensão, foi investigada por ZHANG *et al.* (2007). Esses autores constataram que: (a) ambos os estrogênios são igualmente reativos seguindo uma cinética de primeira ordem; (b) a reação em 254 nm é mais rápida do que entre 238-579 nm; (c) a degradação aumenta com o crescimento da camada do catalisador, com a adição do H₂O₂ e com o pH; (d) substâncias húmicas facilitam a degradação devido a fotosensibilização.

3.5.3. H₂O₂/Fe²⁺ (Fenton) e H₂O₂/Fe²⁺/UV (Foto-Fenton)

A reação de Fenton foi descoberta por H. J. H. Fenton em 1894 (FENTON, 1894), a partir de uma constatação experimental de que os íons ferrosos na presença de peróxido de hidrogênio promoviam a oxidação do ácido málico. Quarenta anos mais tarde o mecanismo foi postulado por HABER & WEISS (1934), revelando que o radical hidroxila era o agente oxidativo efetivo na reação de Fenton. A reação de Fenton pode ser vista segundo a Reação 3.5 - 13:

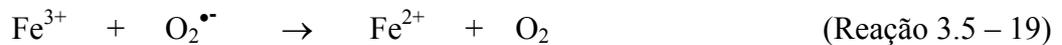
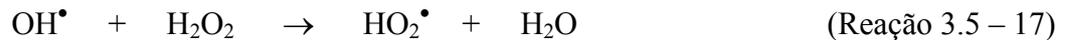


onde M é um metal de transição como Fe ou Cu.

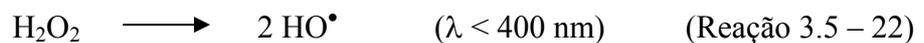
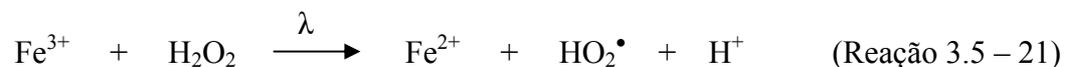
Na ausência de luz e de outros ligantes complexantes além da água, o mecanismo mais aceito para a decomposição do H₂O₂ em solução aquosa ácida, envolve a formação de hidroxiperoxil (HO₂•/O₂⁻) e radicais hidroxila (OH•) (DE LAAT & GALLARD, 1999; GALLARD & DE LAAT, 2000).

O radical OH• uma vez em solução, reage de maneira rápida e não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos pela retirada de hidrogênio ou adição à ligação

insaturada C = C. A regeneração do metal pode seguir por diferentes caminhos. Para o caso do Fe^{2+} , o mecanismo mais aceito é descrito pelas reações a seguir (SYCHEV & ISAK, 1995; RODRIGUÉZ, 2003):



A velocidade da reação de Fenton é fortemente aumentada com o emprego da irradiação UV ou UV/luz visível (RUPPERT *et al.*, 1993; SUN & PIGNATELLO, 1993). Essas reações são denominadas foto-Fenton, nas quais, a regeneração fotoquímica dos íons Fe^{2+} pela foto-redução dos íons Fe^{3+} confere um aumento na eficiência de degradação de compostos orgânicos. A razão para o efeito positivo da irradiação na velocidade de degradação desses compostos com a produção de novos radicais HO^\bullet , em função da regeneração dos íons Fe^{2+} , ocorre através do mecanismo apresentado nas Reações 3.5 - 21 e 3.5 - 22:



Existem mais reações envolvendo o mecanismo da geração de radicais hidroxilas como descrito anteriormente, mas as Reações 3.5 - 21 e 3.5 - 22 são as mais importantes. O principal composto que absorve luz na reação de Fenton são os complexos de íons Fe^{3+} , ou seja, $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})]^{2+}$ e $[\text{Fe}^{3+}(\text{RCO}_2)]^{2+}$, os quais produzem Fe^{2+} adicional de acordo com

reações de foto-indução e de transferência de carga ligante-metal, como mostra as Reações 3.5 – 23 e 3.5 - 24, respectivamente (SAGAWA *et al.*, 2001):



Enquanto a Reação 3.5 – 23 produz radicais OH^{\bullet} , a Reação 3.5 – 24 resulta na redução do conteúdo do carbono orgânico total (COT) do sistema devido a descarboxilação dos intermediários orgânicos ácidos. É muito importante relatar que tanto a Reação 3.5 – 15 como a Reação 3.5 – 23, produzem o íon ferroso necessário para a reação de Fenton. No geral, a velocidade de degradação de compostos orgânicos é consideravelmente aumentada no processo foto-Fenton, mesmo em concentrações muito baixas dos sais de ferro (RODRÍGUEZ, 2003).

Para uma maior ação oxidativa do reagente de Fenton, três parâmetros devem ser estudados e controlados: a concentração do H_2O_2 , dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , e o pH do meio. Os valores de pH influenciam na geração de radicais hidroxila e também na eficiência da oxidação. Para valores de pH acima de 4 a degradação diminui, porque o ferro precipita na forma de hidróxido. Como o excesso de peróxido de hidrogênio pode provocar a autodecomposição, formando água e oxigênio e a recombinação dos radicais hidroxila, o peróxido deve ser adicionado à mistura numa concentração ótima, a fim de alcançar as maiores taxas de degradação. LU (2000) observou que as condições ótimas das reações ferrocatalisadas ocorrem em pH 3. De acordo com o trabalho de UTSET *et al.* (2000), a formação de radicais hidroxila no $\text{pH} > 3$ tem sido questionada, apontando-se a existência de complexos $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ como responsáveis pelo ataque de moléculas orgânicas. Em soluções ácidas, a adição a uma ligação dupla ou a extração de hidrogênio é admitida como o primeiro passo do ataque do radical hidroxila às espécies orgânicas. GHALY *et al.* (2001) avaliaram o efeito do pH na degradação do *p*-clorofenol. Em pH 3, houve 100% de degradação com o Fe^{3+} e 98% com o Fe^{2+} , e para o pH 5 a taxa de degradação caiu para 74% com Fe^{2+} e 68% com Fe^{3+} .

Os reagentes de Fenton podem ser classificados em: *reagente de Fenton*, *reagente Foto-Fenton*, *Fenton modificado* e *Foto-Fenton modificado*. No caso do emprego do íon Fe^{3+} ao invés do Fe^{2+} como fonte de íons de ferro, o processo é denominado *Fenton-like*.

A principal vantagem do processo de Fenton sobre os outros tipos de produção de radicais hidroxila é a sua simplicidade. Os reagentes são de fácil aquisição, baixo custo, e os produtos da reação não agredem o meio ambiente. Além do Fe outros íons metálicos, nas suas formas reduzidas como: Cu^{1+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , Cr^{2+} , V^{4+} e Mn^{2+} também possuem características oxidantes nas reações de Fenton. As misturas desses metais com peróxido de hidrogênio são denominadas de reagentes *Tipo-Fenton* (GHISELLI *et al.*, 2004; ESPLUGAS *et al.*, 2002).

No caso dos processos foto-Fenton existe ainda a possibilidade de se usar a luz solar como fonte de irradiação, favorecendo um processo simples de operação e uma redução no custo (MALATO *et al.*, 2002; NOGUEIRA *et al.*, 2002).

3.5.3.1. Aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de corantes

Como exemplo da aplicação do reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), podemos citar o trabalho de MERIÇ *et al.* (2005), onde foi estudado a descoloração e desintoxicação do corante *Remazol Vermelho*, e sua mistura com os corantes *Remazol Azul Brilhante* e *Amarelo 84*. Foi comprovada uma remoção na cor acima de 98%, e uma remoção na Demanda Química de Oxigênio maior que 90%.

WANG (2008) realizou um estudo comparativo das cinéticas de reação com os processos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e Fenton-like ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) na descoloração do corante *Ácido Black I* em solução aquosa em pH neutro. Foi constatado que: (a) inicialmente a degradação do corante foi mais rápida com o processo Fenton do que com o processo Fenton-like, mas que após 100 min de reação a degradação alcançada foi a mesma para os dois processos; (b) a degradação depende das concentrações iniciais de Fe e H_2O_2 , e do pH.

RODRIGUES *et al.* (2009) investigaram a oxidação de um azo corante, o *Procion Vermelho Escuro H-EXL*, através do reagente de Fenton, aplicando planejamentos fatoriais. Eles verificaram que a temperatura e a concentração dos íons ferrosos são as únicas variáveis que afetam a remoção do COT, e que essas duas variáveis atuando

conjuntamente podem aumentar ou diminuir o grau de mineralização para um valor máximo de 57,9% no intervalo investigado.

No trabalho de TORRADES *et al.* (2004), o sistema de foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) com irradiação solar foi aplicado na descoloração e mineralização dos corantes *Procion Red H-E7B* e *Cibacron Red FN-R*, e dos componentes de um sistema tricromático padrão. Foi verificado um aumento tanto na taxa de degradação, como na taxa de mineralização das soluções dos corantes, explicados pela ação dos fótons solares que ajudaram a acelerar a perda do caráter aromático dos corantes e a quebra do grupo cromóforo.

Outro trabalho em que o processo foto-Fenton com irradiação solar foi empregado, é o de MURUGANANDHAM & SWAMINATHAN (2007), que estudaram o processo de descoloração do corante *Reativo Amarelo 14*, em que foi verificada uma remoção máxima de 95% na cor do corante, e que um aumento na concentração inicial do corante, diminuiu a velocidade de remoção.

O estudo da degradação de dois corantes reativos, *Procion Vermelho H-E7B* e o *Cibacron Vermelho FN-R*, aplicando o processo foto-Fenton com luz solar como um pré-tratamento em escala piloto, foi realizado por GARCÍA-MONTAÑO *et al.* (2008). Foi alcançada uma percentagem de mineralização de 82% e 86% para os corantes *Procion Vermelho H-E7B* e *Cibacron Vermelho FN-R*, respectivamente. Eles constataram que para condições otimizadas das concentrações de ferro e peróxido de hidrogênio, a biodegradabilidade total foi atingida.

3.5.3.2. Aplicação dos processos Fenton e foto-Fenton no tratamento de fármacos

GONZÁLEZ *et al.* (2007) investigaram o efeito do processo foto-Fenton no *sulfametoxazol* em meio aquoso (pH = 2.8) num reator de bancada. Constataram: (a) um aumento na biodegradabilidade aeróbica para uma razão droga: H_2O_2 : Fe^{2+} igual a 1:(1,5-5):0,05; (b) que a degradação e a mineralização cresce com o aumento da concentração do H_2O_2 ; (c) que não apenas o *sulfametoxazol*, como também seus metabólitos, são ecotóxicos e inibidores.

KULIK *et al.* (2008) empregaram o processo Fenton para estudar a degradação de uma *mistura de produtos químicos* liberados na água de lavagem, proveniente de uma planta de tratamento de uma indústria de pomadas medicinais, em que essa água de

lavagem foi previamente tratada por adsorção, floculação e filtração. Eles constataram uma remoção de 87-96% na DQO e um aumento na biodegradabilidade após 120 min de oxidação, a uma razão molar de $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ igual a 10:1; a uma razão peso de DQO: H_2O_2 igual a 1:2; e acrescido de 1:1 para um cal de coagulação na concentração de $0,5 \text{ g L}^{-1}$.

Um estudo da degradação do fármaco *metronidazol* em meio aquoso, via quatro diferentes processos, UV (fotólise), UV/ H_2O_2 (fotoquímico), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fenton) e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (foto-Fenton), foi realizado por SHEMER *et al.* (2006). Eles verificaram que: (a) a degradação do *metronidazol* via os processos UV e UV/ H_2O_2 segue uma cinética de pseudo-primeira ordem; (b) a degradação do *metronidazol* via os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, segue uma cinética de segunda ordem; (c) a velocidade de oxidação do fármaco via UV/ H_2O_2 aumenta com a elevação da concentração de H_2O_2 ; (d) a destruição da molécula cresce com o aumento da concentração dos íons ferrosos nos processos Fenton e foto-Fenton; (e) a eficiência de remoção do fármaco aumenta em 20% quando a reação de foto-Fenton é comparada com a reação de Fenton.

3.6. PLANEJAMENTOS FATORIAIS

Geralmente um dos problemas mais comumente encontrados na execução de experimentos está na determinação da influência de uma ou mais variáveis sobre o sistema em estudo. No planejamento de qualquer experimento, a primeira etapa a ser realizada é decidir quais são os fatores interferentes, quais as variáveis controladas pelo experimentador e as respostas de interesse. Os fatores podem ser qualitativos ou quantitativos. Deve-se definir, também, o objetivo do experimento para se optar pelo tipo de planejamento mais adequado (HOPPER, 2007).

O Planejamento Fatorial é uma ferramenta estatística que permite determinar se as variáveis escolhidas para serem estudadas em um sistema têm ou não influência sobre a resposta desse sistema. Permite, também, avaliar e quantificar o nível dessa influência e a existência de interação entre as variáveis (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Os níveis (superior e inferior) em que cada variável será estudada precisam ser especificados, ou seja, precisa-se estabelecer os valores dos fatores empregados nos experimentos. Os níveis inferior e superior são representados por (-) e (+), respectivamente.

Um planejamento fatorial necessita da realização de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Em geral, se houver n_1 níveis na variável 1, n_2 na variável 2, ..., n_k na variável k , o planejamento fatorial terá $n_1 \times n_2 \times n_k$ ensaios diferentes. Costuma-se representar um planejamento fatorial de dois níveis e k variáveis por 2^k . Se, por exemplo, for desejado realizar um experimento em que o número de variáveis é 3 e cada uma dessas variáveis for estudada em dois níveis, o número de ensaios do fatorial completo é 2^3 , ou seja, 8 experimentos deverão ser realizados (BARROS NETO *et al.*, 2002).

Para que seja evitada a ocorrência de qualquer distorção estatística nos resultados, é recomendado que os ensaios sejam realizados em ordem totalmente aleatória. Desejando-se estimar o erro experimental, esses ensaios devem ser realizados em replicata. Para testar o ajuste do modelo linear, costuma-se incluir um ponto, chamado de ponto central, representado por (0), que é a média entre os valores dos níveis superiores e inferiores de cada variável, e realizar repetições neste ponto (duplicata, triplicata, etc.). Com este ponto realiza-se um teste de curvatura em relação aos demais pontos (BOX *et al.*, 2005). Para se obter uma autenticidade das repetições, necessita-se que a preparação de todas elas sigam exatamente os mesmos passos, permitindo também que os erros cometidos (durante a preparação) não levem à uma falsa interpretação dos efeitos (BARROS NETO *et al.*, 2002).

**CAPÍTULO 4. ESTUDO DA REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO
DO CORANTE REMAZOL BLACK B (RB B) APLICANDO
OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Nesse capítulo, será apresentado inicialmente o estudo da reação do *Remazol Black B* (RB B) pelo processo Fenton, que foi realizado sem a presença de radiação, objetivando pesquisar as melhores condições experimentais para uma remoção de 98 a 100% do corante a partir de planejamentos fatoriais, e aplicá-las nos outros dois processos com radiação. Em seguida, será apresentado o estudo com dois processos realizados com a presença da radiação: Foto-Fenton luz UVA e foto-Fenton luz visível. E por último, será realizada uma comparação entre os resultados obtidos com os três processos para avaliar o efeito da radiação.

Em todo esse estudo, foram utilizados planejamentos fatoriais completos 2^3 , nos quais as três variáveis ou fatores selecionados foram: concentração do H_2O_2 , concentração dos íons Fe^{2+} e o tempo de reação, em dois níveis de valores. Os dois primeiros fatores têm influência direta na reação de Fenton e foto-Fenton.

4.1. PROCESSO FENTON

O processo Fenton foi tratado anteriormente no **Capítulo 3**, onde foram descritas as reações envolvidas de acordo com estudos realizados por diversos pesquisadores (CHAMARRO *et al.*, 2001; MALIK & SAHA, 2003). Esse processo baseia-se na oxidação do contaminante orgânico realizada principalmente pelos radicais hidroxilas (OH^\bullet), catalisada pelos íons Fe^{2+} , conforme a Reação 3.5 – 14, descrita anteriormente:



A formação dos radicais hidroxilas (OH^\bullet) pode ser aumentada com o uso de uma radiação adequada, fazendo com que o poder oxidante desse processo seja mais efetivo.

4.1.1. Parte Experimental

4.1.1.1. Planejamento fatorial

Os níveis escolhidos para os três fatores ($[H_2O_2]$, $[Fe^{2+}]$ e tempo de reação) mostrando seus valores reais e codificados estão apresentados na Tabela 4.1 - 1. Os

experimentos foram realizados em ordem aleatória, para evitar qualquer distorção estatística, e aos dois níveis de cada fator foi acrescentado de um ponto central executado em triplicata. A significância estatística dos efeitos principais e da interação dos três fatores sobre as respostas foram avaliadas por uma análise da variância (ANOVA), baseada na média quadrática do erro puro, estimado a partir da variância das respostas dos valores em replicatas. Todos os cálculos e análises gráficas foram feitas com o software Statistica (STATSOFT, INC., 2004). A escolha dos níveis dos três fatores foi baseada em resultados experimentais preliminares obtidos no laboratório, e no caso do ferro, também foi levado em consideração a resolução do CONAMA (CONAMA, Resolução nº 357), que estabelece um teor máximo de ferro solúvel de 15 mg L^{-1} em efluentes. Uma vez que os experimentos de 1 a 8 foram realizados em duplicata, e o experimento 9 (ponto central) em sextuplicata, uma estimativa conjunta do erro puro associado com um efeito pode ser calculado, com treze graus de liberdade.

Tabela 4.1 - 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2^3 para os experimentos de Fenton. Os números -1, 0 e +1 representam os valores codificados dos valores reais fornecidos na tabela

Fator	Nível		
	-1	0	+1
A - H_2O_2 (mg L^{-1})	100	200	300
B - Fe^{2+} (mg L^{-1})	1	2	3
C - Tempo de reação (min)	30	60	90

4.1.1.2. Reagentes e materiais

- Ácido sulfúrico - H_2SO_4 (95-97% de pureza, Quimex)
- Peróxido de hidrogênio - H_2O_2 ($14,7 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada, Degussa)
- Remazol Black B - $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{O}_{19}\text{N}_5\text{S}_6\text{Na}_4$ (DyStar)
- Sulfato ferroso heptahidratado - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98% de pureza, Carlo Erba)

- Sulfito de sódio - Na_2SO_3 (98% de pureza, F. Maia)
- pHmetro (Radelkis)
- Erlenmeyers

4.1.1.3. Procedimento experimental

Em todo o estudo do corante *Remazol Black B* foi empregado um efluente sintético aquoso numa concentração de 100 mg L^{-1} do corante preparado diariamente.

Acidificou-se o efluente sintético com uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 3,0, valor considerado como pH ótimo para uma melhor eficácia da reação de Fenton. Em seguida, adicionou-se 20 mL da solução do corante em erlenmeyers revestidos com papel alumínio, a fim de evitar a influência de qualquer radiação. Após essa etapa, adicionou-se a quantidade pré-estabelecida das soluções de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,008 \text{ mol L}^{-1}$ e de H_2O_2 $1,47 \text{ mol L}^{-1}$, e os reagentes foram homogeneizados. A solução de H_2O_2 $1,47 \text{ mol L}^{-1}$ foi obtida a partir da diluição de uma solução $14,70 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada com KMnO_4 em meio ácido (VOGEL, 1960). Após esse procedimento, os erlenmeyers foram transferidos para uma caixa escura. Depois de transcorrido o tempo de reação, as amostras eram levadas para as medidas espectroscópicas o mais rápido possível a fim de evitar algum efeito do H_2O_2 residual. Nas amostras separadas para a determinação do carbono orgânico total (COT), foi adicionada uma solução de Na_2SO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na proporção 1:1 (v:v), para reagir com o H_2O_2 residual, essa reação encontra-se descrita no **item 4.1.1.4.2.**

4.1.1.4. Determinações analíticas

4.1.1.4.1. Espectroscopia UV-visível

Para o estudo da remoção da cor e degradação do *RB B*, a Espectroscopia UV-visível foi a principal técnica analítica empregada. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-visível (Aquamate - Thermo Spectronic), operado por um software que permite o armazenamento de dados (Figura 4.1 - 1).



Figura 4.1 - 1. Espectrofotômetro UV-Visível (Aquamate - Thermo Spectronic)

4.1.1.4.1.1. Medida da absorbância

Inicialmente foram obtidas três curvas analíticas da Absorbância versus Concentração a partir de uma solução aquosa do *RB B* de 100 mg L^{-1} e apropriadas diluições, em que as absorvâncias foram medidas num comprimento de onda de 597 nm , utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. As três faixas de concentração escolhidas foram: $1 \text{ a } 30 \text{ mg L}^{-1}$; $20 \text{ a } 70 \text{ mg L}^{-1}$; $50 \text{ a } 100 \text{ mg L}^{-1}$ de corante *RB B*.

A absorvância das amostras foi medida imediatamente depois de transcorrido o tempo de reação. A partir da absorvância medida foi possível determinar a concentração do *RB B* após a reação, e assim, obter a percentagem de remoção do corante.

4.1.1.4.1.2. Descoloração do *RB B*

O estudo da descoloração do *RB B* foi realizado a partir de dois experimentos, um apenas com a solução do *RB B*, e outro com as quantidades usadas no experimento do ponto central do planejamento fatorial. Essas condições foram selecionadas porque os resultados apresentaram uma remoção maior que 98% e por requerer apenas quantidades intermediárias dos três fatores e, portanto, sendo mais econômico. Essas condições encontram-se na Tabela 4.1 - 2.

Tabela 4.1 - 2. Condições experimentais para o estudo da descoloração do *RB B* pelo processo Fenton

Experimento	RB B (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	Tempo (min)
1	100	-	-	-
2	100	200	2	60

Para tanto, realizou-se uma varredura do espectro UV-visível no intervalo de $\lambda = 190$ nm a $\lambda = 800$ nm, da amostra do *RB B* 100 mg L⁻¹ antes da reação, e outro, logo após a reação de Fenton.

4.1.1.4.1.3. Estudo cinético

O estudo do desaparecimento do corante *RB B* foi efetuado medindo-se a absorbância da amostra (em $\lambda = 597$ nm) após a reação para cada intervalo de tempo, preparada com as quantidades usadas no experimento do ponto central do planejamento fatorial, pelas razões explicadas no item anterior (**item 4.1.1.4.1.2**).

Para o tempo inicial ($t = 0$), a absorbância foi medida com a amostra da solução do *RB B* e a quantidade apropriada de Fe²⁺, sem a adição do H₂O₂. Em todo esse estudo cinético, o tempo foi cronometrado imediatamente após a adição do H₂O₂.

4.1.1.4.2. Carbono Orgânico Total (COT)

A quantidade de carbono orgânico nas amostras após a reação foi determinada com um equipamento analisador de Carbono Orgânico Total (COT), o qual tem uma larga aplicação na investigação de reações de degradação de compostos orgânicos na área ambiental. Esse equipamento mede a fração de Carbono Inorgânico (CI) e a fração de todos os átomos de carbono ligados covalentemente em moléculas orgânicas (COT), e a diferença entre COT e CI nos fornece informação sobre o Carbono Orgânico (CO). O analisador de COT opera por um princípio de combustão catalítica. O equipamento injeta

quantidades programadas das amostras da ordem de microlitros. No caso desse estudo a injeção foi de 50 μL . Inicialmente a solução é acidificada e purgada, a fim de se remover o dióxido de carbono do carbonato ou do hidrogenocarbonato presentes. Depois desse tratamento, é injetado um pequeno volume conhecido de água numa corrente de gás (geralmente ar), que passa então através de um tubo recheado e aquecido, onde o material orgânico é oxidado a dióxido de carbono. O dióxido de carbono é então determinado por absorção no infravermelho (VOGEL, 1992).

O equipamento utilizado em todo estudo com o corante *RB B* foi um analisador de COT (TOC - V_{CSH} Shimadzu) exibido na Figura 4.1 – 2.

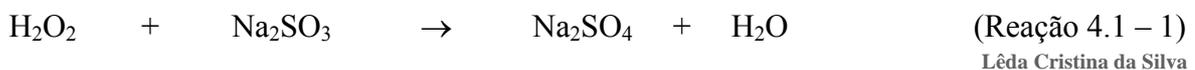


Figura 4.1 - 2. Analisador de COT (TOC V_{CSH} Shimadzu)

As condições experimentais selecionadas para essa análise foram as mesmas da Tabela 4.1 – 2, e foram realizadas em duplicata.

Depois de transcorrido o tempo de reação, referente à descoloração do *RB B*, transferiu-se a amostra (20 mL) para um bécker, contendo 20 mL de uma solução de Na_2SO_3 0,1 mol L^{-1} , e em seguida realizou-se a análise do COT.

A solução de Na_2SO_3 0,1 mol L^{-1} tem a função de eliminar todo H_2O_2 por reação com o sulfito, impedindo que o carbono orgânico seja oxidado pelo residual de peróxido de hidrogênio contido na amostra. A reação de eliminação do H_2O_2 pelo Na_2SO_3 pode ser descrita através da reação abaixo (LEI *et al.*, 1998; GIROTO *et al.*, 2006):



4.1.2. Resultados e Discussão

4.1.2.1. Resultados do planejamento fatorial 2^3

As percentagens de remoção para *RB B* com o processo Fenton a partir do planejamento fatorial completo 2^3 estão mostradas na Tabela 4.1 – 3.

Tabela 4.1 - 3. Percentagens de remoção do *RB B* após a reação de Fenton, para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 4.1 – 1

Experimento	Fator			Remoção <i>RB B</i> (%)
	A	B	C	
1	-1	-1	-1	66,65; 72,14
2	+1	-1	-1	79,68; 81,69
3	-1	+1	-1	98,62; 99,05
4	+1	+1	-1	98,74; 99,46
5	-1	-1	+1	86,23; 83,04
6	+1	-1	+1	94,63; 91,90
7	-1	+1	+1	99,59; 99,27
8	+1	+1	+1	99,92; 99,69
9	0	0	0	98,95; 98,82; 99,04 98,83; 99,09; 98,75

As percentagens de remoção exibidas na Tabela 4.1 - 3 variam de 66,65% (experimento 1) a 99,92% (experimento 8). Os melhores valores de remoção foram 99,92% e 99,69%, obtidos quando os três fatores encontram-se nos seus níveis superiores, como ocorre no experimento 8, enquanto que a menor percentagem de remoção foi observada no experimento 1, quando os três fatores encontram-se nos seus níveis inferiores. Entretanto, os resultados para o ponto central, o qual representa os níveis

intermediários dos fatores, mostrou altas percentagens de remoção, isto é, 98,91% em média.

Uma vez que os experimentos de 1 a 8 foram realizados em duplicata, e o experimento 9 (ponto central) em sextuplicata, uma estimativa conjunta do erro puro associado com um efeito pode ser calculado, com treze graus de liberdade. Esse, por sua vez é a base do teste *t* da significância estatística para os efeitos estimados. O erro puro estimado foi de 0,71% para qualquer um dos efeitos com os dados da Tabela 4.1 - 3.

O modelo estatístico para um planejamento fatorial completo 2^3 permite o cálculo de três efeitos principais, porque se está trabalhando com três fatores; três interações entre dois fatores; e uma interação entre três fatores, que usualmente pode ser desprezada. Os valores dos efeitos principais e suas interações, onde a maioria deles é estatisticamente significativa num nível de confiança de 95%, estão apresentados na Tabela 4.1 - 4.

Tabela 4.1 - 4. Estimativas dos efeitos principais e suas interações calculadas a partir dos valores das respostas da Tabela 4.1 - 3.

Os valores estatisticamente significativos estão em negrito

Efeitos principais	Estimativa dos Efeitos (%)
A - H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	5,14
B - Fe²⁺ (mg L⁻¹)	17,30
C - Tempo de reação (min)	7,28
Interações de dois fatores	
AB	- 4,82
AC	- 0,64
BC	- 6,63
Interação de três fatores	
ABC	0,69

Todos os efeitos principais são positivos, o que significa que aumentando o nível do valor mais baixo para o valor mais alto de qualquer um dos fatores, a remoção tenderá a

aumentar em média. Dos três efeitos principais, o efeito do fator **B**, que está associado à concentração do Fe^{2+} é o mais alto, com um valor de 17%. Esse é um resultado importante porque a função dos íons Fe^{2+} é a de catalisar a reação de Fenton, sendo empregado em quantidades bem menores do que o H_2O_2 . Observa-se também que o fator **B** tem dois efeitos de interação significativos com os outros dois fatores. Uma vez que os valores dessas interações são negativos, eles refletem um efeito antagônico entre os três fatores, ou seja, apesar do aumento do nível de qualquer um dos fatores aumentarem a remoção do corante, o efeito obtido pelo aumento simultâneo dos níveis dos três fatores é menor do que a soma dos efeitos individuais.

A condição do experimento 9 (ponto central) proporcionou uma percentagem de remoção maior que 98%, requerendo apenas valores intermediários dos três fatores ($200 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, $2 \text{ mg L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ e 60 min para o tempo de reação), e portanto sendo mais econômico. Baseado nisso, escolheu-se essas condições para as análises espectrofotométricas e do COT.

4.1.2.2. Descoloração do *RB B*

O efeito da descoloração do *RB B* com o processo Fenton pode ser observado na Figura 4.1 - 3, que exibe o espectro do corante antes e após o tratamento.

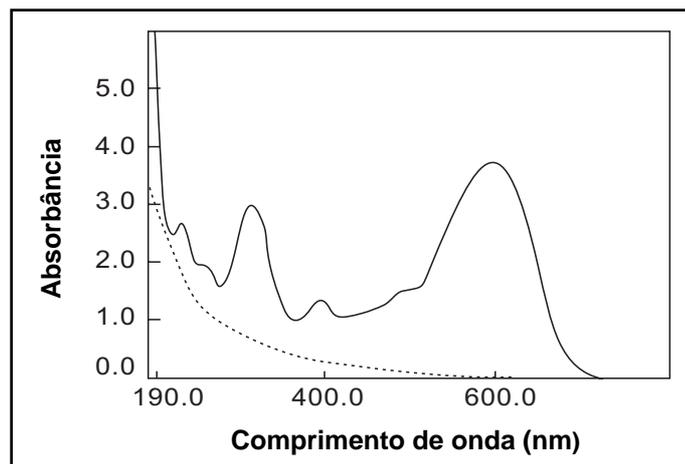


Figura 4.1 - 3. Espectros de absorção UV-visível do *RB B* (100 mg L^{-1}).
(—) Antes do tratamento; (---) Após tratamento com o processo Fenton,
com $[\text{H}_2\text{O}_2] = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de reação = 60 minutos

Antes do tratamento, as duas bandas características da molécula do corante, em 310 e 597 nm, descritas no **item 3.1.5**, estão presentes na Figura 4.1 - 3. Após o tratamento, a solução apresentou coloração levemente amarelada, um indicativo visual de que o grupo cromóforo, associado às ligações $-N=N-$, foi fragmentado. Comparando os dois espectros na Figura 4.1 - 3, constata-se que os dois picos característicos do corante desapareceram completamente após a reação, que pode ser explicado pela fragmentação das ligações $-N=N-$ e dos grupos aromáticos da molécula pelos radicais hidroxila (ABDELMECK *et al.*, 2006), implicando que esses grupos foram degradados. Para o espectro do corante após o tratamento, o equipamento registrou dois novos picos, um em 191,5 e outro em 193,5 nm. A não visualização desses dois novos picos pode ser devido ao fato dos mesmos apresentarem valores bem próximos, e também, ocorrerem no limite inferior da varredura. A detecção desses novos picos sugere que espécies de cadeia mais simples tenham sido formadas decorrentes da reação de oxidação (FENG *et al.*, 2000).

4.1.2.3. Estudo cinético

O desaparecimento do *RB B* em função do tempo está mostrado na Figura 4.1 - 4, onde pode ser constatado que para um tempo de 25 min ocorreu uma remoção alta do corante, de cerca de 94%, a partir das condições experimentais selecionadas do planejamento fatorial. Para o maior intervalo de tempo desse experimento, 80 minutos, a redução foi de 99,5%. Pode-se afirmar que se o intervalo de tempo fosse aumentado, uma remoção de 100% seria atingida.

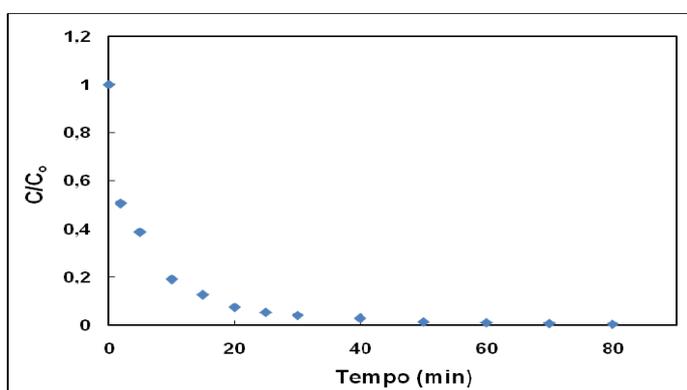


Figura 4.1 – 4. Degradabilidade do *RB B* com o processo Fenton.

Condições experimentais: $[H_2O_2] = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$

A partir da Figura 4.1 – 4 pode ser observado que a cinética do sistema ocorre rapidamente até aproximadamente 20 minutos, depois se torna praticamente constante. Por isso, esse foi o intervalo usado para determinar a constante de velocidade (k) admitindo-se uma reação de primeira ordem, que pode ser descrita através da Equação 4.1 – 1:

$$C_t = C_o e^{-kt} \quad (\text{Equação 4.1 – 1})$$

Onde: C_t = Concentração no tempo t

C = Concentração inicial

Aplicando o logaritmo natural teremos,

$$-\ln C_t/C_o = kt \quad (C_t \text{ será considerado como } C) \quad (\text{Equação 4.1 – 2})$$

Portanto, a partir de um gráfico de $-\ln (C/C_o)$ versus tempo (min) pode-se determinar o valor de k. Esse gráfico encontra-se na Figura 4.1 – 5. A inclinação da reta forneceu um valor aproximado de $0,121 \text{ min}^{-1}$ para k, com um coeficiente de regressão linear de 0,967.

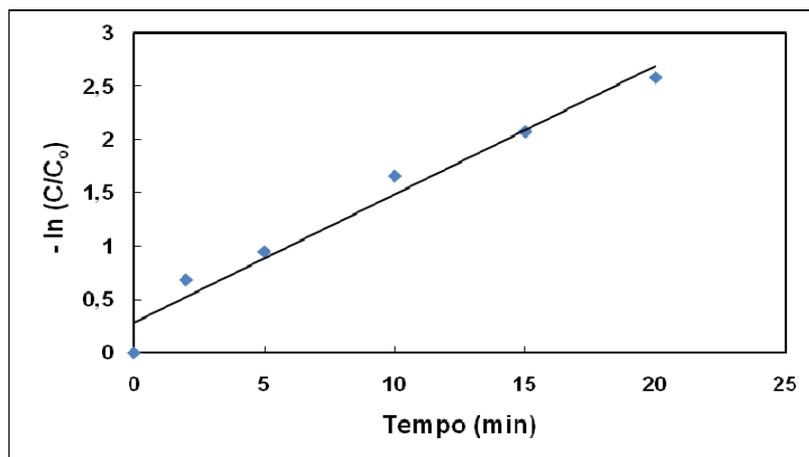


Figura 4.1 – 5. Gráfico de $-\ln (C/C_o)$ versus tempo (min) para o processo Fenton.

◆) Valores experimentais; (—) Valores previstos pelo modelo

4.1.2.4. Redução do COT

A degradação de um corante ocorre quando a molécula é fragmentada em espécies químicas menores. Quando se tem uma degradação completa, denominada mineralização, há a formação de CO₂, H₂O e espécies minerais (HAO *et al.*, 2000). O tratamento ideal para um contaminante é aquele em que a degradação total do mesmo é alcançada.

No presente estudo, a degradação do *RB B* foi quantificada com a análise do COT, cujos resultados, correspondentes a uma média, estão apresentados na Tabela 4.1 – 5:

Tabela 4.1 - 5. COT e sua percentagem de redução para o *RB B* após tratamento Fenton

Experimento	COT (mg L ⁻¹)	Redução do COT (%)
Sem tratamento	22	-
Com tratamento	18	18

A redução do COT foi baixa, uma vez que as condições experimentais foram selecionadas levando-se em consideração uma alta remoção da cor, aproximadamente 99%. Segundo HAO *et al.* (2000), uma alta remoção da cor de um corante indica a ocorrência de uma grande fragmentação da molécula, mas não uma degradação completa.

4.2. PROCESSO FOTO-FENTON LUZ UVA

Esse processo apresenta uma vantagem sobre o processo Fenton devido ao fato que quando uma radiação adequada é empregada na reação, ocorre um aumento de radicais hidroxilas como foi tratado no **Capítulo 3**, no qual a principal reação que descreve esse processo é (Reação 3.5 – 14):



A produção de novos radicais hidroxilas com o H_2O_2 é estimulada através de uma foto-redução dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+} promovida pelos fótons da radiação, de acordo com as reações abaixo (Reações 4.2 – 1 e 4.2 – 2) (LEGRINI *et al.*, 1993; BALI *et al.*, 2004; MURUGANANDHAN & SWAMINATHAN, 2006):



A foto-redução dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+} no presente estudo foi promovida por lâmpadas UVA (lâmpadas do tipo blacklight-blue - BL B) que possuem uma absorção máxima na região do UVA.

4.2.1. Parte Experimental

4.2.1.1. Planejamento fatorial

Para esse estudo foi utilizado também um planejamento fatorial completo 2^3 com os mesmos fatores selecionados para o processo Fenton. Os níveis intermediários dos três fatores empregados anteriormente foram selecionados como os níveis mais altos nesse estudo, por razões econômicas e também porque se espera que a radiação proporcione uma reação mais eficaz. Os níveis do ponto central foram então deslocados para valores mais baixos. E por fim, os níveis inferiores apresentam valores mais altos quando comparados com aqueles escolhidos para o estudo com o processo Fenton, conforme mostra a Tabela 4.2 – 1.

Tabela 4.2 - 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2^3 para os experimentos foto-Fenton luz UVA. Os números -1, 0 e +1 representam os valores codificados dos valores reais fornecidos na tabela

Fator	Nível		
	-1	0	+1
A - H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	150	175	200
B - Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	1,5	1,75	2
C - Tempo de reação (min)	40	50	60

Os experimentos envolvendo os níveis superiores e inferiores foram realizados em duplicata, no entanto, o experimento relativo ao ponto central foi realizado em sextuplicata, o que possibilita uma estimativa do erro de um efeito com treze graus de liberdade.

4.2.1.2. Reagentes e materiais

- Ácido sulfúrico - H₂SO₄ (95-97% de pureza, Quimex)
- Peróxido de hidrogênio - H₂O₂ (14,7 mol L⁻¹ padronizada, Degussa)
- *Remazol Black B* - C₂₆H₂₁O₁₉N₅S₆Na₄ (DyStar)
- Sulfato ferroso heptahidratado - FeSO₄·7H₂O (98% de pureza, Carlo Erba)
- Sulfito de sódio - Na₂SO₃ (98% de pureza, F. Maia)
- pHmetro (Radelkis)
- Placas de Petri

4.2.1.3. Reator - Luz UVA

O reator empregado nesse estudo foi um reator de batelada de confecção própria, constituído por três lâmpadas fluorescentes UVA blacklight-blue (XELUX T10 BL B) de 60 cm, cada uma, e com uma potência nominal de 20 W (Figura 4.2 – 1).



Figura 4.2 – 1. Reator - Luz UVA

4.2.1.4. Procedimento experimental

Nesse estudo do corante *RB B* também foi empregado um efluente sintético aquoso numa concentração de 100 mg L^{-1} preparado diariamente.

A solução do *RB B* foi acidificada com uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 3,0. Adicionou-se 50 mL do efluente sintético em quatro placas de Petri, transferiram-se as mesmas para o reator, adicionando-se em seguida a quantidade pré-estabelecida das soluções de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,008 \text{ mol L}^{-1}$ e de H_2O_2 $1,47 \text{ mol L}^{-1}$, onde foram homogeneizadas. A solução de H_2O_2 $1,47 \text{ mol L}^{-1}$ foi obtida a partir da diluição de uma solução $14,70 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada. Ligou-se o reator e controlou-se o tempo. Após o tempo de irradiação ter sido atingido, realizou-se o mesmo procedimento executado no estudo com o processo Fenton, descrito anteriormente no **item 4.1.1.3**.

4.2.1.5. Determinações analíticas

4.2.1.5.1. Espectroscopia UV-visível do *RB B*

Assim como no estudo do *RB B* com a reação de Fenton, a Espectroscopia UV-visível também foi a principal técnica analítica empregada, utilizando o espectrofotômetro UV-visível (Aquamate - Thermo Spectronic).

4.2.1.5.1.1. Medida da absorvância

A absorvância das amostras foi medida imediatamente depois de transcorrido o tempo de irradiação, nas mesmas condições empregadas com a reação de Fenton, possibilitando a determinação da concentração do corante após o tratamento.

4.2.1.5.1.2. Descoloração do *RB B*

O estudo da descoloração do *RB B* foi realizado a partir do registro de um espectro UV-visível após o tratamento, para uma amostra com as condições experimentais do experimento 3 do planejamento fatorial (Tabela 4.2 – 2), o qual foi comparado com o espectro da solução do *RB B* (100 mg L⁻¹) sem tratamento. Para isso, foi efetuada uma varredura do espectro no intervalo de $\lambda = 190$ nm até $\lambda = 800$ nm, da amostra do *RB B* 100 mg L⁻¹ antes da reação, e outro, logo após a reação foto-Fenton.

Tabela 4.2 - 2. Condições experimentais para o estudo da descoloração do *RB B* pelo processo foto-Fenton luz UVA

RB B (mg L⁻¹)	H₂O₂ (mg L⁻¹)	Fe²⁺ (mg L⁻¹)	Tempo (min)
100	150	2	40

4.2.1.5.1.3. Estudo cinético

O desaparecimento do corante *RB B* foi efetuado medindo-se a absorvância da amostra (em $\lambda = 597$ nm) após a reação para cada intervalo de tempo. As soluções foram preparadas com as condições do experimento 3 do planejamento fatorial.

Para o tempo inicial ($t = 0$), a absorvância foi medida com a amostra da solução do *RB B* e a quantidade apropriada de íons Fe²⁺, sem a adição do H₂O₂. Em todo esse estudo cinético, o tempo foi cronometrado imediatamente após a adição do H₂O₂.

4.2.1.5.2. Carbono Orgânico Total (COT)

As condições experimentais selecionadas para essa análise foram as mesmas da Tabela 4.2 – 2 exibida acima, sendo as medidas realizadas em duplicata.

Depois de transcorrido o tempo de reação, transferiu-se a amostra (50 mL) para um bécker, contendo 50 mL de uma solução de Na_2SO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e em seguida realizou-se a análise do COT.

4.2.1.5.3. Espectroscopia UV-visível da lâmpada UVA

A distribuição espectral de energia da lâmpada foi obtida a partir do espectro de emissão na região do UV-visível ($\lambda = 300 \text{ nm}$ até $\lambda = 700 \text{ nm}$) utilizando o espectrofotômetro UV-visível (Jobin Ivan Ramanor U1000, modelo H – 10 com um monocromador duplo Jobin Ivon U1000 de 1,0 m, e uma fotomultiplicadora RCA C31034 – 02 refrigerada por um sistema Peltier).

Na Figura 4.2 – 2 encontra-se a distribuição espectral de energia para a lâmpada UVA. Em que aparecem dois picos de emissão em 405 nm e 436,5 nm, e uma banda de emissão em 374 nm.

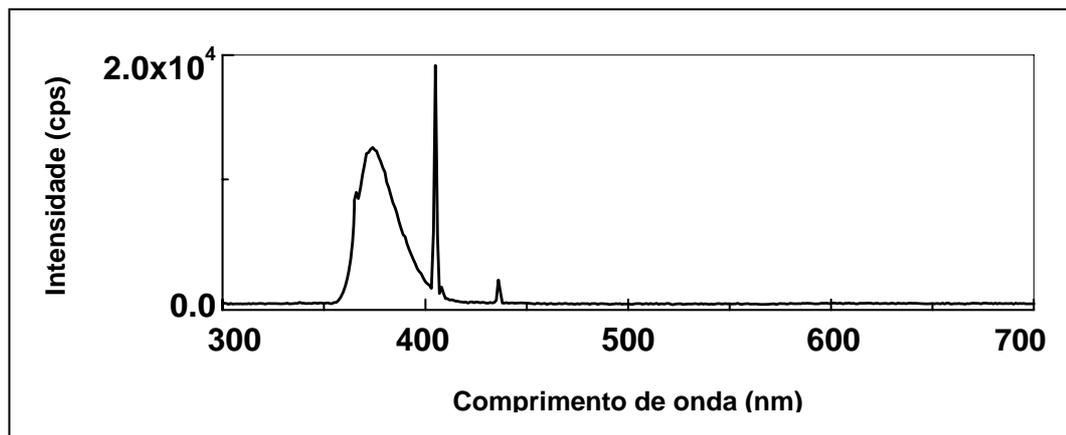


Figura 4.2 – 2. Distribuição Espectral de Energia da lâmpada UVA (Lâmpada fluorescente UVA blacklight-blue - XELUX T10 BL B)

4.2.2. Resultados e Discussão

4.2.2.1. Resultados do planejamento fatorial 2^3

As percentagens de remoção para *RB B* com o processo foto-Fenton a partir do planejamento fatorial completo 2^3 estão mostradas na Tabela 4.2 – 3:

Tabela 4.2 - 3. Percentagens de remoção do *RB B* após a reação foto-Fenton, para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 4.2 – 1

Experimento	Fator			Remoção <i>RB B</i> (%)
	A	B	C	
1	-1	-1	-1	97,82
2	+1	-1	-1	98,87
3	-1	+1	-1	99,79
4	+1	+1	-1	99,82
5	-1	-1	+1	99,56
6	+1	-1	+1	97,07
7	-1	+1	+1	99,32
8	+1	+1	+1	99,26
9	0	0	0	99,88; 99,48; 99,83 99,76; 99,83; 98,73

As percentagens de remoção obtidas para esse processo são maiores do que as alcançadas por meio da reação de Fenton, como já prevíamos, onde os valores variaram de 97,07% (experimento 6) até 99,88% (experimento 9).

Os efeitos calculados a partir das respostas da Tabela 4.2 – 3 estão apresentados na Tabela 4.2 – 4.

Tabela 4.2 - 4. Estimativas dos efeitos principais e suas interações calculadas a partir dos valores das respostas da Tabela 4.2 – 3.

Os valores estatisticamente significativos estão em negrito

Efeitos principais	Estimativa dos Efeitos (%)
A - H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	- 0,37
B - Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	1,22
C - Tempo de reação (min)	- 0,28
Interações de dois efeitos	
AB	0,35
AC	- 0,91
BC	- 0,24
Interações de três efeitos	
ABC	0,86

Quase todos os efeitos são estatisticamente significativos, mas isso provavelmente é uma conseqüência da alta reprodutibilidade das replicatas do experimento do ponto central. O efeito principal do Fe²⁺, associado ao fator **B**, é novamente o mais importante dentre os outros efeitos principais. Em contraste com o processo Fenton, esse é o único efeito positivo, significando que individualmente apenas seu aumento pode promover o aumento na remoção do *RB B*. Adicionalmente, pode ser observado que os efeitos obtidos com esse tipo de processo utilizando a luz UVA são muito menores do que os observados com a reação de Fenton. Isso é naturalmente decorrente da similaridade das respostas em todos os níveis dos três fatores, que pode ser resultado do efeito da luz UVA na reação.

O experimento 3 foi selecionado como as melhores condições para o estudo da descoloração e para as análises do COT, por apresentar uma percentagem de remoção de aproximadamente 100%, e também, porque empregaram-se os valores mais baixos para o H₂O₂ (150 mg L⁻¹) e para o tempo de reação (40 minutos). Essas condições foram realizadas novamente, só que dessa vez em triplicata, para servir de comparação com o

estudo da reação de foto-Fenton empregando a luz visível. Os resultados com o processo foto-Fenton luz UVA encontram-se na Tabela 4.2 – 5.

Tabela 4.2 - 5. Percentagens de remoção do *RB B* para o tratamento com o processo foto-Fenton luz UVA

RB B (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	Tempo (min)	Remoção RB B (%)
100	150	2	40	100; 100; 100

Como pode ser observado, houve uma remoção do *RB B* de 100%.

4.2.2.2. Descoloração do *RB B*

O efeito da descoloração do *RB B* com o processo foto-Fenton pode ser observado na Figura 4.2 – 3, que exibe o espectro do corante antes e após o tratamento.

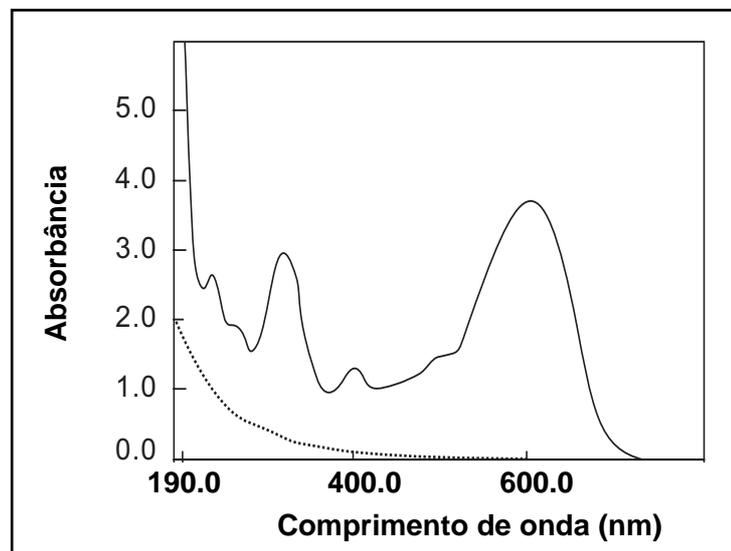


Figura 4.2 – 3. Espectros de absorção UV-visível do *RB B* (100 mg L⁻¹).

(—) Antes do tratamento; (....) Após tratamento com o processo foto-Fenton luz UVA, com [H₂O₂] = 150 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 2 mg L⁻¹ e tempo de reação = 40 minutos

A comparação entre os espectros da Figura 4.2 - 3 permite afirmar que as duas bandas características da molécula do corante, em 310 e 597 nm desapareceram, e que não houve formação de outros picos após o tratamento, como ocorreu no caso do processo Fenton. O desaparecimento dos dois picos após a reação pode ser atribuída ao ataque dos radicais hidroxila ao grupo cromóforo do corante. Segundo estudos da degradação fotocatalítica de mono e diazo corantes induzida por radicais OH^\bullet , a reação inicia-se com o ataque na ligação azo, seguida pela sua ruptura. Essa etapa inicial é acompanhada por posterior oxidação de intermediários aromáticos (VINODGOPAL *et al.*, 1998). Com esse tratamento a solução também apresentou coloração levemente amarelada após a reação, que é um indicativo visual da fragmentação do grupo cromóforo, principal responsável pela cor da molécula do *RB B*.

4.2.2.3. Estudo Cinético

O desaparecimento do corante *RB B* em função do tempo está apresentado na Figura 4.2 – 4. Nesse processo, também foi observada uma alta redução do corante, ou seja, 97% para um tempo de 25 min. A remoção para o maior intervalo de tempo desse experimento, 60 minutos, foi de 99 %. Nesse caso também é possível afirmar que uma redução de 100% poderia ser alcançada, aumentando-se o intervalo de tempo.

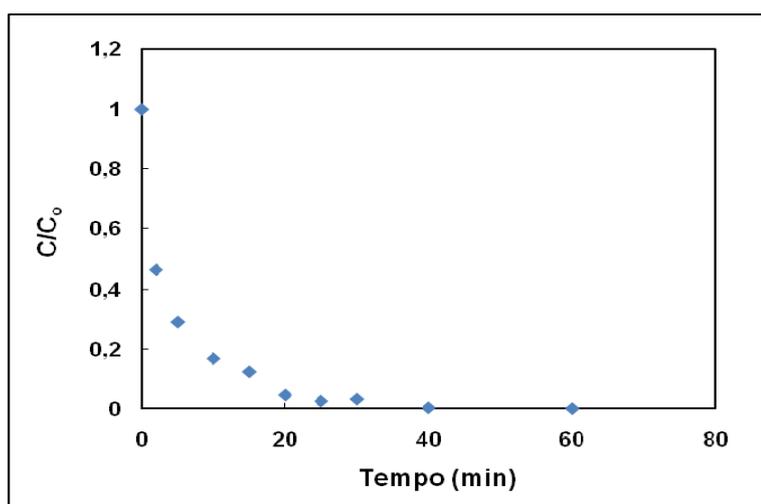


Figura 4.2 – 4. Fotodegradabilidade do *RB B* com o processo foto-Fenton.

Condições experimentais: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$

Assim como no caso do processo Fenton, a constante de velocidade (k) também foi determinada para esse estudo, considerando o mesmo intervalo de tempo de 20 minutos e assumindo uma reação de primeira ordem, para efeito de comparação.

A partir do gráfico de $\ln(C/C_0)$ versus tempo (min) determinou-se o valor de k . Esse gráfico encontra-se na Figura 4.2 – 5. A inclinação da reta forneceu um valor de aproximado de $0,135 \text{ min}^{-1}$ para k , com um coeficiente de regressão linear de 0,953.

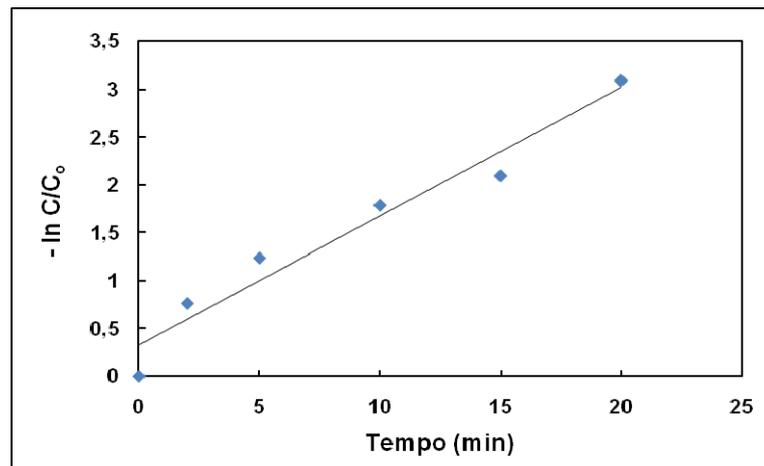


Figura 4.2 – 5. Gráfico de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo (min) para o processo Fenton.

(♦) Valores experimentais; (—) Valores previstos pelo modelo

4.2.2.4. Redução do COT

O valor médio obtido com as análises do carbono orgânico total está exibido na Tabela 4.2 – 6:

Tabela 4.2 - 6. COT e sua percentagem de redução para o *RB B* após tratamento foto-Fenton luz UVA

Processo	COT (mg L^{-1})	Redução do COT (%)
Foto-Fenton luz UVA	14	36

Novamente, a redução do COT para o *RB B* após o tratamento de foto-Fenton pode ser considerada baixa, porém maior quando comparada à obtida com o tratamento Fenton. Nesse caso também, as condições experimentais empregadas foram aquelas que apresentaram uma alta remoção da cor, 99,79%, o que não implicou numa degradação alta.

4.3. PROCESSO FOTO-FENTON LUZ VISÍVEL

O efeito da radiação sobre a reação de Fenton também foi estudado com lâmpadas de luz visível, para propiciar uma comparação entre os dois tipos de lâmpadas, como também, uma comparação com o processo sem radiação.

4.3.1. Parte Experimental

Esse estudo foi efetuado partindo-se das melhores condições experimentais para a remoção da cor, extraídas do planejamento fatorial completo 2^3 realizado para o processo foto-Fenton luz UVA. O experimento 3 do planejamento fatorial exibido na Tabela 4.2 – 3 é o que encerra tais condições, as quais foram utilizadas nesse estudo.

4.3.1.1. Reagentes e materiais

- Ácido sulfúrico - H_2SO_4 (95-97% de pureza, Quimex)
- Peróxido de hidrogênio - H_2O_2 (14,7 mol L^{-1} padronizada, Degussa)
- *Remazol Black B* - $C_{26}H_{21}O_{19}N_5S_6Na_4$ (DyStar)
- Sulfato ferroso heptahidratado - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (98% de pureza, Carlo Erba)
- Sulfito de sódio - Na_2SO_3 (98% de pureza, F. Maia)
- pHmetro (Radelkis)
- Placas de Petri

4.3.1.2. Reator - Luz Visível

O reator usado para esse estudo foi um reator de batelada de confecção própria, constituído por três lâmpadas fluorescentes luz do dia (luz visível), com emissão na região do visível (Luz do Dia Especial – Osram Universal Brasil k 528) de 60 cm, cada uma, e com uma potência nominal de 20 W (Figura 4.3 – 1):



Figura 4.3 – 1. Reator - Luz Visível

4.3.1.3. Procedimento experimental

A solução do *RB B* foi preparada e acidificada com a solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 3,0. Em seguida, adicionou-se 50 mL do efluente sintético em três placas de Petri, e transferiu-se as mesmas para o reator, adicionando-se a quantidade pré-estabelecida das soluções de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,008 \text{ mol L}^{-1}$ e de H_2O_2 $1,47 \text{ mol L}^{-1}$, onde foram homogeneizadas. A solução de H_2O_2 $1,47 \text{ mol L}^{-1}$ foi obtida a partir da diluição de uma solução $14,70 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada. Ligou-se o reator e controlou-se o tempo de 40 minutos. Após o tempo de irradiação ter sido atingido, realizou-se o mesmo procedimento executado no estudo com o processo Fenton, descrito anteriormente no **item 4.1.1.3**.

4.3.1.4. Determinações analíticas

4.3.1.4.1. Espectroscopia UV-visível do corante *RB B*

A espectroscopia UV-visível foi a principal técnica analítica empregada nesse estudo, utilizando o espectrofotômetro UV-visível (Aquamate - Thermo Spectronic).

4.3.1.4.1.1. Medida da absorbância

A absorbância das amostras foi medida seguindo um procedimento idêntico ao adotado com as amostras dos experimentos de Fenton, possibilitando a determinação da concentração do corante após o tratamento.

4.3.1.4.1.2. Descoloração do *RB B*

O estudo da descoloração do *RB B* foi realizado a partir do registro de um espectro UV-visível após o tratamento, para uma amostra com as quantidades usadas no experimento 3 do planejamento fatorial, conforme Tabela 4.2 – 2 apresentada anteriormente. O espectro obtido foi comparado com o da solução do *RB B* (100 mg L⁻¹) sem tratamento.

4.3.1.4.2. Carbono Orgânico Total (COT)

As condições experimentais selecionadas para essa análise foram as mesmas da Tabela 4.2 - 2 apresentada anteriormente, em que as medidas foram executadas em duplicata.

Depois de transcorrido o tempo de reação, transferiu-se a amostra (50 mL) para um bécker, contendo igual volume de uma solução de Na₂SO₃ 0,1 mol L⁻¹, e em seguida realizou-se a análise do COT.

4.3.1.4.3. Espectroscopia UV-visível da lâmpada luz visível

A distribuição espectral de energia da lâmpada foi obtida a partir do espectro de emissão na região do UV-visível ($\lambda = 300$ nm até $\lambda = 700$ nm) utilizando o

espectrofotômetro UV-visível (Jobin Ivan Ramanor U1000, modelo H – 10 com um monocromador duplo Jobin Ivon U1000 de 1,0 m, e uma fotomultiplicadora RCA C31034 – 02 refrigerada por um sistema Peltier).

Na Figura 4.3 – 2 encontra-se a distribuição espectral de energia para a lâmpada luz visível. No espectro existem quatro picos de emissão: 405 nm, 436 nm, 546,4 e 578,8 nm.

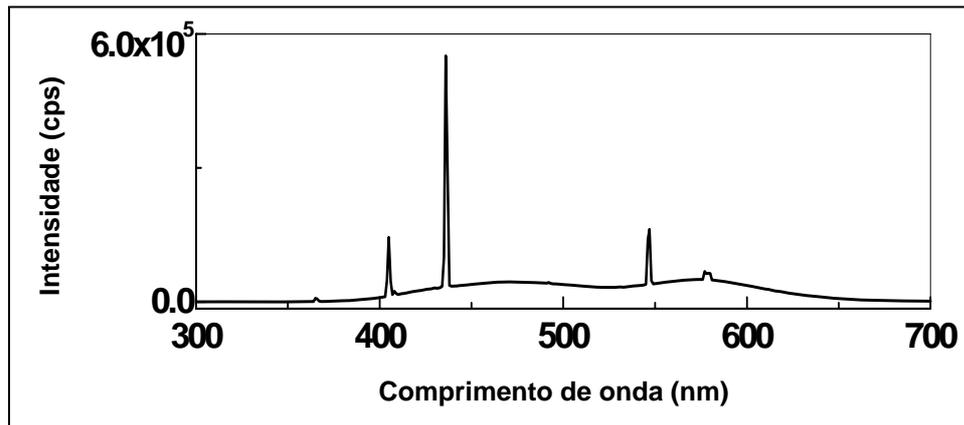


Figura 4.3 – 2. Distribuição Espectral de Energia da lâmpada luz visível (Lâmpada fluorescente Luz do Dia Especial – Osram Universal Brasil k 528)

4.3.2. Resultados e Discussão

4.3.2.1. Remoção do *RB B*

As percentagens de remoção do corante empregando esse processo, foto-Fenton luz visível, estão apresentadas na Tabela 4.3 – 1. Os valores para a remoção foram altos, com uma média de 97,32%, os quais estão um pouco abaixo daqueles obtidos com a luz UVA.

Tabela 4.3 - 1. Percentagens de remoção do *RB B* após tratamento com o processo foto-Fenton luz visível

RB B (mg L⁻¹)	H₂O₂ (mg L⁻¹)	Fe²⁺ (mg L⁻¹)	Tempo (min)	Remoção RB B (%)
100	150	2	40	97,38; 97,09; 97,50

4.3.2.2. Descoloração do *RB B*

Os espectros do *RB B* antes e depois do tratamento com o processo foto-Fenton estão apresentados na Figura 4.3 – 3:

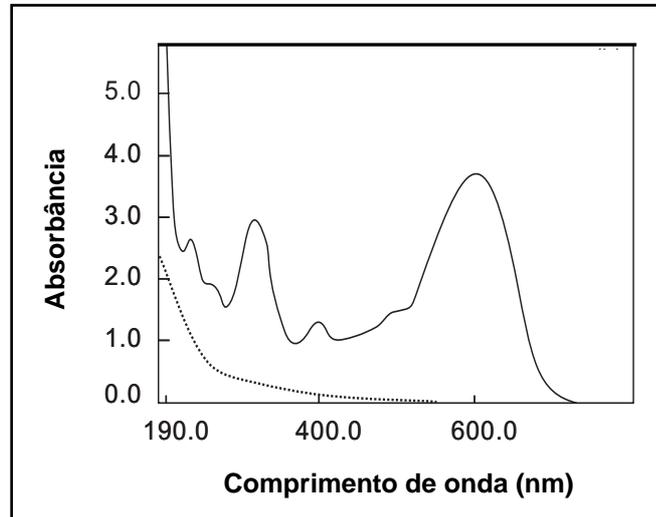


Figura 4.3 – 3. Espectros de absorção UV-visível do *RB B* (100 mg L^{-1}).

(—) Antes do tratamento; (....) Após tratamento com o processo foto-Fenton luz visível, com $[\text{H}_2\text{O}_2] = 150 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de reação = 40 minutos

Comparando-se os espectros da Figura 4.3 – 3, pode ser constatado que as duas bandas características da molécula do corante, em 310 e 597 nm desapareceram, e que não foi registrado nenhum pico após o tratamento, em acordo com o observado para o processo foto-Fenton empregando a luz UVA. Como relatado anteriormente sobre a descoloração da amostra após tratamento Fenton e foto-Fenton luz UVA, nesse caso a amostra também atingiu uma coloração levemente amarela, sendo, portanto um indicativo visual de que os grupos cromóforos da molécula foram fragmentados.

4.3.2.3. Redução do COT

O valor médio obtido com a análise do carbono orgânico total encontra-se na Tabela 4.3 – 2.

Tabela 4.3 - 2. COT e sua percentagem de redução para o *RB B* após tratamento foto-Fenton luz visível

Processo	COT (mg L ⁻¹)	Redução do COT (%)
Foto-Fenton luz visível	16	27

Como está mostrada na tabela, a redução do COT pode ser considerada baixa. O valor da redução do COT é menor do que o determinado para o tratamento foto-Fenton com a luz UVA, porém maior quando comparado ao obtido com o tratamento Fenton. Pela mesma razão apresentada anteriormente, as condições experimentais aqui empregadas, foram aquelas que apresentaram uma alta remoção da cor, 99,79%, não significando uma alta degradação.

4.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE TRATAMENTO

Uma vez que o estudo da remoção da cor e degradação do *Remazol Black B* foi realizado com a aplicação de três processos oxidativos avançados: Fenton, foto-Fenton luz UVA e foto-Fenton luz visível, torna-se importante realizar uma análise comparativa sobre a eficiência dos mesmos.

4.4.1. Remoção do *RB B*

As percentagens de remoção com os tratamentos Fenton, foto-Fenton luz UVA e foto-Fenton luz visível estão apresentadas na Tabela 4.4 – 1. No caso do processo Fenton, o valor da percentagem de remoção foi estimado a partir da análise da regressão linear dos dados das Tabelas 4.1 - 3 e 4.1 – 4, para as mesmas condições experimentais aplicadas com os dois tratamentos foto-Fenton. A regressão foi feita usando-se a equação do planejamento 2³ completo exceto, pela remoção dos efeitos não significativos.

Tabela 4.4 – 1. Percentagens de remoção do *RB B* com os processos Fenton, foto-Fenton luz UVA e luz visível, empregando condições experimentais otimizadas para uma remoção acima de 98%

Processo	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	Tempo (min)	Remoção RB B (%)
Fenton	150	2	40	88,90 ⁽¹⁾
Foto-Fenton luz UVA	150	2	40	100; 100; 100
Foto-Fenton luz visível	150	2	40	97,38; 97,09; 97,50

⁽¹⁾ Valor estimado a partir da análise da regressão linear

As percentagens de remoção para as três triplicatas do experimento com o processo foto-Fenton luz UVA foram iguais a 100%. Quando a luz UV ($\lambda = 200$ a 400 nm) é absorvida diretamente pelo H₂O₂, a fotólise dessa molécula ocorre (RODRÍGUEZ, 2003), com geração de dois radicais hidroxila de acordo com a Reação 4.2 – 1. Uma vez que uma maior produção de radicais OH[•] é obtida quando radiação ultravioleta com comprimentos de onda menores é empregada (LIOU *et al.*, 2003; LOPEZ *et al.*, 2003), isto poderia explicar as percentagens de remoção mais altas observadas nos experimentos com o processo foto-Fenton luz UVA.

As percentagens de remoção do corante mostradas na Tabela 4.4 – 1 segue a seguinte ordem: Foto-Fenton luz UVA > Foto-Fenton luz visível > Fenton.

Uma vez que a luz visível mostrou uma boa eficiência, esse tipo de lâmpada poderia substituir a lâmpada luz UVA, com vantagens econômica, ocupacional e ambiental.

4.4.2. Descoloração do *RB B*

O efeito da radiação das lâmpadas luz UVA e luz visível nos processos foto-Fenton, também promoveram uma maior descoloração do corante do que o tratamento sem radiação, mesmo utilizando condições experimentais mais econômicas. Uma análise das Figuras 4.1 - 3, 4.2 - 3 e 4.3 - 3 revela que o desaparecimento completo dos picos

característicos do *RB B* com os tratamentos Fenton, foto-Fenton luz UVA e foto-Fenton luz visível, respectivamente, ocorreram. Entretanto, para o tratamento com o processo Fenton foram registrados dois novos picos na região UV associados a novas espécies formadas durante o processo oxidativo. Novamente, uma maior quantidade de radicais hidroxilas deve ter favorecido a oxidação da molécula.

4.4.3. Estudo Cinético

Nesse estudo a ação da radiação da lâmpada luz UVA, também favoreceu um desaparecimento mais rápido do *RB B*. A Tabela 4.4. - 2 mostra a razão $[C] / [C]_0$ para um mesmo intervalo de tempo (5 minutos) com os processos Fenton e foto-Fenton luz UVA, extraídas a partir das Figuras 4.1 – 5 e 4.2 – 5, respectivamente.

Tabela 4.4. – 2. $[C] / [C]_0$ e percentagens de remoção do *RB B* para um tempo de 5 minutos com os processos Fenton e foto-Fenton luz UVA, extraídas das Figuras 4.1 – 5 e 4.2 – 5, respectivamente

Processo	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	Tempo (min)	$[C]/[C]_0$	Remoção RB B (%)
Fenton	200	2	5	0,39	61
Foto-Fenton luz UVA	150	2	5	0,29	71

Para o intervalo de tempo de 5 minutos a razão $[C] / [C]_0$ foi igual a 0,29, o que corresponde a uma remoção de 71%, para o processo foto-Fenton luz UVA; enquanto que para esse mesmo intervalo de tempo, a razão $[C] / [C]_0$ foi de 0,39, que corresponde a uma remoção de 61%, para o processo Fenton, que é menor do que a obtida com o processo foto-Fenton. Salientando-se que para o tratamento com radiação, foi empregada uma quantidade menor de H₂O₂. Esse comportamento pode estar relacionado com a maior produção dos radicais OH[•], de acordo com os estudos de BALANOSKY *et al.* (2000).

As constantes de velocidade determinadas para o processo Fenton e foto-Fenton luz UVA foram iguais a $0,121 \text{ min}^{-1}$ e $0,135 \text{ min}^{-1}$, respectivamente, mostrando que o processo foto-Fenton luz UVA é mais rápido.

É importante ressaltar que a determinação da constante de velocidade para os dois processos estudados foi uma estimativa, uma vez que para o intervalo de tempo selecionado (0 a 20 minutos), o coeficiente de regressão linear apresentou um valor baixo. De acordo com os estudos de LUCAS *et al.* (2007) realizado com esse corante para quatro diferentes concentrações (100, 200, 300 e 500 mg L^{-1}) e com o processo Fenton, os resultados mostraram que os valores de k diminuem com o aumento da concentração inicial do corante, onde os coeficientes de regressão linear determinados variaram de 0,978 a 0,996. Nesse estudo a constante de velocidade foi determinada para cada concentração, admitindo uma cinética de primeira ordem e considerando os dois primeiros minutos de reação, baseado em resultados preliminares. Considerando esses resultados, pode-se supor que se o intervalo de tempo selecionado no presente estudo fosse menor, provavelmente os valores da constante de reação representariam melhor o sistema estudado.

4.4.4. Redução do COT

As análises do carbono orgânico total também revelaram a influência da radiação na reação de Fenton. Os valores percentuais para o COT obtidos a partir de condições experimentais otimizadas estão apresentados na Tabela 4.4 – 3.

Tabela 4.4 – 3. Percentagens para a redução do carbono orgânico total (COT) para o *RB B* após os três POA. O valor do COT para a *RB B* sem tratamento foi de 22 mg L^{-1}

Processo	Redução COT (%)
Fenton	18
Foto-Fenton luz visível	27
Foto-Fenton luz UVA	36

As percentagens de redução do COT são muito maiores quando os POA são realizados sob a ação de luz. A eficiência mais alta da luz UVA pode ser devido ao número maior de radicais hidroxila, como já mencionado. O ataque da molécula do corante pode ser descrito por meio das Reações 4.4 – 1 e 4.4 – 2 (MURUGANANDHAN & SWAMINATHAN, 2007), levando à formação de CO₂, H₂O e espécies minerais através de uma oxidação completa do corante, onde as espécies minerais apresentam estruturas bem menores do que a do corante (BAUER *et al.*, 2001; COSTA *et al.*, 2004):



Uma comparação entre os três POA novamente mostra a eficiência do efeito da irradiação para os dois processos foto-Fenton.

De acordo com os dados da Tabela 4.4 – 3, os processos foto-Fenton luz visível e luz UVA propiciaram aproximadamente duas vezes mais a redução do COT (27% e 36%, respectivamente) do que o processo Fenton (18%). Por outro lado, os resultados para a remoção do *Remazol* apresentados nas Tabelas 4.1 – 3 (experimento 9 - processo Fenton) e 4.4 – 1 (Processos foto-Fenton) mostraram uma remoção quase completa, ou seja, acima de 97%. Isto é uma forte indicação de que embora a decomposição do corante seja facilmente obtida, a sua mineralização é difícil de ser alcançada, e que o uso da luz (visível ou UVA) pode beneficiar a mineralização do corante.

**CAPÍTULO 5. ESTUDO DA REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO
DO CORANTE REMAZOL RED RB 133% (RR RB-133)
APLICANDO OS PROCESSOS FOTO-FENTON
E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂/UV**

O estudo com o corante *Remazol Red RB 133%* (*RR RB-133*) foi realizado através de três processos oxidativos avançados: processo foto-Fenton empregando como fonte de irradiação a luz UVA; processo foto-Fenton empregando como fonte de irradiação a luz visível; processo de fotocatalise heterogênea com TiO_2/UV , empregando como fonte de irradiação a luz UVA. Nos três processos foi empregado um planejamento fatorial completo 2^3 , que no caso dos processos foto-Fenton utilizaram-se as mesmas variáveis e níveis.

Inicialmente será apresentado conjuntamente o estudo dos processos foto-Fenton com as duas fontes de radiação: luz UVA e visível, já que se empregou o mesmo planejamento fatorial e as mesmas determinações analíticas; e em seguida será apresentado o estudo com o processo com TiO_2/UV .

5.1. PROCESSO FOTO-FENTON LUZ UVA E LUZ VISÍVEL

No planejamento fatorial para esse estudo, foram selecionadas três variáveis ou fatores: concentração dos íons Fe^{2+} , concentração do H_2O_2 e o tempo de reação, em dois níveis de valores.

5.1.1. Parte Experimental

5.1.1.1. Planejamento fatorial

Os níveis selecionados para os três fatores ($[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ e tempo de reação) mostrando seus valores reais e codificados estão apresentados na Tabela 5.1 - 1. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória, como no estudo com o corante *Remazol Black B* (**Capítulo 4**), para evitar qualquer distorção estatística, e aos dois níveis de cada fator foi acrescido um ponto central executado em quadruplicata. A significância estatística dos efeitos principais e interação dos três fatores sobre as duas respostas foram avaliadas por análise da variância (ANOVA), baseada na média quadrática do erro puro, estimado a partir da variância das respostas dos valores em duplicata. O software Statistica (STATSOFT, INC., 2004) foi empregado para todos os cálculos e análises gráficas. A

escolha dos níveis dos três fatores foi baseada em resultados experimentais preliminares obtidos no laboratório.

Tabela 5.1 - 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2^3 para os experimentos de foto-Fenton luz UVA e luz visível. Os números -1, 0 e +1 representam os valores codificados dos valores reais fornecidos na Tabela

Fator	Nível		
	-1	0	+1
A - Fe^{2+} (mg L ⁻¹)	4,4	6,6	8,8
B - H_2O_2 (mg L ⁻¹)	145	217,5	290
C - Tempo de reação (h)	1	2	3

5.1.1.2. Reagentes e materiais

- Ácido sulfúrico - H_2SO_4 (95-97% de pureza, F. Maia)
- Peróxido de hidrogênio - H_2O_2 (16,6 mol L⁻¹ padronizada, Degussa)
- Remazol Red RB 133% - $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{N}_7\text{S}_5\text{Na}_4\text{Cl}$ (DyStar)
- Sulfato ferroso heptahidratado - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (98% de pureza, Merck S.A.)
- pHmetro (Radelkis)
- Placas de Petri

5.1.1.3. Reator de luz UVA e luz visível

Os reatores empregados nesse estudo foram os mesmos utilizados no estudo com o Remazol Black B (Capítulo 4). Os reatores de luz UVA e luz visível, com as amostras da solução do corante RR RB-133 antes da reação estão mostrados na Figura 5.1 – 1 (a) e (b), respectivamente.

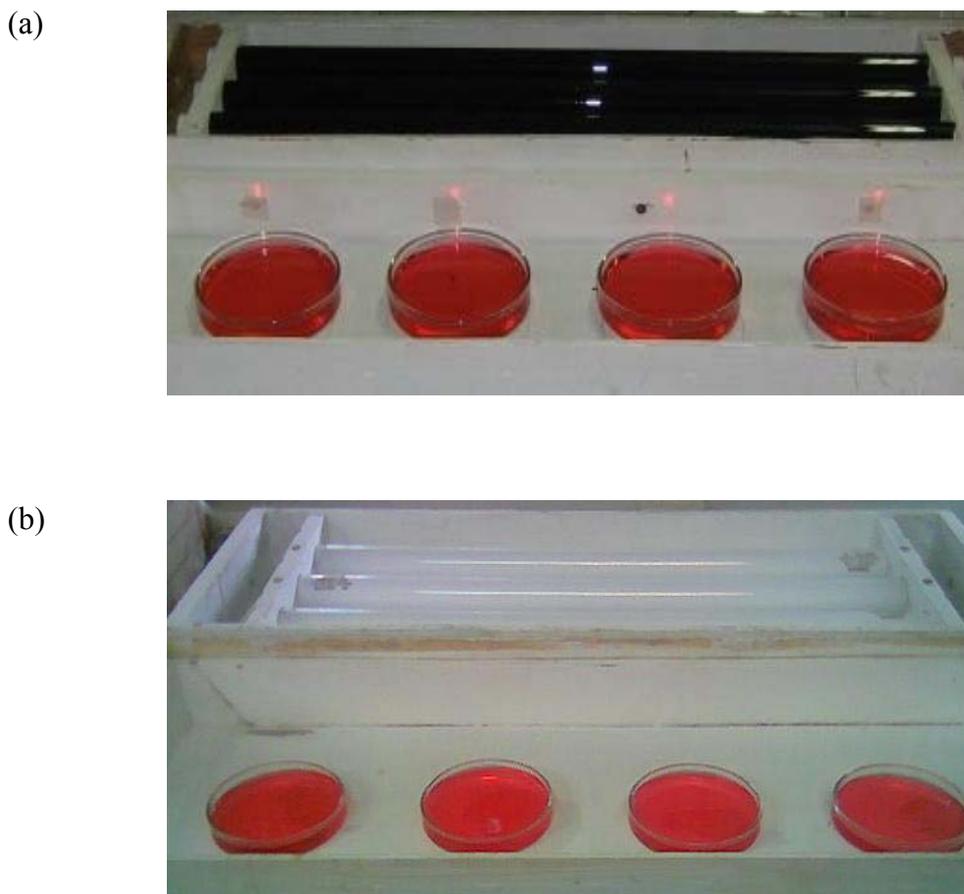


Figura 5.1 – 1. Reatores com amostras da solução aquosa do *RR RB-133* antes da reação foto-Fenton: (a) Reator – Luz UVA; (b) Reator – Luz visível

5.1.1.4. Procedimento experimental

Em todo o estudo do corante *Remazol Red RB 133%* foi utilizado um efluente sintético aquoso numa concentração de 100 mg L^{-1} preparado diariamente.

A solução do *RR RB-133* foi preparada e acidificada com uma solução de H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 3,0. Foram adicionados 60 mL do efluente sintético em quatro placas de Petri, e transferiram-se as mesmas para o reator, adicionando-se em seguida as quantidades pré-estabelecidas das soluções de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ e de H_2O_2 $16,6 \text{ mol L}^{-1}$. A solução de H_2O_2 foi padronizada com KMnO_4 em meio ácido (VOGEL, 1960). Acionou-se o reator e controlou-se o tempo. Após o tempo de irradiação ter sido atingido,

as amostras eram levadas para as análises espectrofotométricas o mais rápido possível a fim de evitar algum efeito do H₂O₂ residual.

5.1.1.5. Determinações analíticas

5.1.1.5.1. Espectroscopia UV-visível do *RR RB-133*

No estudo da remoção da cor e da degradação do *RR RB-133*, a Espectroscopia UV-visível foi a técnica analítica empregada. O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro UV-visível (Aquamate - Thermo Spectronic).

5.1.1.5.1.1. Medida da absorvância

Inicialmente foi obtida uma curva analítica da Absorvância versus Concentração a partir de uma solução aquosa do *RR RB-133* de 100 mg L⁻¹ e apropriadas diluições, em que as absorvâncias foram medidas num comprimento de onda de 518 nm, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. As concentrações escolhidas em mg L⁻¹ foram: 1, 5, 10, 20, 30 e 50.

A absorvância das amostras foi medida imediatamente depois de transcorrido o tempo de reação, sendo possível determinar a concentração do *RR RB-133* após a reação e obtendo-se a percentagem de remoção do corante.

5.1.1.5.1.2. Descoloração do *RR RB-133*

O estudo da descoloração do *RR RB-133* foi realizado a partir de dois experimentos, um apenas com a solução do *RR RB-133*, e outro com as condições experimentais mais econômicas do planejamento fatorial, que foram aquelas empregadas no experimento com os valores mais baixos para os três fatores. Essas condições encontram-se na Tabela 5.1 – 2.

Tabela 5.1 - 2. Condições experimentais para o estudo da descoloração do *RR RB-133* pelos processos foto-Fenton luz UVA e luz visível

Experimento	RR RB-133 (mg L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	Tempo (h)
1	100	-	-	-
2	100	4,4	145	1

Foi realizada uma varredura do espectro UV-visível no intervalo de $\lambda = 190$ nm até $\lambda = 600$ nm, da amostra do *RR RB-133* (100 mg L⁻¹) antes da reação, e outro logo após a reação foto-Fenton.

5.1.2. Resultados e Discussão

5.1.2.1. Processo foto-Fenton luz UVA

5.1.2.1.1. Resultados do planejamento fatorial 2³

As percentagens de remoção para o *RR RB-133* com o processo Fenton a partir do planejamento fatorial completo 2³ estão mostradas na Tabela 5.1 - 3. Para os experimentos de 1 a 8 os valores exibidos são a média das duplicatas.

Tabela 5.1 - 3. Percentagens de remoção do *RR RB-133* após a reação foto-Fenton luz UVA, para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 5.1 – 1

Experimento	Fator			Remoção RR RB-133 (%)
	A	B	C	
1	-1	-1	-1	92,6
2	+1	-1	-1	95,7
3	-1	+1	-1	94,7
4	+1	+1	-1	96,4
5	-1	-1	+1	96,8
6	+1	-1	+1	96,3
7	-1	+1	+1	95,7
8	+1	+1	+1	96,2
9	0	0	0	96,4; 95,3 96,3; 95,6

As percentagens de remoção para o *RR RB-133* mostradas na Tabela 5.1 - 3 variaram de 92,6% (experimento 1) a 96,8% (experimento 5). O valor médio da percentagem de remoção para o ponto central, que emprega valores intermediários para os três fatores, é de 95,9%, valor bem próximo do apresentado pelo experimento 8, ou seja, 96,2%, que encerra os níveis mais altos para os fatores estudados. Isso revela que as condições do ponto central, apresenta uma grande vantagem do ponto de vista econômico, frente às condições do experimento 8. Entretanto, um dos objetivos desse estudo foi o de investigar as condições experimentais mais econômicas na remoção do corante, para uma percentagem maior que 90%. Baseado nisso, as condições do experimento 1 foram selecionadas para o estudo da descoloração do corante, como mencionado anteriormente.

Uma vez que os experimentos de 1 a 8 foram realizados em duplicata, e o experimento 9 (ponto central) em quaduplicata, uma estimativa conjunta do erro puro associado com um efeito pode ser calculado. O erro puro estimado para qualquer um dos efeitos foi de 0,38% para os dados da Tabela 5.1 - 3.

Para um planejamento fatorial completo 2^3 , o modelo estatístico permite o cálculo de três efeitos principais, três interações entre dois fatores, e uma interação entre os três fatores, que usualmente pode ser desprezada. Os valores dos efeitos principais e suas interações, num nível de confiança de 95% estão apresentados na Tabela 5.1 – 4:

Tabela 5.1 - 4. Estimativas dos efeitos principais e suas interações calculadas a partir dos valores das respostas da Tabela 5.1 – 3.

Os valores estatisticamente significativos estão em negrito

Efeitos principais	Estimativa dos Efeitos (%)
A - Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	1,2
B - H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	0,4
C - Tempo de reação (h)	1,4
Interações de dois fatores	
AB	- 0,1
AC	- 1,2
BC	- 1,0
Interação de três fatores	
ABC	0,6

Apenas o efeito principal do fator **C** é estatisticamente significativo e positivo. Isso significa que aumentando o nível do valor mais baixo para o valor mais alto desse fator, a remoção do corante aumentará em 1,4%, em média. Com relação aos efeitos de interação de dois e três fatores, não houve nenhum efeito estatisticamente significativo.

5.1.2.1.2. Descoloração do RR RB-133

O efeito da descoloração do RR RB-133 com o processo foto-Fenton luz UVA pode ser observado na Figura 5.1 – 2 (a) e (b), que exibe o espectro do corante antes e após o tratamento, respectivamente.

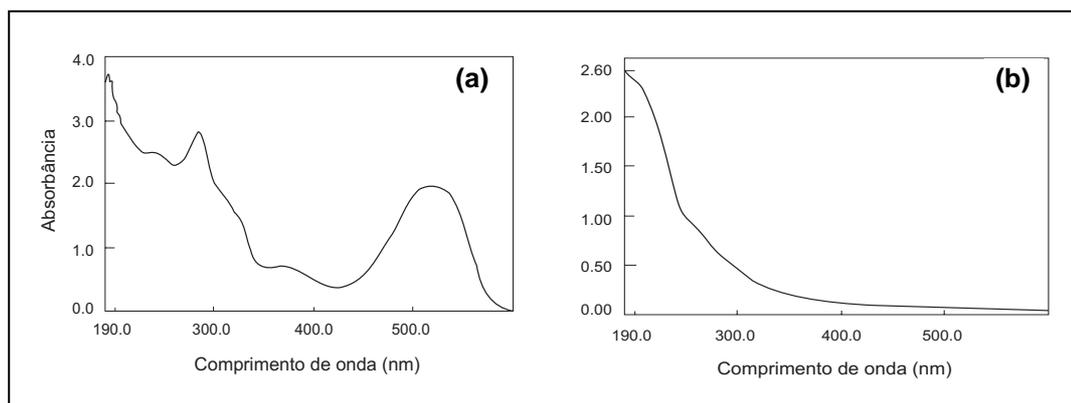


Figura 5.1 – 2. Espectro de absorção UV-visível do RR RB-133 (100 mg L⁻¹).

(a) Antes da reação; (b) Após a reação foto-Fenton luz UVA, com [Fe²⁺] = 4,4 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 145 mg L⁻¹ e tempo de reação = 1 hora

Comparando-se os espectros (a) e (b) da Figura 5.1 - 2 é possível afirmar que as duas bandas características da molécula do corante, em 280 e 518 nm, desapareceram completamente. Tal desaparecimento pode ser atribuído à fragmentação dos anéis aromáticos e dos grupos azo (–N=N–) da molécula do corante pelo ataque dos radicais OH[•] no processo de oxidação, indicando assim que a molécula foi degradada. De acordo com os estudos de THONGCHAI & LUANGDILOK (2000) sobre corantes, num corante azo o grupo mais susceptível para uma fotodegradação é o grupo –N=N–. Os corantes mono azo podem ser mais fáceis de serem oxidados do que os corantes poliazos, quanto mais similar forem os grupos auxocrômicos (TANAKA *et al.*, 2000). Um indicativo visual da fragmentação do grupo cromóforo da molécula do RR RB 133, é a obtenção de amostras descoloridas após a reação, que pode ser comprovada na Figura 5.1 – 3.



Figura 5.1 – 3. Reator – Luz UVA com amostras da solução aquosa do *RR RB-133* após a reação foto-Fenton

5.1.2.2. Processo foto-Fenton luz visível

5.1.2.2.1. Resultados do planejamento fatorial 2^3

As percentagens de remoção para o *RR RB-133* com o processo Fenton a partir do planejamento fatorial completo 2^3 estão apresentadas na Tabela 5.1 - 5. Para os experimentos 1 a 8 os valores exibidos são a média das duplicatas.

Tabela 5.1 - 5. Percentagens de remoção do *RR RB-133* após a reação foto-Fenton luz visível, para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 5.1 – 1

Experimento	Fator			Remoção RR RB-133 (%)
	A	B	C	
1	-1	-1	-1	89,1
2	+1	-1	-1	90,5
3	-1	+1	-1	92,9
4	+1	+1	-1	87,7
5	-1	-1	+1	96,7
6	+1	-1	+1	95,1
7	-1	+1	+1	95,6
8	+1	+1	+1	95,0
9	0	0	0	97,5; 95,1 95,8; 95,2

As percentagens de remoção para o *RR RB-133* mostradas na Tabela 5.1 – 5 variaram de 87,7% (experimento 4) a 96,7% (experimento 5), considerando o valor médio de 95,5% para a percentagem de remoção do ponto central. Esse valor encontra-se bem próximo do apresentado pelo experimento 8, que emprega os níveis mais altos para os três fatores, como ocorreu no estudo com o processo foto-Fenton luz UVA.

Uma vez que os experimentos foram realizados em duplicata, e também se realizou os experimentos do ponto central com quatro repetições, foi possível realizar uma estimativa conjunta do erro puro associado com um efeito com onze graus de liberdade. O erro puro estimado para qualquer um dos efeitos foi de 0,79% para os dados da Tabela 5.1 - 5.

Os valores dos três efeitos principais, das três interações entre dois fatores e o de uma interação entre os três fatores, num nível de confiança de 95%, estão mostrados na Tabela 5.1 – 6.

Tabela 5.1 - 6. Estimativas dos efeitos principais e suas interações calculadas a partir dos valores das respostas da Tabela 5.1 – 5. Os valores estatisticamente significativos estão em negrito

Efeitos principais	Estimativa dos Efeitos (%)
A - Fe ²⁺ (mg L ⁻¹)	- 1,5
B - H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	- 0,05
C - Tempo de reação (h)	5,5
Interações de dois fatores	
AB	- 1,4
AC	- 0,4
BC	- 0,55
Interação de três fatores	
ABC	1,9

Novamente, apenas o efeito principal do fator **C** é estatisticamente significativo e positivo, em que seu aumento promove uma elevação na remoção do corante de 5,5%, em média. Comparando-se o valor da estimativa do efeito para o fator **C** nesse estudo com luz visível em relação à luz UVA, verifica-se que esse valor de 5,5% é cerca de quatro vezes maior do que o estimado com a luz UVA (1,4%). O fato do efeito do tempo de reação (fator **C**) ser maior no estudo com a luz visível pode ser decorrente de essa radiação emitir fótons menos energéticos do que a radiação UVA, levando a uma menor formação de radicais hidroxilas, e conseqüentemente fazendo com que a reação de foto-Fenton ocorra mais lentamente, e, por conseguinte, ser mais influenciada pelo tempo de reação.

5.1.2.2.2. Descoloração do *RR RB-133*

O efeito da descoloração do *RR RB-133* com o processo foto-Fenton luz visível está mostrado na Figura 5.1 – 4 (a) e (b), que exhibe o espectro do corante antes e após o tratamento, respectivamente.

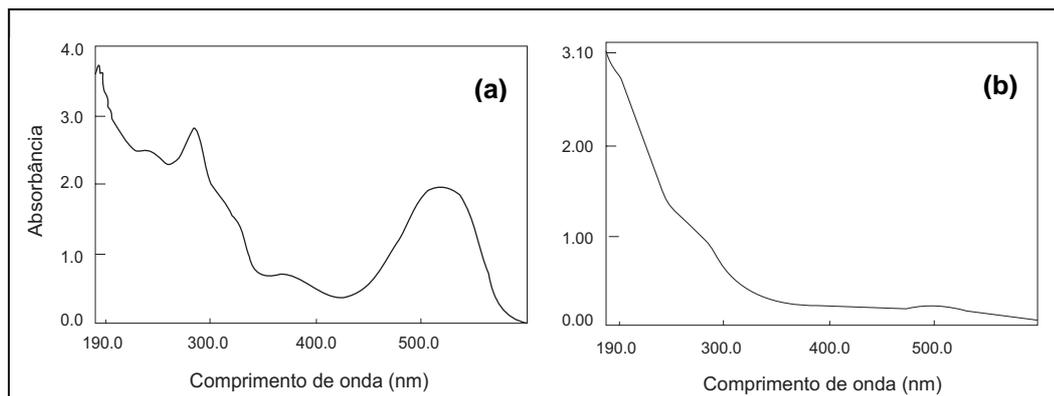


Figura 5.1 – 4. Espectro de absorção UV-visível do *RR RB-133* (100 mg L^{-1}).

(a) Antes da reação; (b) Após a reação foto-Fenton luz visível, com $[\text{Fe}^{2+}] = 4,4 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 145 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de reação = 1 hora

Uma comparação entre os espectros (a) e (b) da Figura 5.1 - 4 permite constatar que as duas bandas características da molécula do corante, em 280 e 518 nm, desapareceram completamente. Não houve formação de outros picos após o tratamento. Esse desaparecimento pode ser atribuído à quebra dos anéis aromáticos e dos grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$) da molécula do corante pelos radicais OH^\bullet no processo de oxidação, indicando assim que a molécula foi degradada. A obtenção de amostras descoloridas após a reação foi um indicativo visual de que ocorreu uma fragmentação do grupo cromóforo da molécula do *RR RB-133*, como exibidas na Figura 5.1 – 5.



Figura 5.1 – 5. Reator – Luz Visível com amostras da solução aquosa do *RR RB-133* após a reação foto-Fenton

5.2. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS FOTO-FENTON

Uma vez que o estudo da remoção da cor e degradação do *Remazol Red RB 133%* foi realizado com a aplicação do foto-Fenton com duas fontes de radiação, a luz UVA e a luz visível, é importante realizar uma análise comparativa sobre a eficiência dos mesmos.

5.2.1. Remoção do *RR RB-133*

Analisando os resultados das percentagens de remoção do *RR RB-133* nas Tabelas 5.1 – 3 e 5.1 – 5, para os processos com a luz UVA e luz visível, respectivamente, pode-se constatar que as percentagens de remoção com o emprego da luz UVA foram sempre maiores do que as obtidas com a radiação da luz visível, concordando com os resultados obtidos no estudo com o *Remazol Black B*. Tais resultados foram explicados pelo fato das lâmpadas luz UVA possuir emissão na região do UV, que é mais energética do que a emissão das lâmpadas luz visível (λ entre 405,0 e 578,8 nm), promovendo assim uma maior formação do agente oxidante, os radicais hidroxilas, com o emprego da radiação UV.

5.2.2. Descoloração do *RR RB-133*

Com relação ao desaparecimento dos picos característicos do *RR RB-133*, as duas radiações apresentaram efeitos praticamente iguais, refletidos nos espectros UV-visível apresentados nas Figuras 5.1 – 2 e 5.1 – 4. No caso do espectro da Figura 5.1 – 2, a absorção na região de 190 nm foi mais baixa quando comparada com o processo com a luz visível, mostrando que o efeito da luz UVA em fragmentar as espécies nessa região foi mais efetivo.

5.3. PROCESSO DE FOTOCÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂/UV

No planejamento fatorial para esse estudo, foram selecionadas três variáveis ou fatores: pH inicial, concentração do catalisador (TiO₂) e o tempo de reação, em dois níveis de valores.

5.3.1. Parte Experimental

5.3.1.1. Planejamento fatorial

Os níveis selecionados para os três fatores (pH₀, [TiO₂] e tempo de reação) mostrando seus valores reais e codificados estão apresentados na Tabela 5.3 - 1. Os experimentos também foram realizados em ordem aleatória para evitar qualquer distorção estatística, como no estudo com os processos foto-Fenton luz UVA e luz visível. O ponto central foi executado em triplicata. A significância estatística dos efeitos principais e da interação dos três fatores sobre as respostas foram avaliadas por uma análise da variância (ANOVA). O software Statistica (STATSOFT, INC., 2004) foi empregado para todos os cálculos e análises gráficas.

Tabela 5.3 - 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2³ para os experimentos com TiO₂/UV. Os números -1, 0 e +1 representam os valores codificados dos valores reais fornecidos na Tabela

Fator	Nível		
	-1	0	+1
A - pH ₀	5,0	6,0	7,0
B - TiO ₂ (g L ⁻¹)	0,50	0,67	0,83
C - Tempo de reação (h)	5	6	7

5.3.1.2. Reagentes e materiais

- Ácido sulfúrico - H_2SO_4 (95-97% de pureza, F. Maia)
- Hidróxido de sódio - NaOH (97% de pureza, Merck)
- *Remazol Red RB 133%* - $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{N}_7\text{S}_5\text{Na}_4\text{Cl}$ (DyStar)
- Dióxido de Titânio - TiO_2 (Degussa P25)
- Béckeres
- Bombas de aquário
- Centrífuga Baby (Fanem)
- Funil de Büchner
- pHmetro (Radelkis)

5.3.1.3. Reator - Luz UVA

O reator empregado nesse estudo foi o mesmo utilizado no estudo com esse corante para os processos foto-Fenton luz UVA e luz visível apresentado anteriormente. O reator com as amostras da solução do corante *RR RB-133* antes da reação está mostrado na Figura 5.3 – 1:

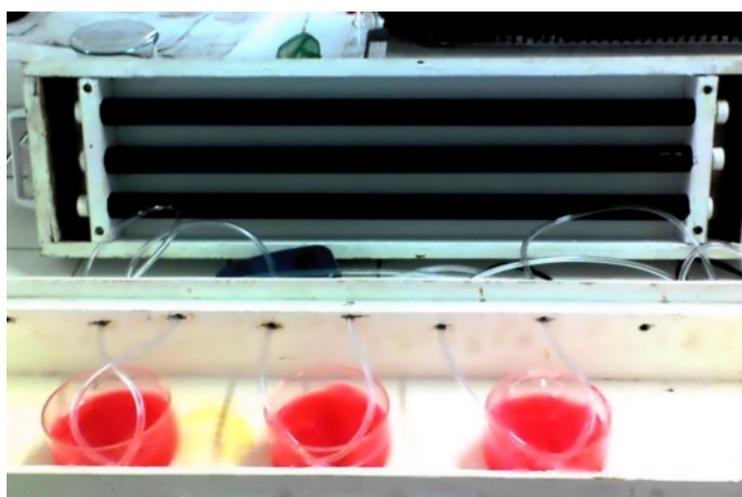


Figura 5.3 - 1. Reator – Luz UVA com amostras da solução aquosa do *RR RB-133* antes da reação de fotocálise com TiO_2/UV

5.3.1.4. Procedimento experimental

Nesse estudo também foi utilizado um efluente sintético aquoso do corante *Remazol Red RB 133%* numa concentração de 100 mg L^{-1} preparado diariamente. Após preparação da solução do corante, ajustou-se o pH com uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, transferiram-se 150 mL dessa solução para cada um dos béckeres, levando-os para o reator. Colocaram-se mangueiras conectadas às bombas de aquário para permitir uma homogeneização das soluções nos béckeres. Adicionou-se o TiO_2 às soluções e misturou-se. Acionou-se o reator e controlou-se o tempo de irradiação. Depois de transcorrido o tempo de exposição à irradiação, retirou-se uma alíquota de cada solução para a centrifugação por 30 min numa velocidade de 3310 rpm. Após a centrifugação, filtraram-se as amostras num funil de Büchner com membrana de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ (Millipore). Recolheu-se o filtrado para as determinações analíticas.

5.3.1.5. Determinações analíticas

5.3.1.5.1. Espectroscopia UV-visível do *RR RB-133*

No estudo da remoção da cor e degradação do *RR RB-133* a Espectroscopia UV-visível foi uma das técnicas analíticas empregadas. O equipamento utilizado foi o Espectrofotômetro UV-visível (Aquamate - Thermo Spectronic).

5.3.1.5.1.1. Medida da absorbância

Assim como no estudo com os processos foto-Fenton, obteve-se também uma curva analítica da Absorbância versus Concentração a partir de uma solução aquosa do *RR RB-133* de 100 mg L^{-1} e apropriadas diluições. As absorbâncias foram medidas num comprimento de onda de 518 nm, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de caminho ótico. As concentração do corante em mg L^{-1} escolhidas foram: 1, 5, 10, 20, 30 e 50.

A absorbância das amostras foi medida após o processo de centrifugação/filtração, para determinação da concentração do *RR RB-133* após a reação, e assim, obter-se a percentagem de remoção do corante.

5.3.1.5.1.2. Descoloração do *RR RB-133*

Para o estudo da descoloração do *RR RB-133* foram realizados dois experimentos, um com a solução do *RR RB-133* sem tratamento, e outro com tratamento, a partir das condições experimentais otimizadas do planejamento fatorial, que foram aquelas empregadas no experimento 9. Tais condições foram selecionadas por apresentar uma remoção do corante de ~100% e por ser mais econômico, empregando quantidades intermediárias para os três fatores estudados. Essas condições encontram-se na Tabela 5.3 – 2:

Tabela 5.3 - 2. Condições experimentais para o estudo da descoloração do *RR RB-133* pelo processo com TiO_2/UV

Experimento	RR RB-133 (mg L^{-1})	pH ₀	TiO ₂ (g L^{-1})	Tempo (h)
1	100	-	-	-
2	100	6,0	0,67	6

Foi realizada uma varredura do espectro UV-visível no intervalo de $\lambda = 190$ nm até $\lambda = 600$ nm, da amostra do *RR RB-133* (100 mg L^{-1}) antes do tratamento, e outro, logo após o tratamento com TiO_2/UV .

5.3.1.5.2. Redução do COT

A determinação da redução do COT foi realizada para as mesmas condições experimentais selecionadas para o estudo da descoloração do corante, as quais se encontram na Tabela 5.3 – 2 acima.

O equipamento utilizado foi o mesmo empregado no estudo com o corante *RB B*, um analisador de COT (TOC - V_{CSH} Shimadzu).

5.3.1.5.3. Testes de Toxicidade

A análise da toxicidade dos produtos formados numa reação de degradação após um processo de tratamento é de grande importância na área ambiental. Especificamente no caso dos corantes têxteis, esses compostos quando não são totalmente mineralizados, podem formar substâncias mais tóxicas do que a inicial.

No presente trabalho, os testes de toxicidade foram realizados utilizando microcrustáceos *Daphnia magna* (Figura 5.3 – 2) de acordo com o Projeto de Norma Internacional ISO/DIS 11348-1 e DIN 38412 - L 30, para amostras do corante sem e com o processo de fotocatalise heterogênea com TiO_2/UV . A toxicidade aguda dos microcrustáceos foi avaliada através da determinação da inibição da mobilidade do *Daphnia magna* expostos por 48 h. As condições experimentais para obtenção da amostra do corante com tratamento foram as mesmas selecionadas para o estudo da descoloração do corante, as quais se encontram na Tabela 5.3 - 2, mostrada anteriormente.



Figura 5.3 - 2. Microcrustáceo *Daphnia magna*

5.3.2. Resultados e Discussão

5.3.2.1. Resultados do planejamento fatorial 2^3

As percentagens de remoção para o *RR RB-133* com o processo TiO_2/UV a partir do planejamento fatorial completo 2^3 estão exibidas na Tabela 5.3 – 3.

Tabela 5.3 - 3. Percentagens de remoção do *RR RB-133* após o processo com TiO_2/UV , para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 5.3 – 1

Experimento	Fator			Remoção RR RB-133 (%)
	A	B	C	
1	-1	-1	-1	93,85
2	+1	-1	-1	89,73
3	-1	+1	-1	96,14
4	+1	+1	-1	97,78
5	-1	-1	+1	85,07
6	+1	-1	+1	99,94
7	-1	+1	+1	100,00
8	+1	+1	+1	100,00
9	0	0	0	99,71

As percentagens obtidas através desse processo de tratamento variaram de 85,07% (experimento 5) a 100,0% (experimentos 7 e 8), revelando uma remoção alta para quase todas as combinações dos níveis dos fatores. Esse resultado não é surpreendente, uma vez que a fotoatividade do TiO_2 já é bem conhecida. No entanto, é interessante notar que nesse estudo foi empregada uma pequena quantidade de catalisador, até três vezes menos do que os trabalhos disponíveis na literatura (SAIF & ABDEL-MOTTALEB, 2007; AKYOL & BAYRAMOGLU, 2008). No presente estudo, foi possível reduzir a quantidade empregada do catalisador e alcançar uma excelente remoção da cor do corante a partir da metodologia com otimização multivariada.

Como mencionado no parágrafo anterior, os melhores resultados alcançados encontram-se nos experimentos 7 e 8. Nesses experimentos, tanto o fator **B** associado à concentração do TiO_2 , e o fator **C** associado ao tempo de reação, se encontram em seus níveis superiores. Entretanto, com relação ao fator **A** associado ao pH_0 , o mesmo encontra-se em seu nível inferior no experimento 7, e em seu nível superior no experimento 8. Como no experimento 9, que corresponde ao ponto central, a percentagem média de remoção foi de 99,71% (~ 100%), selecionou-se essas condições experimentais como as condições otimizadas.

Para os dados da Tabela 5.3 - 3, o erro puro de qualquer efeito foi estimado em 0,29%.

Novamente, para um planejamento fatorial completo 2^3 , o modelo estatístico permite o cálculo dos três efeitos principais, três interações entre os dois fatores, e uma interação entre os três fatores, que usualmente é desprezada. Os valores dos efeitos principais e suas interações estão apresentados na Tabela 5.3 - 4, os quais em sua maioria são estatisticamente significativos num nível de confiança de 95%.

Tabela 5.3 - 4. Estimativas dos efeitos principais e suas interações calculadas a partir dos valores das respostas da Tabela 5.3 – 3. Os valores estatisticamente significativos estão em negrito

Efeitos principais	Estimativa dos Efeitos (%)
A - pH ₀	3,10
B - TiO ₂ (g L ⁻¹)	6,33
C - Tempo de reação (h)	1,89
Interações de dois fatores	
AB	- 2,28
AC	4,34
BC	1,16
Interação de três fatores	
ABC	- 5,16

A importância das interações de dois e três fatores mostra que uma abordagem multivariada é fortemente recomendada para otimizar o sistema estudado, porque em uma metodologia tradicional univariada, os efeitos sinérgicos e antagônicos não são levados em consideração. A relevância das interações de dois e três fatores pode ser uma consequência do mecanismo complexo de uma reação fotocatalítica.

5.3.2.2. Descoloração do *RR RB-133*

O efeito da descoloração do *RR RB-133* com o processo TiO_2/UV está mostrado na Figura 5.3 – 3, que exhibe o espectro do corante antes e após o tratamento.

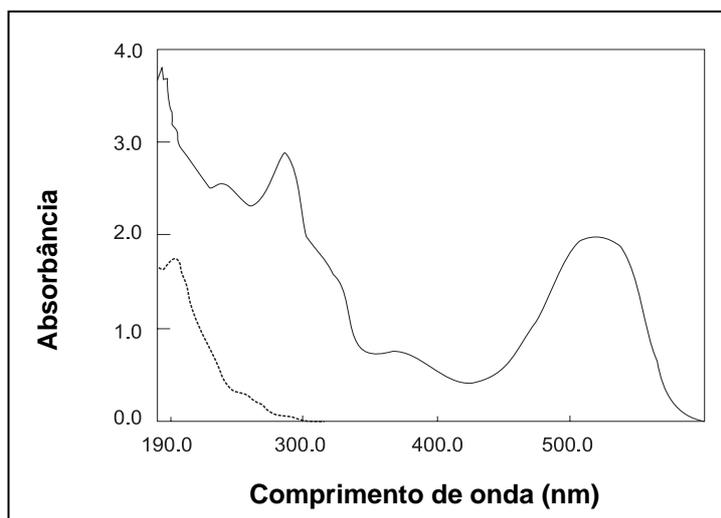


Figura 5.3 - 3. Espectros de absorção UV-visível do *RR RB-133* (100 mg L^{-1}).

(—) Antes do tratamento; (---) Após tratamento com TiO_2 ,
com $\text{pH}_0 = 6,0$, $[\text{TiO}_2] = 0,67 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de reação = 6 horas

A partir de uma comparação entre os espectros da Figura 5.3 - 3, é possível constatar a extinção da banda característica do *Remazol Red RB 133%* centrada em 518 nm, atribuída aos grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$) da molécula do corante (SILVERSTEIN *et al.*, 1991; KAUR & SINGH, 2007, ESSAWY *et al.*, 2008), indicando que o centro cromóforo foi fragmentado. Além disso, o desaparecimento da segunda banda característica do *Remazol Red RB 133%*, centrada em 280 nm e atribuída aos anéis aromáticos (SILVERSTEIN *et al.*, 1991; KAUR & SINGH, 2007, ESSAWY *et al.*, 2008), indica também que eles foram atacados e quebrados. Apesar do fato de que Espectroscopia de Absorção no UV-visível não deve ser considerada como uma técnica analítica adequada para determinar produtos de reação, esse resultado pode servir como indicação de uma fragmentação global de molécula do corante (ALATON *et al.*, 2002, GOTTLIEB *et al.*, 2003). Corroborando com esses resultados, não foi observada nenhuma mudança

significativa no pH durante os experimentos, o que sugere que não houve formação de aminas - reforçando a idéia de fragmentação da molécula.

5.3.2.3. Redução do COT

A degradação do *RR RB-133* foi quantificada através da análise do COT, partindo-se das condições experimentais do experimento 9 do planejamento fatorial apresentado na Tabela 5.3 - 3. O valor da redução do COT foi de 21%. O valor relativamente baixo para o COT indica que a mineralização (oxidação total) não foi atingida, podendo resultar em compostos alifáticos de cadeia pequena. Essa hipótese está apoiada pelos espectros de absorção no UV-visível, que mostraram a extinção dos anéis aromáticos e preservação dos valores de pH.

Na literatura existem estudos em que a redução do COT também é baixa. No trabalho de CATANHO *et al.* (2006), foi investigada a redução do COT para esse corante com um eletrodo de $\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$, obtendo-se uma redução de 27% numa abordagem fotocatalítica, e 40% numa abordagem fotoeletroquímica. Já no trabalho de SAIF & ABDEL-MOTTALEB (2007), eles obtiveram apenas 13% na remoção do corante e nenhuma alteração no COT. ESSAWY *et al.* (2008) utilizaram membranas de um copolímero polietileno- TiO_2 , e alcançaram uma alta eficiência na remoção da cor, mas não relatam nada sobre análise do COT.

Para um composto similar ao corante desse estudo, o Remazol Red F3B (100 mg L^{-1}), AKYOL & BAYRAMOGLU (2005) conseguiram uma redução do COT de 70% usando ZnO como catalisador, e uma redução de 80% usando TiO_2 como catalisador (AKYOL & BAYRAMOGLU, 2008). Entretanto, os autores demonstraram que a redução do COT é bastante dependente da concentração inicial do corante. Para soluções concentradas do corante, $\sim 200 \text{ mg L}^{-1}$, a redução do COT caiu drasticamente para 20% quando as medidas foram realizadas para um tempo de irradiação de 1 hora.

5.3.2.4. Testes de Toxicidade

Os testes de toxicidade realizados com microcrustáceos *Daphnia magna* para amostras do corante sem e com o processo de fotocatalise heterogênea com TiO_2/UV , partindo-se das condições experimentais do experimento 9 do planejamento fatorial

(Tabela 5.3 - 3), revelaram que ambas as amostras não provocaram nenhuma redução na mobilidade do *Daphnia magna*, mesmo para as amostras sem diluição, comprovando que ambas amostras não apresentam toxicidade aguda.

**CAPÍTULO 6. ESTUDO DA REMOÇÃO E
DEGRADAÇÃO DO GANCICLOVIR (GCV)
APLICANDO OS PROCESSOS FENTON E FOTO-FENTON**

Nesse capítulo será apresentado inicialmente um estudo do efeito do peróxido de hidrogênio na molécula do *ganciclovir* (GCV) sem a presença dos íons de ferro, para servir de base para o estudo com os processos Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) e foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$).

Em seguida, será apresentado o estudo do *ganciclovir* com os processos Fenton (sem radiação) e foto-Fenton (com radiação), cujos resultados serão comparados para avaliação da eficiência de cada um deles. Para esses dois processos, foram utilizados planejamentos fatoriais completos 2^3 .

6.1. EFEITO DO H_2O_2 NA MOLÉCULA DO GANCICLOVIR (GCV)

6.1.1. Parte Experimental

6.1.1.1. Reagentes e materiais

- Acetonitrila - CH_3CN (99,8% grau HPLC)
- Acetato de amônio - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (98% de pureza)
- *Ganciclovir* - $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ - ($\geq 99\%$ grau HPLC)
- Iodeto de potássio - KI (98% de pureza)
- Peróxido de hidrogênio - H_2O_2 (30% p/v comercial)
- Sulfito de sódio - Na_2SO_3 (99% de pureza)
- Tiosulfato de sódio pentahidratado - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99% de pureza)
- Agitador magnético
- pHmetro (Crison GL P 22), permite também a medida da temperatura, equipado com um software para programação/armazenamento de dados

O *ganciclovir* usado foi da marca Sigma-Aldrich - Espanha, e os demais reagentes da marca Panreac Química S.A, Espanha.

6.1.1.2. Reator

Nesse estudo foi empregado um reator cilíndrico de vidro com uma capacidade de 1,5 L, equipado com um medidor de pH e temperatura, e um agitador magnético. O reator foi revestido com folha de alumínio para evitar qualquer interferência de radiação indesejada.

6.1.1.3. Procedimento experimental

Em todos os experimentos com o *GCV* foi utilizada água tratada com o aparelho da Millipore (resistividade igual a $1,8 \text{ M}\Omega^{-1}$).

Foram preparados 316 mL de uma solução aquosa de *GCV* com uma concentração de 50 mg L^{-1} e transferidos para o reator sob agitação constante. A temperatura e o pH foram monitorados durante todo o processo. Em seguida, retirou-se uma alíquota de 16 mL para as análises de cromatografia e do carbono orgânico total (COT) para um tempo de reação igual a zero. Adicionou-se 2,27 mL de uma solução de H_2O_2 com concentração de 300 mg L^{-1} , e o tempo foi cronometrado. A solução de H_2O_2 foi obtida a partir de uma diluição da solução comercial. Durante este experimento, amostras eram retiradas ao longo de um intervalo de tempo total de 90 min, para análises de cromatografia e do carbono orgânico total (COT), e transferidas para vials de vidro. As amostras para as análises de cromatografia foram adicionadas a uma mistura de Na_2SO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + KI $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na proporção 1:1 (v/v), enquanto que as amostras para as análises do COT foram adicionadas a uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na mesma proporção. O objetivo desses reagentes é o de reagir com o H_2O_2 residual (LEI *et al.*, 1998; GIROTO *et al.*, 2006), como foi explicado no **Capítulo 4 (item 4.1.1.4.2)**.

6.1.1.4. Determinações analíticas

6.1.1.4.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para se estudar a remoção do *GCV*, determinou-se a concentração do fármaco ao longo do tempo. O método selecionado foi a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) em fase reversa.

O equipamento de CLAE (Waters Corporation, Massachusetts, USA) mostrado na Figura 6.1 – 1 é constituído por:

- Desgaseificador Waters
- Controlador Waters
- Amostrador automático Waters 717
- Forno para coluna e controlador de temperatura Waters
- Detector de arranjos de diodos Waters
- Software Millenium

A coluna utilizada foi da marca Merck (Darmstadt, Alemanha) e apresentava as seguintes características:

- Empacotamento: LiChroCART 250-4 LiChrospher 60 RP-select B
- Tamanho das partículas: 5 μm
- Comprimento: 250 mm
- Diâmetro interno: 4 mm



Figura 6.1 – 1. Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (Waters)

A fase móvel utilizada foi uma mistura de acetonitrila:solução aquosa de acetato de amônio $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (2:98 em volume), empregando-se um método isocrático (composição e velocidade de fluxo constantes), e com uma bomba operando numa velocidade de fluxo de 1 mL min^{-1} . O volume de injeção de cada amostra foi de $20 \mu\text{L}$. A temperatura foi fixada em $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Sob essas condições o tempo de retenção do *CGV* era de $5,5 - 5,9 \text{ min}$. A integração era realizada a partir da área dos picos das amostras injetadas, e a calibração feita empregando-se padrões do *GCV* nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mg L^{-1} .

6.1.1.4.2. Carbono Orgânico Total (COT)

O fundamento dessa técnica foi descrito no **Capítulo 4 (item 4.1.1.4.2.)**. COT é um parâmetro importante, porque ele é o único que determina com segurança o grau de mineralização atingido em processos de degradação, e auxilia na seleção do descarte de subprodutos recalcitrantes ou persistentes, que algumas vezes são mais tóxicos do que a substância original.

As amostras nesse estudo foram analisadas num equipamento TOC V_{CSN} da Shimadzu, com um amostrador automático, exibido na Figura 6.1 - 2. O equipamento era calibrado com soluções padrões de biftalato de potássio.



Figura 6.1 - 2. Analisador de COT (TOC V_{CSN} da Shimadzu)

6.1.2. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos com as análises cromatográficas mostraram que a concentração do *ganciclovir* permaneceu praticamente inalterada no intervalo de tempo investigado, e que não ocorreu nenhuma redução significativa do COT; comprovando que o H₂O₂ sozinho não tem nenhum efeito sobre a molécula do *ganciclovir*.

6.2. PROCESSO FENTON

Para esse processo foi empregado um planejamento fatorial completo 2³, no qual as três variáveis selecionadas foram: concentração do GCV, concentração do H₂O₂ e concentração dos íons Fe²⁺, em dois níveis de valores.

6.2.1. Parte Experimental

6.2.1.1. Planejamento fatorial

Os níveis escolhidos para os três fatores ([GCV], [Fe²⁺] e [H₂O₂]) mostrando seus valores reais e codificados estão apresentados na Tabela 6.2 - 1. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e em duplicata para evitar qualquer distorção estatística, e os dois níveis de cada fator foi acrescido de um ponto central executado em quaduplicata. A significância estatística dos efeitos principais e interação dos três fatores sobre as duas respostas, também foram avaliadas através de uma análise da variância (ANOVA), baseada na média quadrática do erro puro estimado a partir da variância das respostas dos valores em duplicata. Todos os cálculos e análises gráficas foram feitas com o software Statistica (STATSOFT, INC., 2004).

Tabela 6.2 – 1. Fatores e níveis para o planejamento fatorial completo 2^3 para os experimentos de Fenton. Os números -1, 0 e +1 representam os valores codificados dos valores reais fornecidos na Tabela

Fator	Nível		
	-1	0	+1
A - GCV (mg L^{-1})	25	37,5	50
B - Fe^{2+} (mg L^{-1})	11,3	22,6	33,9
C - H_2O_2 (mg L^{-1})	113	169,5	226

6.2.1.2. Reagentes e materiais

- Acetonitrila - CH_3CN (99,8% grau HPLC)
- Acetato de amônio - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (98% de pureza)
- Ácido sulfúrico - H_2SO_4 (95-98% de pureza)
- *Ganciclovir* - $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ - ($\geq 99\%$ grau HPLC)
- Iodeto de potássio - KI (98% de pureza)
- Peróxido de hidrogênio - H_2O_2 (30% p/v Comercial)
- Sulfato ferroso heptahidratado - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - (98% de pureza)
- Sulfito de sódio - Na_2SO_3 (99% de Pureza)
- Tiosulfato de sódio pentahidratado - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99% de pureza)
- Agitador magnético
- Garrafas de vidro transparentes (250 mL)
- pHmetro (Crison GL P 22), permite também a medida da temperatura, equipado com um software para programação/armazenamento de dados

O *ganciclovir* usado foi da marca Sigma-Aldrich - Espanha, e os demais reagentes da marca Panreac Química S.A, Espanha.

6.2.1.3. Procedimento experimental

Foram preparadas soluções aquosas de *GCV* nas concentrações de 25 mg L⁻¹, 37,5 mg L⁻¹ e 50 mg L⁻¹, acidificadas com H₂SO₄ 9,8 % (p/v) e com uma solução 0,5 M do mesmo ácido até pH de aproximadamente 3,0. Em seguida, 100 mL das soluções de *GCV* foram adicionadas em garrafas de vidro sob agitação magnética. As garrafas foram revestidas com folha de alumínio para evitar influências externas. Após esse procedimento, 1 mL de soluções aquosas de Fe₂SO₄·7H₂O nas concentrações de 16,95 g L⁻¹, 11,3 g L⁻¹ e 5,65 g L⁻¹, foi adicionado nas garrafas de vidro. De cada sistema foi retirada uma alíquota de igual volume, para as análises de cromatografia e do COT, e transferidas para os vials de vidro, configurando as amostras para um tempo de reação igual a zero. Em seguida, volumes apropriados de uma solução de H₂O₂ (3% p/v) foram adicionados nas respectivas garrafas e o tempo foi cronometrado. A solução de H₂O₂ foi obtida a partir de uma diluição da solução comercial. Transcorrido 60 min de reação, foi retirada uma alíquota de cada sistema para as análises de cromatografia e do COT, e transferidas para os vials de vidro. Foram utilizadas as mesmas soluções para reagir com o H₂O₂ residual como foi explicado no **item 6.1.1.3**. Todos os vials foram protegidos da ação da luz até o momento das análises.

6.2.1.4. Determinações analíticas

6.2.1.4.1. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

O equipamento de CLAE foi operado empregando-se as mesmas condições experimentais para o **estudo do efeito do H₂O₂ na molécula do ganciclovir (*GCV*)** descritas no **item 6.1.1.4.1**.

Baseado nas respostas obtidas para a remoção do *GCV*, apresentadas no planejamento fatorial, foram escolhidas as seguintes condições para se estudar a remoção do *GCV* em função do tempo: [*GCV*] = 50 mg L⁻¹; [Fe²⁺] = 67,8 mg L⁻¹ e [H₂O₂] = 113 mg L⁻¹.

6.2.1.4.2. Carbono Orgânico Total (COT)

As análises do COT foram realizadas no mesmo equipamento empregado no estudo do efeito do H_2O_2 na molécula do ganciclovir (GCV) descrito no item 6.1.1.4.2.

As condições experimentais selecionadas para se estudar a redução do COT em função do tempo, foram as mesmas selecionadas para o estudo da remoção do GCV em função do tempo, isto é: $[GCV] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 67,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 113 \text{ mg L}^{-1}$.

6.2.2. Resultados e Discussão

6.2.2.1. Resultados do planejamento fatorial 2^3

As percentagens de remoção para o GCV com o processo Fenton a partir do planejamento fatorial completo 2^3 estão mostradas na Tabela 6.2 - 2.

Tabela 6.2 - 2. Percentagens de remoção do GCV após a reação de Fenton, para todas possíveis combinações dos níveis exibidos na Tabela 6.2 - 1

Experimento	Fator			Remoção GCV (%)
	A	B	C	
1	-1	-1	-1	43,06; 47,04
2	+1	-1	-1	26,34; 26,38
3	-1	+1	-1	81,58; 81,89
4	+1	+1	-1	59,37; 59,07
5	-1	-1	+1	42,22; 42,13
6	+1	-1	+1	26,95; 26,19
7	-1	+1	+1	78,08; 77,66
8	+1	+1	+1	55,65; 89,87
9	0	0	0	44,55; 46,05 45,02; 46,00

As percentagens de remoção do *GCV* exibidas na Tabela 6.2 - 2 variaram de 26,19% (experimento 6) a 89,87% (experimento 8).

Os resultados indicam uma possível falta de ajuste, mas é prematuro fazer esta afirmação, porque usando-se os dados da Tabela 6.2 - 2 o erro puro será grandemente influenciado pela alta variação do experimento 8. Esse fenômeno pode ser decorrente de um erro grosseiro, o que implica que o experimento 8 deve ser repetido.

Para um planejamento fatorial completo 2^3 , o modelo estatístico permite o cálculo de três efeitos principais, três interações entre dois fatores, e uma interação entre os três fatores, que usualmente pode ser desprezada. O Diagrama de Pareto para os efeitos padronizados está mostrado na Figura 6.2 - 1:

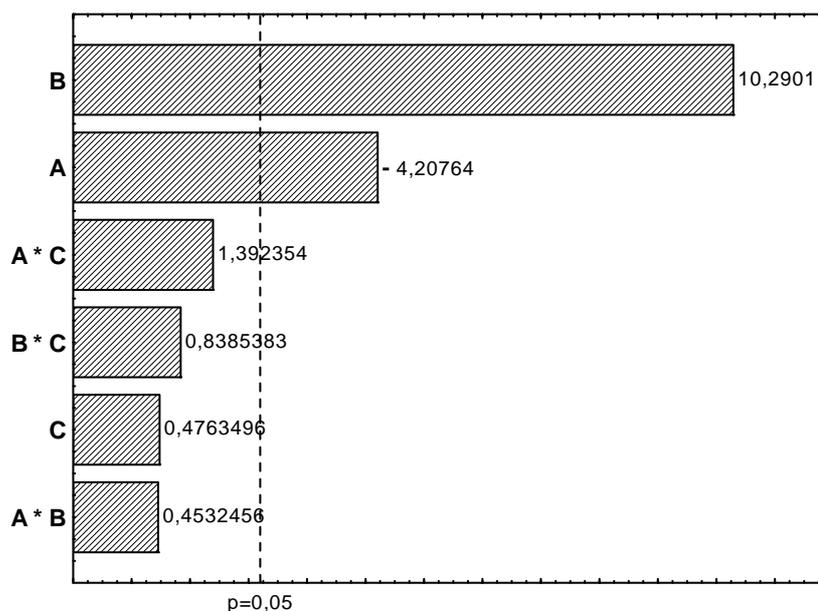


Figura 6.2 - 1. Diagrama de Pareto relativo aos efeitos padronizados de **A** (*GCV*), **B** (Fe^{2+}) e **C** (H_2O_2), e suas interações para a remoção do *GCV* após 60 min da reação de Fenton

Na Figura 6.2 - 1, a linha tracejada representa 95% do intervalo de confiança. Os efeitos que cruzam esta linha são valores significativos com respeito à resposta, na qual apenas os efeitos principais **A** e **B** são estatisticamente significativos. Dentre os dois efeitos, o efeito de **B** é maior e está associado à concentração dos íons Fe^{2+} . Esse efeito é

positivo, o que significa que ao elevar o nível do fator **B** do valor mais baixo para o valor mais alto, a remoção do *GCV* aumenta 10,3%, em média. Já o fator **A** apresenta um comportamento oposto, pois aumentando o nível do fator **A** do valor mais baixo para o valor mais alto, a remoção do *GCV* diminui 4,2%, em média.

6.2.2.2. Remoção do *GCV*

A remoção do *GCV* em função do tempo está mostrada na Figura 6.2 – 2. Nessa figura pode ser observado um comportamento interessante: uma queda abrupta da concentração do *GCV* nos 2-3 minutos da reação de Fenton, indicando que a remoção do *GCV* ocorre através de um processo rápido no estágio inicial, e permanece aproximadamente no mesmo nível ao longo do intervalo de tempo investigado. Para a primeira medida (tempo = 0 min) onde só existe *GCV* e íons Fe^{2+} , a concentração do *GCV* permanece inalterada, isso pode ser um indicativo de que os íons Fe^{2+} não interagem com a molécula do *GCV*. Baseado nesse fato pode-se supor uma possível formação de um complexo entre os íons Fe^{2+} ou $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ e a molécula do *GCV*, sendo necessária a presença do H_2O_2 para que isso ocorra. A remoção do *GCV* pode ocorrer por complexação da molécula de *GCV* e pela reação de Fenton.

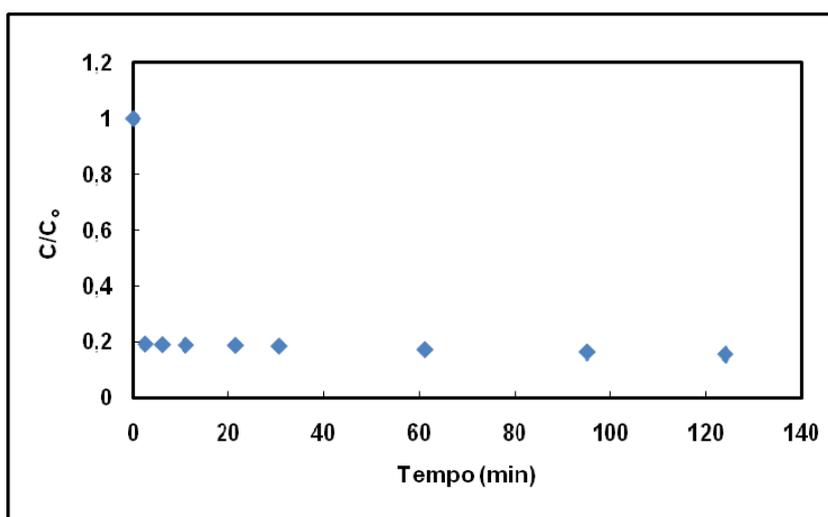
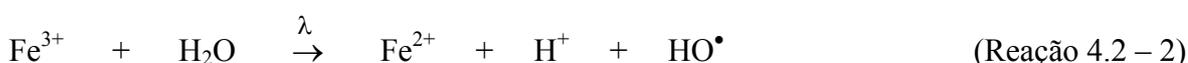


Figura 6.2 – 2. Remoção do *GVC* versus tempo para o processo Fenton. Condições experimentais: $[\text{GCV}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 67,8 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 113 \text{ mg L}^{-1}$

A reação de Fenton tem sido bastante estudada (NEYENS & BAEYENS, 2003; RIOS-ENRIQUEZ *et al.*, 2004; GOI *et al.*, 2008; WANG, 2008) e pode ser descrita classicamente através da Reação 3.5 - 14:



Quando uma irradiação apropriada é aplicada (reação foto-Fenton), a produção de radicais é aumentada e pode ser descrita pela Reação 4.2 - 2 (KATSUMATA *et al.*, 2006; KUŠIĆ *et al.*, 2006; EVGENIDOU *et al.*, 2007):



O caminho mecanístico para a reação de Fenton e foto-Fenton de acordo com a interpretação clássica é complexo, mas numa interpretação moderna para as Reações 3.5 - 14 e 4.2 - 2, assume-se que outros intermediários oxidantes, tais como complexo-ferro e ferro com uma valência alta (Fe^{4+}), são formados durante a oxidação do íon Fe^{2+} para Fe^{3+} (Reações 6.2 - 1 e 6.2 - 2) (BOSSMANN *et al.*, 1998; PIGNATELLO *et al.*, 1999):



BOSSMANN *et al.* (1998) demonstraram que a formação de um complexo Fe (II) hidratado - H_2O_2 é termodinamicamente favorável (Reações 6.2 - 3 e 6.2 - 4), em que o Fe (II) hidratado ($\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$) interage com o H_2O_2 numa reação de troca de ligante, a qual produz o complexo Fe (II) hidratado - H_2O_2 (Reação 6.2 - 3). Esse complexo poderia explicar a remoção do GCV no presente estudo, em que o mesmo poderia se ligar à molécula do GCV, justificando a necessidade da presença do H_2O_2 na solução. A complexação também pode ocorrer entre os íons de Fe - H_2O_2 e possíveis subprodutos da degradação do GCV. Com respeito à Reação 6.2 - 4, a formação do complexo intermediário de Fe (IV) ocorre via uma reação de transferência de dois elétrons.



A existência de complexos metálicos carregados $\text{Fe}^{4+}_{\text{aq}}$, $\text{Fe}^{5+}_{\text{aq}}$ e $\text{Fe}^{6+}_{\text{aq}}$ tem sido comprovada (RUSH & BIELSKI, 1986).

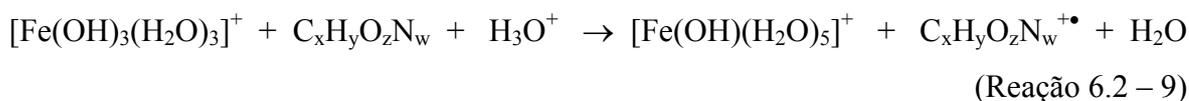
A redução do $\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}}$ para $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$ pelo H_2O_2 numa reação de Fenton (Redução Térmica) está descrita nas Reações 6.2 - 5 a 6.2 - 7:



No caso da reação foto-Fenton (Redução Fotoquímica) (Reação 6.2 - 8), tem sido mostrado que a irradiação UV acelera o reciclo dos íons $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}$, que pode ser devido a uma oxidação fotoinduzida dos ligantes dos vários complexos de Fe (III) (GOLDSTEIN *et al.*, 1993). Esse processo é mais rápido do que a redução dos íons Fe (III) para o Fe (II) como foi descrito na Reação 6.2 - 6.



Finalmente, a degradação oxidativa da matéria orgânica pode ser descrita pela Reação 6.2 - 9. Essa reação pode continuar enquanto a formação do complexo entre o Fe(II) e o peróxido não for interrompida.



6.2.2.3. Redução do COT

A redução do COT foi insignificante para as condições experimentais selecionadas ($[GCV] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 67,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 113 \text{ mg L}^{-1}$) no intervalo de tempo investigado (124 minutos). Esse resultado nos permite supor que a remoção do *GCV* dificultou sua mineralização.

6.3. PROCESSO FOTO-FENTON

O estudo do processo foto-Fenton foi aplicado para se estudar a remoção do *GCV* em função do tempo, a partir das mesmas condições experimentais selecionadas para o processo Fenton, ou seja: $[GCV] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 67,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 113 \text{ mg L}^{-1}$.

6.3.1. Parte Experimental

6.3.1.1. Reagentes e materiais

- Acetonitrila - CH_3CN (99,8% grau HPLC)
- Acetato de amônio - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (98% de pureza)
- Ácido oxálico dihidratado - $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,5% de pureza)
- Ácido sulfúrico - H_2SO_4 (95-98% de pureza)
- *Ganciclovir* - $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ - ($\geq 99\%$ grau HPLC)
- Iodeto de potássio - KI (98% de pureza)
- Nitrato de uranil hexahidratado - $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98% de pureza)
- Permanganato de potássio - KMnO_4 (98% de pureza)
- Peróxido de hidrogênio - H_2O_2 (30% p/v Comercial)
- Sulfato ferroso heptahidratado - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - (98% de pureza)
- Sulfito de sódio - Na_2SO_3 (99% de pureza)
- Tiosulfato de sódio pentahidratado - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99% de pureza)
- Agitador magnético
- Filtros Millex de $0,22 \mu\text{m}$ (Millipore GV PDGF, Waters, Espanha)

- Fitas testes para H₂O₂ Quantofix (Merck, Espanha)
- pHmetro (Crison GL P 22), permite também a medida da temperatura, equipado com um software para programação/armazenamento de dados

O *ganciclovir*, o nitrato de uranil hexahidratado e o ácido oxálico dihidratado foram da marca Sigma-Aldrich, Espanha, e os demais reagentes da marca Panreac Química S.A, Espanha.

6.3.1.2. Reator fotoquímico

O reator empregado nesse estudo foi um reator anular cilíndrico de vidro com uma capacidade de 1,5 L, equipado com uma lâmpada fluorescente UVA blacklight-blue (BL B, Phillips, Espanha), inserida num tubo de quartzo, que possui um pico de emissão máxima em 365 nm, e uma potência nominal de 4 W. O reator também foi equipado com um medidor de pH e temperatura, e um agitador magnético, o qual foi revestido com folha de alumínio para evitar perdas de luz. O fluxo de fótons em 365 nm foi medido de acordo com o método descrito por VICENTE & ESPLUGAS (1983) e KUHN *et al.* (2004), o qual será descrito no item 6.3.1.4.1 sobre **actinometria**. O fotoreator e a montagem experimental estão apresentados na Figura 6.3 – 1:



Figura 6.3 - 1. Fotoreator anular com lâmpada UVA e a montagem experimental empregados no estudo do processo foto-Fenton para o *GCV*

6.3.1.3. Procedimento experimental

Foram preparados 1015 mL de uma solução aquosa de GCV 50 mg L⁻¹ e acidificados com uma solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ até pH 3,0, e transferidos para o reator sob agitação. A temperatura e o pH foram monitorados. Em seguida foram adicionados 2,5 mL de uma solução aquosa de FeSO₄·7H₂O 137 mg L⁻¹ e, após alguns segundos, retirou-se uma alíquota de 15 mL para as análises de cromatografia e do carbono orgânico total (COT) para um tempo de reação igual a zero. A lâmpada foi ligada por um tempo de 3 minutos para alcançar uma irradiação estável. Foram adicionados 377 µL da solução comercial de H₂O₂ 30% (p/v). Em seguida a lâmpada foi inserida no reator e o tempo foi cronometrado. Durante esse experimento, as amostras foram retiradas ao longo de um intervalo de tempo total de 90 min, para as análises de cromatografia e do carbono orgânico total (COT), e transferidas para vials de vidro. Para o tempo de 90 min foi adicionada a mesma quantidade da solução de FeSO₄·7H₂O a fim de verificar se ocorreria uma nova queda brusca da concentração do GCV. Amostras foram retiradas para as análises e transferidas para vials. Todos os vials foram protegidos da ação da luz até o momento das análises. Foram utilizadas as mesmas soluções para reagir com o H₂O₂ residual como explicado no **item 6.1.1.3**. No caso das amostras para as análises de COT, as mesmas foram filtradas com filtros Millex de 0,22 µm. O consumo de H₂O₂ durante a reação foi acompanhado utilizando-se fitas testes para H₂O₂ Quantofix.

6.3.1.4. Determinações analíticas

6.3.1.4.1. Actinometria

A actinometria é um método comum para determinar a intensidade de uma fonte de radiação. Nesse caso, o sistema actinométrico usado foi o da decomposição fotoquímica do ácido oxálico na presença do nitrato de urânio (VICENTE & ESPLUGAS, 1983; KUHN *et al.*, 2004). A reação de decomposição do ácido oxálico num pH entre 3 e 7, para uma taxa de conversão do ácido oxálico menor do que 20%, obedece a seguinte reação:



6.3.1.4.2. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

O equipamento de CLAE foi operado empregando-se as mesmas condições experimentais para o **estudo do efeito do H₂O₂ na molécula do ganciclovir (GCV)** descritas no **item 6.1.1.4.1.**

O estudo da remoção do *GCV* em função do tempo foi realizado a partir das mesmas condições escolhidas para o processo Fenton ($[GCV] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 67,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 113 \text{ mg L}^{-1}$), diferenciando apenas pela adição de uma nova quantidade de íons Fe^{2+} igual a $67,8 \text{ mg L}^{-1}$ no tempo de 90 min, a fim de verificar o efeito do Fe na reação.

6.3.1.4.3. Carbono Orgânico Total (COT)

As análises do COT foram realizadas no mesmo equipamento empregado no **estudo do efeito do H₂O₂ na molécula do ganciclovir (GCV)** descrito no **item 6.1.1.4.2.**

As condições experimentais selecionadas para se estudar a redução do COT em função do tempo, foram as mesmas selecionadas para o estudo da remoção do *GCV* em função do tempo, isto é: $[GCV] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 67,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 113 \text{ mg L}^{-1}$, com uma adição da $[Fe^{2+}] = 67,8 \text{ mg L}^{-1}$ no tempo de 90 min.

6.3.2. Resultados e Discussão

6.3.2.1. Actinometria

Através da actinometria e das características da lâmpada, a intensidade da radiação pode ser calculada. O valor do fluxo fotônico no presente reator para um comprimento de onda de 365 nm foi de aproximadamente $0,52 \mu\text{Einstein s}^{-1}$.

6.3.2.2. Remoção do *GCV*

A remoção do *GCV* em função do tempo está apresentada no gráfico da Figura 6.3 – 2. Nesse caso, também ocorreu uma queda brusca da concentração do *GCV* no

primeiro intervalo de tempo. Comparando-se esse gráfico com o obtido para o processo Fenton (Figura 6.2 – 3), pode ser constatado que a queda na concentração do GCV foi um pouco menor. É possível supor que ocorreu a formação de um complexo entre íons de Fe ou Fe – H₂O₂ e a molécula do GCV. O gráfico também revela uma completa remoção do GCV em torno de 99 min de reação, diferentemente do que ocorreu com o processo Fenton, indicando que a adição de Fe²⁺ pode ter favorecido novamente à formação de mais complexo.

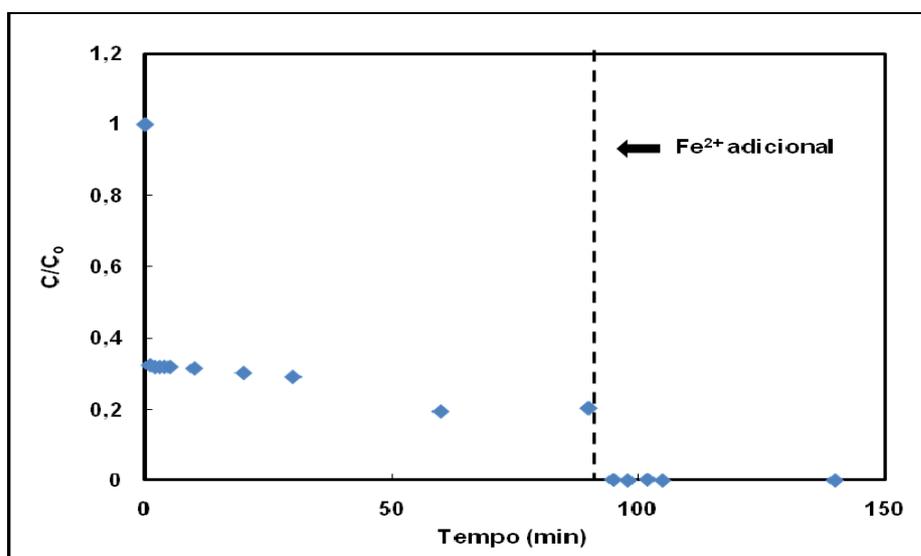


Figura 6.3 – 2. Remoção do GVC versus tempo para o processo foto-Fenton. Condições experimentais: [GCV] = 50 mg L⁻¹, [Fe²⁺] = 67,8 mg L⁻¹, [H₂O₂] = 113 mg L⁻¹. Com uma quantidade adicional de Fe²⁺ (67,8 mg L⁻¹) num tempo de 90 min

6.3.2.3. Redução do COT

A redução do COT pode ser vista na Figura 6.3 – 3. Para o intervalo de tempo de 90 min não houve nenhuma diminuição do COT, no entanto, com a adição de uma nova quantidade de Fe²⁺ no tempo de 90 min ocorre uma pequena redução do COT, cerca de 20%. Também pode ser constatada uma pequena diminuição desse teor de carbono, que alcança o valor de 0,6, ou seja, 40% de redução para o último tempo medido (140

minutos). Nesse estudo com o processo foto-Fenton, não ocorreu nenhuma redução do COT em 90 min, tal como observada com o processo Fenton, levando a supor que o efeito da radiação, a qual propicia uma maior produção dos radicais hidroxilas, não alterou o processo de oxidação do contaminante. No entanto, a adição de Fe^{2+} propiciou uma redução no COT de $\sim 20\%$.

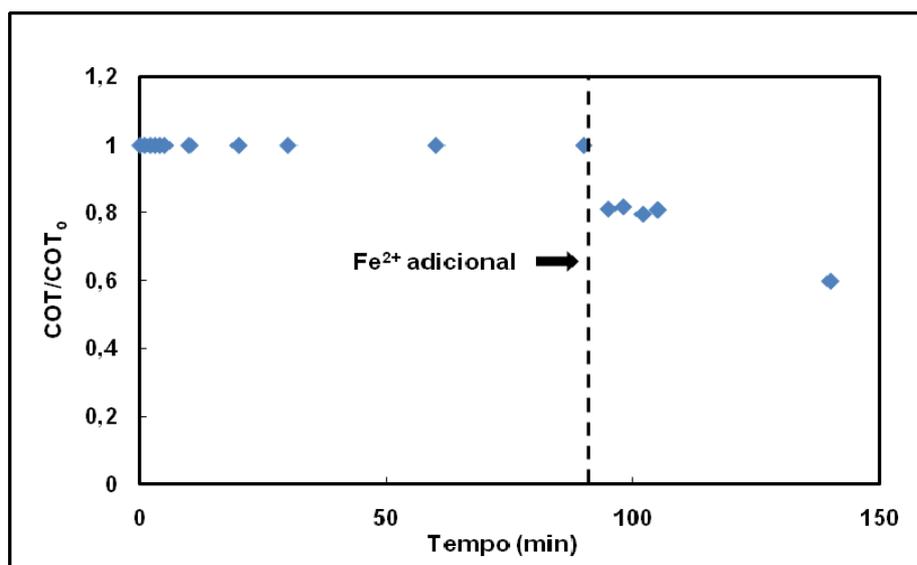


Figura 6.3 – 3. Redução do COT versus tempo para o GCV com o processo foto-Fenton. Condições experimentais: $[\text{GCV}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 67,8 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 113 \text{ mg L}^{-1}$. Com uma quantidade adicional de Fe^{2+} ($67,8 \text{ mg L}^{-1}$) num tempo de 90 min

6.4. EFEITO DO Fe^{2+} NA REAÇÃO DE FENTON E FOTO-FENTON

Com o objetivo de investigar o efeito da possível formação de um complexo entre Fe^{2+} , H_2O_2 e GCV na reação de Fenton e foto-Fenton, foram realizados experimentos com uma maior concentração de íons Fe^{2+} . As condições experimentais selecionadas foram: $[\text{GCV}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 90,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 113 \text{ mg L}^{-1}$.

Inicialmente será apresentado o procedimento experimental para o processo Fenton e depois para o processo foto-Fenton. Para uma melhor comparação dos dois processos, os

resultados da remoção do *GCV* e da redução do carbono orgânico total, em função do tempo, serão apresentados em dois itens separadamente.

6.4.1. Parte Experimental

6.4.1.1. Reagentes e materiais

- Acetonitrila - CH_3CN (99,8% grau HPLC)
- Acetato de amônio - $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (98% de pureza)
- Ácido sulfúrico - H_2SO_4 (95-98% de pureza)
- *Ganciclovir* - $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_4$ - ($\geq 99\%$ grau HPLC)
- Iodeto de potássio - KI (98% de pureza)
- Peróxido de hidrogênio - H_2O_2 (30% p/v Comercial)
- Sulfato ferroso heptahidratado - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - (98% de pureza)
- Sulfito de sódio - Na_2SO_3 (99% de Pureza)
- Tiosulfato de sódio pentahidratado - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99% de pureza)
- Agitador magnético
- Filtros Millex de $0,22 \mu\text{m}$ (Millipore GV PDGF, Waters, Espanha)
- Fitas testes para H_2O_2 Quantofix (Merck, Espanha)
- Reator fotoquímico
- pHmetro (Crison GL P 22), permite também a medida da temperatura, equipado com um software para programação/armazenamento de dados

O *ganciclovir* utilizado foi da marca Sigma-Aldrich - Espanha e os demais reagentes da marca Panreac Química S.A, Espanha.

6.4.1.2. Procedimento experimental

6.4.1.2.1. Processo Fenton

Foram preparados 506 mL de uma solução aquosa de *GCV* 50 mg L^{-1} acidificados com uma solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 3,0, e transferidos para o reator desprovido

da lâmpada. A temperatura e o pH foram monitorados. Em seguida foi adicionado 1,5 mL de uma solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $151,8 \text{ g L}^{-1}$ sob agitação e, após alguns segundos, foi retirada uma alíquota de 6 mL para as análises de cromatografia e COT para um tempo de reação igual a zero. Foram adicionados 189 μL da solução comercial de H_2O_2 30% (p/v) e o tempo foi cronometrado. Durante este experimento, amostras foram retiradas ao longo do tempo para análises de cromatografia e do COT, e transferidas para vials de vidro. Todos os vials foram protegidos da ação da luz até o momento das análises. Foram utilizadas as mesmas soluções para reagir com o H_2O_2 residual como explicado no **item 6.1.1.3.**

Todas as amostras foram filtradas com filtros Millex de $0,22 \mu\text{m}$ antes das análises. O consumo de H_2O_2 durante a reação foi acompanhado utilizando fitas testes para H_2O_2 Quantofix.

6.4.1.2.2. Processo foto-Fenton

Foram preparados 1010 mL de uma solução aquosa de *GCV* 50 mg L^{-1} e acidificados com uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ H_2SO_4 até pH 3,0 e transferidos para o reator sob agitação. A temperatura e o pH foram monitorados. Em seguida foi adicionado 3,0 mL de uma solução aquosa de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $151,8 \text{ g L}^{-1}$ sob agitação e, após alguns segundos, foi retirada uma alíquota de 10 mL para as análises de cromatografia e do COT para um tempo de reação igual a zero. A lâmpada foi ligada por um tempo de 3 minutos para alcançar uma irradiação estável. Foram adicionados 377 μL da solução comercial de H_2O_2 30% (p/v), em seguida a lâmpada foi inserida no reator e o tempo foi cronometrado. Amostras foram retiradas ao longo do tempo para análises cromatográficas e do COT, sendo transferidas para vials de vidro, que foram protegidos da ação da luz até o momento das análises. Foram utilizadas as mesmas soluções para reagir com o H_2O_2 residual como explicado no **item 6.1.1.3.**

Tanto para o processo de filtração das amostras como para o acompanhamento do H_2O_2 , adotou-se o mesmo procedimento para o caso do processo Fenton.

6.4.1.3. Determinações analíticas

Os equipamentos empregados e o procedimento analítico para as amostras com os dois processos de oxidação, foram idênticos aos apresentados anteriormente no estudo dos processos Fenton (item 6.2) e foto-Fenton (item 6.3).

6.4.2. Resultados e Discussão

6.4.2.1. Remoção do GCV

A remoção do GCV em função do tempo para os processos Fenton e foto-Fenton está mostrada na Figura 6.4 – 1. Os gráficos dessa figura exibem um comportamento idêntico aos relatados anteriormente sobre a queda brusca da concentração do GCV na presença de íons Fe^{2+} com a adição do H_2O_2 .

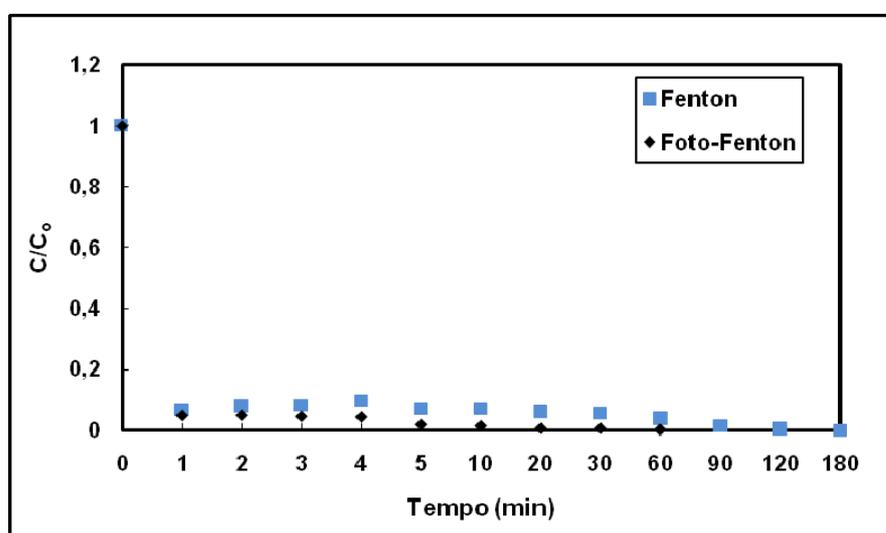


Figura 6.4 – 1. Remoção do GVC versus tempo com os processos Fenton e foto-Fenton. Condições experimentais: $[\text{GCV}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 90,4 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 113 \text{ mg L}^{-1}$

No caso do processo Fenton, constata-se uma completa remoção do *GCV* em 180 min de reação, enquanto que para o processo foto-Fenton essa remoção é alcançada no tempo de 60 min, indicando a influência da radiação UVA.

6.4.2.2. Redução do COT

A redução do COT em função do tempo para os dois processos de oxidação está exibida na Figura 6.4 – 2.

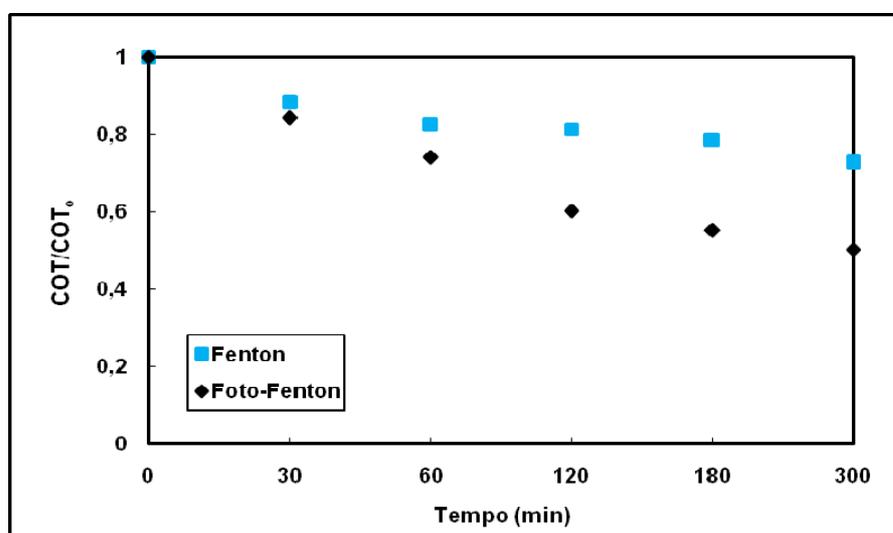


Figura 6.4 – 2. Redução do COT versus tempo para o *GCV* com os processos Fenton e foto-Fenton. Condições experimentais: $[GCV] = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 90,4 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 113 \text{ mg L}^{-1}$

Na figura acima pode ser constatada uma redução maior do COT para o processo foto-Fenton em comparação com o processo Fenton. Para um tempo de reação de 300 min a percentagem de redução do COT foi de 50% e 27% para os processos foto-Fenton e Fenton, respectivamente. Isso indica novamente, o efeito da radiação UVA sobre a oxidação da molécula do *ganciclovir*, que favorece a formação dos radicais hidroxilas num sistema foto-Fenton (TROVÓ *et al.*, 2008).

6.5. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE TRATAMENTO

O estudo da remoção da cor e degradação da molécula do *Ganciclovir* foi realizado com a aplicação de dois processos oxidativos avançados: Fenton e foto-Fenton luz UVA. Portanto, torna-se importante realizar uma análise comparativa sobre a eficiência dos mesmos.

6.5.1. Remoção do GCV

A remoção inicial do GCV foi de 80% para o processo Fenton e 70% para o processo foto-Fenton, como pode ser visto nas Figuras 6.2 – 2 e 6.3 - 2, respectivamente. Em ambos os processos foi observado o mesmo comportamento, ou seja, uma queda brusca na remoção do fármaco nos 2-3 minutos da reação, após a adição do Fe^{2+} , indicando que a remoção ocorre através de um processo rápido nesses primeiros minutos, e permanece quase que inalterada ao longo do intervalo de tempo de investigado. A esse comportamento foi atribuído a possível formação de um complexo entre os íons Fe^{2+} ou $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ e a molécula do GCV. A importância do Fe^{2+} frente ao H_2O_2 pode ser constatada em função dos resultados iniciais, mostrando que para o sistema com o GCV e H_2O_2 não houve nenhuma remoção do fármaco, evidenciando que a remoção da molécula do GCV depende da presença dos íons Fe^{2+} .

No caso do processo foto-Fenton, investigou-se o efeito de uma quantidade adicional de íons Fe^{2+} no intervalo de tempo de 90 min, e observou-se uma nova queda brusca na remoção do fármaco, levando a remoção total da molécula, de acordo com a Figura 6.3 – 2.

A influência dos íons Fe^{2+} na remoção do fármaco para os dois processos de tratamento, também foi investigada com uma concentração inicial de Fe^{2+} maior do que a empregada anteriormente, em que foi constatada uma queda brusca no intervalo de tempo de 1 minuto, levando a uma remoção inicial de ~ 95%, como exhibe a Figura 6.4 – 1. Esse resultado mostrou a influência da radiação na remoção do GCV, em que a remoção total com o processo Fenton foi alcançada no tempo de 180 min, enquanto que com o processo foto-Fenton esse tempo foi de 60 min.

6.5.2. Redução do COT

Com os dois processos de tratamento, a redução do COT foi insignificante para as condições experimentais selecionadas ($[GCV] = 50 \text{ mg L}^{-1}$; $[Fe^{2+}] = 67,8 \text{ mg L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 113 \text{ mg L}^{-1}$) no intervalo de tempo investigado: 124 e 90 min para os processos Fenton e foto-Fenton, respectivamente. Tal resultado permite supor que a remoção do *GCV* dificultou a sua mineralização. Entretanto, para o processo foto-Fenton, com uma quantidade adicional de íons de Fe^{2+} no tempo de 90 min, ocorreu uma pequena redução do COT, cerca de 20%, como está mostrado na Figura 6.3 – 3. Em que a redução máxima alcançada para o COT foi de 40% para o intervalo estudado (140 minutos).

A influência dos íons Fe^{2+} na redução do COT também foi investigada com uma $[Fe^{2+}]$ inicial igual a $90,4 \text{ mg L}^{-1}$, para os dois processos de tratamento, como está mostrado na Figura 6.4 – 2. Em que pode ser constatada uma redução maior do COT para o processo foto-Fenton em comparação com o processo Fenton. Para o intervalo de tempo de 300 min, a percentagem de redução do COT para o processo foto-Fenton foi de 50%, enquanto que com o processo Fenton, essa redução foi de apenas 27%, comprovando o efeito da radiação no processo de mineralização da molécula do *ganciclovir*.

CAPÍTULO 7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

7.1. CONCLUSÕES

Os resultados e análises dos estudos realizados no presente trabalho levaram às conclusões apresentadas a seguir.

7.1.1. Estudo com o *Remazol Black B*

- Para uma remoção da cor do corante de 98-100% pelo processo Fenton, os melhores níveis dos três fatores estudados foram: $[H_2O_2] = 200 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 2 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de reação = 60 minutos; enquanto que para o processo foto-Fenton luz UVA, os níveis para o peróxido de hidrogênio e tempo de reação foram mais baixos, ou seja: $[H_2O_2] = 150 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de reação = 40 minutos, comprovando a influência da radiação na reação de Fenton;
- O fator concentração do Fe^{2+} foi o mais importante dentre os três estudados, com os três POA;
- As análises espectrofotométricas mostraram que com os processos foto-Fenton luz UVA e luz visível, os picos de absorção característicos do corante desaparecem após o tratamento, enquanto que no caso do processo Fenton, dois novos picos aparecem na região em torno de 190 nm, sugerindo a formação de espécies com transições na região UV;
- As percentagens de remoção do *Remazol Black B* alcançadas nos três processos estudados para as mesmas condições experimentais seguiram a ordem: foto-Fenton luz UVA > foto-Fenton luz visível > Fenton, com 100%, 97,32% e 88,90%, respectivamente. Tais resultados revelam que a radiação propicia uma maior remoção do corante, e que a luz UVA apresenta vantagens frente à luz visível;
- A redução do COT para os processos foto-Fenton luz UVA, foto-Fenton luz visível e Fenton, a partir de condições otimizadas para uma remoção $\geq 98\%$, foi de 36,%, 27% e 18%, respectivamente, comprovando que o processo foto-Fenton é mais eficiente que o processo Fenton, e que a luz UVA é mais eficiente que a luz visível.
- Considerando que a fonte de radiação luz visível (lâmpada Luz do Dia Especial – OSRAM Universal Brasil k 528) utilizada nessa pesquisa, apresenta um custo menor que a luz UVA (lâmpada UVA blacklight-blue XELUX T10 BL B), em cerca de 70%;

do ponto de vista econômico, esse é um resultado interessante, uma vez que a redução do corante e a redução do COT para o processo foto-Fenton com a luz visível apresentaram valores bem próximos dos obtidos com a luz UVA. Portanto, a lâmpada de menor custo poderia ser empregada com sucesso para a remoção e mineralização do *Remazol Black B*, levando a uma aplicação em larga escala.

7.1.2. Estudo com o *Remazol Red RB 133%*

- Para os níveis de $[\text{Fe}^{2+}] = 4,4 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 145 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de reação = 1 hora empregados nos dois processos foto-Fenton, as percentagens de remoção com o emprego da luz UVA foram um pouco maiores do que as obtidas com radiação da luz visível, nos experimentos do planejamento fatorial, comprovando o efeito da luz UVA na formação de uma maior quantidade de radicais hidroxila OH^\bullet ;
- O efeito das duas lâmpadas na ruptura das ligações dos grupos característicos da molécula do *Remazol Red RB 133%*, e o conseqüente desaparecimento desses picos, foi similar;
- O processo de fotocatalise heterogênea com o TiO_2/UV mostrou uma percentagem de remoção da cor $\geq 85\%$ para o *Remazol Red RB 133%*, para todas as combinações dos níveis dos fatores estudados, em que uma remoção de 100% foi alcançada quando empregaram-se as seguintes condições experimentais: $\text{pH}_0 = 6,0$, $[\text{TiO}_2] = 0,67 \text{ g L}^{-1}$ e tempo de reação = 6 horas;
- As análises espectrofotométricas em todos os estudos com o *Remazol Red RB 133%* mostraram a extinção dos picos característicos do corante, indicando que ocorreu uma fragmentação total da molécula do corante;
- A constância do pH durante todos os experimentos no estudo como o TiO_2/UV , é um indicativo de que não houve formação de aminas, reforçando a idéia de fragmentação da molécula;
- A redução do COT foi de apenas 21% para o processo com TiO_2/UV , a partir de condições otimizadas para uma remoção de 100%, sugerindo que a molécula do *Remazol Red RB 133%* foi parcialmente oxidada, produzindo provavelmente compostos alifáticos de cadeias pequenas;

- Os testes de toxicidade empregando os microcrustáceos *Daphnia magna* mostraram que, tanto a amostra do corante com tratamento como a amostra sem tratamento, a partir das condições otimizadas para uma remoção de 100%, não são tóxicas, reforçando também a hipótese de formação de compostos alifáticos de cadeias pequenas.

7.1.3. Estudo com o *Ganciclovir*

- A concentração de Fe^{2+} é o fator mais importante na reação de Fenton;
- Para a reação do *ganciclovir* (50 mg L^{-1}) na presença do H_2O_2 numa concentração igual $2,27 \text{ mg L}^{-1}$ não há remoção do fármaco;
- Existe a possível formação de um complexo entre o íon Fe^{2+} e a molécula do *ganciclovir*, para a faixa de concentração de 11,3 a $90,4 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe^{2+} estudada, e essa complexação depende da presença do H_2O_2 ;
- O processo foto-Fenton foi mais eficiente do que o processo Fenton na remoção do *ganciclovir*, comprovando o efeito da radiação UV em propiciar uma maior formação de radicais hidroxilas.

7.2. PERSPECTIVAS

7.2.1. Estudo com o *Remazol Black B*

- Realizar um estudo cinético para os três processos oxidativos avançados em função da redução do COT;
- Empregar a luz UVC e solar como fontes de radiação para o processo foto-Fenton, partindo-se das condições experimentais otimizadas empregadas nesse estudo, para efeito comparativo, visando a economia no processo;
- Realizar testes de toxicidade para as amostras do corante após o tratamento com os quatro tipos de processos: Fenton, foto-Fenton luz UVA, foto-Fenton luz UVC, foto-Fenton luz visível e foto-Fenton luz solar;
- Empregar a fotocatalise heterogênea com o TiO_2 na remoção e degradação do *Remazol Black B* para os três tipos de radiação (luz UVA, luz UVC e luz solar);

- Realizar testes de toxicidade para as amostras do corante tratadas com os três tipos diferentes de processos com TiO_2 (TiO_2/UVA , TiO_2/UVC , $\text{TiO}_2/\text{luz solar}$);
- Realizar estudos com um efluente real de uma empresa pertencente a um dos pólos de confecção do estado, a fim de viabilizar um tratamento economicamente viável, através de projetos de parceria Universidade-Empresa.

7.2.2. Estudo com o *Remazol Red RB 133%*

- Aplicar o processo Fenton para a remoção e degradação do corante;
- Empregar a análise do COT para quantificar a degradação do corante partindo-se de condições experimentais otimizadas para os processos Fenton, foto-Fenton luz UVA, foto-Fenton luz UVC e foto-Fenton luz visível;
- Realizar um estudo cinético para os quatro POA (Fenton, foto-Fenton luz UVA, foto-Fenton luz UVC e foto-Fenton luz visível) em função da redução do COT;
- Empregar a luz solar como fonte de radiação na remoção e degradação do corante, partindo-se das mesmas condições experimentais empregadas no estudo com os processos foto-Fenton, para efeito comparativo;
- Realizar testes de toxicidade para as amostras do corante após os processos Fenton, foto-Fenton (luz UVA, luz UVC, luz visível e luz solar).
- Empregar a fotocatalise heterogênea com o TiO_2 na remoção e degradação do *Remazol Red RB 133%* com a radiação luz UVC e solar, partindo-se das condições otimizadas obtidas no estudo com a luz UVA, e realizar um estudo comparativo com as três fontes de radiação;
- Realizar testes de toxicidade para as amostras do corante após o processo de fotocatalise heterogênea com o TiO_2 (luz UVC e luz solar);
- Realizar estudos com um efluente real de uma empresa pertencente a um dos pólos de confecção do estado, objetivando viabilizar um tratamento econômico, através de projetos de parceria Universidade-Empresa.

7.2.3. Estudo com o *Ganciclovir*

- Investigar o efeito do H_2O_2 na molécula do *ganciclovir*, na presença e na ausência dos íons Fe^{2+} , com o emprego de uma faixa maior de concentração para o H_2O_2 e o Fe^{2+} ;
- Realizar um estudo cinético para a remoção do *ganciclovir* para os processos Fenton e foto-Fenton;
- Empregar análises de GC-MS para determinação dos possíveis intermediários de reação;
- Realizar um estudo da biodegradabilidade do *ganciclovir* para os dois processos;
- Realizar testes de toxicidade das amostras após os dois tratamentos.

CAPÍTULO 8. ORIENTAÇÃO EM TRABALHOS CIENTÍFICOS

Aluna: Daniela Pacheco Hopper

Curso: Engenharia Química/UFPE

Período: Janeiro a fevereiro de 2005

Co-orientação no Relatório de Estágio Curricular (Título): Remoção do Corante Remazol Black B de soluções aquosas utilizando reagente de Fenton e Luz Solar

Apresentação: 15 de abril de 2005

Aluna: Patrícia Santos Ferreira

Curso: Engenharia Química/UFPE

Período: Novembro de 2005 a dezembro de 2006

Aluna: Paula Barone da Paz Sales

Curso: Engenharia Química/UFPE

Período: Novembro de 2005 a dezembro de 2006

Co-orientação no Relatório de Estágio Curricular (Título): Estudo da Remoção da Cor e Degradação de Corantes Têxteis de Soluções Aquosas Sintéticas utilizando Técnicas de Oxidação Avançada

Apresentação: 29 de fevereiro de 2008

Aluna: Sandra Maria Queiroz de Souza

Curso: Engenharia Química/UFPE

Período: Março a agosto de 2005

CAPÍTULO 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

ABADULLA, E.; ROBRA, K. H.; GUBITZ, G. M.; SILVA, L. M.; CAVACO-PAULO, A. Enzymatic decolourisation of textile dyeing effluents. *Tex. Res. J.* v. 70, p. 409, 2000.

ABDELMECK, F.; GHEZZAR, M. R.; BELHADJ, M.; ADDOU, A.; BRISSET, J.-L. Bleaching and Degradation of Textile Dyes by Nonthermal Plasma Process at Atmospheric Pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 45, n. 1, p. 23-29, 2006.

ADLER, P.; STEGER-HARTMANN, T.; KALBFUS, W. Distribution of natural and synthetic estrogenic steroid hormones in water samples from Southern and Middle Germany. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* v. 29, n. 4, p. 227-241, 2001.

AKYOL, A.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst. *J. Hazard. Mater.* v. B124, p. 241-246, 2005.

AKYOL, A.; BAYRAMOGLU, M. The degradation of an azo dye in a batch slurry photocatalytic reactor. *Chem. Eng. Process.* v. 47, p. 2150-2156, 2008.

ALATON, I. A.; BALCIOĞLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Res.* v. 36, p. 1143-1154, 2002.

ALATON, I. A.; BALCIOĞLU, I. A. The effect of pre-ozonation on the H₂O₂/UV-C treatment of raw and biologically pre-treated textile industry wastewater. *Water Sci. Technol.* v. 45, p. 297-304, 2002.

ALCÂNTARA, M. R.; DALTIM, D. A Química do Processamento Têxtil. *Quím. Nova.* v. 19, n. 3, p. 320-330, 1996.

AI-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res.* v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ALI, N.; HAMEED, A.; AHMEDB, S. Physicochemical characterization and Bioremediation perspective of textile effluent, dyes and metals by indigenous bacteria. *J. Hazard. Mater.* v. 164, n. 1, p. 322-328, 2009.

ALLEN, S. J.; McKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J. Colloid Int. Sci.* v. 280, p. 322-333, 2004.

ALMEIDA E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DÚRAN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. *Quím. Nova.* v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

AL-MOMANI, F. **Combination of photo-oxidation processes with biological treatment.** 2003. 371 p. Tesis (Doctorado en Ingeniería Química Ambiental) - Departament d'Enginyeria Química I Metallúrgica. Facultat de Química - Universitat de Barcelona, Spain.

ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSONS, S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - a review. *Environ. Technol.* v. 22, p. 409-427, 2001.

ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PAXEUS, N. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere.* v. 50, n. 10, p. 1319-1330, 2003a.

ANDREOZZI, R.; VINCENZO, C.; MAROTTA, R.; RADOVNIKOVIC, A. Ozonation and H₂O₂/UV treatment of clofibric acid in water: A kinetic investigation. *J. Hazard. Mater.* v. 103, n. 3, p. 233-246, 2003b.

ARSLAN-ALATON, I.; DOGRUEL, S. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. *J. Hazard. Mater.* v. B112, p. 105-113, 2004.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSES, F. Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v. 165, n. 1-3, p. 165-175, 2004.

ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J.-E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. *Dyes Pigments.* v. 78, n. 2, p. 117-130, 2008.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A. Degradation of Remazol Black B dye and its simulated dyebath wastewater by advanced oxidation processes of heterogeneous and homogeneous media. *Color. Technol.* v. 117, p. 38-42, 2001.

ARSLAN, I.; BALCIOĞLU, I. A.; TUHKANEN, T. Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent. *Chemosphere.* v. 39, n. 15, p. 2767-2783, 1999.

B

BALAKRISHNAN., P. A.; ARUNAGIRI, A.; RAO, P. G. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. *J. Electrostat.* v. 56, n. 1, p. 77-86, 2002.

BALANOSKY, E.; HERRERA, F.; LOPEZ, A.; KIWI, J. Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance. *Water Res.* v. 34, n. 2, p. 582-596, 2000.

BALI, U.; ÇATALKAYA, E.; ŞENGÜL, F. Photodegradation of Reactive Black 5, Direct Red 28 and Direct Yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study. *J. Hazard. Mater.* v. 114, n. 1-3, p. 159-166, 2004.

BANAT, I. M.; McMULLAN, G.; MEEHAN, C.; KIRBY, N.; NIGAM, P.; SMYTH, W. F.; MARCHANT, R. Microbial decolorization of textile dyes present in textile industries effluent. In: INDUSTRIAL WASTE TECHNICAL CONFERENCE. **Proceedings...** Indianapolis, USA, p.1-16, 1999.

BANAT, I. M.; NIGAM, P.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Microbial decolourization of textile-dye-containing effluents: a review. *Biores. Technol.* v. 58, p. 217-227, 1996.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Indústria.** 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.

BARTELS, P.; Von TÜMPLING Jr., W. The environmental fate of the antiviral drug oseltamivir carboxylate in different waters. *Sci. Tot. Environ.* v. 405, n. 1-3, p. 215-225, 2008.

BAUER, C.; JACQUE, P.; KALT, A. Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v. 140, n. 1, p. 87-92, 2001.

BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, M.; ALVÁREZ, P. Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada (II): Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono radiación ultravioleta. *Ingen. Quím.* v. 331, p. 161-168, 1997.

BERGNA, G.; BIANVHI, R.; MALPEI, F. GAC Adsorption of ozonated secondary textile effluents for industrial water reuse. *Water Sci. Tecnol.* v. 40, n. 4-5, p. 435-442, 1999.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water. *J. Colloid Interf. Sci.* v. 281, n. 1, p. 49-55, 2004.

BIGDA, R. J. Consider Fenton's chemistry for Wastewater treatment. *Chem. Eng. Progr.* v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.

BILA, D. M.; M. DEZOTTI. Fármacos no meio ambiente. *Quím. Nova.* v. 26, n. 4, p. 523-530, 2003.

BOHREROVA, Z.; LINDEN, K. G. Standardizing photoreactivation: Comparison of DNA photorepair rate in *Escherichia coli* using four different fluorescent lamps. *Water Res.* v. 41, n. 12, p. 2832-2838, 2007.

BOROSKI, M.; RODRIGUES, A. C.; GARCIA, J. C.; SAMPAIO, L. C.; NOZAKI, J.; HIOKA, N. Combined electrocoagulation and TiO₂ photoassisted treatment applied to wastewater effluents from pharmaceutical and cosmetic industries. *J. Hazard. Mater.* v. 162, n. 1, p. 448-454, 2009.

BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E. P.; PAYAWAN Jr., L.; STRAUB, M.; WÖRNER, M.; BRAUN, A. M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *J. Phys. Chem. A.* v. 102, p. 5542-5550, 1998.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom. *Environ. Health Perspec.* v. 113, n. 12, p. 1705-1711, 2005.

BOUWER, H. Integrated water management: emerging issues and challenges. *Agric. Water Manag.* v. 45, p. 217-228, 2000.

BOX, G. E. P.; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. **Statistics for Experimenters**. 2. ed. New Jersey, USA: Wiley, Hoboken, 2005.

BUMPUS, J. A. Microbial degradation of azo dyes. *Prog. Ind. Microbiol.* v. 32, p. 157-176, 1995.

C

CARNEIRO, P. A.; NOGUEIRA, R. F. P.; ZANONI, M. V. B. Homogeneous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation. *Dyes Pigments.* v. 74, p. 127-132, 2007.

CATANHO, M.; MALPASS, G. R. P.; MOTHEO, A. J. Photoelectrochemical treatment of the dye reactive red 198 using DSA1 electrodes. *Appl. Catal. B: Environ.* v. 62, p. 193-200, 2006.

ÇETIN, D.; DÖNMEZ, G. Decolorization of reactive dyes by mixed cultures isolated from textile effluent under anaerobic conditions. *Enzyme Microb. Technol.* v. 38, n. 7, p. 926-930, 2005.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. *Water Res.* v. 35, p. 1047-1051, 2001.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; PRADO, J.; ESPLUGAS, S. Tratamiento de aguas y aguas residuales mediante utilización de procesos de oxidación avanzada. *Química & Industria. Sociedad Chilena de Química.* n. 1-2, p. 28-32, 1996.

CHATZITAKIS, A.; BERBERIDOU, C.; PASPALTSIS, I.; KYRIAKOU, G.; SKLAVIADIS, T.; POULIOS, I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water Res.* v. 42, n. 1-2, p. 386-394, 2008.

CHEN, X.; OOI, C. P. Hydrolytic degradation and drug release properties of ganciclovir-loaded biodegradable microspheres. *Acta Biomaterialia.* v. 4, p. 1046-1056, 2008.

CHIN, P.; OLLIS, D. F. Decolorization of organic dyes on Pilkington ActivTM photocatalytic glass. *Catal. Today.* v. 123, p. 177-188, 2007.

CHUANG, T.; CHENG, S.; TONG, S. Removal and destruction of benzene, toluene and xylene from wastewater by air stripping and catalytic oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 31, p. 2466-2472, 1992.

CLARA, M.; STRENN, B.; GANS, O.; MARTINEZ, E.; KREUZINGER, N.; KROISS, H. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a

membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res.* v. 39, n. 19, p. 4797-4807, 2005.

COMORETTO, L.; CHIRON, S. Comparing pharmaceutical and pesticide loads into a small Mediterranean river. *Sci. Tot. Environ.* v. 349, p. 201-210, 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2008.

COSTA, F. A. P.; REIS, E. M.; AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Bleaching and photodegradation of textile dyes by H₂O₂ and solar or ultraviolet radiation. *Sol. Energy.* v. 77, n. 1, p. 29-35, 2004.

COUTO, S. R.; RIVELA, I.; MUÑOZ, M. R.; SANROMÁN, A. Stimulation of ligninolytic enzyme production and the ability to decolourise Poly R-478 in semi-solid-state cultures of *Phanerochaete chrysosporium*. *Biores. Technol.* v. 74, n. 2, p. 159-164, 2000.

CPRH - Companhia Pernambucana do Meio Ambiente. Informações da Diretoria de Controle Ambiental - Região de Supervisão II. Jan. 2009.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Biores. Technol.* v. 97, p. 1061-1085, 2006.

D

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Quím. Nova.* v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DANTAS, R. F.; CONTRERAS, S.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *J. Hazard. Mat.* v. 150, p. 790-794, 2008.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de peróxido de hidrogênio em um catalisador híbrido e oxidação avançada de efluente têxtil por reagente Fenton modificado**. 2005. 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

De CLERCQ, E. Antiviral drugs in current clinical use. *J. Clin. Virol.* v. 30, p. 115-133, 2004.

De CLERCQ, E. Recent highlights in the development of new antiviral drugs. *Curr. Opin. Microbiol.* v. 8, p. 552–560, 2005.

DE LAAT, J.; GALLARD, H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe (III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modelling. *Environ. Sci. Technol.* v. 33, p. 2726-2732, 1999.

DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBAYA, M.; KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* v. 150, p. 737-746, 2008.

E

EI-BAHY, Z. M.; ISMAIL, A. A.; MOHAMED, R. M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue). *J. Hazard. Mater.* v. 166, n. 1, p. 138-143, 2009.

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

ESSAWY, A. A.; EI-HAG ALI, A.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization. *J. Hazard. Mater.* v. 157, n. 2-3, p. 547-552, 2008.

EVGENIDOU, E.; KONSTANTINOY, I.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Res.* v. 41, n. 9, p. 2015-2027, 2007.

F

FARRÉ, M.; FERRER, I.; GINEBREDÀ, A.; FIGUERAS, M.; OLIVELLA, L.; TIRAPU, L.; VILANOVA, M.; BARCELÓ, D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography-mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *J. Chromatogr. A.* v. 938, n. 1-2, p. 187-197, 2001.

FEITKENHAUER, H.; MEYER, U. Integration of biotechnological wastewater treatment units in textile finishing factories: from end of the pipe solutions to combined production and wastewater treatment units. *J. Biotechnol.* v. 89, n. 2-3, p. 185-192, 2001.

FENG, W.; NANSHENG, D.; HELIN, H. Degradation mechanism of azo dye C. I. Reactive Red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions. *Chemosphere.* v. 41, n. 8, p. 1233-1238, 2000.

FENTON, H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc. Trans.* v. 65, p. 899-910, 1894.

FORGACS, E.; CSERHÁTI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewater: A review. *Environ. Int.* v. 30, p. 953-971, 2004.

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

G

GAHR, F.; HERMANUTZ, F.; OPPERMANN, W. Ozonation - An important technique to comply with new German Laws for textile wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* v. 30, n. 3, p. 255-263, 1994.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photooxidação of the phenylazonaphtol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*. v. 45, n. 6-7, p. 997-1005, 2001.

GALLARD, H.; DE LAAT, J. Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Res.* v. 34, p. 3107-3116, 2000.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E.; BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, T. Purificación de águas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. In: CYTED. Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea, 2001.

GANESH, R.; BOARDMAN, G. D.; MICHELSEN, D. Fate of azo dyes in sludges. *Water Res.* v. 28, n. 6, p. 1367-1376, 1994.

GARCÍA-MONTAÑO, J.; PÉREZ-ESTRADA, L.; OLLER, I.; MALDONADO, M. I.; TORRADES, F.; PERAL, J. Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes. *J. Photochem. Photob. A: Chem.* v. 195, p. 205-214, 2008.

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

GHALY, M. Y.; HARTEL, G.; MAYER, R.; HASENEDER, R. Photochemical oxidation p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-fenton process: A comparative study. *Waste Management*. v. 21, n. 1, p. 41-47, 2001.

GHISELLI, G. **Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados utilizando reagente de Fenton**. 2001. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I.; MANSILLA, H. D. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-modificado reactions under UV-A irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A*. v. 167, p. 59-67, 2004.

GHOREISHI, S. M.; HAGHIGHI, R. Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent. *Chem. Eng. J.* v. 95, p. 163-169, 2003.

GIROTO, J. A.; GUARDANI, R.; TEIXEIRA, A. C. S. C.; NASCIMENTO, C. A. O. Study on the Photo-Fenton degradation of Polyvinyl Alcohol in Aqueous Solution. *Chem. Eng. Process.* v. 45, p. 523-532, 2006.

GLAZE, W.H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. Eng.* v. 9, p. 335-342, 1987.

GOI, A.; VERESSININA, Y.; TRAPIDO, M. Degradation of salicylic acid by Fenton and modified Fenton treatment. *Chem. Engineer. J.* v. 143, p. 1-9, 2008.

GOLDSTEIN, S.; MEYERSTEIN, D.; CZAPSK, G. The Fenton reagents. *Free Radical Biol. Med.* v. 15, n. 4, p. 435-445, 1993.

GÓMEZ, M. J.; MARTÍNEZ BUENO, M. J.; LACORTE, S.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; AGÜERA, A. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere.* v. 66, p. 993-1002, 2007.

GONZÁLEZ, O.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton. Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *J. Hazard. Mater.* v. 146, p. 459-464, 2007.

GOTTLIEB, A.; SHAW, C.; SMITH, A.; WHEATLEY, A.; FORSYTHE, S. The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolourisation. *J. Biotechnol.* v. 101, p. 49-56, 2003.

GOTVAJN, A. Z.; ZAGORC-KONCAN, J.; TISLER, T. Pretreatment of highly polluted pharmaceutical waste broth by wet air oxidation. *J. Environ. Eng. ASCE*. v. 133, p. 89-94, 2007.

GUARATINI, C. I.; ZANONI, V. B. Corantes Têxteis. *Quím. Nova*. v. 23, p. 71-78, 2000.

GUARDABASSI, L.; LO FO WONG, D. M. A.; DALSGAARD, A. The effects of tertiary wastewater treatment on the prevalence of antimicrobial resistant bacteria. *Water Res.* v. 36, n. 8, p. 1955-1964, 2002.

GUILLEMOT, D. Antibiotic use in humans and bacterial resistance. *Curr. Opin. Microbiol.* v. 2, n. 5, p. 494-498, 1999.

GUPTA, G. S.; PRASAD, G.; SINGH, V. H. Removal of chrome dye from aqueous solutions by mixed adsorbents: fly ash and coal. *Water Res.* v. 24, p. 45-50, 1990.

H

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *J. Proc. Roy. Soc. London A*. v. 147, p. 332-351, 1934.

HAO, O. J.; KIM, H.; CHIANG P.-C. Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* v. 30, n. 4, p. 449-505, 2000.

HARTMANN, A.; ALDER, A. C.; KOLLER, T.; WIDMER, R. M. Identification of fluoroquinolone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater. *Environ. Toxicol. Chem.* v. 17, n. 3, p. 377-382, 1998.

HASSEMER, M. E. N.; SENS, M. L. Tratamento do efluente de uma indústria têxtil. Processo físico-químico com ozônio e coagulação/floculação. *Eng. Sanit. Amb.* v. 7, n. 1-2, p. 30-36, 2002.

HO, Y. S.; McKAY, G. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. *Proc. Biochem.* v. 38, p. 1047-1061, 2003.

HOHENBLUM, P.; GANS, O.; MOCHE, W.; SCHARF, S.; LORBEER, G. Monitoring of selected estrogenic hormones and industrial chemicals in groundwaters and surface waters in Austria. *Sci. Total Environ.* v. 333, n. 1-3, p. 185-193, 2004.

HOPPER, D. P. **Tratamento de efluentes de indústrias têxteis utilizando processos oxidativos avançados.** 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil.

HOSONO, M.; ARAI, H.; AIZAWA, M.; YAMAMOTO, I.; SHIMIZU, K.; SUGIYAMA, M. Decoloration and degradation of azo dye in aqueous solution of supersaturated with oxygen by irradiation of high-energy electron beams. *Appl. Rad. Iso.* v. 44, p. 1199-1203, 1993.

HUA, W.; BENNETT, E. R.; LETCHER, R. J. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Res.* v. 40, n. 12, p. 2259-2266, 2006.

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

HUBER, M. M. **Elimination of pharmaceuticals during oxidative treatment of drinking water and wastewater: application of ozone and chlorine dioxide.** 2004. 187 p. Dissertation (Doctor of Sciences). Swiss Federal Institute of Technology Zurich, Switzerland.

I

INGERSLEV, F.; TORÄNG, L.; LOKE, M.-L.; HALLING-SØRENSEN, B.; NYHOLM, N. Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere.* v. 44, n. 4, p. 865-872, 2001.

J

JOSS, A.; ZABCZYNSKI, S.; GÖBEL, A.; HOFFMANN, B.; LÖFFLER, D.; McARDELL, C. S.; TERNES, T. A.; THOMSEN, A.; SIEGRIST, H. Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Res.* v. 40, n. 8, p. 1686-1696, 2006.

K

KARCHER, S.; KORNMÜLLER, A.; JEKEL, M. Cucurbituril for water treatment. Part I: Solubility of cucurbituril and sorption of reactive dyes. *Water Res.* v. 35, n. 14, p. 3309-3316, 2001.

KATSUMATA, H.; KANECO, S.; SUZUKI, T.; OHTA, K.; YOBIKO, Y. Degradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins in aqueous solution by Fe(II)/H₂O₂/UV system. *Chemosphere.* v. 63, n. 4, p. 592-599, 2006.

KAUR, S.; SINGH, V. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂. *Ultrason. Sonochem.* v. 14, p. 531-537, 2007.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. *Chem. Eng. J.* v. 139, n. 3, p. 453-461, 2008.

KHATAEE, A. R.; PONS, M. N.; ZAHRAA, O. Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *J. Hazard. Mater.* v. 168, n. 1, p. 451-457, 2009.

KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Internat.* v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009.

KOLÁŘ, M.; URBÁNEK, K.; LÁTAL, T. Antibiotic selective pressure and development of bacterial resistance. *Inter. J. Antimicrob. Agents*. v. 17, n. 5, p. 357-363, 2001.

KOROLKOVAS, A.; BURCKHALTER, J. H. **Química Farmacêutica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1988. p. 3-4, 6, 649, 650.

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY, S. E.; SCHMIDT, R. Chemical actinometry (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*. v. 76, n. 12, p. 2105–2146, 2004.

KULIK, N.; TRAPIDO, M.; GOI, A.; VERESSININA, Y.; MUNTER, R. Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production. *Chemosphere*. v. 70, n. 8, p. 1525-1531, 2008.

KUMAR, M. N. V. R.; SRIDHARI, T. R.; BHAVANI, K. D.; DUTTA, P. K. Trends in color removal from textile mill effluents. *Colorage*. v. 40, p. 25–34, 1998.

KÜMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere*. v. 45, n. 6-7, p. 957-969, 2001.

KUNZ, A.; ZAMORA, P.P.; MORAES, S.G.; DURAN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Quím. Nova*. v. 25, n. 1, p. 78-82, 2002.

KURBUS, T.; LE MARECHAL, A. M.; VONCINA, D. B. Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes. *Dyes Pigments*. v. 58, p. 245-252, 2003.

KUŠIĆ, H.; KOPRIVANAC, N.; BOŽIĆ, A. L.; SELANEC, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *J. Hazard. Mater*. v. 136, n. 3, p. 632-644, 2006.

L

LEDAKOWICZ, S. Integrated processes of chemical and biological oxidation of wastewaters. *Environ. Protect. Eng.* v. 24, n. 1-2, p. 35-47, 1998.

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

LEI, L.; HU, X.; YUE, P. L.; BOSSMANN, S. H.; GLIB, S.; BRAUN, A. M. Oxidative degradation of poly vinyl alcohol by the photochemically enhanced Fenton reaction. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v. 116, n. 2, p. 159-166, 1998.

LI, K.; YEDILER, A.; YANG, M.; SCHULTE-HOSTEDE, S.; WONG, M. H. Ozonation of oxytetracycline and toxicological assessment of its oxidation by-products. *Chemosphere.* v. 72, p. 473-478, 2008.

LIOU, M.-J.; LU, M.-C.; CHEN, J.-N. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes. *Water Res.* v. 37, p. 3172-3179, 2003.

LOKE, M.-L.; INGERSLEV, F.; HALLING-SØRENSEN, B.; TJØRNELUND, J. Stability of Tylosin A in manure containing test systems determined by high performance liquid chromatography. *Chemosphere.* v. 40, n. 7, p. 759-765, 2000.

LOPEZ, A.; BOZZI, A.; MASCOLO, G.; KIWI, J. Kinetic investigation on UV and UV/H₂O₂ degradations of pharmaceutical intermediates in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v. 156, p. 121-126, 2003.

LU, M. C. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere.* v. 40, n. 2, p. 125-130, 2000.

LUCAS, M. S.; DIAS, A. A.; SAMPAIO, A.; AMARAL, C.; PERES, J. A. Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton’s reagent-yeast. *Water Res.* v. 41, n. 5, p. 1103-1109, 2007.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. *Dyes Pigments*. v. 74, n. 3, p. 622-629, 2007.

M

MAGALHÃES, M. J. M. R. **Indução plasmática da mercerização em materiais celulósicos**. 2007. 201 p. Tese (Doutoramento em Engenharia Têxtil) - Escola de Engenharia. Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.

MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Appl. Catal. B: Environ.* v. 37, n. 1, p. 1-15, 2002.

MALIK, P. K.; SAHA, S. K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Sep. Purif. Technol.* v. 31, p. 241-250, 2003.

MANSILLA, H. D.; MORA, A.; PINCHEIRA, C.; MONDACA, M. A.; MARCATO, P. D.; DURÁN, N.; FREER, J. New photocatalytic reactor with TiO₂ coating on sintered glass cylinders. *Appl. Catal. B: Environ.* v. 76, n. 1-2, p. 57-63, 2007.

MANSILLA, H. D.; YEBER, M. C.; FEER, J.; RODRÍGUEZ, J.; BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Water Sci. Technol.* v. 35, n. 4, p. 273-278, 1997.

MARCO, A.; ESPLUGAS, S.; SAUM, G. How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment. *Water Sci. Technol.* v. 35, n. 4, p. 321-327, 1997.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* v. 28, n. 15, p. 181A-185A, 1994.

MATSUI, M.; KOBAYASHI, K.; SHIBATA, K.; TAKASE, Y. Ozonation of dyes. II. Ozone treatment of 4-phenylazo-1-naphthol. *J. Soc. Dyers Colourists.* v. 97, n. 5, p. 210-213, 1981.

McDERMOTT, S. L.; WALSH, J. E.; HOWARD, R. G. A comparison of the emission characteristics of UV-LEDs and fluorescent lamps for polymerisation applications. *Opt. Laser Technol.* v. 40, p. 487-493, 2008.

MÉNDEZ-ARRIAGA, F.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J. Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation. *Water Res.* v. 42, p. 585-594, 2008.

MERICİ, S.; SELCUK, H.; GALLO, M.; BELGIORNO, V. Decolourisation and detoxifying of Remazol Red dye and its mixture using Fenton's reagent. *Desalination.* v. 173, p. 239-248, 2005.

MERODIO, M.; CAMPANERO, M. A.; MIRSHAHI, T.; MIRSHAHI, M.; IRACHE, J. M. Development of a sensitive method for the determination of ganciclovir by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.* v. 870, p. 159–167, 2000.

MITSUAYA, H.; YARCHOAN, R.; BRODER, S. Molecular targets for AIDS therapy. *Science.* Washington. v. 249, p.1533, 1990.

MOLINARI, R.; PIRILLO, F.; LODDO, V.; PALMISANO, L. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor. *Catal. Today.* v. 118, p. 205-213, 2006.

MONTAÑO, J. G. **Combination of oxidation processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal.** 2007. 262 p. Tesis (Doctorado en Química) - Departament de Química. Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Spain.

MULROY, A. When the cure is the problem: antibiotic contamination of surface water and groundwater may be promoting the development of drug resistant pathogens. *Water Environ. Technol.* v. 13, n. 5, p. 31-36, 2001.

MUNTER, R.; PREIS, S.; KALLAS, J.; TRAPIDO, M.; VERESSININA, Y. Advanced oxidation processes (AOPs): Water treatment technology for the twenty-first century. *Kemia-Kemi*. v. 28, n. 5, p. 354-362, 2001.

MURUGANANTHAN, M.; YOSHIHARA, S.; RAKUMA, T.; UEHARA, N.; SHIRAKASHI, T. Electrochemical degradation of 17 β -estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode. *Electrochim. Acta*. v. 52, p. 3242-3249, 2007.

MURUGANANDHAN, M.; SWAMINATHAN, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes - a comparative study. *Sep. Purif. Technol.* v. 48, n. 3, p. 297-303, 2006.

MURUGANANDHAN, M.; SWAMINATHAN, M. Solar driven decolourisation of Reactive Yellow 14 by advanced oxidation processes in heterogeneous and homogeneous media. *Dyes Pigments*. v. 72, n. 2, p. 137-143, 2007.

MUTHUKUMAR, M.; SELVAKUMAR, N. Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. *Dyes Pigments*. v. 62, n. 3, p. 221-228, 2004.

N

NAKADA, N.; SHINOHARA, H.; MURATA, A.; KIRI, K.; MANAGAKI, S.; SATO, N.; TAKADA, H. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Res.* v. 41, n. 19, p. 4373-4382, 2007.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J. Hazard. Mater.* v. B98, p. 33-50, 2003.

NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I. M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. Physical removal of textile dyes from effluents and solid-state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Biores. Technol.* v. 72, n. 3, p. 219-226, 2000.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; MODE, D. F. Solar photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichloro-phenol using enhanced photo-Fenton process. *Chemosphere*. v. 48, p. 385-391, 2002.

O

ØLLGAARD, H.; FROST, L.; GALSTER, J.; HANSEN, O. C. **Survey of azo-colorants in Denmark: Consumption, use, health and environmental aspects**. Nov. 1998. 209 p. Danish Technological Institute, Environment. Ministry of Environment and Energy, Denmark - Danish Environmental Protection Agency.

P

PATEL, K.; TRIVEDI, S.; LUO, S.; ZHU, X.; PAL, D.; KERN, E. R.; MITRA, A. K. Synthesis, physicochemical properties and antiviral activities of ester prodrugs of ganciclovir. *Internat. J. Pharma*. v. 305, p. 75–89, 2005.

PEREIRA, V. J.; WEINBERG H. S.; LINDEN, K. G.; SINGER, P. C. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. *Environ. Sci. Technol.* v. 41, p. 1682-1688, 2007.

PETROVIC, M.; BARCELO, D. LC-MS² for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment. *Trends Anal. Chem.* v. 26, n. 6, p. 191-192, 2007.

PIECHOK, J. T.; THOMA, K.; **Pharmaceutical Photostabiliby and Stabilization Technology**. USA: Ed. Informa Healthcare, 2007.

PIGNATELLO, J. J.; LIU, D.; HUSTON, P. Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.* v. 33, p. 1832-1839, 1999.

PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F. Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. *J. Catal.* v. 82, n. 2, p. 404-417, 1983.

R

RAFQAH, S.; WONG-WAH-CHUNG, P.; NELIEU, S.; EINHORN, J.; SARAKHA, M. Phototransformation of triclosan in the presence of TiO₂ in aqueous suspension: mechanistic approach. *Appl. Catal. B Environ.* v. 66, p. 119-125, 2006.

REUTERGÅRDH, L. B.; IANGPHASUK, M. Photocatalytic decolourization of reactive azo dye: A comparison between TiO₂ and us photocatalysis. *Chemosphere.* v. 35, n. 3, p. 585-596, 1997.

RICHARDSON, M. L.; BOWRON, J. M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.* v. 37, n. 1, p. 1-12, 1985.

RIORDAN, C.; McHALE, A. P. Removal of lead from solution using non-living residual brewery yeast. *Bioproc. Eng.* v. 19, p. 277-280, 1998.

RIOS-ENRIQUEZ, M.; SHAHIN, N.; DURÁN-DE-BAZÚA, C.; LANG, J.; OLIVEROS, E.; BOSSMANN, S. H.; BRAUN, A. M. Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylydine using the optimal experimental design methodology. *Sol. Energy.* v. 77, p. 491-501, 2004.

ROBERT, D.; DONGUI, B.; WEBER, J.-V. Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO₂ aqueous suspension. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v. 156, n.1-3, p. 195-200, 2003.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biores. Technol.* v. 77, p. 247-255, 2001.

RODRIGUES, C. S. D., MADEIRA, L. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Optimization of the azo dye Procion Red H-EXL. Degradation by Fenton's reagent using experimental design. *J. Hazard. Mater.* v. 164, n. 2-3, p. 987-994, 2009.

RODRÍGUEZ, M. **Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement.** 2003. 314 p. Tesis (Doctorado en Ingeniería Química Ambiental) - Departament d'Enginyeria Química I Metallúrgica. Facultat de Química - Universitat de Barcelona, Spain.

RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. The photo-Fenton reaction - an effective photochemical wastewater treatment process. *J. Photochem. Photobiol. A.* v. 73, p. 75-78, 1993.

RUSH, J. D.; BIELSKI, B. H. J. Pulse radiolysis studies of alkaline Fe(III) and Fe(VI) solutions. Observation of transient iron complexes with intermediate oxidation states. *J. Am. Chem. Soc.* v. 108, p. 523-525, 1986.

S

SAGAWA, G.; LEHNARD, A.; LUBBER, M.; BAHNEMANN, D. The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations. *Helvetica Chimica Acta.* v. 84, p. 3742-3759, 2001.

SAIF, M.; ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. Titanium dioxide nanomaterial doped with trivalent lanthanide ions of Tb, Eu and Sm: Preparation, characterization and potential applications. *Inorg. Chim. Acta* v. 360, p. 2863-2874, 2007.

SAMMARTINO, M. P.; BELLANTI, F.; CASTRUCCI, M.; RUIU, D.; VISCO, G.; ZOCCARATO, T. Ecopharmacology: Deliberated or casual dispersion of pharmaceutical principles, phytosanitary, personal health care and veterinary products in environment needs a multivariate analysis or expert systems for the control, the measure and the remediation. *Microchem. J.* v. 88, n. 2, p. 201-209, 2008.

SANCHEZ-PRADO, L.; BARRO, R.; GARCIA-JARES, C.; LLOMPART, M.; LORES, M.; PETRAKIS, C.; KALOGERAKIS, N.; MANTZAVINOS, D.; PSILLAKIS, E. Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater. *Ultrason. Sonochem.* v. 15, p. 689-694, 2008.

SANIN, L. B. B. *A Indústria Têxtil e o Meio Ambiente. Tecnologia e Meio Ambiente*. In: CONGRESSO DA FLAQT, 14, 1997, Caracas. **Anais...** Caracas, 1997. p. 13-34.

SAUER, T. **Degradação fotocatalítica de corante e efluente têxtil**. 2002. 124 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

SCHENKEL, F.; RUDAZ, S.; DAALI, Y.; OESTREICHER, M. K.; VEUTHEY, J.-L.; DAYER, P. Development and validation of a new reversed-phase ion pairing liquid chromatographic method with fluorescence detection for penciclovir analysis in plasma and aqueous humor. *J. Chromatogr. B*. v. 826, p. 1-7, 2005.

SCHRANK, S. G. **Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil**. 2000. 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

SEVIMLI, M. F.; KINACI, C. Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process. *Water Sci. Technol.* v. 45, p. 279-286, 2002.

SHEMER, H.; KUNUKCU, Y. K.; LINDEN, K. G. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*. v. 63, n. 2, p. 269-276, 2006.

SHU, H-Y; CHANG, M-C. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. *Dyes Pigments*. v. 65, n. 1, p. 23-31, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; BASDLER, G. C.; MORRILL, T. C.; **Spectrophotometric Identification of Organic Compounds**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1991. cap. 7.

SOHRABI, M. R.; GHAVAMI, M. Photocatalytic degradation of Direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters. *J. Hazard. Mater.* v. 153, n. 3, p. 1235-1239, 2008.

SOULET, B.; TAUXE, A.; TARRADELLAS, J. Analysis of acidic drugs in swiss wastewaters. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* v. 82, n. 10, p. 659-667, 2002.

SOUZA, M. V. N.; ALMEIDA, M. V. Drogas anti-VIH: passado, presente e perspectivas futuras. *Quím. Nova.* vol. 26, n. 3, p. 366-372, 2003.

STACKELBERG, P. E.; GIBBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sc. Tot. Environ.* v. 377, n. 2-3, p. 255-272, 2007.

STATSOFT, Inc. STATISTICA (data analysis software system), versão 6.1. www.statsoft.com. 2004.

STEENKEN-RICHTER, I.; KERNER, W. D. Decolorising textile effluents. *J. Soc. Dyers Colourists.* v. 108, n. 4, p. 182-186, 1992.

SUMPTER, J. P. Xenoendocrine disrupters - environmental impacts. *Toxicol. Lett.* v. 102-103, p. 337-342, 1998.

SUN, Y.; PIGNATELLO, J. Photochemical-reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. *Environ. Sci. Technol.* v. 27, p. 304-310, 1993.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Res.* v. 37, p. 1535-1544, 2003.

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

SWAMY, J.; RAMSAY, J. A. Effects of Mn^{2+} and NH_4^+ concentrations on laccase and manganese peroxidase production and amaranth decoloration by *Trametes versicolor*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* v. 51, n. 3, p. 391-400, 1999.

SYCHEV, A. Y., ISAK, V. G. Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the activation of organic substrates. *Russ. Chem. Rev.* v. 64, p. 1105-1129, 1995.

T

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Res.* v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.

TASAKI, T.; WADA, T.; FUJIMOTO, K.; KAI, S.; OHE, K.; OSHIMA, T.; BABA, Y.; KUKIZAKI, M. Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles. *J. Hazard. Mater.* v. 162, n. 2-3, p. 1103-1110, 2009.

TERNES, T. A.; STÜBER, J.; HERRMANN, N.; MCDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, B. Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res.* v. 37, p. 1976-82, 2003.

THONGCHAI, P.; LUANGDILOK, W. Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions. *Water Res.* v. 34, n. 17, p. 4177-4184, 2000.

THRON, M.; EICHNER, K.; ZIEGLEDER, G. The influence of light of different wavelengths on chlorophyll-containing foods. *Lebensm.-Wiss. u.- Technol.* v. 34, p. 542-548, 2001.

TONLÉ, I. K.; NGAMENI, E.; TCHEUMI, H. L.; TCHIÉDA, V.; CARTERET, C.; WALCARIUS, A. Sorption of methylene blue on an organoclay bearing thiol groups and application to electrochemical sensing of the dye. *Talanta.* v. 74, n. 4, p. 489-497, 2008.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Decolorization and mineralization of commercial reactive dyes under solar light assisted photo-Fenton conditions. *Solar Ener.* v. 77, n. 5, p. 573-581, 2004.

TROVÓ, A. G.; MELO, S. A. S.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process - Application to sewage treatment plant effluent. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v. 198, n. 2-3, p. 215-220, 2008.

TZITZI, M.; VAYENAS, D. V.; LYBERATOS, G. Pretreatment of textile industrial wastewaters with ozone. *Water Sci. Technol.* v. 29, n. 9, p. 151-160, 1994.

U

UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMENECH, X.; PERAL, J. Replacement of H₂O₂ by O₂ in Fenton and photo-Fenton reactions. *Chemosphere.* v. 41, n. 8, p. 1187-1192, 2000.

UYGUR, A. An overview of oxidative and photooxidative decolorisation treatments of textile waste waters. *J. Soc. Dyers Colourists.* v. 113, n. 7-8, p. 211-217, 1997.

V

VAN der ZEE, F. P. **Anaerobic azo dye reduction.** 2002. 154 p. Doctoral Thesis. Wageningen University, The Netherlands.

VANDEVIVERE, P. V.; BIANCHI, R.; VERSTRAETE, W. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 72, p. 289-302, 1998.

VASILIOS, A. S.; TRIANTAFYLLOS, A. A. Photocatalyzed degradation of the biocides chlorothalonil and dichlofluanid over aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catal. B: Environ.* v. 46, n. 1, p. 175-188, 2003.

VIENO, N. M.; HARKKI, H.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* v. 41, p. 5077-5084, 2007a.

VIENO, N.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland. *Water Res.* v. 41, n. 5, p. 1001-1012, 2007b.

VICENTE, M.; ESPLUGAS, S. Calibrado del fotoreactor anular. *Afinidad.* v. 387, p. 453-457, 1983.

VINODGOPAL, K.; JULIE, P.; MAKOGON, O.; KAMAT, P. V. Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, Remazol Black B. *Water Res.* v. 32, n. 12, p. 3346-3350, 1998.

VINODGOPAL, K.; WYNKOOP, D. E.; KAMAT, P. V. Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7 on TiO₂ particles using visible light. *Environ. Sci. Technol.* v. 30, n. 5, p. 1660-1666, 1996.

VOGEL, A. I.; **Química Analítica Cuantitativa, Teoría y Práctica.** Buenos Aires: Kapelusz, 1960. v. 1.

VOGEL. **Análise Química Quantitativa.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1992. p. 204.

VOGT, M.; HIRSCH, M. S. Prospects for the prevention and therapy of infectious with human immunodeficiency virus. *Rev. Infect. Dis.* v. 8, p. 991, 1986.

Von GURTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Res.* v. 37, n. 7, p. 1443-1467, 2003.

W

WANG, C.; YEDILER, A.; LIENERT, D.; WANG, Z.; KETTRUP, A. Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of oxidation products. *Chemosphere.* v. 52, p. 1225-1232, 2003.

WANG, S. A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater. *Dyes Pigments.* v. 76, p. 714-720, 2008.

WEBER, R.; SMITH, E. Removing dissolved organic contaminants from water. *Environ. Sci. Technol.* v. 20, p. 970-979, 1986.

WEBER, E. J.; STICKNEY, V. C. Hydrolysis kinetics of Reactive Blue 19-Vinyl Sulfone. *Water Res.* v. 27, n. 1, p. 63-67, 1993.

WONG, Y. X.; YU, J. Laccase-catalyzed decolorization of synthetic dyes. *Water Res.* v. 33, p. 3512-3520, 1999.

WU, CHUNG-HSIN. Effects of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/TiO₂-based systems. *Dyes Pigments.* v. 77, p. 31-38, 2008.

X

XAVIER, L. F. W.; MOREIRA, I. M. N. S.; HIGARASHI, M. M.; MOREIRA, J. C., FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S. Fotodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em placas de sílica impregnadas com dióxido de titânio. *Quím. Nova.* v. 28, n. 3, p. 409-413, 2005.

Y

YURDAKAL, S.; LODDO, V.; AUGUGLIARO, V.; BERBER, H.; PALMISANO, G.; PALMISANO, L. Photodegradation of pharmaceutical drugs in aqueous TiO₂ suspensions: Mechanism and kinetics. *Cat. Today.* v. 129, n. 1-2, p. 9-15, 2007.

Z

ZANONI, M. V. B.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje.* v. 29, p. 61-64, 2001.

ZHANG, Y.; ZHOU, J. L.; NING, B. Photodegradation of estrone and 17 β -estradiol in water. *Water Res.* v. 41, p. 19-26, 2007.

ZHOU, H.; SMITH, D. W. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *J. Environ. Eng. Sci.* v.1, n. 4, p. 247-264, 2002.

ZHU, C.; WANG, L.; KONG, L.; YANG, X.; WANG, L.; ZHENG, S.; CHEN, F.; MAIZHI, F.; ZONG, H. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO_2 + UV in aqueous solution. *Chemosphere*. v. 41, p. 303-309, 2000.

ZIELIŃSKA, B.; GRZECHULSKA, J.; MORAWSKI, A. W. Photocatalytic decomposition of textile dyes on TiO_2 -Tytanpol A11 and TiO_2 -Degussa P25. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* v. 157, n. 1, p. 65-70, 2003.

Site internet

<http://www.suapesquisa.com/poluicaodaagua>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Dye>

http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_historia.asp

<http://quark.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/dye/corantes.html>

http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp

<http://membros.tripod.com/alkimia/corantes.htm>

www.sigmaaldrich.com

www.lafepe.pe.gov.br

<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>