

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Degradação de resíduos gerados na determinação de atividade
antioxidante pelo método de *DPPH***

Kethlin Flora Curiel

Trabalho de conclusão de curso apresentado como
parte dos requisitos para obtenção do título de:
Bacharela em Ciências dos Alimentos pela
Universidade de São Paulo

**Piracicaba
2020**

Kethlin Flora Curiel

**Degradação de resíduos gerados na determinação de atividade
antioxidante pelo método de *DPPH***

Orientadora:

Profa. Dra. WANESSA MELCHERT MATTOS

Trabalho de conclusão de curso apresentado como
parte dos requisitos para obtenção do título de
Bacharela em Ciências dos Alimentos pela
Universidade de São Paulo

**Piracicaba
2020**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, por sempre acreditarem e investirem em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação foi que deram, em alguns momentos, a esperança para seguir. Pai, sua presença significou segurança e certeza de que não estou sozinha nessa caminhada.

Obrigada por tudo!

*As minhas queridas amigas, Camila e Laís,
dedico este trabalho. Por estarem comigo nessa
jornada, por todas as risadas e choros. E por
tudo que passamos juntas nesses 5 anos.
Obrigada por todos os momentos!*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela minha vida, e por me permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da realização deste trabalho.

Aos meus pais e a minha irmã, Djalma, Elzili e Thainá, que me incentivaram desde o início e compreenderam minha ausência para a realização desse grande sonho, completar meus estudos em uma universidade pública. Vocês são tudo pra mim!

Ao Bruno Henrique, pelas incontáveis vezes que me apoiou e dedicou seu tempo para me acalmar e incentivar a seguir em frente para conquistar todos meus sonhos.

À Camila e Laís, que sempre estiveram ao meu lado, pela amizade incondicional e pelo apoio e paciência demonstrado ao longo de todo o período de tempo em que me dediquei à universidade.

Aos meus amigos deixo aqui minha gratidão, pois foram eles que fizeram com que eu seguisse sempre de cabeça erguida.

À minha orientadora Profa. Dra. Wanessa M. Mattos, pelas oportunidades, dedicação e amizade bem como a sua paciência e confiança para a realização deste trabalho. Muito obrigada!!

A todos dos GEQAV, por todos os momentos bons e ruins e todo o aprendizado. A técnica de laboratório Rita pela paciência, dedicação e boa vontade de ensinar a todos.

Agradeço à universidade por ter me recebido tão bem e de forma tão carinhosa. Nunca esquecerei esta linda casa que será sempre minha.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para o alcance do meu objetivo. A gratidão permanecerá para todo sempre e levarei cada um de vocês no meu coração. Muito obrigada!

EPÍGRAFE

Sem sonhos, a vida não tem brilho. Sem metas, os sonhos não têm alicerces. Sem prioridades, os sonhos não se tornam reais. Sonhe, trace metas, estabeleça prioridades e corra riscos para executar seus sonhos. Melhor é errar por tentar do que errar por se omitir!

Augusto Cury

SUMÁRIO

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3. OBJETIVOS	20
4. MATERIAL E MÉTODO	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1 Mineralização do resíduo de DPPH com peróxido de hidrogênio.....	21
5.2 Mineralização do resíduo de DPPH com persulfato de potássio.....	28
5.3 Mineralização do resíduo de DPPH com dióxido de titânio.....	35
5.4 Mineralização total do resíduo de DPPH com foto-fenton.....	39
5.5 Mineralização total do resíduo de DPPH com oxalato de ferro.....	45
5.6 Comparação entre os POA's.....	49
6. CONCLUSÕES	50
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

RESUMO

Degradação de resíduos gerados na determinação de atividade antioxidante pelo método de *DPPH*

As análises realizadas em laboratórios e indústrias geram grande quantidade de resíduos tóxicos e não tóxicos que agredem o meio ambiente dependendo da maneira que forem descartados. Dentre as análises mais realizadas em alimentos, tem-se a determinação da atividade antioxidante, geralmente pelo método de sequestro de radicais por *DPPH*. Após realizar a análise obtém resíduo tóxico, que não é facilmente descartado. Os processos oxidativos avançados são alternativas para a degradação de tais resíduos, com o objetivo de realizar a oxidação completa, gerando espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns. O objetivo do trabalho foi degradar o resíduo gerado nas análises de determinação da atividade antioxidante de alimentos. Para isto, foram avaliados diferentes métodos de degradação com peróxido de hidrogênio, persulfato de potássio, dióxido de titânio, reação de foto-fenton e oxalato de ferro. Dentro dos processos oxidativos avançados estudados, o tratamento com peróxido de hidrogênio foi o mais promissor, alcançando porcentagem de mineralização de resíduo de 76% com tempo de exposição ao UV por 81 minutos para 70 mL de resíduo e custo de R\$ 38 para tratamento de 1 litro de resíduo.

Palavras-chave: Processos oxidativos avançados, *DPPH*, degradação.

ABSTRACT

Degradation of residues generated in the determination of antioxidant activity by the DPPH method

The analyzes carried out in laboratories and industries generate a large amount of toxic and non-toxic residues that harm the environment depending on the way they are disposed of. Among the most frequently performed analyzes on foods, there is the determination of antioxidant activity, usually by the DPPH free radical scavenging method. After performing the analysis, a toxic residue is obtained, which is not easily discarded. Advanced oxidative processes are an alternative for the degradation of such residues, with the objective of carrying out complete oxidation, generating simpler species such as carbon dioxide, water, inorganic anions or less toxic substances and easily degraded by common technologies. The objective of the work was to degrade the residue generated in the analysis to determine the antioxidant activity of food. For this, different degradation methods with hydrogen peroxide, potassium persulfate, titanium dioxide, photo-fenton reaction, and iron oxalate were evaluated. Among the advanced oxidative processes studied, the treatment with hydrogen peroxide was the most promising, reaching a 76% residue mineralization percentage with time of exposure to UV for 81 minutes for 70 mL of waste and a cost of R\$ 38 for treatment of 1 liter of residue.

Keywords: Advanced oxidative processes, DPPH, degradation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação entre o radical DPPH• e um antioxidante (A-H) através da transferência de um átomo de hidrogênio.....	15
Figura 2. Fotorreator com sistema de refrigeração. (A) unidade central de processamento – CPU adaptada; (B) lâmpada de vapor de mercúrio e (C) agitador magnético.	21
Figura 3. Espectro de absorção do resíduo da análise da atividade antioxidante com DPPH.....	22
Figura 4. Porcentagem dos efeitos em relação às variáveis e interações para o tratamento com peróxido de hidrogênio, (1) volume de resíduo; (2) tempo; (3) concentração de peróxido de hidrogênio; (4) interação 12; (5) interação 13; (6) interação 23 e (7) interação 123.	23
Figura 5. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com peróxido de hidrogênio.	24
Figura 6. Coeficientes de regressão para o tratamento com peróxido de hidrogênio: (1) média; (2) tempo; (3) concentração de peróxido de hidrogênio; (4) variável 1 ² ; (5) variável 2 ² e (6) interação 12.	25
Figura 7. Gráficos de superfície de resposta e contorno para o tratamento com peróxido de hidrogênio.	25
Figura 8. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com peróxido de hidrogênio.	27
Figura 9. Coeficientes de regressão para o tratamento com peróxido de hidrogênio: (1) média; (2) tempo; (3) concentração de peróxido de hidrogênio; (4) variável 1 ² ; (5) variável 2 ² e (6) Interação 12.....	27
Figura 10. Gráficos de superfície de resposta e contorno para o tratamento com peróxido de hidrogênio.	28
Figura 11. Porcentagem dos efeitos em relação às variáveis e interações para o tratamento com persulfato de potássio, (1) volume de resíduo; (2) tempo; (3) concentração de persulfato de potássio; (4) interação 12; (5) interação 13; (6) interação 23 e (7) interação 123.	29

Figura 12. Porcentagem dos efeitos em relação às variáveis e interações para o tratamento com persulfato de potássio, (1) volume de resíduo; (2) tempo; (3) concentração de persulfato de potássio; (4) interação 12; (5) interação 13; (6) interação 23 e (7) interação 123.....	31
Figura 13. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com persulfato de potássio.....	32
Figura 14. Coeficientes de regressão para o tratamento com persulfato de potássio: (1) média; (2) tempo; (3) concentração de persulfato de potássio; (4) variável 1 ² ; (5) variável 2 ² e (6) interação 12.....	33
Figura 15. Gráficos de superfície de resposta e contorno para o tratamento com persulfato de potássio.	33
Figura 16. Mineralização do resíduo obtida com persulfato de potássio em diferentes tempos de exposição (min) (n=1).....	34
Figura 17. Porcentagem dos efeitos em relação às variáveis e interações para o tratamento com dióxido de titânio, (1) volume de resíduo; (2) tempo; (3) concentração de dióxido de titânio; (4) interação 12; (5) interação 13; (6) interação 23 e (7) interação 123.	36
Figura 18. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com dióxido de titânio.....	37
Figura 19. Coeficientes de regressão para o tratamento com dióxido de titânio: (1) média; (2) tempo; (3) concentração de dióxido de titânio; (4) variável 1 ² ; (5) variável 2 ² e (6) interação 12.....	37
Figura 20. Gráficos de superfície de resposta e contorno para o tratamento com dióxido de titânio.	38
Figura 21. Porcentagem dos efeitos em relação às variáveis e interações para o tratamento com foto-fenton, (1) volume de resíduo; (2) tempo; (3) concentração do reagente de fenton; (4) interação 12; (5) interação 13; (6) interação 23 e (7) interação 123.....	40
Figura 22. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com foto-fenton.	42

Figura 23. Coeficientes de regressão para o tratamento com foto-fenton: (1) média; (2) volume de resíduo; (3) tempo; (4) razão entre as concentrações de peróxido de hidrogênio e reagente de fenton (5) variável 1 ² ; (6) variável 2 ² ; (7) variável 3 ² ; (8) interação 12; (9) interação 13 e (10) interação 23.	43
Figura 24. Gráfico de superfície de resposta e de contorno para o tratamento com foto-fenton.....	43
Figura 25. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com oxalato.	47
Figura 26. Coeficientes de regressão para o tratamento com oxalato: (1) média; (2) volume de resíduo; (3) tempo; (4) razão entre as concentrações de peróxido de hidrogênio e oxalato de ferro; (5) variável 1 ² ; (6) variável 2 ² ; (7) variável 3 ² ; (8) interação 12; (9) interação 13 e (10) interação 23.	48
Figura 27. Gráfico de superfície de resposta e de contorno para o tratamento com oxalato.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Potencial de oxidação de alguns oxidantes.	17
Tabela 2. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	17
Tabela 3. Planejamento 2^3 com valores reais e codificados e valores obtidos de absorvância para o tratamento com peróxido de hidrogênio.	22
Tabela 4. Planejamento $2^2 + 3PC$ + axiais com valores reais e codificados e valores obtidos de absorvância para o tratamento com peróxido de hidrogênio.	23
Tabela 5. Planejamento $2^2 + 3PC$ + pontos axiais e valores obtidos de absorvância para o tratamento com peróxido de hidrogênio.	26
Tabela 6. Planejamento 2^3 com valores reais e codificados e valores obtidos de absorvância para o tratamento com persulfato de potássio.	29
Tabela 7. Ensaio realizados com e sem ajustes de pH, variando tempo de exposição, volume de resíduo e concentrações de persulfato de potássio.....	30
Tabela 8. Planejamento 2^3 com valores reais e codificados e valores obtidos de absorvância para o tratamento com persulfato de potássio.....	31
Tabela 9. Planejamento $2^2 + 3PC$ + pontos axiais com valores reais e codificados e valores obtidos de absorvância para o tratamento com persulfato de potássio.	32
Tabela 10. Planejamento 2^3 com valores reais e codificados e valores obtidos de absorvância para o tratamento com dióxido de titânio.	35
Tabela 11. Planejamento $2^2 + 3PC$ + pontos axiais com valores reais e codificados e valores obtidos de absorvância para o tratamento com dióxido de titânio.	36
Tabela 12. Robustez com dióxido de titânio.	38
Tabela 13. Planejamento 2^3 com valores reais e codificados para o tratamento com foto-fenton.	39
Tabela 14. Planejamento $2^3 + 4PC$ + pontos axiais, com valores reais e codificados para o tratamento com foto-fenton.	41
Tabela 15. Teste de extrapolação com volume de resíduo e tempo de exposição para o tratamento com foto-fenton.	44
Tabela 16. Robustez com Foto-fenton.....	44
Tabela 17. Planejamento $2^3 + 4PC$ + pontos axiais para o tratamento com oxalato.	46
Tabela 18. Robustez com oxalato de ferro e valores obtidos de absorvância.	49
Tabela 19. Processos oxidativos avançados empregados no tratamento do resíduo de DPPH.	49

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização das Nações Unidas (ONU), a população mundial deve atingir 8,5 bilhões de pessoas em 2030, das quais aproximadamente 68% viverão em áreas urbanas (ONU, 2019; JENSEN; WU, 2018). Esse crescimento demográfico e a expansão industrial, que vem em conjunto, trazem como consequência quadros de contaminação atmosférica, do solo e dos recursos hídricos em todo o mundo. Porém, há preocupação mundial em realizar a sustentabilidade em todos os setores de produção, tendo assim o cuidado com o meio ambiente em geral (MELO et al., 2009).

Segundo Jardim (2002), existe uma tendência em nossa sociedade em considerar apenas as atividades industriais como impactante para o meio ambiente, excluindo atividades como de ensino e pesquisa e laboratórios de análises bioquímicas e físico-químicas, da responsabilidade de geração de resíduos. Sendo considerados por órgãos fiscalizadores como atividades não impactantes, portanto, raramente são fiscalizados quanto ao descarte dos resíduos.

Como as instituições de ensino e pesquisa desempenham papel importante na sociedade, à busca por programas de gerenciamento de resíduos gerados em laboratórios e nas atividades didáticas cresce a cada ano. Esses resíduos podem ser constituídos de diversas substâncias tóxicas, corrosivas, e até mesmo carcinogênicas, incluindo novos compostos de toxicidade e composição desconhecida (MARINHO et al., 2011). Essa variedade de compostos gerados torna a gestão de resíduos mais complexa, comparado com as indústrias, nas quais geram substâncias conhecidas. Frequentemente, por falta de conscientização da comunidade, os resíduos são descartados de maneira inadequada, contaminando o meio ambiente (LI; BARNETT; RAY, 2003).

Os processos oxidativos avançados (POA's) são alternativas para a degradação de tais resíduos, com o objetivo de realizar a oxidação completa, gerando espécies mais simples como dióxido de carbono, água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas e de fácil degradação por tecnologias comuns (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2006).

Os POA's são baseados na geração de radicais livres (hidroxil $\bullet\text{OH}$), no qual possuem alto poder oxidante e podem promover a degradação de vários compostos

poluentes rapidamente (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; SILVA, 2012). O radical hidroxil reage com muitos compostos orgânicos de diferentes formas, como por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA et al., 2010). Tais processos vêm sendo amplamente estudados para tratamentos de resíduos no mundo todo. Visto que são muito eficientes para a degradação de resíduos tóxicos.

Dentre as análises realizadas em alimentos, houve aumento da determinação de atividade antioxidante nos centros de pesquisas e indústrias, pelo fato da sociedade estar buscando alimentos mais saudáveis e com compostos que sejam benéficos a saúde. Um dos métodos para determinação da capacidade antioxidante é o método de sequestro do radical livre DPPH• (1,1-difenil-2-picrilidrazil), baseado na capacidade do radical reagir com doares de hidrogênio (STRATIL; KLEJDUS; KUBÁŇ, 2006; JAYAPRAKASHA et al., 2007), conforme Figura 1. O DPPH•, sendo um radical estável de coloração violeta, sequestra um elétron ou um hidrogênio de outro composto, tornando uma molécula estável de coloração amarela (SUCUPIRA et al., 2014). Esse método vem sendo muito utilizado devido a simplicidade que facilita a aplicação em rotinas laboratoriais (TIVERON, 2010).

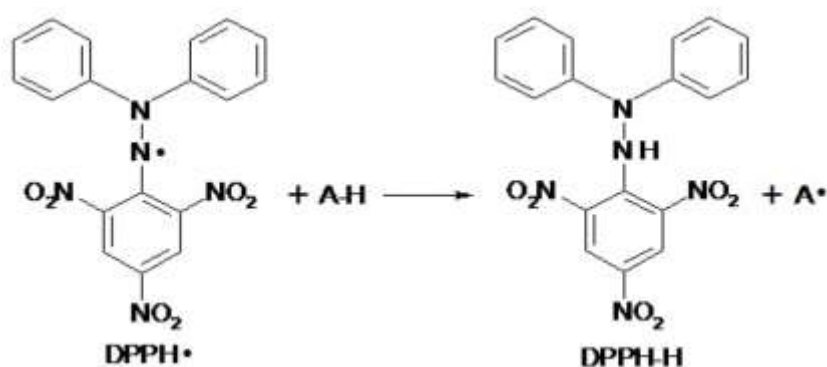


Figura 1. Reação entre o radical DPPH• e um antioxidante (A-H) através da transferência de um átomo de hidrogênio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A utilização de oxidantes fortes para o tratamento de água é um procedimento antigo, visto que a primeira publicação sobre a utilização de ozônio para tratamento de águas residuais foi em 1886 por Meritens. Porém, apenas em 1973, durante o primeiro simpósio internacional em Ozônio para tratamentos de águas e efluentes,

foi usada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”, no qual foi empregada a combinação entre ozônio e radiação ultravioleta para oxidação de complexos de cianeto. Em 1972, Fujishima e Honda descreveram a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio e foi publicado o primeiro trabalho utilizando fotocatalise heterogênea na degradação de contaminantes em fase aquosa e gasosa (GÁLVEZ; RODRÍGREZ; GASCA, 2001; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

A evolução no desenvolvimento de trabalhos com processos oxidativos avançados pode ser dividida em 4 etapas. Entre 1976 e 1985, poucos trabalhos são encontrados na área, sem aplicação direta. Entre 1985 e início da década de 90, com aumento da preocupação com o meio ambiente, os estudos desses processos para degradação de contaminantes também cresceram. Metade até o final da década de 90, onde ocorreu uma disseminação de resultados contraditórios e debates sobre as limitações desses processos. E por fim, a quarta etapa, que ocorre atualmente, caracterizada por visão conservadora e realista das aplicações e limitações desta tecnologia (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; GÁLVEZ; RODRÍGREZ; GASCA, 2001).

Em 2003, no Canadá, foi realizado evento que englobou diversas áreas de processos oxidativos avançados com objetivo de reunir profissionais de pesquisa, cientistas, engenheiros, representantes de universidades e afins, para a troca de experiências e conhecimentos. No Brasil, em 2001 e 2003, ocorreram encontros sobre as aplicações ambientais de processos oxidativos avançados (POA's) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Os POA's são baseados na geração de radicais livres (hidroxil $\bullet\text{OH}$), que apresentam alto poder oxidante e podem promover rapidamente a degradação de vários compostos poluentes (PUPO NOGUEIRA et al., 2007; MARONEZE et al., 2014). O radical hidroxil reage com muitos compostos orgânicos de diferentes formas, por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA et al., 2010). O resultado dessas reações é a formação de radicais orgânicos que reagem com oxigênio, dando assim início a uma série de reações de degradação, que podem resultar em espécies inócuas, como CO_2 e H_2O (SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997).

Esses radicais tem alto potencial de oxidação, conforme apresentado na Tabela 1, ficando abaixo apenas do flúor com 3,03 V. São processos limpos e não

seletivos, podem degradar diversos compostos em fase aquosa, gasosa ou absorvidos numa matriz sólida, independente da presença de outros no meio (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

Tabela 1. Potencial de oxidação de alguns oxidantes.

Espécies	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radial hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

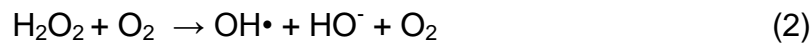
Os radicais hidroxilas podem ser gerados por diversos POA's resultante da combinação entre oxidantes fortes e radiação ultravioleta ou visível, conforme apresentado na Tabela 2 e podem ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos.

Tabela 2. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Homogêneo	Heterogêneo
O ₃ /UV	Fotocatálise heterogênea TiO ₂ /O ₂ /UV
K ₂ S ₂ O ₈ /UV	
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
H ₂ O ₂ /UV	
Foto-Fenton	

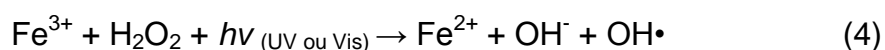
Dentre as principais vantagens dos POA's tem-se a mineralização total dos compostos, sem a formação de subprodutos; a transformação de produtos refratários em compostos biodegradáveis; podem ser utilizado em conjunto com outros processos dependendo do objetivo a ser atingido; geralmente não precisam de disposição final; consomem menos energia, acarretando menor custo e, por fim, possibilitam tratamento *in situ* (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

A utilização de peróxido de hidrogênio na geração de radicais hidroxil ocorre devido à cisão homolítica da molécula de peróxido, com a quebra de uma ligação sigma de alta energia, seguido da oxidação direta do peróxido através da irradiação UV, (Equações 1 – 3) (MORAIS, 2005; SOUZA, 2010).



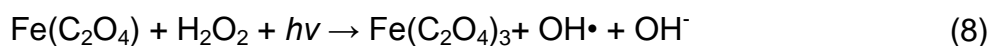
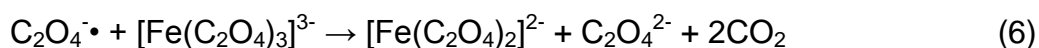
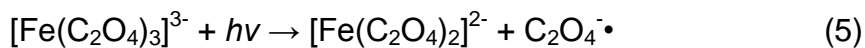
O emprego do peróxido de hidrogênio tem como vantagens a solubilidade do H_2O_2 em água, geração de dois radicais $\text{OH}\cdot$ por molécula de H_2O_2 fotolisada, estabilidade térmica, procedimentos de operações simples e inexistência de problemas de transferência de massa. No entanto, como desvantagens apresenta elevado custo e limitação na oxidação química do poluente devido à captura dos radicais $\text{OH}\cdot$ pelo próprio agente oxidante (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

A reação de Foto-fenton consiste na irradiação (UV ou Vis) do reagente de Fenton, decomposição do H_2O_2 na qual provoca a fotorredução dos íons Fe^{3+} , gerando o íon hidroxil (Equação 4) (BRITO; MARINHO SILVA, 2012; PAPOUTSAKIS et al., 2015).

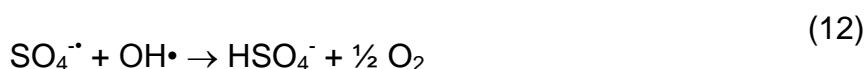
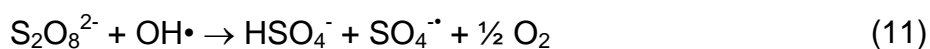
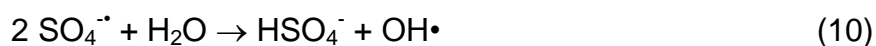


A máxima eficiência do processo é alcançada entre pH 2,5 – 3,5. Acima dessa faixa ocorre a precipitação de Fe(III) , diminuindo a geração de radicais $\text{OH}\cdot$ e abaixo, as altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxil, afetando o processo. A estreita faixa de pH, torna-se a utilização da metodologia limitada, além da necessidade de neutralização do meio, após tratamento e antes do descarte (PUPO NOGUEIRA et al., 2007).

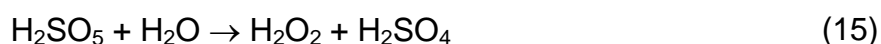
Estudos vêm sendo realizados com a utilização de complexos de ferro com objetivo de empregar a reação com ferro próximo a neutralidade do meio reacional, ampliando a faixa de pH útil. Os complexos também aumentam a eficiência de absorção da radiação (Equações 5 – 8) (TROVÓ; VILLA; PUPO NOGUEIRA, 2005; LEE et al., 2003).



Estudos de degradação de resíduos químicos descritos na literatura apontam que processos oxidativos avançados com o emprego de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ foram mais eficientes do que os que empregaram H_2O_2 (CHEN et al., 2019; LI et al., 2019). Isso se deve pela formação de radicais tanto de sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), $E^\circ_{\text{red}} = 2,01 \text{ V}$, como de hidroxila ($E^\circ_{\text{red}} = 2,7 \text{ V}$) que em meio aquoso é termodinamicamente favorável a conversão a oxigênio molecular e hidrogenosulfato (Equações 9 – 12) (GAO et al., 2012).

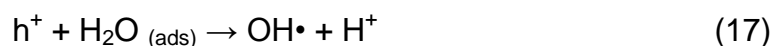


A decomposição com o emprego de persulfato pode ser mais eficiente se for realizada em meio ácido, pois o meio resultante fica mais oxidante com a formação de peróxido de hidrogênio proveniente do ácido de Caro (H_2SO_5), intermediário gerado (Equações 13 – 15) (LIBRANDI, 2013).



O processo de fotocatalise heterogênea consiste no emprego de uma espécie semicondutora (TiO_2) irradiada para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Nessa mudança do elétron são criados sítios redutores e oxidantes capazes de catalisar reações químicas. Os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais OH^{\cdot} a partir de moléculas de água absorvidas na

superfície do semicondutor, os quais podem subsequentemente oxidar o contaminante orgânico, gerando CO₂ e H₂O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes (Equações 16 e 17) (NOGUEIRA et al., 1998; PEREZ et al., 2007).



3. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo degradar o resíduo gerado nas análises de atividade antioxidante realizada pelo método do sequestro do radical estável DPPH•. Para esta finalidade, foram avaliados processos oxidativos avançados homogêneo e heterogêneo, buscando a mineralização total do resíduo químico.

4. MATERIAL E MÉTODO

Para a degradação do DPPH foi utilizado um fotorreator com lâmpada de vapor de mercúrio (Philips HPL-N 400, 400 W) empregada em iluminação pública, Figura 2 (adaptado de Cavicchioli et al. 2001). O bulbo de vidro externo foi removido e inserido em uma unidade central de processamento (Central Process Unit – CPU) vazia (40 cm de comprimento, 18 cm de largura e 34 cm de altura). O soquete da lâmpada foi fixado nas extremidades da CPU. A lâmpada foi alimentada por um reator apropriado (Serwal RIM42B, 220 V) e utilizado um béquer encamisado com entrada e saída de água corrente para refrigeração simples do sistema, posicionado a 10 cm da lâmpada sob constante agitação (agitador magnético - QUIMIS, modelo Q225M), conforme demonstrado na Figura 2.

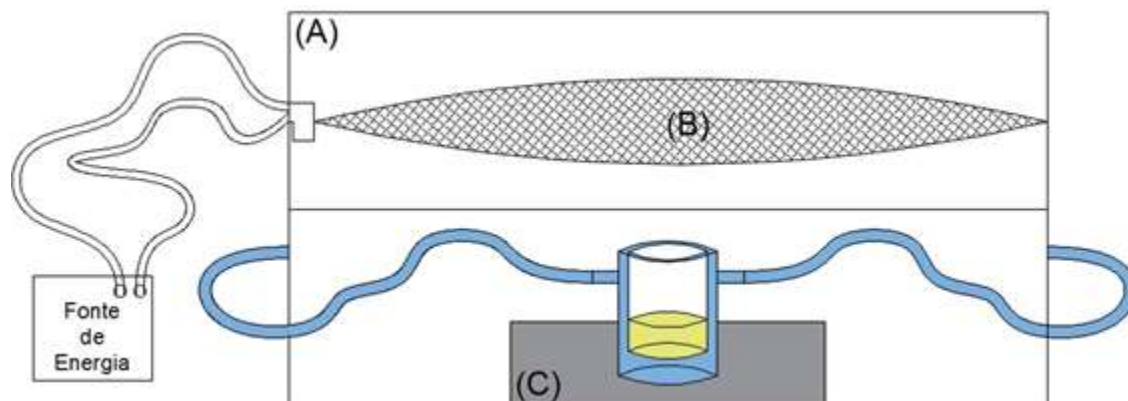


Figura 2. Fotorreator com sistema de refrigeração. (A) unidade central de processamento – CPU adaptada; (B) lâmpada de vapor de mercúrio e (C) agitador magnético.

Para obtenção dos espectros de absorção molecular e as medidas dos sinais, foi empregado um espectrofotômetro UV-Vis (AGILENT, modelo Cary 60) equipado com cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico (HELLMA) realizando as medidas nos espectros de absorção em 275 a 400 nm e zerando o equipamento com o branco analítico (etanol P.A).

O resíduo foi preparado em laboratório com 15 mg de DPPH em 250 mL de etanol deixando 15 minutos no ultrassom. Foi previamente preparada uma solução estoque de Trolox $4 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1}$ com posterior diluição conforme a quantidade de resíduo necessária para os experimentos. O resíduo foi preparado na proporção 1:1 da solução de DPPH e da solução diluída de Trolox.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C).

As soluções empregadas foram: H_2O_2 30% (v/v); solução de $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ e $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ com concentrações descritas nas Tabelas 13 – 16 em HNO_3 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Mineralização do resíduo de DPPH com peróxido de hidrogênio

A avaliação da mineralização do resíduo foi realizada em 320 nm que corresponde ao comprimento de onda de máximo absorção do resíduo de DPPH (Figura 3). Os resultados são apresentados como porcentagem do decréscimo da absorbância inicial em relação a absorbância final medida espectrofotometricamente.

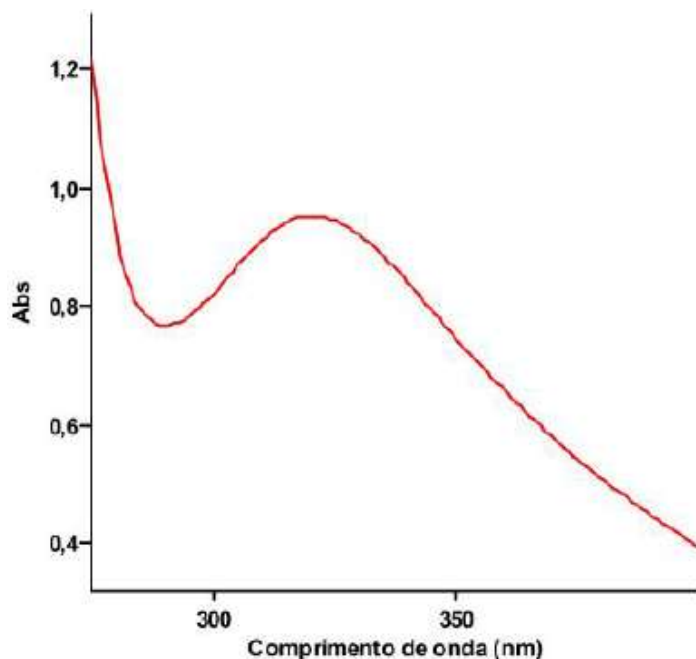


Figura 3. Espectro de absorção do resíduo da análise da atividade antioxidante com DPPH.

Foi empregado o método de análise multivariado com planejamento fatorial 2^3 para triagem, variando em dois níveis o volume de resíduo, tempo de exposição e concentração do peróxido de hidrogênio. Os valores codificados e reais são apresentados na Tabela 3, bem como os valores de absorbância após o tratamento; diferença entre o inicial e após o tratamento e porcentagem de decréscimo.

Tabela 3. Planejamento 2^3 com valores reais e codificados e valores obtidos de absorbância para o tratamento com peróxido de hidrogênio.

Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Tempo (min)	H_2O_2 (mol L ⁻¹)*	Absorbância		
				Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)
1	70 (-)	5 (-)	0,184 (-)	1,0002	-0,0002	-0,02
2	100 (+)	5 (-)	0,129 (-)	1,0033	-0,0033	-0,33
3	70 (-)	10 (+)	0,184 (-)	0,8254	0,1746	17,46
4	100 (+)	10 (+)	0,129 (-)	0,7661	0,2339	23,39
5	70 (-)	5 (-)	0,452 (+)	0,9023	0,0977	9,77
6	100 (+)	5 (-)	0,316 (+)	0,9396	0,0604	6,04
7	70 (-)	10 (+)	0,452 (+)	0,5195	0,4805	48,05
8	100 (+)	10 (+)	0,316 (+)	0,4807	0,5193	51,93
Absorbância inicial do resíduo						1,0000

*As concentrações são relativas ao volume de 1315 μ L para (-) e 3230 μ L para (+) de peróxido de hidrogênio.

Com os resultados encontrados do decréscimo da absorvância em porcentagem foi construído o gráfico de efeitos calculados (Figura 4).

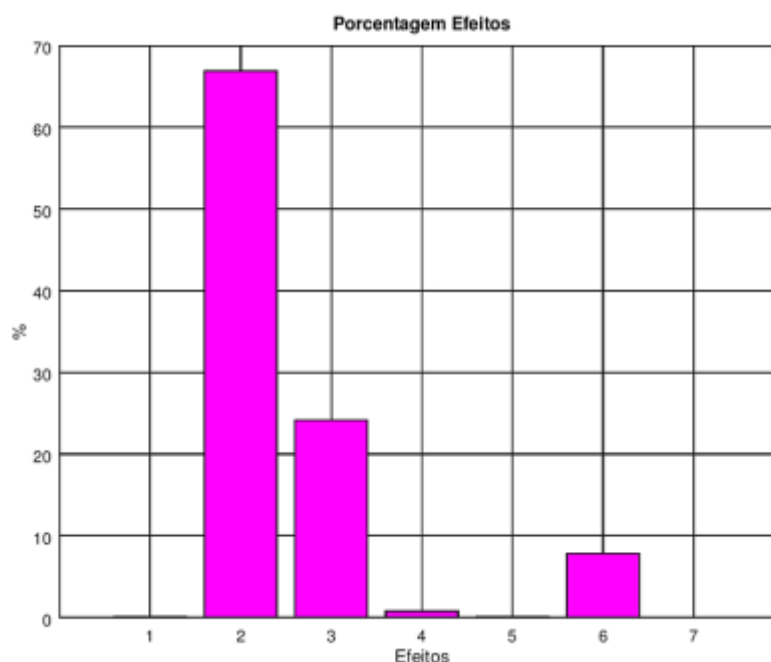


Figura 4. Porcentagem dos efeitos em relação às variáveis e interações para o tratamento com peróxido de hidrogênio, (1) volume de resíduo; (2) tempo; (3) concentração de peróxido de hidrogênio; (4) interação 12; (5) interação 13; (6) interação 23 e (7) interação 123.

As variáveis significativas para o planejamento proposto foram o tempo de exposição e a concentração de H_2O_2 e, conseqüentemente, a interação entre ambas. Planejamento fatorial 2^2 foi proposto com três pontos centrais e pontos axiais (Tabela 4), totalizando 11 ensaios e volume de resíduo constante em 70 mL.

Tabela 4. Planejamento $2^2 + 3PC +$ axiais com valores reais e codificados e valores obtidos de absorvância para o tratamento com peróxido de hidrogênio.

Absorvância							
Ensaio	Tempo (min)	H_2O_2 ($mol L^{-1}$)*	Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)		
1	5 (-)	0,184 (-)	0,8742	-0,0169	-1,69		
2	15 (+)	0,184 (-)	0,5383	0,319	31,9		
3	5 (-)	0,72 (+)	0,8209	0,0364	3,64		
4	15 (+)	0,72 (+)	0,3869	0,4704	47,04	Média	Diferença²
5	10 (0)	0,452 (0)	0,4502	0,4071	40,71	36,347	19,039
6	10 (0)	0,452 (0)	0,5341	0,3232	32,32		16,214
7	10 (0)	0,452 (0)	0,4972	0,3601	36,01		0,1133
8	3 (-1,41)	0,452	1,0153	-0,158	-15,8	SQRP	35,366
9	10 (0)	0,077 (-1,41)	0,7061	0,1512	15,12	gl	2

10	17 (+1,41)	0,452 (0)	0,3449	0,5124	51,24
11	10 (0)	0,828 (+1,41)	0,5096	0,3477	34,77
Absorbância inicial do resíduo					0,8573

*As concentrações são relativas ao volume de 1315 μL para (-); 5145 μL para (+); 3230 μL para (0); 550 μL para (-1,41) e 5915 μL para (1,41) de peróxido de hidrogênio.

A partir dos resultados obtidos foi empregado teste F para regressão e resíduo e para falta de ajuste e erro puro (Figura 5). Observou-se que a razão entre o $F_{\text{calculado}}$ e o F_{tabelado} ficou acima de 10 e a falta de ajuste abaixo de 1, demonstrando a adequação do modelo proposto. Com base na análise de variância foi possível gerar os coeficientes de regressão (Figura 6).

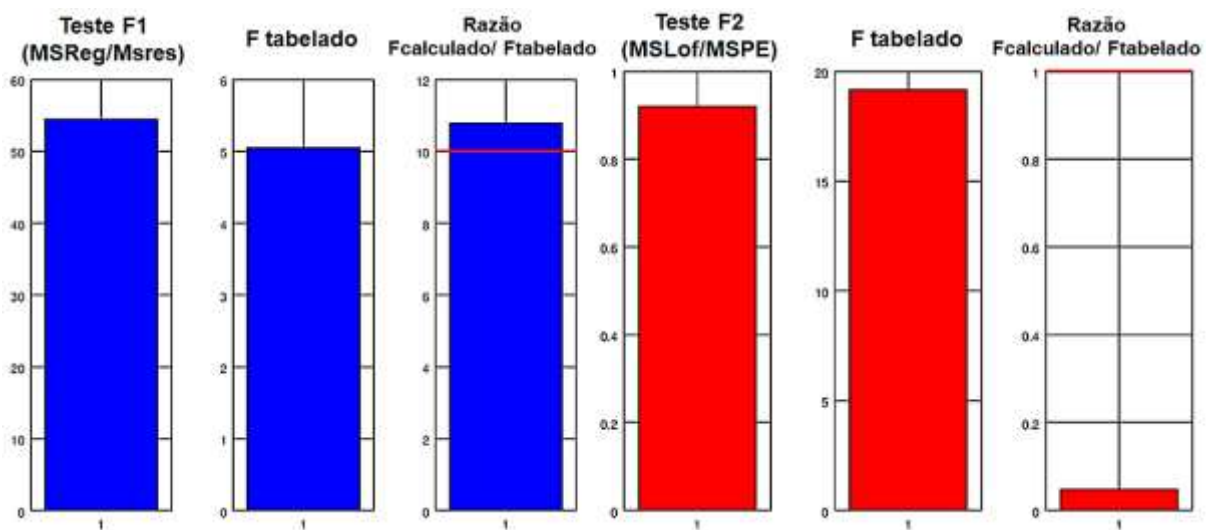


Figura 5. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com peróxido de hidrogênio.

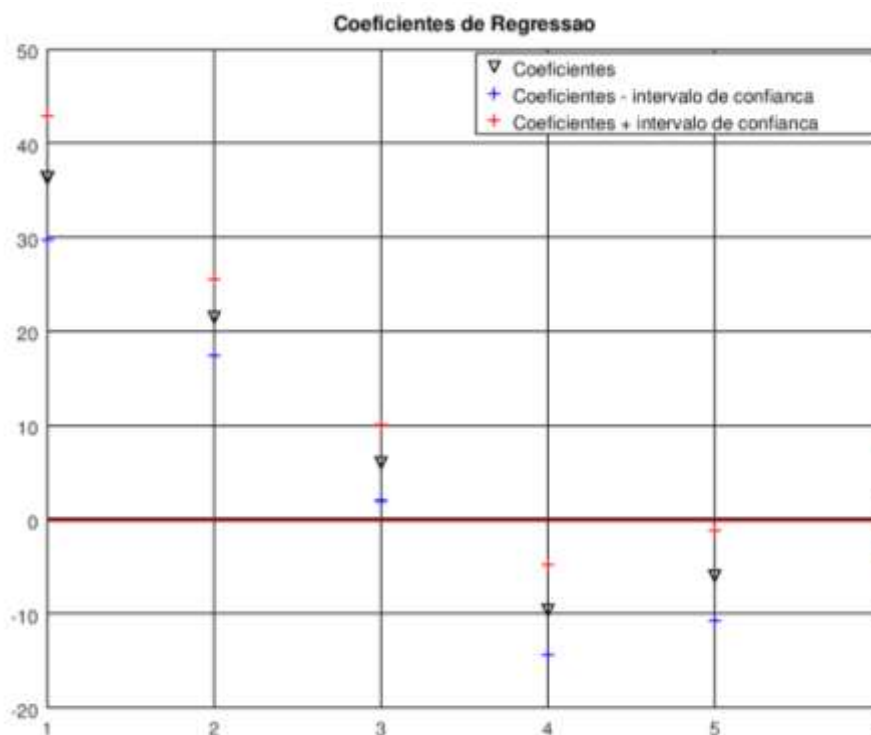


Figura 6. Coeficientes de regressão para o tratamento com peróxido de hidrogênio: (1) média; (2) tempo; (3) concentração de peróxido de hidrogênio; (4) variável 1^2 ; (5) variável 2^2 e (6) interação 12.

Com exceção da interação da variável 1 (tempo de exposição) com a variável 2 (concentração de H_2O_2), todos os demais coeficientes foram significativos, 36,35 (média); 21,48 (tempo de exposição); 6 (concentração de H_2O_2); -9,6 para a variável 1^2 e -6 para variável 2^2 . Estes foram utilizados para gerar os gráficos de superfície de resposta e contorno (Figura 7).

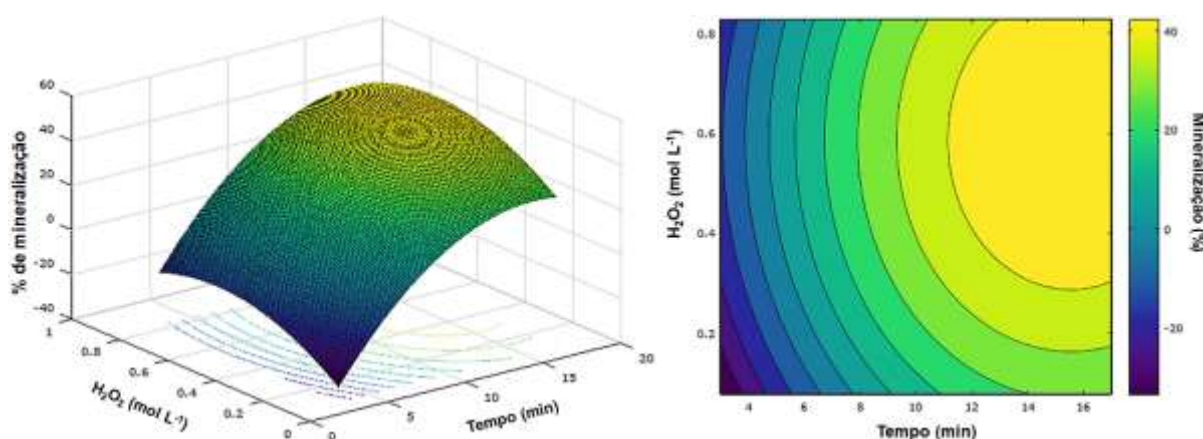


Figura 7. Gráficos de superfície de resposta e contorno para o tratamento com peróxido de hidrogênio.

As maiores porcentagens de mineralização do resíduo foram encontradas em torno dos máximos das variáveis avaliadas. Teste de extrapolação foi realizado para

encontrar o ponto máximo de porcentagem de mineralização do resíduo. Para tanto, o tempo de exposição à radiação UV foi avaliado entre 15 a 45 minutos e a concentração de H_2O_2 entre 0,48 a $0,62 \text{ mol L}^{-1}$.

A maior porcentagem de mineralização do resíduo (63,4%) foi encontrada em 40 min de exposição ao UV e $0,62 \text{ mol L}^{-1}$ de peróxido de hidrogênio. Novo planejamento (2^2 com três pontos centrais e axiais) foi proposto com tais níveis utilizados no ponto central (Tabela 5).

Tabela 5. Planejamento $2^2 + 3\text{PC}$ + pontos axiais e valores obtidos de absorvância para o tratamento com peróxido de hidrogênio.

Absorbância							
Ensaio	Tempo (min)	H_2O_2 (mol L^{-1})*	Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)		
1	40 (-)	0,14 (-)	0,7902	0,1226	12,26		
2	90 (+)	0,14 (-)	0,6268	0,286	28,6		
3	40 (-)	0,42 (+)	0,3236	0,5892	58,92		
4	90 (+)	0,42 (+)	0,2097	0,7031	70,31	Média	Diferença²
5	65 (0)	0,28 (0)	0,2204	0,6924	69,24	69,63	0,1521
6	65 (0)	0,28 (0)	0,2008	0,712	71,2		2,4649
7	65 (0)	0,28 (0)	0,2283	0,6845	68,45		1,3924
8	30 (-1,41)	0,28 (0)	0,504	0,4088	40,88	SQRP	4,0094
9	65 (0)	0,084 (-1,41)	0,8227	0,0901	9,01	gl	2
10	100	0,28 (0)	0,1702	0,7426	74,26		
11	65	0,476 (+1,41)	0,2646	0,6482	64,82		
Absorbância inicial do resíduo					0,9128		

*As concentrações são relativas ao volume de 1000 μL para (-); 3000 μL para (+); 2000 μL para (0); 600 μL para (-1,41) e 3400 μL para (1,41) de peróxido de hidrogênio.

As maiores porcentagens de mineralização do resíduo foram encontradas utilizando o maior tempo de exposição ao UV (65 min) e concentração de $0,280 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. A partir dos resultados com as codificações das variáveis e respectivos níveis foi gerado teste F (Figura 8).

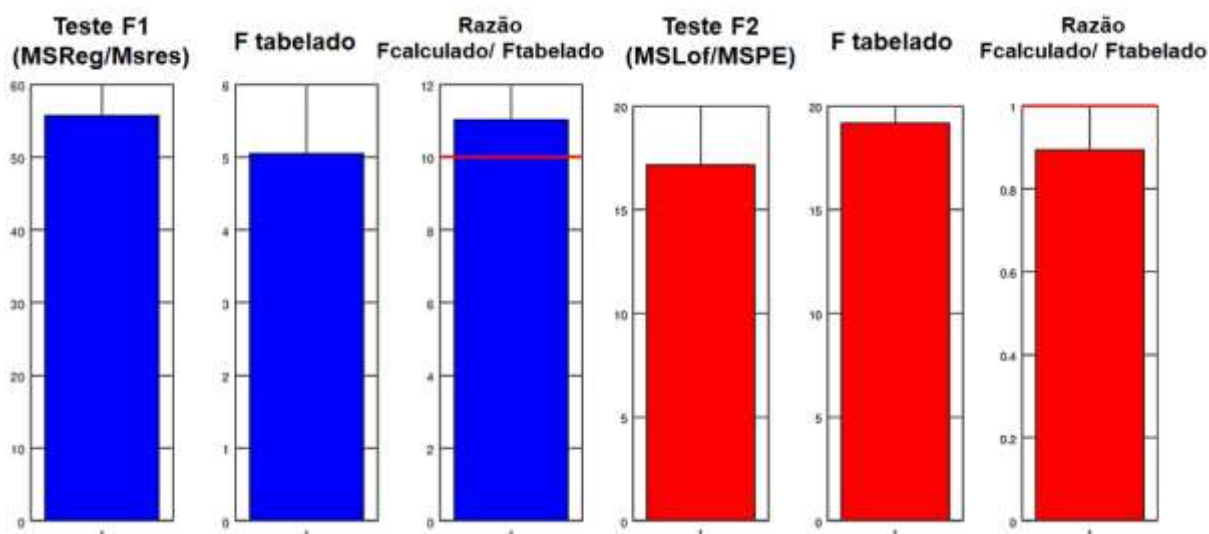


Figura 8. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com peróxido de hidrogênio.

Verificou-se que a razão entre o Fcalculado e o Ftabelado ficou acima de 10 e a falta de ajuste abaixo de 1, demonstrando adequação do modelo proposto (Figura 8). Com base na análise de variância foi possível gerar os coeficientes de regressão (Figura 9).

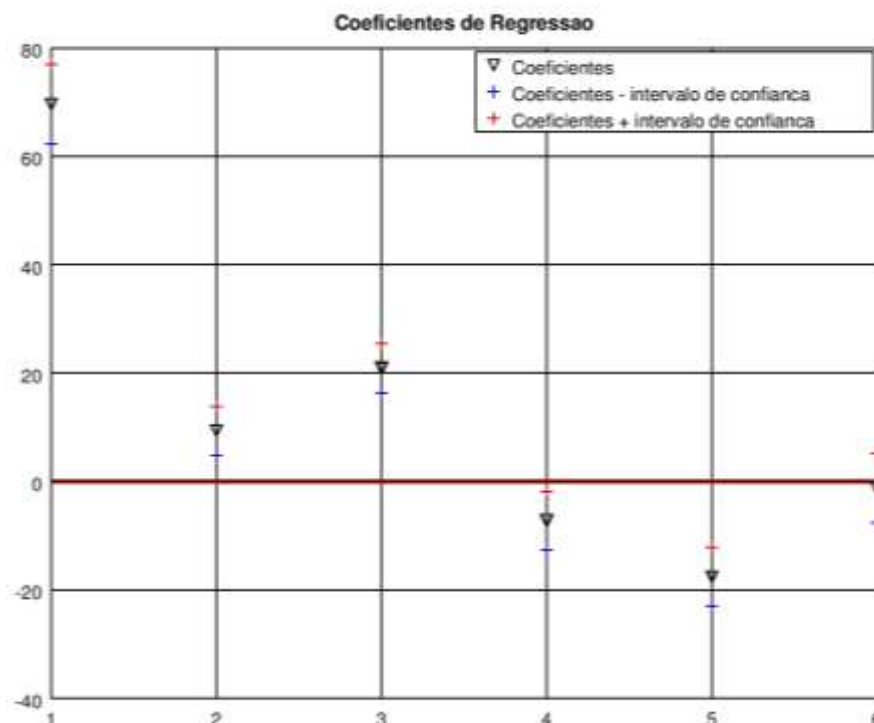


Figura 9. Coeficientes de regressão para o tratamento com peróxido de hidrogênio: (1) média; (2) tempo; (3) concentração de peróxido de hidrogênio; (4) variável 1²; (5) variável 2² e (6) Interação 12.

Os coeficientes de regressão gerados foram: 70 (média); 9 (tempo de exposição); 21 (concentração de H₂O₂); -7 para a variável 1² e -18 para variável 2².

Sendo todas as variáveis significativas, exceto a interação entre as duas variáveis estudadas no planejamento. A partir dos coeficientes foram obtidos os gráficos de superfície de resposta e contorno (Figura 10).

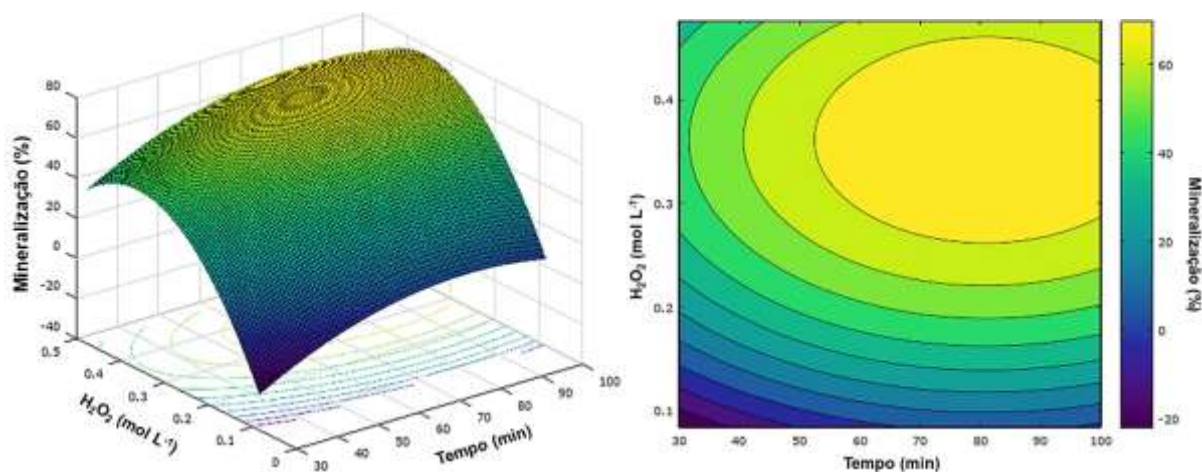


Figura 10. Gráficos de superfície de resposta e contorno para o tratamento com peróxido de hidrogênio.

Como foi possível observar, o ponto máximo de mineralização do resíduo pôde ser encontrado a partir do modelo proposto (Equação 18).

$$\text{Mineralização (\%)} = 70 + 9v_1 + 21v_2 - 7v_1^2 - 18v_2^2 \quad (18)$$

Onde:

v_1 : tempo de exposição à radiação UV (min)

v_2 : concentração de H_2O_2 (mol L^{-1})

A maior porcentagem de mineralização do resíduo ($75,95 \pm 0,6\%$) foi encontrada com volume de resíduo de 70 mL; 81 minutos de exposição ao UV com $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2O_2 .

5.2 Mineralização do resíduo de DPPH com persulfato de potássio

A triagem do planejamento experimental multivariado empregando íon persulfato e radiação ultravioleta foi realizada variando em dois níveis o volume de resíduo, tempo de exposição e concentração do agente oxidante. Os valores codificados e reais são apresentados na Tabela 6, bem como os valores de

absorbância após o tratamento; diferença inicial e após o tratamento e porcentagem de decréscimo.

Tabela 6. Planejamento 2^3 com valores reais e codificados e valores obtidos de absorbância para o tratamento com persulfato de potássio.

Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Tempo (min)	$K_2S_2O_8$ (g L ⁻¹)	Absorbância		
				Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)
1	50 (-)	30 (-)	0,05 (-)	1,1173	0,2267	22,67
2	100 (+)	30 (-)	0,05 (-)	1,1619	0,1821	18,21
3	50 (-)	90 (+)	0,05 (-)	0,9936	0,3504	35,04
4	100 (+)	90 (+)	0,05 (-)	1,0632	0,2808	28,08
5	50 (-)	30 (-)	2,00 (+)	1,1468	0,1972	19,72
6	100 (+)	30 (-)	2,00 (+)	1,1637	0,1803	18,03
7	50 (-)	90 (+)	2,00 (+)	1,047	0,297	29,7
8	100 (+)	90 (+)	2,00 (+)	1,0646	0,2794	27,94
Absorbância inicial do resíduo				1,344		

Com os resultados encontrados foi construído o gráfico a partir da porcentagem dos efeitos calculados (Figura 11).

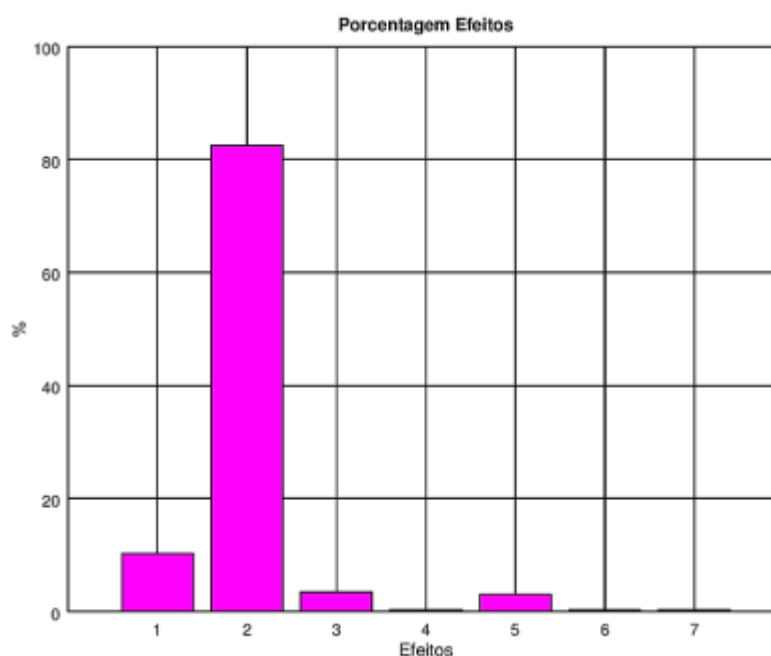


Figura 11. Porcentagem dos efeitos em relação às variáveis e interações para o tratamento com persulfato de potássio, (1) volume de resíduo; (2) tempo; (3) concentração de persulfato de potássio; (4) interação 12; (5) interação 13; (6) interação 23 e (7) interação 123.

A variável que mais apresentou significância foi o tempo de exposição. No entanto, o máximo de porcentagem de mineralização do resíduo alcançado foi de

35%. Segundo DBIRA e coladores (2019) e MELCHERT (2009), ajustando o pH para 9 ou utilizando altas concentrações de persulfato de potássio, mineralizações de resíduos foram mais promissoras. Desta maneira, foram realizados ensaios em ambas as condições descritas pelos autores supracitados. O resíduo empregado nos ensaios apresentou pH inicial de 6 e foi ajustado para 9 com solução de NaOH, antes dos experimentos.

Posteriormente, foram realizados ensaios com e sem ajustes de pH, variando tempo de exposição, volume de resíduo e concentrações de persulfato de potássio e os resultados obtidos em porcentagem de decréscimo da absorbância inicial (Tabela 7).

Tabela 7. Ensaios realizados com e sem ajustes de pH, variando tempo de exposição, volume de resíduo e concentrações de persulfato de potássio.

Tempo (min)	Volume de resíduo (mL)	$K_2S_2O_8$ ($g L^{-1}$)	pH	Decréscimo (%)
120	100	10	9	-8,59
120	100	10	6	1,75
180	100	10	9	25,9
90	50	0,05	9	16,74
180	100	10	6	25,58
90	50	5	6	25,9
180	100	20	6	25,32

Comparando os resultados obtidos sem e com ajustes de pH em condições fixas de tempo de exposição, volume de resíduo e concentração de persulfato de potássio, não foram observadas diferenças significativas na mineralização do resíduo (cerca de 25%). Isto também foi observado quando concentrações de persulfato de potássio foram empregadas acima de $10 g L^{-1}$.

Nova triagem foi empregada variando em dois níveis o volume do resíduo, tempo de exposição e concentração de persulfato de potássio. Os valores codificados e reais são apresentados na Tabela 8, bem como os valores de absorbância após o tratamento; diferença inicial e após o tratamento e porcentagem de decréscimo. Com os resultados encontrados foi construído gráfico a partir da porcentagem dos efeitos calculados (Figura 12).

Tabela 8. Planejamento 2^3 com valores reais e codificados e valores obtidos de absorvância para o tratamento com persulfato de potássio.

Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Tempo (min)	$K_2S_2O_8$ ($g L^{-1}$)	Absorvância		
				Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)
1	70 (-)	90 (-)	0,05 (-)	0,6561	0,075	7,5
2	100 (+)	90 (-)	0,05 (-)	0,8613	0,0837	8,37
3	70 (-)	240 (+)	0,05 (-)	0,6431	0,3019	30,19
4	100 (+)	240 (+)	0,05 (-)	0,6955	0,2495	24,95
5	70 (-)	90 (-)	10 (+)	0,5935	0,1376	13,76
6	100 (+)	90 (-)	10 (+)	0,6284	0,1027	10,27
7	70 (-)	240 (+)	10 (+)	0,4237	0,3074	30,74
8	100 (+)	240 (+)	10 (+)	0,4847	0,2464	24,64
Absorvâncias iniciais do resíduo				0,9450 ou 0,7311		

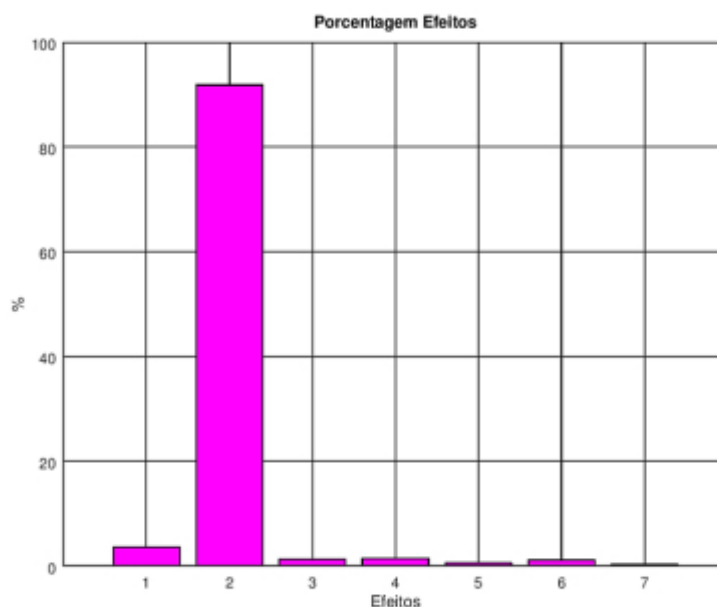


Figura 12. Porcentagem dos efeitos em relação às variáveis e interações para o tratamento com persulfato de potássio, (1) volume de resíduo; (2) tempo; (3) concentração de persulfato de potássio; (4) interação 12; (5) interação 13; (6) interação 23 e (7) interação 123.

A variável que mais apresentou significância na porcentagem dos efeitos em relação às variáveis e interações foi o tempo de exposição, confirmando os resultados apresentados na primeira triagem (Figura 11). Então, planejamento fatorial 2^2 foi proposto com três pontos centrais e pontos axiais (Tabela 9), totalizando 11 ensaios, com concentração de persulfato constante em $5 g L^{-1}$.

Tabela 9. Planejamento $2^2 + 3PC$ + pontos axiais com valores reais e codificados e valores obtidos de absorvância para o tratamento com persulfato de potássio.

Absorbância						
Ensaio	Tempo (min)	Volume de resíduo (mL)	Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)	
1	120 (-)	40 (-)	0,6609	0,2518	25,2	
2	240 (+)	40 (-)	0,3889	0,5148	51,5	
3	120 (-)	90 (+)	0,7303	0,1577	15,8	
4	240 (+)	90 (+)	0,6112	0,3015	30,2	Média
5	180 (0)	65 (0)	0,6229	0,2819	28,2	29
6	180 (0)	65 (0)	0,6105	0,2943	29,4	0,1547
7	180 (0)	65 (0)	0,6099	0,2949	29,5	0,2055
8	24 (-1,41)	65 (0)	0,7864	0,1184	11,8	SQRP
9	180 (0)	30 (-1,41)	0,439	0,449	44,9	gl
10	336 (+1,41)	65 (0)	0,3789	0,5248	52,5	2
11	180 (0)	100 (+1,41)	0,5938	0,2942	29,4	
Absorbâncias iniciais do resíduo			0,9127; 0,9037; 0,9048 ou 0,8880			

Diante dos resultados, foi empregado teste F para regressão e resíduo e para falta de ajuste e erro puro (Figura 13).

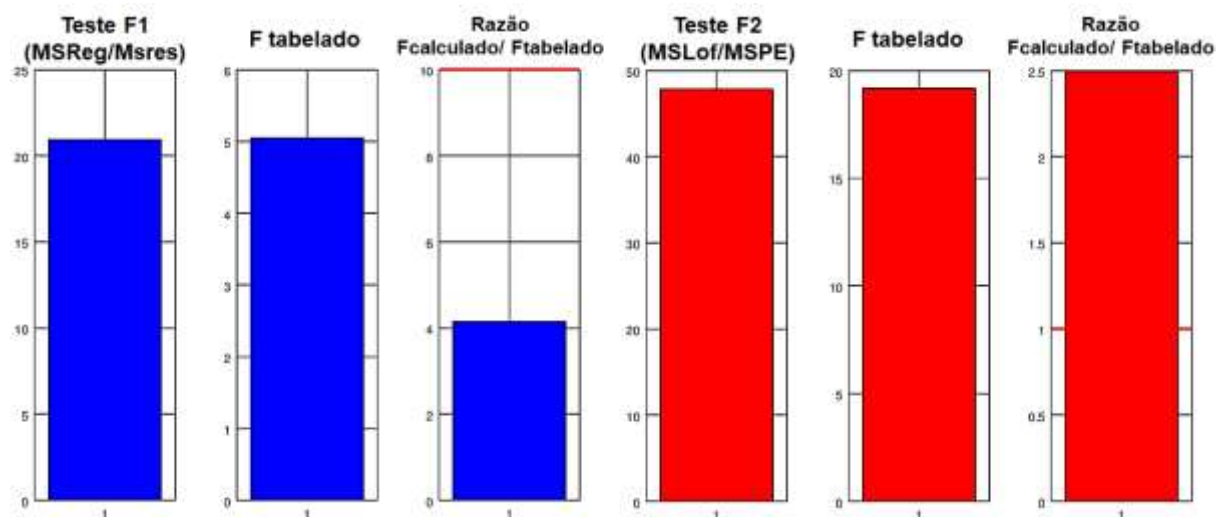


Figura 13. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com persulfato de potássio.

A razão entre o Fcalculado e o Ftabelado ficou abaixo de 10 e a falta de ajuste acima de 1, demonstrando a adequação do modelo proposto, porém com falta

de ajuste. Com base na análise de variância foi possível gerar os coeficientes de regressão (Figura 14).

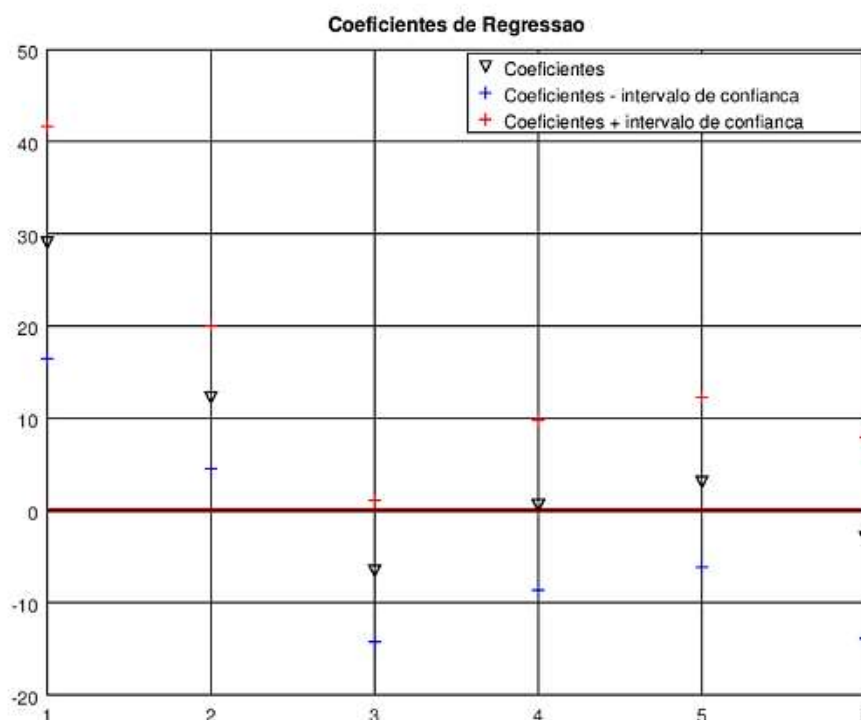


Figura 14. Coeficientes de regressão para o tratamento com persulfato de potássio: (1) média; (2) tempo; (3) concentração de persulfato de potássio; (4) variável 1²; (5) variável 2² e (6) interação 12.

Com exceção da variável 1 (tempo de exposição) e a média, todos os demais coeficientes não foram significativos. Os significativos: 29,04 (média) e 12,27 (tempo de exposição) foram utilizados para gerar os gráficos de superfície de resposta e contorno (Figura 15).

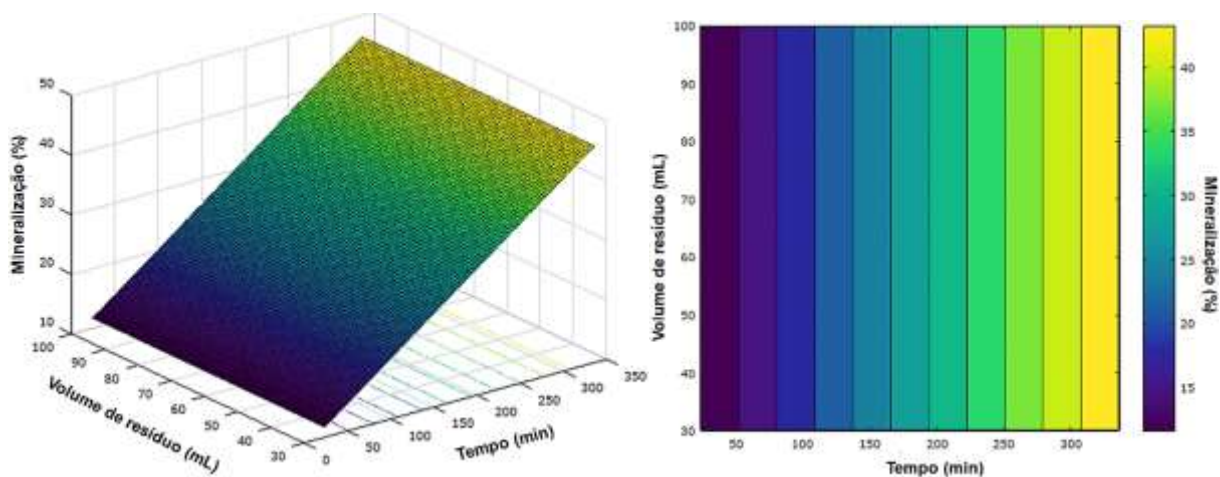


Figura 15. Gráficos de superfície de resposta e contorno para o tratamento com persulfato de potássio.

O tempo de exposição foi a variável mais significativa, ou seja, a qualquer volume utilizado os melhores resultados de mineralização foi diretamente proporcional ao maior tempo de exposição.

Ensaio com tempo de exposição à radiação ultravioleta entre 24 a 720 minutos foram realizados mantendo constante em 65 mL volume de resíduo e 5 g L⁻¹ concentração de persulfato de potássio (Figura 16).

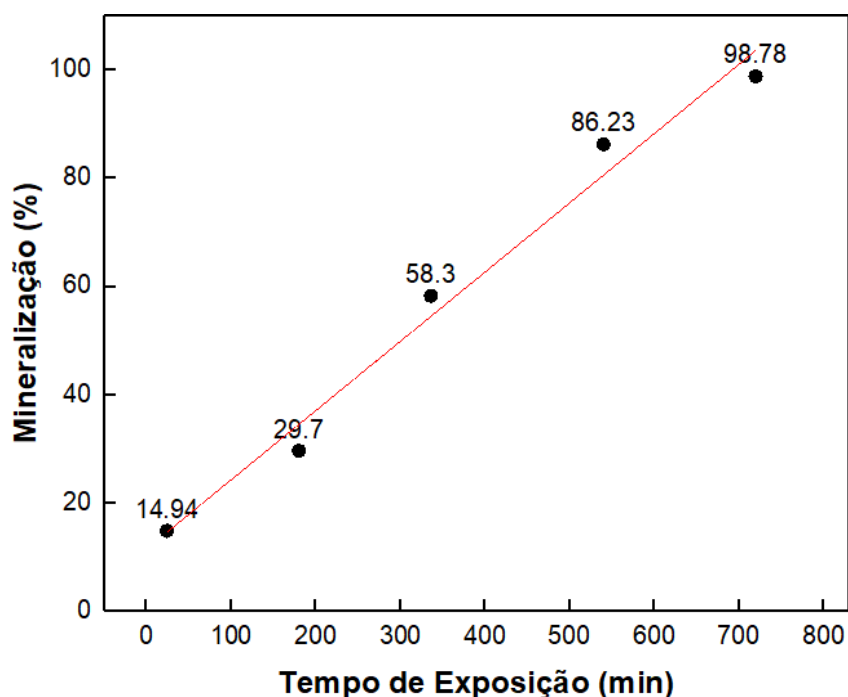


Figura 16. Mineralização do resíduo obtida com persulfato de potássio em diferentes tempos de exposição (min) (n=1).

Conforme Figura 16, a porcentagem de mineralização do resíduo foi linearmente aumentada com o tempo de exposição ao UV, descrita pela equação da reta: %mineralização = 11,61 + 0,13 tempo de exposição (min), $R^2 = 0,999$. A maior porcentagem de mineralização do resíduo ($98,22 \pm 1,2\%$) foi encontrada com volume de resíduo de 65 mL; 720 minutos de exposição ao UV com 5 g L⁻¹ de K₂S₂O₈, mostrando-se mais eficiente que o emprego de peróxido de hidrogênio com mineralização máxima de $75,95 \pm 0,6\%$.

5.3 Mineralização do resíduo de DPPH com dióxido de titânio

A triagem do planejamento experimental multivariado empregando dióxido de titânio e radiação ultravioleta foi realizada variando em dois níveis o volume de resíduo, tempo de exposição e concentração do agente oxidante. Os valores codificados e reais são apresentados na Tabela 10, bem como os valores de absorbância após o tratamento; diferença inicial e após o tratamento e porcentagem de decréscimo. Com os resultados encontrados foi construído gráfico a partir da porcentagem dos efeitos calculados (Figura 17).

Tabela 10. Planejamento 2^3 com valores reais e codificados e valores obtidos de absorbância para o tratamento com dióxido de titânio.

Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Tempo (min)	TiO ₂ (g L ⁻¹)	Absorbância		
				Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)
1	70 (-)	30 (-1)	0,5 (-1)	0,9487	0,1383	13,83
2	100 (+)	30 (-1)	0,5 (-1)	0,9554	0,1316	13,16
3	70 (-)	120 (+1)	0,5 (-1)	0,7783	0,3087	30,87
4	100 (+)	120 (+1)	0,5 (-1)	0,8044	0,2826	28,26
5	70 (-)	30 (-1)	5 (+)	0,8178	0,2692	26,92
6	100 (+)	30 (-1)	5 (+)	0,7747	0,3123	31,23
7	70 (-)	120 (+1)	5 (+)	0,5431	0,5439	54,39
8	100 (+)	120 (+1)	5 (+)	0,5704	0,5166	51,66
Absorbância inicial do resíduo						1,087

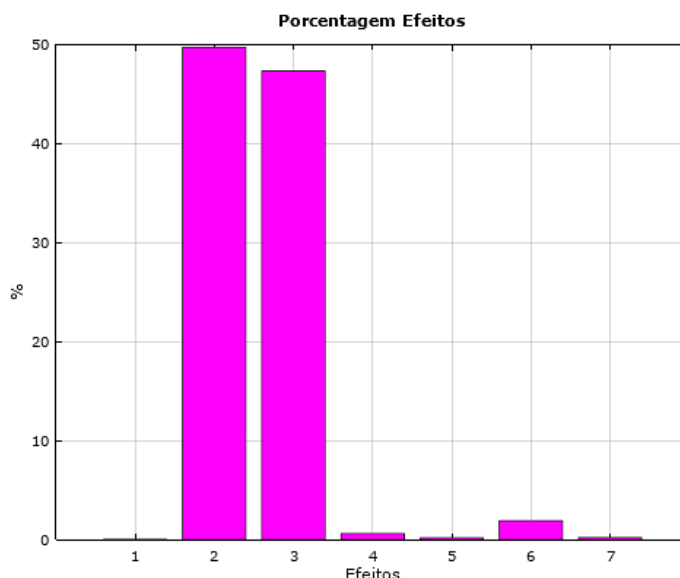


Figura 17. Porcentagem dos efeitos em relação às variáveis e interações para o tratamento com dióxido de titânio, (1) volume de resíduo; (2) tempo; (3) concentração de dióxido de titânio; (4) interação 12; (5) interação 13; (6) interação 23 e (7) interação 123.

O tempo de exposição (49,7% de efeitos) e a concentração de dióxido de titânio (47,3% de efeitos) foram as variáveis que apresentaram maior significância. Planejamento fatorial 2^2 foi proposto com três pontos centrais e pontos axiais (Tabela 11), totalizando 11 ensaios, com volume de resíduo constante em 70 mL.

Tabela 11. Planejamento $2^2 + 3PC$ + pontos axiais com valores reais e codificados e valores obtidos de absorvância para o tratamento com dióxido de titânio.

Absorbância						
Ensaio	Tempo (min)	TiO ₂ (g L ⁻¹)	Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)	
1	120 (-)	5 (-)	0,5178	0,4921	49,2	
2	240 (+)	5 (-)	0,3152	0,6934	69,3	
3	120 (-)	10 (+)	0,6374	0,3432	34,3	
4	240 (+)	10 (+)	0,2495	0,7591	75,9	Média
5	180 (0)	7,5 (0)	0,3587	0,6074	60,7	60,8
6	180 (0)	7,5 (0)	0,3837	0,5824	58,2	6,77734
7	180 (0)	7,5 (0)	0,3451	0,6355	63,6	7,32604
8	96 (-1,41)	7,5 (0)	0,4123	0,5683	56,8	SQRP
9	180 (0)	4 (-1,41)	0,4027	0,5634	56,3	gl
10	264 (+1,41)	7,5 (0)	0,2845	0,7254	72,5	2
11	180 (0)	11 (+1,41)	0,3463	0,6343	63,4	
Absorbâncias iniciais do resíduo				0,9661; 0,9806; 1,0086 ou 1,0099		

A partir dos resultados, foi realizado o teste F para regressão e resíduo e para falta de ajuste e erro puro (Figura 18).

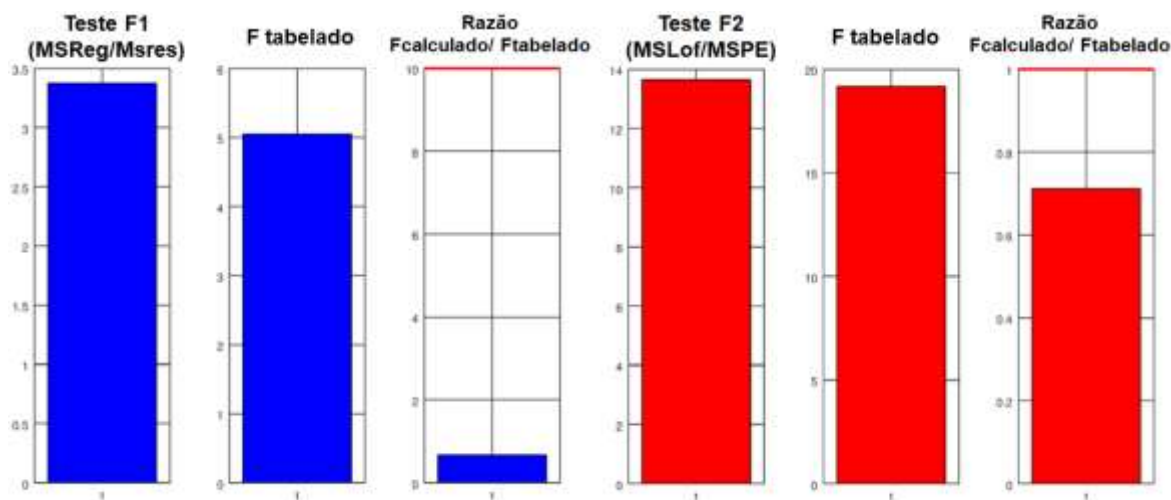


Figura 18. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com dióxido de titânio.

A razão entre o $F_{calculado}$ e o $F_{tabelado}$ se manteve abaixo de 10 e a falta de ajuste abaixo de 1, demonstrando a adequação do modelo proposto, sem falta de ajuste. Com base na análise de variância foi possível gerar os coeficientes de regressão (Figura 19).

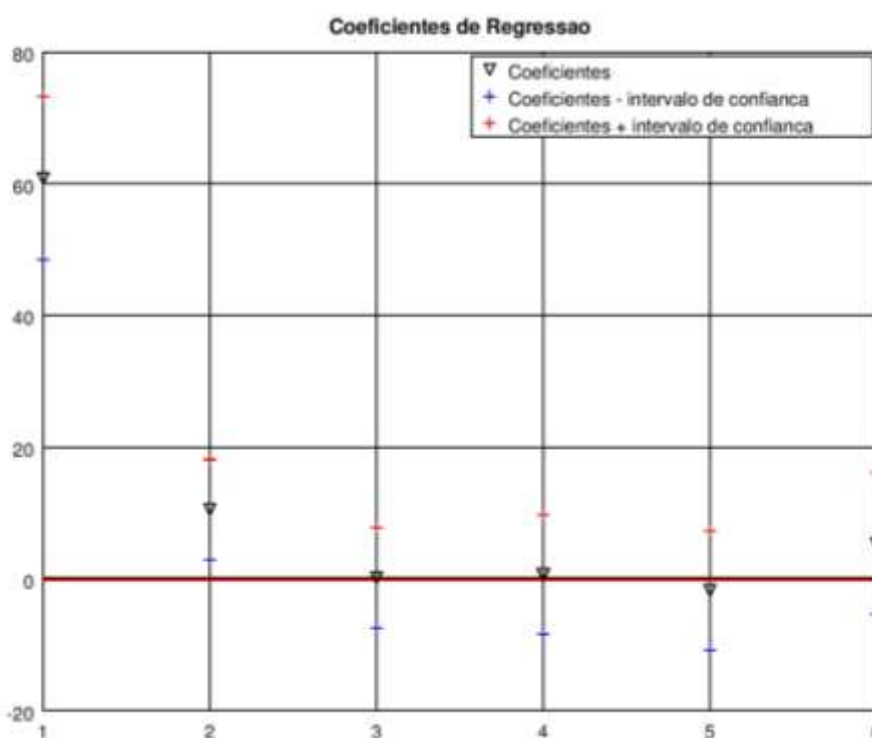


Figura 19. Coeficientes de regressão para o tratamento com dióxido de titânio: (1) média; (2) tempo; (3) concentração de dióxido de titânio; (4) variável 1²; (5) variável 2² e (6) interação 12.

Com exceção da variável 1 (tempo de exposição) e a média, todos os demais coeficientes não foram significativos. Os significativos: 60,84 (média) e 10,49 (tempo de exposição) foram utilizados para gerar os gráficos de superfície de resposta e contorno (Figura 20).

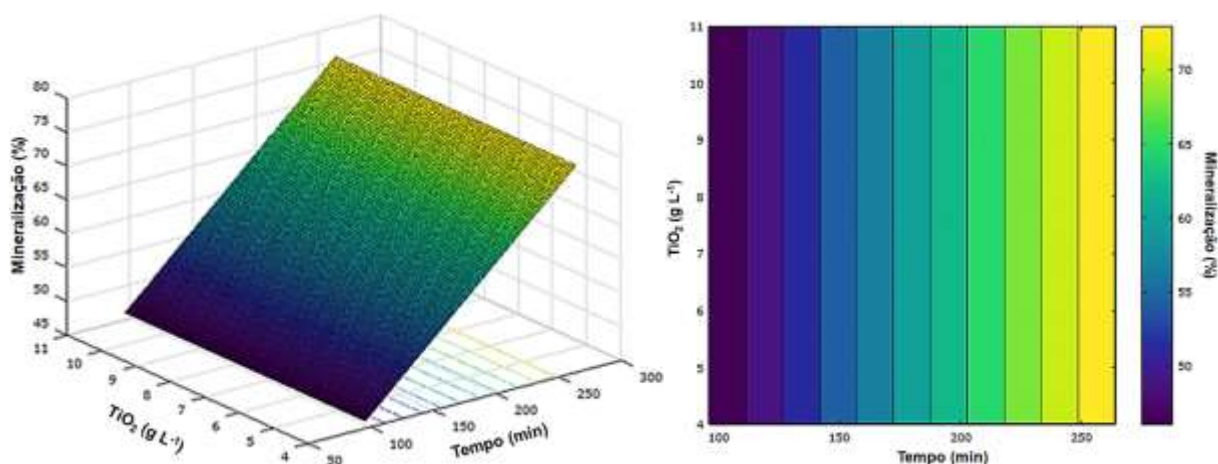


Figura 20. Gráficos de superfície de resposta e contorno para o tratamento com dióxido de titânio.

O tempo de exposição foi a variável mais significativa, ou seja, a qualquer concentração de dióxido de titânio utilizados os melhores resultados de mineralização foram diretamente proporcionais ao maior tempo de exposição. Assim, teste de extrapolação foi realizado para encontrar o ponto máximo de % de mineralização do resíduo. Para tanto, o tempo de exposição à radiação UV foi avaliado de 264 a 460 minutos e a concentração de TiO_2 de 11 a 15 g L^{-1} .

A maior porcentagem de mineralização do resíduo (80,1%) foi encontrada em 411 min de exposição ao UV e 14 g L^{-1} de dióxido de titânio. Realizando assim a robustez, variando 10% acima e abaixo para avaliar o modelo proposto (Tabela 12).

Tabela 12. Robustez com dióxido de titânio.

Ensaio	Tempo (min)	TiO_2 (g L^{-1})	Após o tratamento	Absorbância			Média
				Inicial	Diferença	Decréscimo (%)	
1	370	12,6	0,1825	1,0424	0,8599	86	84,94 ± 1,80
2	370	12,6	0,2056	1,0342	0,8286	82,9	
3	370	12,6	0,1746	1,0342	0,8596	86	
4	411	14	0,2273	1,1434	0,9161	91,6	88,19 ± 7,06
5	411	14	0,2145	1,1434	0,9289	92,9	

6	411	14	0,1502	0,951	0,8008	80,1	
7	452	15,4	0,1741	1,0424	0,8683	86,8	
8	452	15,4	0,1404	1,045	0,9046	90,5	89,03 ± 1,93
9	452	15,4	0,147	1,045	0,898	89,8	

Como apresentado na Tabela 12, a maior porcentagem de mineralização do resíduo ($88,19 \pm 7,06\%$) foi encontrada com volume de resíduo de 70 mL; 411 minutos de exposição ao UV com 14 g L^{-1} de TiO_2 .

5.4 Mineralização total do resíduo de DPPH com foto-fenton

Primeiramente, foi realizado triagem (Tabela 13), variando em dois níveis, o volume do resíduo, tempo de exposição e concentração do reagente de fenton, com ajuste de pH entre 2,5 – 3. Foi utilizado o método de análise multivariado, com planejamento fatorial 2^3 com os valores codificados e reais (Tabela 13). Também são apresentados os valores de absorvância, diferença da absorvância inicial (delta) e porcentagem de decréscimo de absorvância. Com os resultados encontrados foi construído o gráfico a partir da porcentagem dos efeitos calculados (Figura 21).

Tabela 13. Planejamento 2^3 com valores reais e codificados para o tratamento com foto-fenton.

Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Tempo (min)	Fe(III) (mmol L^{-1})	Após o tratamento	Absorvância		
					Inicial	Diferença	Decréscimo (%)
1	30 (-)	180 (-)	0,18 (-)	0,9778	1,3611	0,3833	38,33
2	100 (+)	180 (-)	0,18 (-)	1,0689	1,3349	0,266	26,6
3	30 (-)	360 (+)	0,18 (-)	0,671	1,317	0,646	64,6
4	100 (+)	360 (+)	0,18 (-)	0,8471	1,3483	0,5012	50,12
5	30 (-)	180 (-)	0,36 (+)	1,2213	1,5648	0,3435	34,35
6	100 (+)	180 (-)	0,36 (+)	1,4595	1,8589	0,3994	39,94
7	30 (-)	360 (+)	0,36 (+)	1,0576	1,613	0,5554	55,54
8	100 (+)	360 (+)	0,36 (+)	1,2425	1,8223	0,5798	57,98

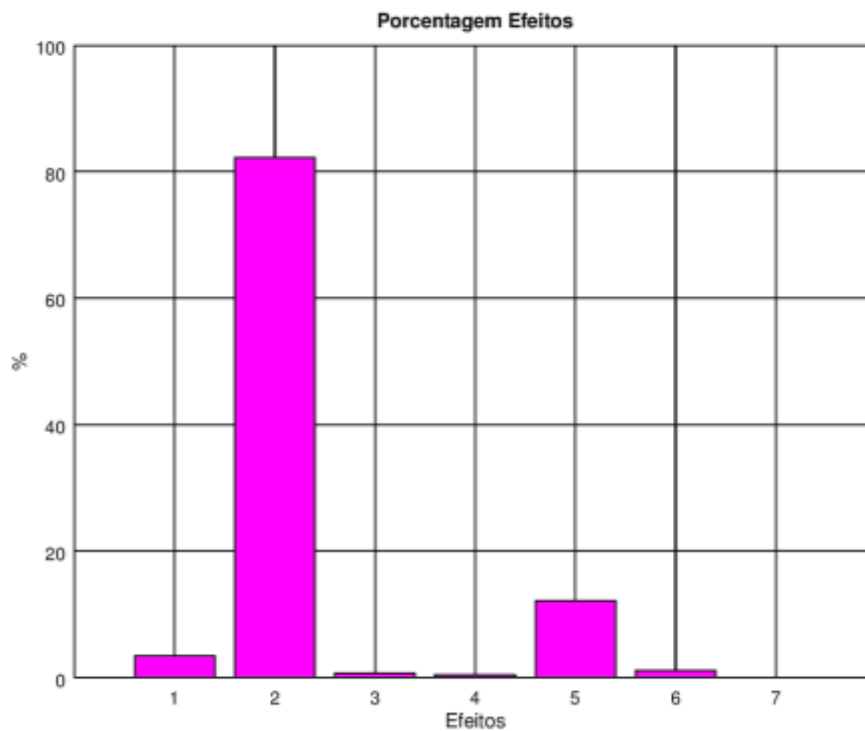


Figura 21. Porcentagem dos efeitos em relação às variáveis e interações para o tratamento com foto-fenton, (1) volume de resíduo; (2) tempo; (3) concentração do reagente de fenton; (4) interação 12; (5) interação 13; (6) interação 23 e (7) interação 123.

O volume de resíduo, tempo de exposição e a interação entre o volume de resíduo e concentração do agente oxidante, foram as variáveis significativas. Portanto, foi realizado planejamento fatorial 2^3 com quatro pontos centrais e pontos axiais, totalizando 18 ensaios (Tabela 14).

Tabela 14. Planejamento 2³ + 4PC + pontos axiais, com valores reais e codificados para o tratamento com foto-fenton.

Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Tempo (min)	H ₂ O ₂ /Fe(III) (mg L ⁻¹)		Absorbância				Média	Diferença ²
					Inicial	Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)		
1	45 (-)	90 (-)	500 (-)	25 (-)	1,1354	0,8542	0,2812	28,12		
2	85 (+)	90 (-)	500 (-)	25 (-)	1,1552	0,9475	0,2077	20,77		
3	45 (-)	266 (+)	500 (-)	25 (-)	1,1544	0,5103	0,6441	64,41		
4	85 (+)	266 (+)	500 (-)	25 (-)	1,1563	0,6312	0,5251	52,51		
5	45 (-)	90 (-)	1500 (+)	75 (+)	1,293	1,0438	0,2492	24,92		
6	85 (+)	90 (-)	1500 (+)	75 (+)	1,3334	1,1246	0,2088	20,88		
7	45 (-)	266 (+)	1500 (+)	75 (+)	1,2892	0,6863	0,6029	60,29		
8	85 (+)	266 (+)	1500 (+)	75 (+)	1,4218	0,8657	0,5561	55,61		
9	65 (0)	178 (0)	1000 (0)	50 (0)	1,2778	0,8672	0,4106	41,06	40,808	
10	65 (0)	178 (0)	1000 (0)	50 (0)	1,2863	0,884	0,4023	40,23	0,3335	
11	65 (0)	178 (0)	1000 (0)	50 (0)	1,2778	0,8513	0,4265	42,65	3,3948	
12	65 (0)	178 (0)	1000 (0)	50 (0)	1,2778	0,8849	0,3929	39,29	2,3028	
13	31 (-1,68)	178 (0)	1000 (0)	50 (0)	1,1687	0,6177	0,551	55,1	SQRP	
14	99 (+1,68)	178 (0)	1000 (0)	50 (0)	1,3041	0,9202	0,3839	38,39	gl	
15	65 (0)	30 (-1,68)	1000 (0)	50 (0)	1,2631	1,153	0,1101	11,01		
16	65 (0)	326 (+1,68)	1000 (0)	50 (0)	1,2914	0,6859	0,6055	60,55		
17	65 (0)	178 (0)	160 (-1,68)	8 (-1,68)	1,2786	0,9383	0,3403	34,03		
18	65 (0)	178 (0)	1840 (1,68)	92 (1,68)	1,3033	0,8326	0,4707	47,07		

De acordo com os resultados obtidos (apresentados na Tabela 14), foi realizado o teste F para regressão e resíduo e para falta de ajuste e erro puro (Figura 22).

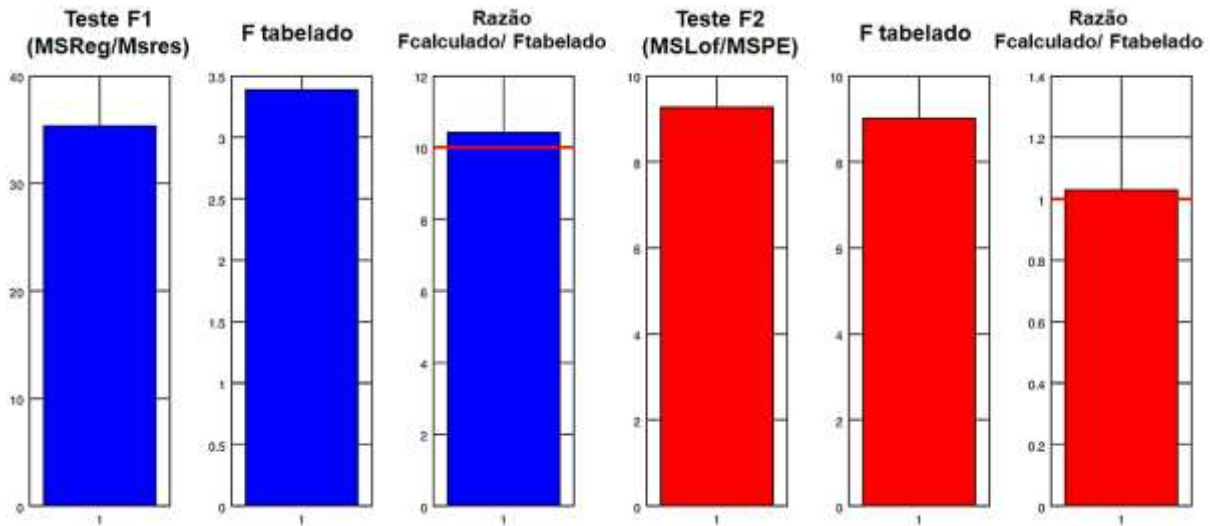


Figura 22. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com foto-fenton.

De acordo com a Figura 22, ambas razões estão acima do proposto, demonstrando a adequação do modelo, sem falta de ajuste. Com base na análise de variância foi possível gerar os coeficientes de regressão, conforme Figura 23.

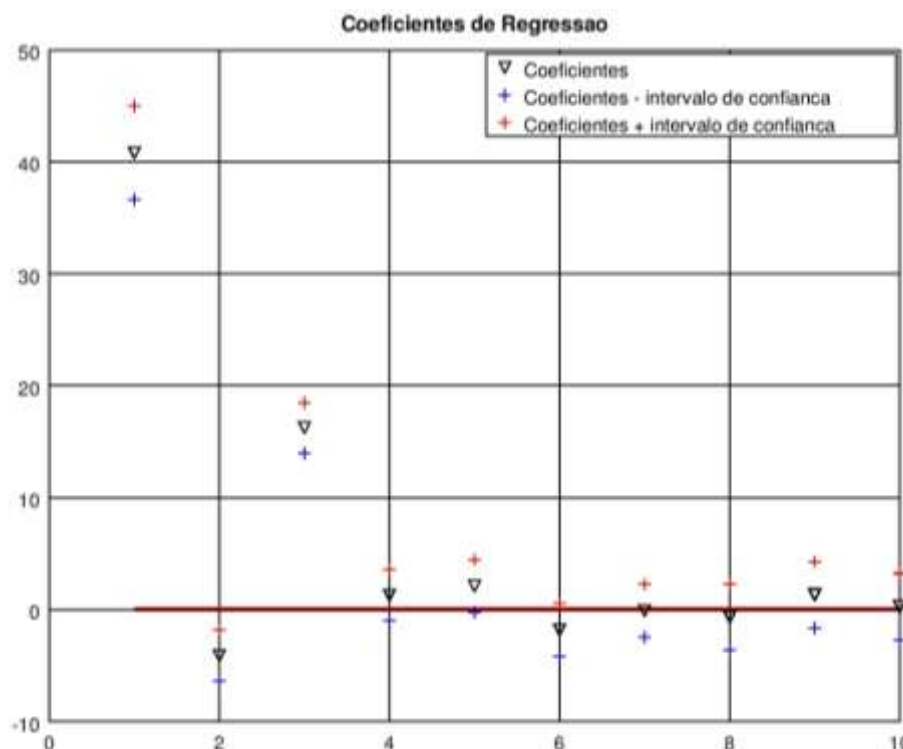


Figura 23. Coeficientes de regressão para o tratamento com foto-fenton: (1) média; (2) volume de resíduo; (3) tempo; (4) razão entre as concentrações de peróxido de hidrogênio e reagente de fenton (5) variável 1²; (6) variável 2²; (7) variável 3²; (8) interação 12; (9) interação 13 e (10) interação 23.

Com exceção da média e das variáveis 1 e 2, todos os demais coeficientes foram insignificativos. Os significativos: 40,81 (média), -4,10 (volume de resíduo) e 16,22 (tempo de exposição) foram utilizados para gerar os gráficos de superfície de resposta e contorno (Figura 24).

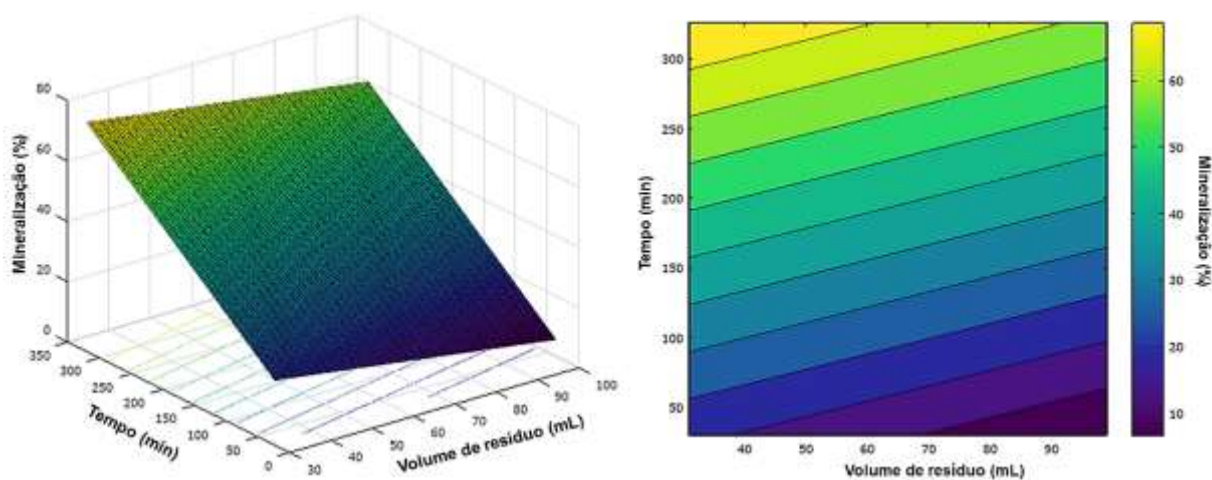


Figura 24. Gráfico de superfície de resposta e de contorno para o tratamento com foto-fenton.

Verificou-se que quanto menor o volume de resíduo e maior o tempo de exposição houve maior degradação. Assim, um teste de extrapolação foi realizado para encontrar o ponto máximo de % de mineralização do resíduo. Para tanto, o tempo de exposição à radiação UV foi avaliado de 446 a 326 minutos e volume de resíduo de 15 a 45 mL, deixando constante as concentrações dos agentes oxidantes em 500:25 mg L⁻¹ (Tabela 15).

Tabela 15. Teste de extrapolação com volume de resíduo e tempo de exposição para o tratamento com foto-fenton.

Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Tempo (min)	Absorbância			Decréscimo (%)
			Inicial	Após o tratamento	Diferença	
1	15	446	1,2040	0,3731	0,8309	83,09
2	25	406	1,0665	0,2913	0,7752	77,52
3	35	366	1,1250	0,3499	0,7751	77,51
4	45	326	1,0584	0,3742	0,6842	68,42

Como os ensaios 2 e 3 apresentaram resultados semelhantes e o ensaio 3 degradou maior quantidade de resíduo em menor tempo, foi realizado a robustez variando 10% acima e abaixo para a confirmação da mineralização total do resíduo (Tabela 16).

Tabela 16. Robustez com Foto-fenton.

Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Tempo (min)	Absorbância				Média
			Inicial	Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)	
1	38,5	403	1,3381	0,5087	0,8294	82,94	83,79 ± 0,74
2	38,5	403	1,3788	0,537	0,8418	84,18	
3	38,5	403	1,3849	0,5423	0,8426	84,26	
4	35	366	1,4411	0,6532	0,7879	78,79	79,53 ± 1,30
5	35	366	1,4719	0,6616	0,8103	81,03	
6	35	366	1,4566	0,6688	0,7878	78,78	
7	31,5	329	1,3121	0,5436	0,7685	76,85	76,38 ± 2,21
8	31,5	329	1,3174	0,5777	0,7397	73,97	
9	31,5	329	1,3601	0,5769	0,7832	78,32	

Como visto, a maior porcentagem de mineralização do resíduo ($79,53 \pm 1,30\%$) foi encontrada com volume de resíduo de 35 mL; 366 minutos de exposição ao UV com 500 mg L^{-1} de H_2O_2 e 25 mg L^{-1} de Fe^{3+} , mostrando-se menos eficiente que os outros agentes oxidantes já citados, exceto o persulfato de potássio no qual apresentou maior porcentagem de mineralização porém com maior tempo de exposição.

5.5 Mineralização total do resíduo de DPPH com oxalato de ferro

Como alternativa para reação de foto-fenton sem o ajuste de pH, foi utilizado oxalato de ferro e radiação ultravioleta para gerar radicais hidroxilas. Primeiramente foram realizados testes com algumas condições já estabelecidas na reação de foto-fenton. Um planejamento 2^3 foi proposto variando o volume de resíduo, tempo de exposição e concentração do oxalato de ferro com peróxido de hidrogênio em dois níveis, totalizando 18 ensaios, conforme Tabela 17.

Tabela 17. Planejamento $2^3 + 4PC$ + pontos axiais para o tratamento com oxalato.

Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Tempo (min)	$H_2O_2/Fe(C_2O_4)_2^-$ (mmol L ⁻¹)		Absorbância				Média	Diferença ²
					Inicial	Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)		
1	45 (-)	60 (-)	218 (-)	0,83(-)	1,0968	0,6248	0,472	47,20		
2	85 (+)	60 (-)	115 (-)	0,44 (-)	1,0471	0,6709	0,3762	37,62		
3	45 (-)	360 (+)	218 (-)	0,83 (-)	1,0803	0,8091	0,2712	27,12		
4	85 (+)	360 (+)	115 (-)	0,44 (-)	0,9563	0,4148	0,5415	54,15		
5	45 (-)	60 (-)	653 (+)	2,5 (+)	1,2976	0,5757	0,7219	72,19		
6	85 (+)	60 (-)	346 (+)	1,32 (+)	1,0387	0,5807	0,458	45,80		
7	45 (-)	360 (+)	653 (+)	2,5 (+)	1,4238	0,8187	0,6051	60,51		
8	85 (+)	360 (+)	346 (+)	1,32 (+)	1,2073	0,6677	0,5396	53,96		
9	65 (0)	210 (0)	301 (0)	1,15 (0)	0,9888	0,4498	0,539	53,90	54,41	0,2576
10	65 (0)	210 (0)	301 (0)	1,15 (0)	0,9921	0,438	0,5541	55,41		1,005
11	65 (0)	210 (0)	301 (0)	1,15 (0)	0,9805	0,4615	0,519	51,90		6,2876
12	65 (0)	210 (0)	301 (0)	1,15 (0)	0,9963	0,4321	0,5642	56,42		4,0502
13	31 (-1,61)	210 (0)	632 (0)	2,42 (0)	1,3408	0,6853	0,6555	65,55	SQRP	11,6
14	99 (+1,68)	210 (0)	198 (0)	0,75 (0)	0,9222	0,3023	0,6199	61,99	gl	3
15	65 (0)	20 (-1,68)	301 (0)	1,15 (0)	0,9353	0,6886	0,2467	24,67		
16	65 (0)	380 (+1,68)	301 (0)	1,15 (0)	0,981	0,7025	0,2785	27,85		
17	65 (0)	210 (0)	48 (-1,68)	0,18 (-1,68)	0,9657	0,8364	0,1293	12,93		
18	65 (0)	210 (0)	555 (1,68)	2,12 (+1,68)	1,3207	0,5500	0,7707	77,07		

De acordo com os resultados obtidos (apresentados na Tabela 17), foi realizado o teste F para regressão e resíduo e para falta de ajuste e erro puro (Figura 25).

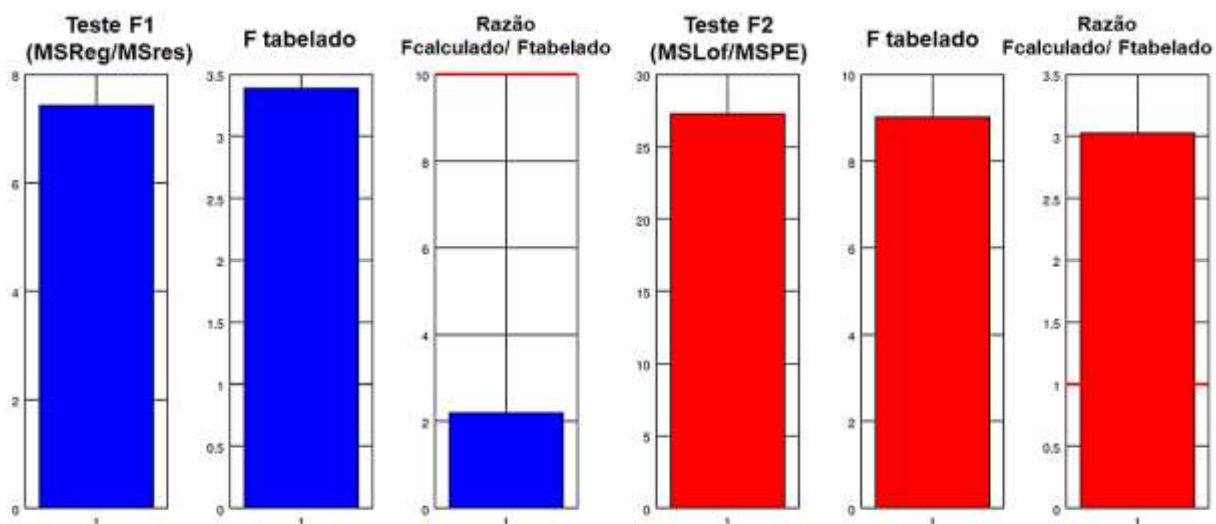


Figura 25. Teste F para a média quadrática da regressão e do resíduo (azul) e para a média quadrática da falta de ajuste e do erro puro (vermelho) para o tratamento com oxalato.

Conforme Figura 25, a razão entre $F_{\text{calculado}}$ e F_{tabelado} está abaixo de 10 e para falta de ajuste acima de 1, demonstrando a adequação do modelo, com falta de ajuste. Com base na análise de variância foi possível gerar os coeficientes de regressão, conforme Figura 26.

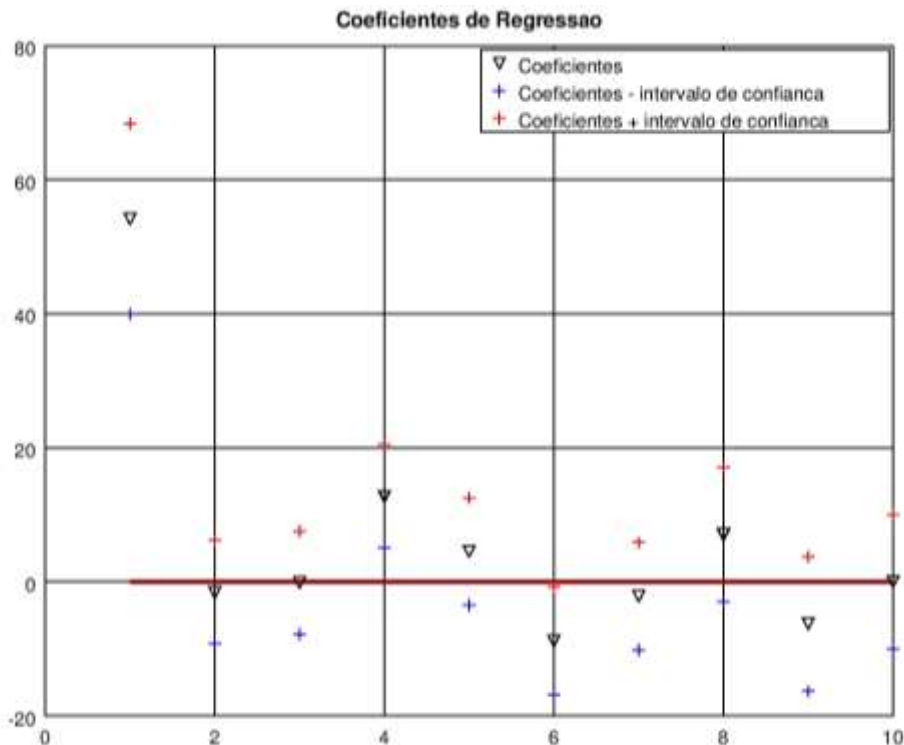


Figura 26. Coeficientes de regressão para o tratamento com oxalato: (1) média; (2) volume de resíduo; (3) tempo; (4) razão entre as concentrações de peróxido de hidrogênio e oxalato de ferro; (5) variável 1²; (6) variável 2²; (7) variável 3²; (8) interação 12; (9) interação 13 e (10) interação 23.

Com exceção da média e a variável 3, todos os demais coeficientes não foram significativos. Os significativos: 54,13 (média) e 12,76 (razão entre as concentrações de peróxido de hidrogênio e oxalato de ferro) foram utilizados para gerar os gráficos de superfície de resposta e contorno (Figura 27).

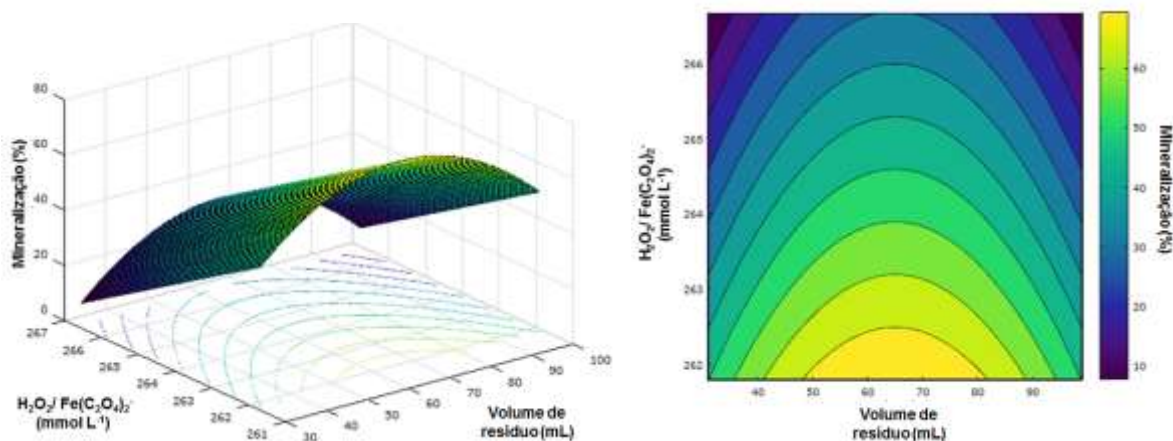


Figura 27. Gráfico de superfície de resposta e de contorno para o tratamento com oxalato.

De acordo com a Figura 27, a melhor condição foi observada quando empregada menor concentração de peróxido de hidrogênio e oxalato de ferro e volume de resíduo entorno de 65 mL. Testes com menores concentrações de oxalato e peróxido foram

realizados, porém mostraram eficiência de mineralização mais baixa do que observada no planejamento anterior (Tabela 17). Portanto, foi realizada a robustez (Tabela 18) variando 10% acima e abaixo com o melhor resultado do planejamento (ensaio 18 – Tabela 17).

Tabela 18. Robustez com oxalato de ferro e valores obtidos de absorvância.

Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Tempo (min)	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ (mmol L ⁻¹)		Absorvância				Média (%)
					Inicial	Após o tratamento	Diferença	Decréscimo (%)	
1	71,5	231	555	2,12	1,1534	0,4008	0,7526	75,26	75,45 ± 0,21
2	71,5	231	555	2,12	1,1932	0,4364	0,7568	75,68	
3	71,5	231	555	2,12	1,2055	0,4513	0,7542	75,42	
4	65	210	555	2,12	1,1553	0,3952	0,7601	76,01	76,89 ± 0,80
5	65	210	555	2,12	1,309	0,5332	0,7758	77,58	
6	65	210	555	2,12	1,3207	0,55	0,7707	77,07	
7	58,5	189	555	2,12	1,3771	0,5883	0,7888	78,88	77,49 ± 1,20
8	58,5	189	555	2,12	1,4069	0,6393	0,7676	76,76	
9	58,5	189	555	2,12	1,4228	0,6546	0,7682	76,82	

Como apresentado na Tabela 18, a maior porcentagem de mineralização do resíduo (76,89 ± 0,80%) foi encontrada com volume de resíduo de 65 mL; 210 minutos de exposição ao UV com 555 mmol L⁻¹ de H₂O₂ e 2,12 mmol L⁻¹ de Fe(C₂O₄)₂⁻.

5.6 Comparação entre os POA's

Na Tabela 19 são apresentados os tratamentos empregados, bem como os parâmetros otimizados, resultados alcançados e custo associado.

Tabela 19. Processos oxidativos avançados empregados no tratamento do resíduo de DPPH.

POA/Parâmetro	H ₂ O ₂	K ₂ S ₂ O ₈	TiO ₂	Fe(III)/H ₂ O ₂	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-/\text{H}_2\text{O}_2$
Volume de resíduo (mL)	70	65	70	35	65
Tempo de exposição ao UV (min)	81	720	411	366	210
Concentração dos agentes oxidantes (g L ⁻¹)	12,2	5	14	0,025/0,5	0,49/18,7
Mineralização do resíduo (%)	76	98	88	80	78
Custo (R\$ L ⁻¹)	38	67	36	60	80

Os processos oxidativos avançados empregados no tratamento do resíduo de DPPH foram promissores com porcentagem de mineralização de resíduos acima de 75%. No

entanto, apresentaram diferenças significativas quanto ao tempo e custo despendidos. Por exemplo, utilizando fotocatalise heterogênea com TiO_2 , o custo foi o mais baixo (R\$ 36 por litro de resíduo), contudo o tempo de exposição ao UV para tratar 70 mL de resíduo foi cinco vezes maior em relação ao tratamento com H_2O_2 que apresentou custo semelhante com pequena diferença na porcentagem de mineralização.

A maior porcentagem de mineralização do resíduo foi obtida empregando persulfato de potássio (98%), porém apresentou tanto o maior tempo quanto um dos maiores custos de análise, desfavorecendo a aplicabilidade do tratamento.

Os tratamentos que empregaram ferro (foto-fenton e oxalato) não foram tão satisfatórios, diante do custo, o mais caro de todos os tratamentos empregando oxalato (R\$ 80 por litro de resíduo), ou do tempo, 366 minutos para mineralizar 35 mL de resíduo empregando foto-fenton. Dentro dos processos oxidativos avançados estudados, o tratamento com peróxido de hidrogênio foi o mais promissor, alcançando porcentagem de mineralização de resíduo de 76% com tempo de exposição ao UV por 81 minutos para 70 mL de resíduo e custo de R\$ 38 para tratamento de 1 litro de resíduo.

6. CONCLUSÕES

Os processos oxidativos avançados constituem método simples, relativamente barato, eficiente, com facilidade de implementação e personalização no ambiente laboratorial. Pode ser amplamente empregado em degradação de compostos residuais de laboratórios ou industriais.

O presente trabalho utilizou diversos agentes oxidativos para degradação dos resíduos gerados nos ensaios de quantificação da capacidade antioxidante pelo método DPPH.

O melhor tratamento para o resíduo foi realizado com peróxido de hidrogênio, no qual apresentou menor tempo de exposição ao UV, baixa concentração de H_2O_2 e custo menor em comparação com outros agentes oxidantes que necessitaram de maior tempo de exposição para atingir a mesma porcentagem de degradação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRITO, N. N.; MARINHO SILVA, V. B. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **REEC - Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 3, n. 1,

23 abr. 2012.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I. G. R. In-line TiO₂-assisted photodigestion of organic matter in aqueous solution for voltammetric flow analysis of heavy metals in water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 445, n. 2, p. 127–138, 31 out. 2001.

CHEN, W. et al. An investigation of refractory organics in membrane bioreactor effluent following the treatment of landfill leachate by the O₃/H₂O₂ and MW/PS processes. **Waste Management**, v. 97, p. 1–9, 1 set. 2019.

DBIRA, S. et al. Oxidative degradation of tannic acid in aqueous solution by UV/S₂O₈²⁻ and UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes: A comparative study. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 9, n. 1, 4 jan. 2019.

DE, W.; JARDIM, F. **GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS QUÍMICOS**. [s.l: s.n.].

FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. DOS; SCHMACHTENBERG, N. Processos Oxidativos Avançados: Fundamentos E Aplicação Ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.

GÁLVEZ, J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. E. **PURIFICACIÓN DE AGUAS POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA: ESTADO DEL ARTE**, 2001. Disponível em: <https://www.academia.edu/5893958/PURIFICACIÓN_DE_AGUAS_POR_FOTOCATÁLISIS_HETEROGÉNEA_ESTADO_DEL_ARTE>. Acesso em: 1 out. 2020

GAO, Y. QIONG et al. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 195–196, p. 248–253, 1 jul. 2012.

JAYAPRAKASHA, G. K. et al. Antioxidant and antimutagenic activities of Cinnamomum zeylanicum fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 3–4, p. 330–336, 1 maio 2007.

JENSEN, O.; WU, H. Urban water security indicators: Development and pilot. **Environmental Science and Policy**, v. 83, p. 33–45, 1 maio 2018.

LEE, Y. et al. Influence of various reaction parameters on 2,4-D removal in photo/ferrioxalate/H₂O₂ process. **Chemosphere**, v. 51, n. 9, p. 901–912, 1 jun. 2003.

LI, E.; BARNETT, S. M.; RAY, B. **Journal of Chemical Education 45 Downloaded via UNIV OF SAO PAULO on September 30In the Classroom JChemEd.chem.wisc.edu** • [s.l.] UTC, 2003. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>. Acesso em: 30 set. 2020.

LI, Q. et al. Synergistic Effect of Photocatalytic Degradation of Hexabromocyclododecane in Water by UV/TiO₂/persulfate. **Catalysts**, v. 9, n. 2, p. 189, 18 fev. 2019.

LIBRANDI, D. DA R. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos em fluxo com multicomutação e foto-oxidação em linha para determinação espectrofotométrica de espécies de interesse ambiental, alimentício e clínico**. [s.l: s.n.].

MARINHO, C. C. et al. Chemical waste management in a teaching and research laboratory: The experience of the Laboratory of Limnology of UFRJ. **Ecletica Química**, v. 36, n. 2, p. 85–104, 2011.

MARONEZE, M. M. et al. A tecnologia de remoção de fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

MELCHERT, W. R. **Desenvolvimento de procedimentos analíticos limpos e com alta sensibilidade para a determinação de espécies de interesse ambiental.**

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MORAIS, J. L. D. E. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69–72, 1 jan. 1998.

PAPOUTSAKIS, S. et al. Coupling between high-frequency ultrasound and solar photo-Fenton at pilot scale for the treatment of organic contaminants: An initial approach. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 22, p. 527–534, 1 jan. 2015.

PEREZ SILVA, L.; FREIRE SÃO PAULO, R. S. **MODIFICAÇÃO E IMOBILIZAÇÃO DE TiO₂ VISANDO A DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POLUENTES VIA O PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.** São Paulo : Universidade de São Paulo, 15 mar. 2007.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 1–84, jan. 2006.

População mundial continua a aumentar, mas crescimento é desigual | ONU News. Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2019/07/1679631>>. Acesso em: 30 set. 2020.

PUPO NOGUEIRA, R. F. et al. Fundamentals and environmental applications of Fenton and photo-Fenton processes. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

SAFARZADEH-AMIRI, A.; BOLTON, J. R.; CATER, S. R. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, n. 4, p. 787–798, 1 abr. 1997.

SILVA, D. P. C. DA. Estudo para otimização do projeto de um sistema de reatores para o tratamento fotoquímico de efluentes industriais. p. 140, 2012.

SONIA J. O. SOUZA, T. M. L. A. L. O. S. S. B. O. & O. S. C. Vista do Decomposição dos Antirretrovirais Lamivudina e Zidovudina pelo Processo Fotofenton Assistido no Efluente de Indústria Farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, p. 59–67, 2010.

SOUZA, S. J. O. et al. Decomposição dos Antirretrovirais Lamivudina e Zidovudina pelo Processo Fotofenton Assistido no Efluente de Indústria Farmoquímica. **Revista Processos Químicos**, v. 4, n. 7, p. 59–67, 4 jan. 2010.

STRATIL, P.; KLEJDUS, B.; KUBÁŇ, V. Determination of total content of phenolic compounds and their antioxidant activity in vegetables - Evaluation of spectrophotometric methods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 3, p. 607–616, 8 fev. 2006.

SUCUPIRA, N. R. et al. Métodos Para Determinação da Atividade Antioxidante de Frutos. **UNOPAR Científica Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 14, n. 4, p. 263–269, 2014.

TEIXEIRA, C. P. D. A. B.; JARDIM, W. D. F. **Processos Oxidativos Avançados.** São Carlos: São Carlos Instituto de Química de São Carlos-USP, 2004. v. 03

TIVERON, A. P. Atividade antioxidante e composição fenólica de legumes e verduras consumidos no Brasil. p. 103, 2010.

TROVÓ, A. G.; VILLA, R. D.; PUPO NOGUEIRA, R. F. Utilização de reações foto-fenton na prevenção de contaminações agrícolas. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 847–851, 2005.