

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIROZ”**

KÁTIA ROQUE DA SILVA

**DEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS GERADOS DA DETERMINAÇÃO DE
SULFONAMIDAS DE ALIMENTOS**

**Piracicaba
2022**

KÁTIA ROQUE DA SILVA

**DEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS GERADOS DA DETERMINAÇÃO DE
SULFONAMIDAS DE ALIMENTOS**

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

Orientador(a):
Prof^a Dr^a **WANESSA MELCHERT MATTOS**

**Piracicaba
2022**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais e minha irmã. Mãe, pelo incentivo a cursar o que amo e pelas palavras de sabedoria quando as decisões pesaram. Pai, por todo apoio, cuidado e inspiração que estavam ao meu lado cada vez que pensei não ser capaz. Minha irmã, pela paciência, risadas e companheirismo em todos os momentos que precisei. Este diploma também é por vocês. Muito obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelo dom da vida, força e perseverança para seguir sempre em frente, conquistando meus objetivos.

Aos meus pais e irmã, Maria, Afonso e Bianca, por sempre me incentivarem e acreditarem nos meus sonhos tanto quanto eu, além de serem meu porto seguro quando precisei.

À Luciana e Letícia, pela paciência e por estarem ao meu lado quando estive ausente, além do apoio que recebi em cada momento de desabafo e choro. Obrigada pela amizade de vocês ao longo desses 12 anos.

Ao Matheus e Gabriel, pelas memórias incríveis durante esses cinco anos de faculdade, além do companheirismo para enfrentar desafios que nunca imaginamos, como uma pandemia. As lembranças do que vivemos estarão sempre comigo.

Aos amigos e colegas feitos na faculdade, sou muito grata por todo carinho com o qual sempre me trataram. Estou ansiosa para reencontrá-los na Vida.

À minha orientadora Prof^a Dr^a Wanessa Melchert Mattos, pelas oportunidades, conselhos e amizade ao longo desses quase cinco anos, assim como a paciência e cuidado para o desenvolvimento deste trabalho. Muito obrigada!

Ao LAQA e GEDCAL, dois grupos onde trabalhei e pude aprender muito mais do que ser uma boa profissional. À Universidade por me receber e proporcionar experiências fantásticas.

E, por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente ajudaram a construir quem sou e contribuíram de algum modo com minha formação. Onde eu for, estarei com vocês no meu coração e nos meus atos, sempre grata e retribuindo o que recebi através das minhas ações.

EPÍGRAFE

“A Terra é um palco muito pequeno em uma imensa arena cósmica [...]. Talvez não exista melhor comprovação da loucura das vaidades humanas do que esta distante imagem de nosso mundo minúsculo. Para mim, ela sublinha a responsabilidade de nos relacionarmos mais bondosamente uns com os outros e de preservarmos e amarmos o pálido ponto azul, único lar que conhecemos.”

(Um Pálido Ponto Azul, Carl Sagan)

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	11
1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 Objetivos gerais.....	13
1.2 Objetivos específicos.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	19
4. RESULTADOS.....	21
4.1 Mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio.....	21
4.2 Mineralização do resíduo com persulfato de potássio ($K_2O_2O_8$).....	27
4.3 Mineralização do resíduo com dióxido de titânio (TiO_2).....	32
4.4 Mineralização do resíduo com foto-Fenton.....	37
4.5 Comparação dos processos oxidativos avançados	43
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	45
REFERÊNCIAS.....	46

RESUMO

Degradação de resíduos gerados da determinação de sulfonamidas de alimentos

A presença de antibióticos, como sulfonamidas, em produtos de origem animal pode causar riscos aos consumidores, além de gerar prejuízos para a indústria e interferir nos processos de fabricação do alimento. Existem limites máximos para a presença desse tipo de medicamento veterinário em amostras ambientais e agroindustriais, tornando-os alvo de análises químicas. Entretanto, as análises empregadas podem produzir grande quantidade de resíduos tóxicos que agride o meio ambiente dependendo da maneira que forem descartados, tornando uma das principais preocupações de laboratórios e indústrias. Para determinação de sulfonamidas totais em alimentos, é possível utilizar a técnica espectrofotométrica baseada na reação colorimétrica com *p*-DAC, formando o sal imino com máxima absorção em 560 nm, aproximadamente. O presente trabalho teve como objetivo degradar o resíduo gerado nas análises da determinação de sulfonamida em alimentos, utilizando método alternativo conhecido como processo oxidativo avançado. Para tanto, foram avaliados os oxidantes peróxido de hidrogênio, persulfato de potássio, dióxido de titânio e ferro(III) combinados com luz ultravioleta para mineralização total do resíduo. Após otimizações, 100% de mineralização foi alcançada em todos os procedimentos e utilizando foto-Fenton, volume maior de resíduo em menos tempo com menos oxidante foi degradado. Assim, o resíduo aparentemente foi convertido em um composto mais ambientalmente amigável e, consequentemente, pode ser descartado corretamente.

Palavras-chave: processo oxidativo avançado; peróxido de hidrogênio; persulfato de potássio; dióxido de titânio; processo foto-Fenton; irradiação UV

ABSTRACT

Degradation of waste generated from the determination of sulfonamides in foods

The presence of antibiotics, such as sulfonamides, in animal products can cause risks to consumers, in addition to generating losses for industry and interfering in the food manufacturing process. There are maximum limits for the presence of this veterinary medicine category in environmental and agroindustrial samples, which became the focus of chemical analyses. However, these analyses could produce large amounts of toxic waste that harm the environment depending on its disposal. For the determination of total sulfonamide in foods, it is possible to use the spectrophotometric technique based on a colorimetric reaction with p-DAC, generating the imino salt with maximum absorption at 560 nm, nearly. This final project aimed to degrade the waste of the determination of sulfonamide in foods, using the alternative method known as advanced oxidation process. For this purpose, the oxidants hydrogen peroxide, potassium persulfate, titanium dioxide and iron (III) were evaluated and combined with ultraviolet light for total mineralization of waste. After optimizations, all procedures achieved 100% mineralization and using photo-Fenton, a larger volume of waste was degraded in less time with less oxidant. Therefore, waste apparently has become more environmentally friendly compost and, consequently, can be disposed of correctly.

Keywords: advanced oxidation process; hydrogen peroxide; potassium persulfate; titanium dioxide; photo-Fenton process; UV irradiation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismo de reação entre a sulfonamida Sulfametazina (SMZ) e p-DAC em meio ácido.....	15
Figura 2 - Esquema do fotorreator. (A) unidade central de processamento – CPU; (B) lâmpada de vapor de mercúrio e (C) agitador magnético.....	19
Figura 3 - Espectro de absorção do resíduo obtido a partir de varredura feita em Espectrofotômetro UV-Vis (AGILENT, modelo Cary 60). Nesta análise, o comprimento de onda para o máximo de absorção foi de 558,0 nm, com absorbância de 0,997.....	21
Figura 4 - Porcentagem dos efeitos para as variáveis e interações entre cada uma delas. Volume de resíduo (1), tempo no UV (2), concentração de peróxido de hidrogênio (3), interação 12 (4), interação 13 (5), interação 23 (6), interação 123 (7).....	23
Figura 5 - Em azul, teste F para a média quadrática da regressão e resíduo. Em vermelho, teste F para a média quadrática da falta de ajuste e erro puro para o tratamento.....	24
Figura 6 - Coeficiente de regressão. Média (1), tempo (2), concentração de peróxido (3), variável 12 (4), variável 22 (5), interação 12.....	25
Figura 7 - Gráfico de superfície de resposta para o tratamento com peróxido de hidrogênio.....	25
Figura 8 - Gráfico de contorno para o tratamento com peróxido de hidrogênio.....	26
Figura 9 - Porcentagem dos efeitos para as variáveis e interações entre cada uma delas. Volume de resíduo (1), tempo no UV (2), concentração de persulfato de potássio (3), interação 12 (4), interação 13 (5), interação 23 (6), interação 123 (7).....	28
Figura 10 - Em azul, teste F para a média quadrática da regressão e resíduo. Em vermelho, teste F para a média quadrática da falta de ajuste e erro puro para o tratamento.....	29
Figura 11 - Coeficiente de regressão. Média (1), volume de resíduo (2), tempo no UV (3), variável 12 (4), variável 22 (5), interação 12.....	29

Figura 12 - Gráfico de superfície de resposta para o tratamento com persulfato de potássio.....	30
Figura 13 - Gráfico de contorno para o tratamento com persulfato de potássio.....	31
Figura 14 - Porcentagem dos efeitos para as variáveis e interações entre cada uma delas. Tempo no UV (1), volume de resíduo (2), concentração de dióxido de titânio (3), interação 12 (4), interação 13 (5), interação 23 (6), interação 123 (7).....	33
Figura 15 - Em azul, teste F para a média quadrática da regressão e resíduo. Em vermelho, teste F para a média quadrática da falta de ajuste e erro puro para o tratamento.....	34
Figura 16 - Coeficiente de regressão. Média (1), concentração de dióxido de titânio (2), tempo (3), variável 12 (4), variável 22 (5), interação 12.....	35
Figura 17 - Gráfico de superfície de resposta para o tratamento com dióxido de titânio.....	35
Figura 18 - Gráfico de contorno para o tratamento com dióxido de titânio.....	36
Figura 19 - Porcentagem dos efeitos para as variáveis e interações entre cada uma delas. Volume de resíduo (1), tempo no UV (2), concentração de nitrato férrico nona-hidratado (3), concentração de peróxido de hidrogênio (4), interação 12 (5), interação 13 (6), interação 14 (7), interação 23 (8), interação 24 (9), interação 34 (10), interação 123 (11), interação 124 (12), interação 134 (13), interação 234 (14) e interação 1234 (15).....	39
Figura 20 - Em azul, teste F para a média quadrática da regressão e resíduo. Em vermelho, teste F para a média quadrática da falta de ajuste e erro puro para o tratamento.....	40
Figura 21 - Coeficiente de regressão. Média (1), tempo (2), concentração de nitrato férrico nona-hidratado (3), variável 12 (4), variável 22 (5), interação 12.....	41
Figura 22 - Gráfico de superfície de resposta para o tratamento com foto-Fenton.....	42
Figura 23 - Gráfico de contorno para o tratamento com foto-Fenton.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reações de geração de radicais hidroxilas.....	18
Tabela 2 - Pré-triagem para mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio.....	22
Tabela 3 - Resultados da pré-triagem para mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio.....	22
Tabela 4 - Triagem para mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio.....	22
Tabela 5 - Planejamento 2^2 + pontos axiais + ponto central para mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio.....	24
Tabela 6 - Teste de robustez para mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio.....	26
Tabela 7 -Triagem para mineralização do resíduo com persulfato de potássio.....	27
Tabela 8 - Planejamento 2^2 + pontos axiais + ponto central para mineralização do resíduo com persulfato de potássio.....	28
Tabela 9 - Teste de robustez para mineralização do resíduo com persulfato de potássio.....	31
Tabela 10 - Triagem para mineralização do resíduo com dióxido de titânio.....	32
Tabela 11 - Planejamento 2^2 + pontos axiais + pontos centrais para mineralização do resíduo com dióxido de titânio.....	34
Tabela 12 - Teste de robustez para mineralização do resíduo com dióxido de titânio.....	37
Tabela 13 - Triagem para mineralização do resíduo com foto-Fenton.....	38
Tabela 14 - Planejamento 2^2 + pontos axiais + pontos centrais para mineralização do resíduo por foto-Fenton.....	40
Tabela 15 - Teste de robustez para mineralização do resíduo com foto-Fenton.....	43
Tabela 16 - Condições das mineralizações do resíduo.....	43

1. INTRODUÇÃO

O uso de medicamentos veterinários como antibióticos é uma prática comum dentro da cadeia produtiva de alimentos que, normalmente, tem o objetivo de tratar ou prevenir doenças e melhorar o ganho de massa do gado, aves e suínos. Todavia, quando há exageros na aplicação, a saúde dos consumidores de alimentos como carnes, leite, mel, ovos e pescado, pode ser colocada em risco (CATELANI, 2012; FERNANDES, 2011).

Apesar de órgãos regulamentadores em diversos países, como os que integram a União Europeia ou o Brasil, terem criado legislações que impõem limites máximos (LMR) para a presença desse tipo de resíduo nos alimentos, é possível encontrá-los acima do limite. Além dos problemas envolvendo a Segurança de Alimentos, o monitoramento de antimicrobianos também é importante para as tecnologias de produção, pois em excesso no leite pode causar prejuízos à indústria de laticínios ao interferir no desenvolvimento de culturas lácteas utilizadas em produtos fermentados (FERNANDES, 2011; FERNANDES et al., 2014).

Um tipo de antibiótico que tem recebido atenção nos últimos anos são os categorizados como sulfonamidas, classe de antimicrobianos amplamente empregada e facilmente encontrada acima do limite máximo de resíduos em alimentos consumidos regularmente pelos brasileiros. Dentre as metodologias de quantificação descritas na literatura para sulfonamidas, pode-se empregar o método espectrofotométrico com *para*-dimetilaminocinamaldeído (*p*-DAC) como reagente cromogênico em meio ácido (CATELANI, 2012; FERNANDES, 2011; FERNANDES et al., 2014).

No entanto, como essas análises podem gerar grandes quantidades de resíduos tóxicos, o gerenciamento desses compostos é um dos pontos de maior preocupação e grandes investimentos por parte das indústrias e das instituições de ensino superior, principalmente em meio às discussões recorrentes envolvendo sustentabilidade e futuro como, por exemplo, os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU (BRASÍLIA, 2022; PAGNO et al., 2017).

Segundo Marinho et al. (2011), um dos caminhos para o descarte correto de resíduos é a criação de rota de gestão com foco no tratamento adequado, gerando produto límpido e incolor, com meio próximo da neutralidade e que apresente caráter de oxirredução indiferente. Existem diversas maneiras de atingir essas

características usando conhecimentos de equilíbrio químico, neutralização ácido-base ou a aplicação de reações redox para oxidar ou reduzir espécies presentes. Assim, é possível tornar os despejos mais ambientalmente amigáveis e com baixa toxicidade ao ambiente e aos humanos.

Para atingir esse objetivo, os processos oxidativos avançados (POA) surgem como potencial alternativa. Os POAs possuem diversas metodologias que utilizam oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio, e irradiação ultravioleta (UV), além das possíveis combinações entre si (SKANES *et al.*, 2021). Baseiam-se na geração de radicais livres (hidroxil $\cdot\text{OH}$) com alto poder oxidante, capazes de promover a degradação de poluentes (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Reagem com muitos compostos orgânicos por adição à dupla ligação ou por abstração do átomo de hidrogênio em moléculas orgânicas alifáticas (SOUZA *et al.*, 2010).

1.1 Objetivos gerais

Este trabalho visa degradar o resíduo proveniente da determinação de sulfonamida com *para*-dimetilaminocinamaldeído em meio ácido. Para tanto, foram explorados processos oxidativos avançados.

1.2 Objetivos específicos

Os tratamentos propostos foram irradiação UV combinada ao uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), irradiação UV combinada ao uso de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), irradiação UV combinada ao uso de dióxido de titânio (TiO_2) e reação de foto-Fenton. Em cada tratamento, o resíduo foi colocado em diferentes condições para o tempo de exposição à irradiação UV, quantidade de oxidante e volume de resíduo por tratamento. Para tanto, foi empregado planejamento fatorial e tratamento quimiométrico dos resultados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na cadeia de produção do alimento, é comum o uso de antibióticos em aves, gado, suínos e apicultura, com o objetivo de promover ação terapêutica (tratamento de doenças), profilática (prevenção de doenças), ou sub-terapêutica (aumento do ganho de massa e produtividade dos animais saudáveis) (CATELANI, 2012; FERNANDES, 2011). Quando usados de maneira incorreta, os antibióticos podem causar prejuízos em diversos pontos da cadeia de produção de alimentos, chegando até o consumidor. Por exemplo, a presença de antibióticos acima do limite aceitável em amostras de leite pode interferir nos custos de produção e na qualidade dos produtos lácteos que passam por algum tipo de processamento no qual há emprego de microrganismos, como no caso dos produtos fermentados. Ademais, a ingestão de produtos com resíduos de antibióticos coloca a saúde dos consumidores em risco (CATELANI, 2012; FERNANDES, 2011).

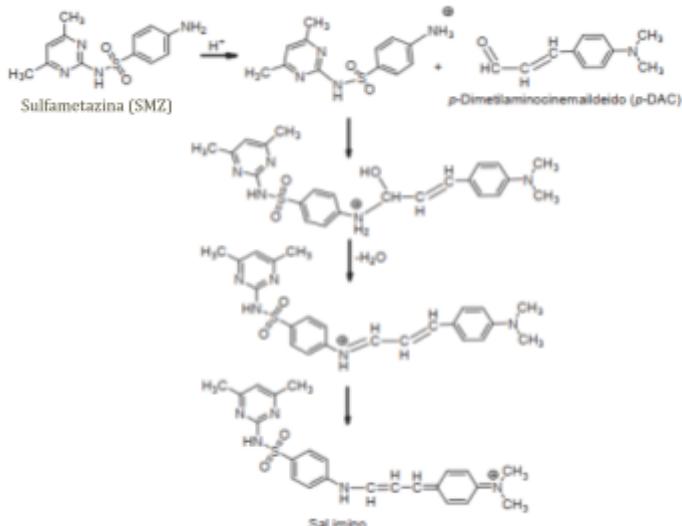
Por conta disso, países como Canadá, Estados Unidos e Brasil atuam com ações de fiscalização e regulamentação do setor. No Brasil, por exemplo, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), estabelece limites máximos dos resíduos (LMR) de antibióticos que podem estar presentes nos produtos de origem animal, como as sulfonamidas, de modo a garantir a segurança dos alimentos (CATELANI, 2012; FERNANDES, 2011).

As sulfonamidas são uma das principais classes de antibióticos usadas principalmente em gado. São antimicrobianos sintéticos amplamente empregados por conta do baixo custo, fácil aplicação e larga ação, surtindo efeito em bactérias Gram-positivas e Gram-negativas. Esses compostos são alvos de diversos estudos e análises de contaminantes, pois é comum encontrar esses compostos acima do LMR nos principais alimentos da dieta brasileira, além disso podem causar problemas como sensibilidade, alergias, intoxicações e alguns tipos de sulfonamidas são associadas com o desenvolvimento de câncer (CATELANI, 2012; FERNANDES, 2014; FERNANDES, 2011).

Normalmente, as análises de resíduos de sulfonamidas em matrizes alimentares, apresentam uma etapa de extração com solventes orgânicos, que podem ser substituídos por surfactantes, como indicam estudos. Em metodologias que empregam a espectrofotometria, uma das maneiras de quantificação é baseada na reação de condensação das sulfonamidas com o reagente cromogênico *p*-DAC, na

presença de ácido clorídrico e do surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS) para formar produto colorido conhecido como base de Schiff, que apresenta máxima absorção em 560 nm, conforme Figura 1 (CATELANI, 2012).

Figura 1. Mecanismo de reação entre a sulfonamida Sulfametazina (SMZ) e p-DAC em meio ácido.



Fonte: Adaptado de FERNANDES *et al.*, 2014.

Com o aumento das discussões a respeito da degradação ambiental, é recomendado que sejam buscadas metodologias com baixa geração de resíduos tóxicos. Mas, quando não for possível, o gerenciamento de resíduos químicos se torna um desafio encontrado por laboratórios e pela indústria, fazendo-se necessário políticas de gestão de tratamento de resíduos, com a intenção de torná-los ambientalmente amigáveis, com baixa toxicidade ao ambiente e aos seres humanos (PAGNO *et al.*, 2017; MARINHO *et al.*, 2011).

Há estudos mostrando como potencial alternativa ou complemento ao tratamento de resíduos, a utilização de metodologias empregando POA. O foco dos POAs é a geração de espécies de oxigênio altamente reativas, como radicais hidroxila e sulfato, capazes de oxidar moléculas orgânicas parcial ou totalmente (SKANES *et al.*, 2021; SAIEN *et al.*, 2011; PAPOUTSAKIS *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2021).

Podem ser empregados antes do tratamento principal, melhorando a eficiência, ou após, para remover contaminantes que não foram completamente degradados pelos métodos tradicionais, além da possibilidade de serem combinados com métodos e técnicas fortemente estabelecidos. Os produtos das reações dos POAs são, geralmente, íons inorgânicos, dióxido de carbono e água. Essa combinação

resultante é conhecida como mineralização (KORPE; RAO, 2021; SAIEN *et al.*, 2011; BRITO *et al.*, 2019).

Os radicais podem ser gerados por diversos processos oxidativos avançados, além de serem combinados entre si. Podem ser separados em sistemas heterogêneos, como UV/TiO₂, e homogêneos, como UV/H₂O₂ e UV/K₂S₂O₈, além do processo de fotocatálise por foto-Fenton (SKANES *et al.*, 2021; SAIEN *et al.* 2011; BRITO *et al.*, 2019).

No tratamento feito utilizando H₂O₂ combinado com a irradiação por luz UV, a reação é mais lenta por conta da baixa capacidade que o oxidante tem em absorver a energia dos raios UV. Entretanto, ainda assim, é uma das metodologias mais utilizadas para tratamento de resíduos aquosos justamente por ser mais rápida quando comparada aos outros POAs existentes. O produto gerado será o radical hidroxila, responsável pela degradação das moléculas orgânicas (SAIEN *et al.*, 2011; KORPE; RAO, 2021).

O íon persulfato é um oxidante que em reações de oxirredução pode gerar os radicais sulfato, fazendo o papel da hidroxila na degradação de resíduos. Está presente de forma associada a sais, por exemplo o persulfato de potássio, que é considerado um produto barato quando comparado aos outros oxidantes, além de seguro e de fácil manipulação. Como o íon persulfato, sozinho, reage lentamente com as moléculas orgânicas para a formação do radical sulfato, a luz UV acelera o processo por meio de ativação fotoquímica. Uma das vantagens do uso do persulfato de potássio é que pode agir em meio ácido ou básico (SAIEN *et al.* 2011; CHEN *et al.*, 2021).

Na fotocatálise com UV/TiO₂, o dióxido de titânio, agindo como semicondutor, é irradiado com luz UV. O elétron presente na banda de valência será excitado para a banda de condução, formando um par elétron-lacuna. Esses pares funcionam como portadores de carga, tendo como principal característica o fato de serem muito energéticos e abandonarem uma lacuna carregada positivamente na banda de valência, capaz de ser altamente oxidante, enquanto os elétrons que vão para a banda de condução são altamente reativos. Nesse processo, a energia emitida pela luz UV é usada pelo fóton, tornando sua energia maior ou igual a energia da lacuna na superfície do TiO₂ (SAIEN *et al.*, 2011; KORPE; RAO, 2021; CHEN *et al.*, 2021). Os portadores de carga irão para a superfície do semicondutor, onde moléculas orgânicas dos poluentes estão adsorvidas. A partir de reações de oxirredução

ocorrerá a geração de $O_2\cdot$ (reduzido a partir do $O_{2(aq)}$, com reação ocorrendo na banda de condução, seguida de múltiplas reações até chegar na formação de radical hidroxila) e $\cdot OH$ (obtido a partir da oxidação da água, com reação ocorrendo na banda de valência) (SAIEN *et al.*, 2011; KORPE; RAO, 2021; CHEN *et al.*, 2021). O uso de TiO_2/UV traz como principais vantagens a alta fotoestabilidade do dióxido de titânio e o alto potencial oxidativo (SAIEN *et al.*, 2011; KORPE; RAO, 2021; CHEN *et al.*, 2021).

O processo de foto-Fenton, um dos mais conhecidos, utiliza o reagente de Fenton como oxidante, (mistura de peróxido de hidrogênio com Fe(II) e Fe(III), os catalisadores). Com a intenção de melhorar a eficiência do processo e reduzir a formação de lodo residual proveniente da reação, geralmente é combinado com a irradiação por luz UV (KORPE; RAO, 2021; CHEN *et al.*, 2021; BRITO *et al.*, 2019; PAPOUTSAKIS *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2010).

Em meio ácido, o íon ferroso catalisa a reação de decomposição do peróxido de hidrogênio, formando os radicais hidroxilas usados no processo de oxidação das moléculas orgânicas. Como a reatividade entre o íon férrico e o peróxido é mais baixa, os íons Fe(III) serão foto-reduzidos pela luz UV, formando íons ferrosos, Fe(II) que seguirão para a reação de degradação do peróxido, aumentando a quantidade de radicais hidroxilas. Além disso, os produtos das reações gerados a partir da decomposição são hidroxo-complexos de Fe(III), que podem ser fonte adicional de radicais hidroxila (KORPE; RAO, 2021; CHEN *et al.*, 2021; BRITO *et al.*, 2019; PAPOUTSAKIS *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2010).

O principal fator a interferir no processo, além da temperatura e concentração do peróxido de hidrogênio, é a acidez. Recomenda-se que o meio onde será conduzido o tratamento por foto-Fenton tenha pH entre 2,8 e 3, aproximadamente. No pH acima de 5, há precipitação de hidróxido férrico, diminuindo a disponibilidade de radicais hidroxila. Caso o pH esteja abaixo de 2, são formados complexos de ferro que reagem muito lentamente com o peróxido, além de tornar o H_2O_2 mais estável e diminuir a capacidade reativa com íons ferrosos (KORPE; RAO, 2021; CHEN *et al.*, 2021; BRITO *et al.*, 2019; PAPOUTSAKIS *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2010). As principais vantagens em usar foto-Fenton são a simplicidade do procedimento, além de vários estudos indicarem boa aceitação em utilizar a energia solar como fonte de luz UV, o que pode diminuir custos e tornar possível o tratamento de grandes

quantidades de resíduo (KORPE; RAO, 2021; CHEN *et al.*, 2021; BRITO *et al.*, 2019; PAPOUTSAKIS *et al.*, 2014; SOUZA *et al.*, 2010).

As reações dos processos oxidativos avançados discutidos acima estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1. Reações de geração de radicais hidroxilas.

POA	Reações
UV/ H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + hν _(UV) → 2 HO [•]
UV/K ₂ S ₂ O ₈	S ₂ O ₈ ²⁻ + hν _(UV) → 2 SO ₄ [•] SO ₄ [•] + H ₂ O → HSO ₄ ⁻ + HO [•]
UV/TiO ₂	TiO ₂ + hν _(UV) → TiO ₂ (e _{BC} ⁻ + h _{BV} ⁺) O _{2(ads)} + e _{BC} ⁻ → O ₂ ^{•-} H ₂ O _(ads) + h _{BV} ⁺ → H ⁺ + HO [•] R + HO [•] → degradação R + h _{BV} ⁺ → oxidação R + e _{BC} ⁻ → redução
Foto-Fenton	Fe(III) + hν _(UV) → Fe(II) Fe(II) + H ₂ O ₂ → Fe(III) + 2 HO [•] FeOH ²⁺ + hν _(UV) → Fe(II) + HO [•]

Fonte: Elaborada pela autora com base em SAIEN *et al.*, 2011 e SOUZA *et al.*, 2010.

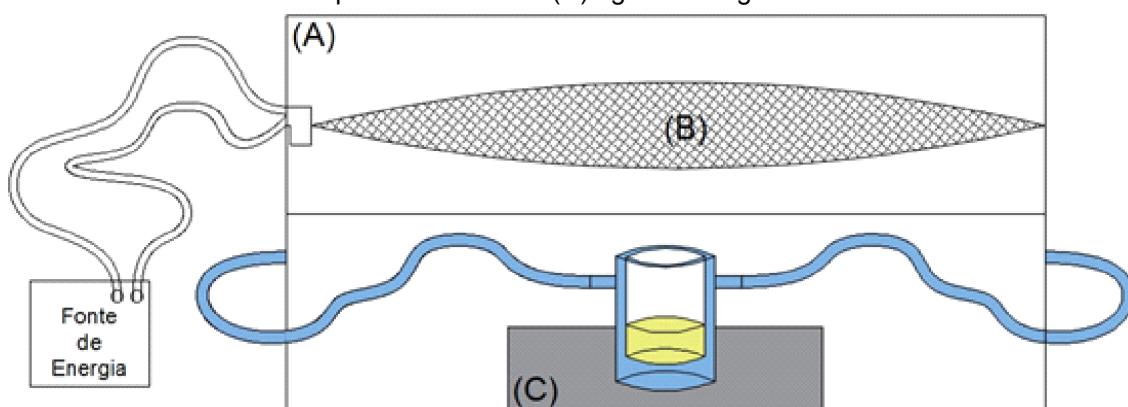
3. MATERIAIS E MÉTODOS

Espectrofotômetro UV-Vis (AGILENT, modelo Cary 60) equipado com cubetas de vidro borossilicato foi usado para obter os espectros de absorção e as medidas dos sinais.

O resíduo estudado foi proveniente da reação de condensação do grupo amino protonado das sulfas com o grupo carbonila do cromóforo *p*-DAC em meio ácido que produz o sal imino de cor rosa (bases de Schiff) com máximo de absorção em $\lambda = 560$ nm.

Na emissão de radiação UV artificial foi utilizado fotorreator construído de acordo com Cavicchioli *et al.*, 2001, equipado com lâmpada de vapor de mercúrio (Philips modelo HPL-N 400, 400 W). O bulbo de vidro externo foi removido e inserido em uma unidade central de processamento vazia (40 cm de comprimento, 18 cm de largura e 3 cm de altura). O soquete da lâmpada permaneceu fixado nas extremidades desta unidade central. A lâmpada é alimentada por um reator apropriado. O recipiente com a amostra foi posicionado a 10 cm da lâmpada, sob agitação constante (QUIMIS, modelo Q225M) durante o ensaio, conforme Figura 2.

Figura 2. Esquema do fotorreator. (A) unidade central de processamento – CPU; (B) lâmpada de vapor de mercúrio e (C) agitador magnético.



Fonte: CURIEL, 2021.

No processo oxidativo avançado foram utilizados como oxidantes fortes o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) 30% (v/v), persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), dióxido de titânio (TiO_2) e, para reação de foto-Fenton, peróxido de hidrogênio 50% (v/v) e nitrato férrico nona-hidratado ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$).

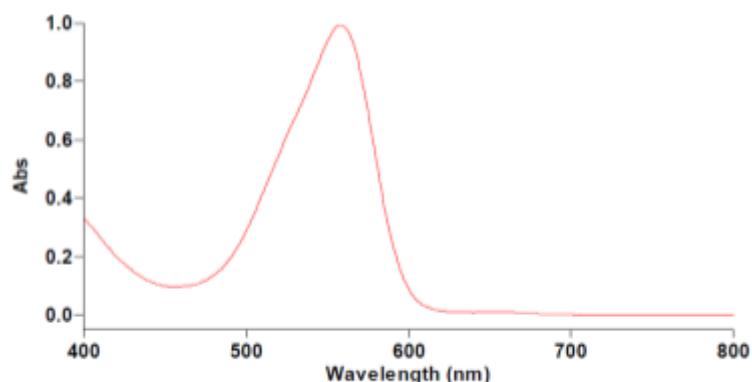
Como a reação de foto-Fenton ocorre em meio acidificado com pH entre 2,8 - 3,0, aproximadamente, e o resíduo apresenta pH próximo de 1,5, fez-se necessário ajustar o pH do resíduo utilizando solução de hidróxido de sódio 2,5 mol L⁻¹.

As etapas foram avaliadas e otimizadas a fim de que a mineralização completa do resíduo fosse atingida com baixo consumo de reagentes e menor tempo de degradação.

4. RESULTADOS

O resíduo da determinação de sulfonamida que foi degradado apresenta coloração rosada e a avaliação da mineralização total foi realizada no máximo de absorção do composto ($\lambda = 558$ nm) com medida de absorbância antes e após o ensaio de degradação, Figura 3.

Figura 3: Espectro de absorção do resíduo



4.1 Mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio

Por ter sido o primeiro ensaio, foi realizada pré-triagem antes do início do planejamento fatorial para mapear quais os valores de mínimo e máximo seriam mais adequados para iniciar com a degradação. Para isso, realizou-se três testes em cada uma das condições representadas na Tabela 2:

Tabela 2. Pré-triagem para mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio.

Ensaios	Volume de resíduo (mL)	Tempo de exposição ao UV (min)	Concentração de H ₂ O ₂ (mol L ⁻¹)
1	70	20	3,61·10 ⁻¹
2	70	81	1,81·10 ⁻¹
3	70	20	1,81·10 ⁻¹

Fonte: Elaborada pela autora.

Entre os três ensaios, obteve-se 100% de mineralização nos ensaios 2 e 3, enquanto o ensaio 1 sofreu mineralização parcial, como mostrado na Tabela 3:

Tabela 3. Resultados da pré-triagem para mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio.

Ensaios	Absorbância inicial	Absorbância final	Mineralização (%)
1	0,944	0,165	82,53
2	0,917	sem pico	100
3	0,954	sem pico	100

Fonte: Elaborada pela autora.

Considerando os resultados acima, a proposta de triagem foi elaborada a partir de análise multivariada na qual partiu-se de planejamento fatorial 2³, variando em níveis mínimo (-) e máximo (+) para volume do resíduo, tempo de exposição à luz UV e concentração de peróxido de hidrogênio. Na Tabela 4, são mostrados os valores reais, a codificação dos níveis e os resultados obtidos.

Tabela 4. Triagem para mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio.

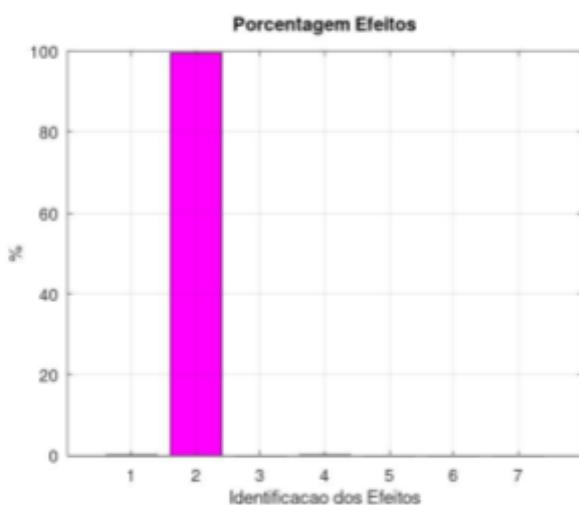
Ensaios	Volume de resíduo (mL)	Exposição ao UV (min)	H ₂ O ₂ (mol L ⁻¹)	Absorbância inicial	Absorbância final	Mineralização (%)
1	70 (-)	5 (-)	1,29·10 ⁻¹ (-)	0,907	0,432	52,37
2	100 (+)	5 (-)	1,29·10 ⁻¹ (-)	0,942	0,469	50,21
3	70 (-)	20 (+)	1,29·10 ⁻¹ (-)	0,912	sem pico	100,00
4	100 (+)	20 (+)	1,29·10 ⁻¹ (-)	0,929	sem pico	100,00
5	70 (-)	5 (-)	4,52·10 ⁻¹ (+)	0,903	0,401	55,59
6	100 (+)	5 (-)	4,52·10 ⁻¹ (+)	0,922	0,460	50,11
7	70 (-)	20 (+)	4,52·10 ⁻¹ (+)	0,926	sem pico	100,00
8	100 (+)	20 (+)	4,52·10 ⁻¹ (+)	0,907	sem pico	100,00

Fonte: Elaborada pela autora.

Através da tabela, é possível perceber que os ensaios 3, 4, 7 e 8 não apresentaram picos de absorção na faixa do visível e, consequentemente, considerou-se que a mineralização do produto colorido proveniente da reação de condensação das sulfonamidas com *p*-DAC foi completa, atingindo 100%. Os resultados obtidos foram

submetidos ao software de análise estatística GNU Octave e, a partir das rotinas computacionais elaboradas por Pereira e Pereira-Filho (2018), o gráfico da porcentagem de efeitos das variáveis investigadas foi calculado e é mostrado na Figura 4.

Figura 4: Porcentagem dos efeitos para as variáveis e interações entre cada uma delas. Volume de resíduo (1), tempo no UV (2), concentração de peróxido de hidrogênio (3), interação 12 (4), interação 13 (5), interação 23 (6), interação 123 (7).



Segundo a Figura 4, a variável significativa foi o tempo no qual o resíduo ficou exposto à luz UV. Como são necessárias, no mínimo, duas variáveis para seguir com o planejamento multivariado, a concentração de peróxido de hidrogênio foi escolhida como a segunda, enquanto fixou-se o volume de resíduo em 100 mL. Através de um planejamento 2^2 , com réplicas no ponto central e análises nos pontos axiais, as variáveis foram testadas em cinco níveis diferentes (-1,41; -1; 0; 1; 1,41) e chegou-se às condições e resultados dispostos na Tabela 5, com a respectiva codificação.

Tabela 5. Planejamento 2^2 + pontos axiais + ponto central para mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio.

Ensaio	Exposição ao UV (min)	H ₂ O ₂ (mol L ⁻¹)	Absorbância		Mineralização (%)	Média	Diferença ²
			Inicial	Final			
2^2	1	13 (-)	5,13·10 ⁻² (-)	0,942	0,185	80,36	
	2	53 (+)	5,13·10 ⁻² (-)	0,949	sem pico	100,00	
	3	13 (-)	1,29·10 ⁻¹ (+)	0,993	sem pico	100,00	
	4	53 (+)	1,29·10 ⁻¹ (+)	0,988	sem pico	100,00	Média
Ponto central	5	33 (0)	9,03·10 ⁻² (0)	0,954	sem pico	100,00	100,00%
	6	33 (0)	9,03·10 ⁻² (0)	0,957	sem pico	100,00	0
	7	33 (0)	9,03·10 ⁻² (0)	0,950	sem pico	100,00	0
	8	5 (-1,41)	9,03·10 ⁻² (0)	0,948	0,573	39,56	SQRP
Pontos axiais	9	33 (0)	1,45·10 ⁻¹ (-1,41)	0,923	sem pico	100,00	GL
	10	61 (1,41)	9,03·10 ⁻² (0)	0,950	sem pico	100,00	
	11	33 (0)	3,54·10 ⁻² (1,41)	0,932	sem pico	100,00	

Fonte: Elaborada pela autora.

Observando os resultados (Tabela 5) obtidos no ponto central, a mineralização foi de 100%. Novamente, seguindo rotinas computacionais elaboradas por Pereira e Pereira-Filho (2018), os dados foram inseridos no GNU Octave e aplicado teste F para cálculo de regressão e resíduo e para falta de ajuste e erro puro, obtendo os gráficos indicados nas Figuras 5 e 6. É possível perceber que a razão entre o Fcalculado e o Ftabelado ficou abaixo de 10 e a falta de ajuste ficou abaixo de 1, indicando que o método com as condições propostas está adequado (Figura 5). Assim, com base na análise de variância, foi obtido o gráfico de coeficiente de regressão (Figura 6).

Figura 5: Em azul, teste F para a média quadrática da regressão e resíduo. Em vermelho, teste F para a média quadrática da falta de ajuste e erro puro para o tratamento.

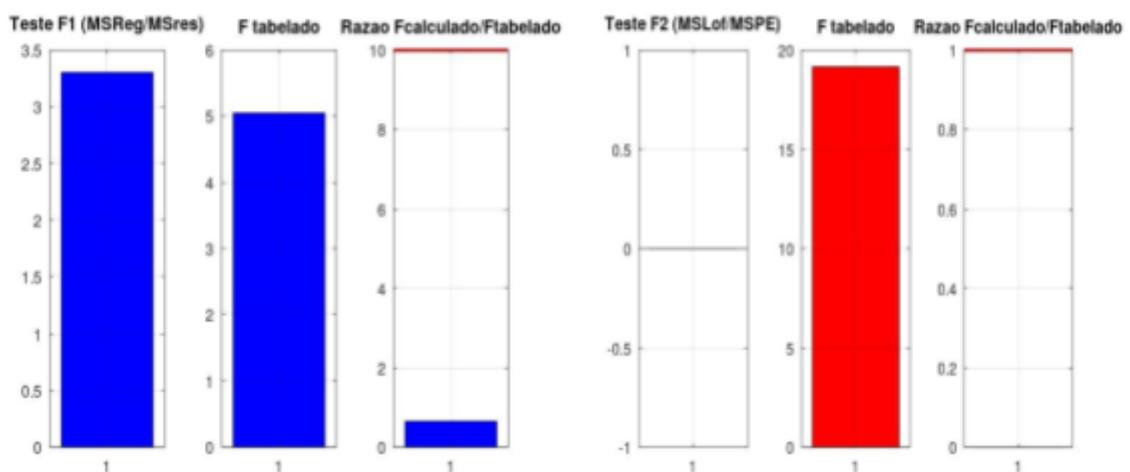
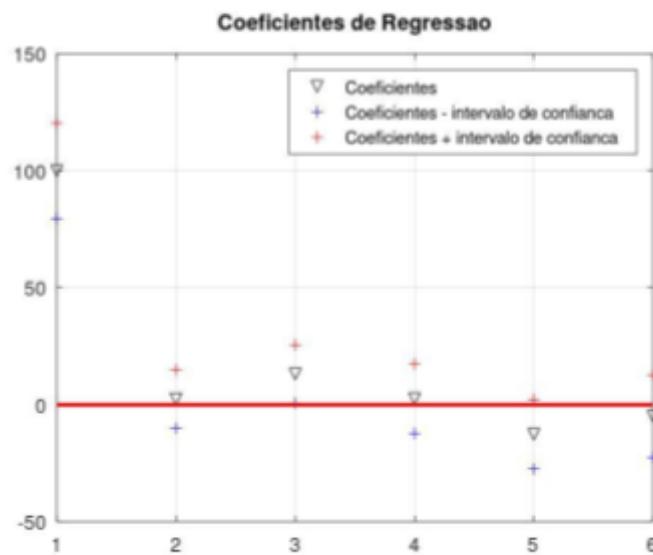


Figura 6: Coeficiente de regressão. Média (1), tempo (2), concentração de peróxido (3), variável 1² (4), variável 2² (5), interação 12.



Ao avaliar a Figura 6, é possível perceber que o coeficiente linear que corresponde à concentração de peróxido de hidrogênio foi significativo (3: 13,15), enquanto os coeficientes quadráticos e a interação 12 não foram. Desse modo, a variável significativa foi usada para construir os gráficos de superfície de resposta e de contorno, como mostrado nas Figura 7 e 8, respectivamente.

Figura 7: Gráfico de superfície de resposta para o tratamento com peróxido de hidrogênio.

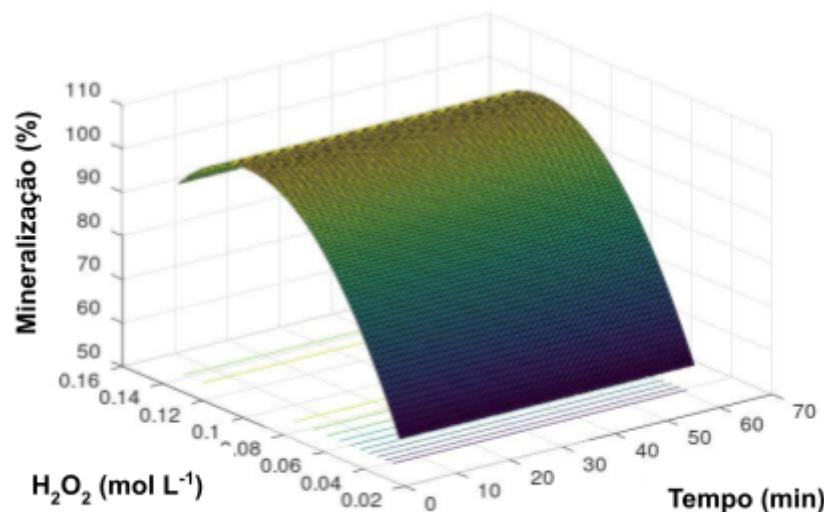
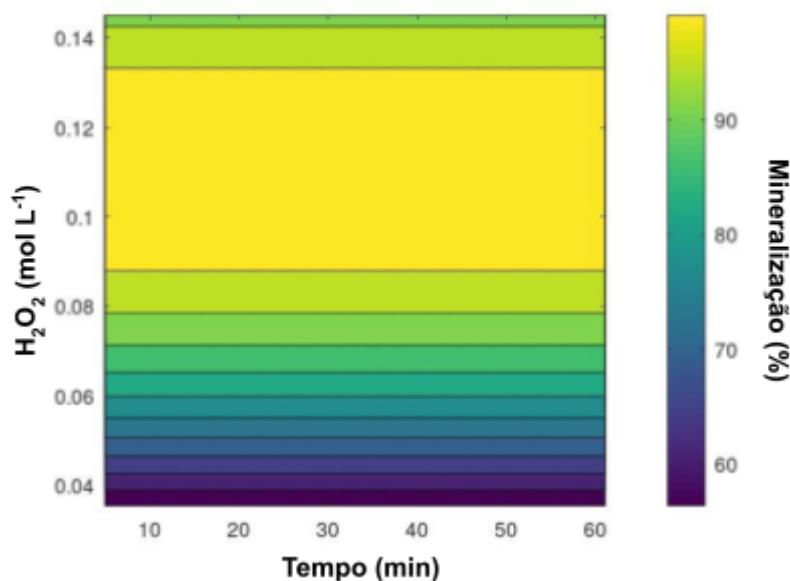


Figura 8: Gráfico de contorno para o tratamento com peróxido de hidrogênio.



É possível concluir a partir do gráfico de contorno (Figura 8) que independente do tempo no qual o resíduo ficou exposto à luz UV, se a concentração de peróxido de hidrogênio estiver entre $0,09$ e $0,13 \text{ mol L}^{-1}$ aproximadamente, é possível obter mineralização de 100% (indicado pela área amarela). Desse modo, foi feito um teste de robustez considerando como condição central (0) tempo de 20 minutos e concentração de H_2O_2 de $1,09 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, variando 10% para mais e menos. O volume de resíduo manteve-se fixo em 100 mL. As condições e resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 6. Teste de robustez para mineralização do resíduo com peróxido de hidrogênio.

Ensaio	Exposição ao UV (min)	H_2O_2 (mol L^{-1})	Absorbância		Mineralização (%)
			Inicial	Final	
-10%	1	$9,81 \cdot 10^{-2}$	0,863	sem pico	100,00
	2		0,849	sem pico	100,00
	3		0,831	sem pico	100,00
0	4	$1,09 \cdot 10^{-1}$	0,845	sem pico	100,00
	5		0,839	sem pico	100,00
	6		0,927	sem pico	100,00
+10%	7	$1,19 \cdot 10^{-1}$	0,833	sem pico	100,00
	8		0,845	sem pico	100,00
	9		0,866	sem pico	100,00

Fonte: Elaborada pela autora.

Portanto, para mineralização completa do resíduo utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante, as condições ideais são volume de resíduo de 100 mL, utilizando concentração de H_2O_2 de $1,09 \cdot 10^{-1}$ mol L⁻¹ e tempo de exposição ao UV por 20 minutos.

4.2 Mineralização do resíduo com persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{O}_2\text{O}_8$)

Para iniciar as análises utilizando persulfato de potássio, a proposta de triagem consistiu em planejamento fatorial 2³, variando em níveis mínimo (-) e máximo (+) para volume do resíduo, tempo de exposição à luz UV e concentração de persulfato de hidrogênio em g L⁻¹. Na Tabela 7, são mostrados os valores reais, a codificação dos níveis e os resultados obtidos.

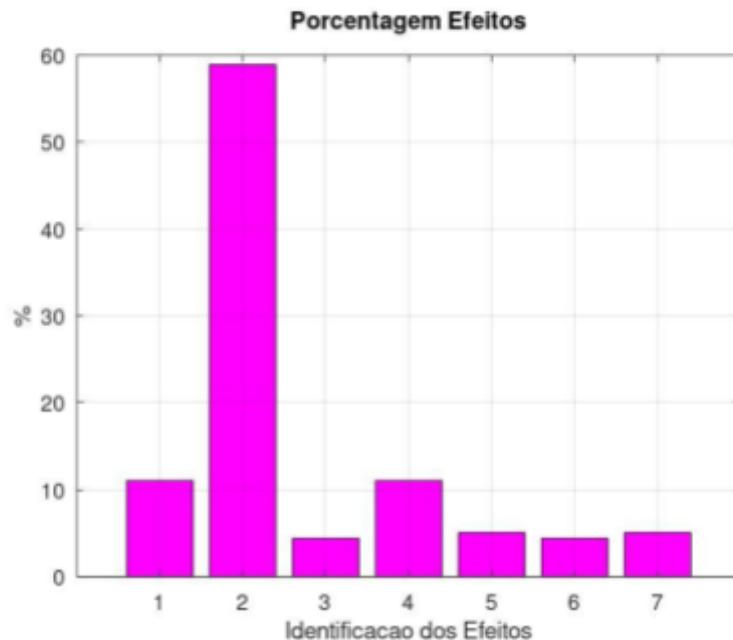
Tabela 7. Triagem para mineralização do resíduo com persulfato de potássio.

Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Exposição ao UV (min)	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (g L ⁻¹)	Absorbância inicial	Absorbância final	Mineralização (%)
1	30 (-)	10 (-)	$1,0 \cdot 10^{-2}$ (-)	0,990	0,586	40,81
2	100 (+)	10 (-)	$1,0 \cdot 10^{-2}$ (-)	0,961	0,709	26,22
3	30 (-)	30 (+)	$1,0 \cdot 10^{-2}$ (-)	0,978	sem pico	100,00
4	100 (+)	30 (+)	$1,0 \cdot 10^{-2}$ (-)	0,947	sem pico	100,00
5	30 (-)	10 (-)	$5,010 \cdot 10^{-2}$ (+)	0,996	sem pico	100,00
6	100 (+)	10 (-)	$5,010 \cdot 10^{-2}$ (+)	0,977	0,741	24,16
7	30 (-)	30 (+)	$5,010 \cdot 10^{-2}$ (+)	0,996	sem pico	100,00
8	100 (+)	30 (+)	$5,010 \cdot 10^{-2}$ (+)	0,926	sem pico	100,00

Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados foram inseridos no software de análise estatística GNU Octave e o gráfico da porcentagem de efeitos foi gerado, como mostra a Figura 9 (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Figura 9: Porcentagem dos efeitos para as variáveis e interações entre cada uma delas. Volume de resíduo (1), tempo no UV (2), concentração de persulfato de potássio (3), interação 12 (4), interação 13 (5), interação 23 (6), interação 123 (7).



Como variáveis significativas (Figura 9), o tempo de exposição à luz UV teve a maior porcentagem de efeito (coluna 2), seguido do volume de resíduo (coluna 1). Assim, foi proposto planejamento 2^2 , com réplicas no ponto central e análises nos pontos axiais, variando volume de resíduo e tempo no UV em cinco níveis, mantendo a concentração de persulfato de potássio fixa em $1,00 \cdot 10^{-2}$ g L⁻¹. A Tabela 8 mostra as condições reais, os resultados e a respectiva codificação.

Tabela 8. Planejamento 2^2 + pontos axiais + ponto central para mineralização do resíduo com persulfato de potássio.

Absorbância						
	Ensaio	Volume de resíduo (mL)	Exposição ao UV (min)	Inicial	Final	Mineralização (%)
2^2	1	40 (-)	10 (-)	0,970	sem pico	100,00
	2	90 (+)	10 (-)	0,955	sem pico	100,00
	3	40 (-)	30 (+)	0,993	0,724	27,09
	4	90 (+)	30 (+)	0,975	sem pico	100,00
Ponto central	5	65 (0)	20 (0)	0,978	sem pico	100,00
	6	65 (0)	20 (0)	0,966	sem pico	100,00
	7	65 (0)	20 (0)	0,976	sem pico	100,00
Pontos axiais	8	30 (-1,41)	20 (0)	0,956	sem pico	100,00
	9	65 (0)	6 (-1,41)	0,982	sem pico	100,00
	10	100 (1,41)	20 (0)	0,970	0,820	15,46
	11	65 (0)	34 (1,41)	0,945	sem pico	100,00

Fonte: Elaborada pela autora.

Os ensaios do ponto central tiveram mineralização de 100% (Tabela 8). Através do GNU Octave, foram calculados a regressão, resíduo e a falta de ajuste e erro puro por teste F. Na Figura 10, a razão entre o $F_{calculado}$ e o $F_{tabelado}$ ficou abaixo de 10, enquanto a falta de ajuste ficou abaixo de 1, indicando adequação do método proposto. Assim, com base na análise de variância, foi obtido o gráfico de coeficiente de regressão (Figura 11) (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Figura 10: Em azul, teste F para a média quadrática da regressão e resíduo. Em vermelho, teste F para a média quadrática da falta de ajuste e erro puro para o tratamento.

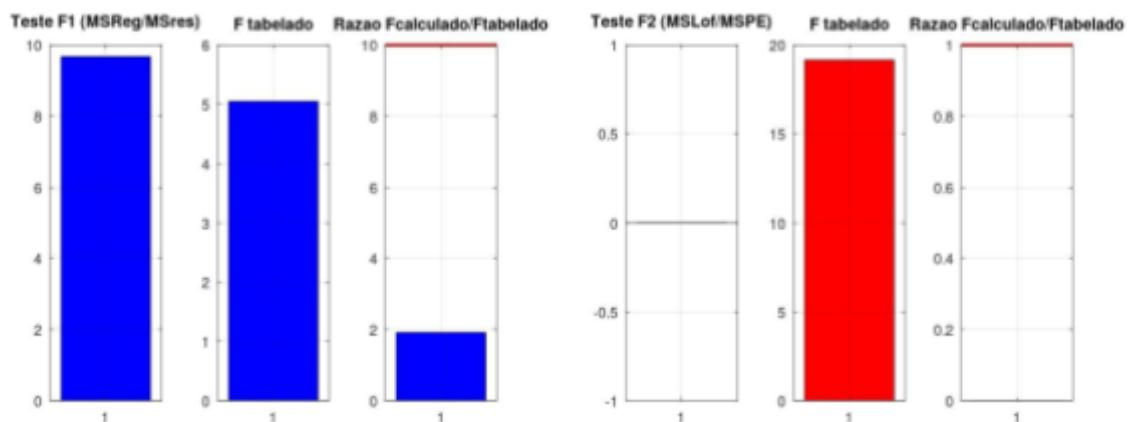
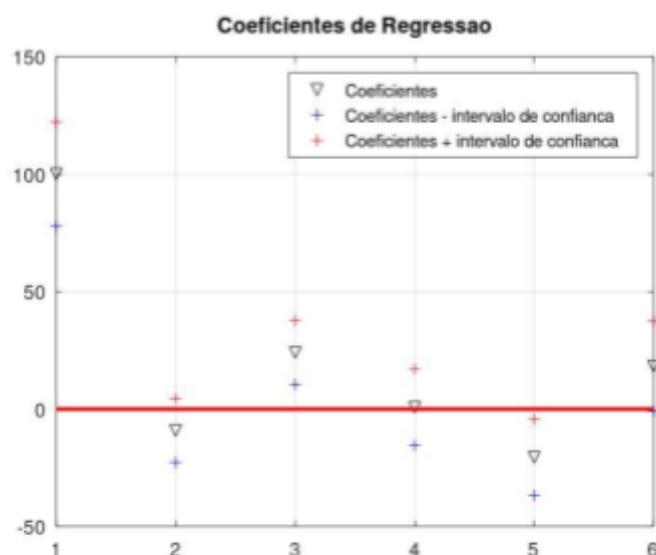


Figura 11: Coeficiente de regressão. Média (1), volume de resíduo (2), tempo no UV (3), variável 1^2 (4), variável 2^2 (5), interação 12.



O gráfico (Figura 11) mostra que o coeficiente linear ligado ao tempo de exposição à luz UV foi significativo ($3: 24,09$), seguido do coeficiente quadrático correspondente a variável 2^2 ($5: -20,49$), que é a interação elevada ao quadrado referente ao tempo de exposição, enquanto os demais não foram significativos. Então, obteve-se os gráficos de superfície de resposta e de contorno mostrados nas Figuras 12 e 13, respectivamente (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Figura 12: Gráfico de superfície de resposta para o tratamento com persulfato de potássio.

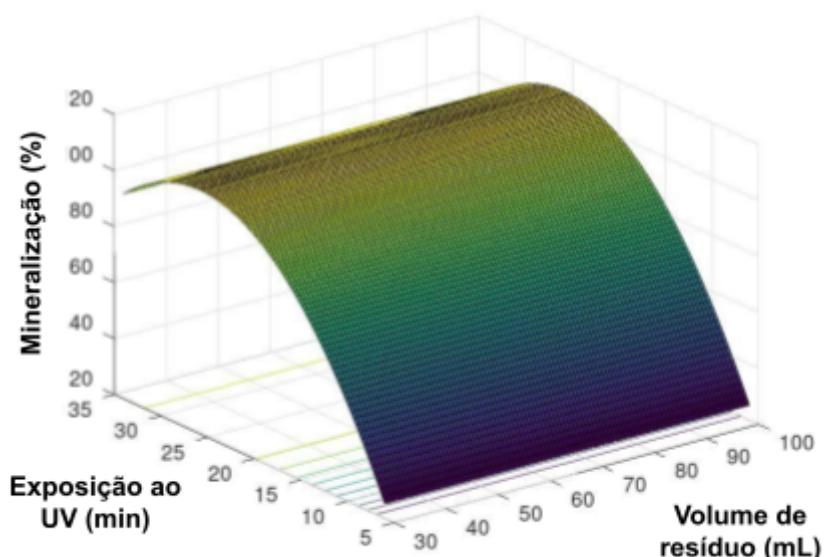
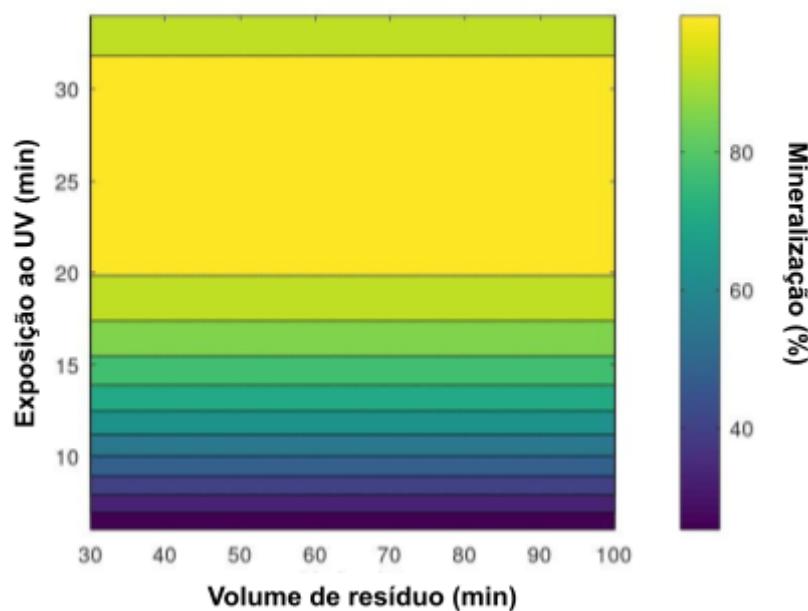


Figura 13: Gráfico de contorno para o tratamento com persulfato de potássio.



Independentemente do volume de resíduo utilizado por ensaio, é possível atingir 100% de mineralização (área amarela da Figura 13) quando houver exposição à luz UV entre 20 e 35 minutos, aproximadamente. Desse modo, a condição central (0) para o teste de robustez foi 26 minutos sob luz UV, variando em 10% para mais e menos, enquanto fixou-se a concentração de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ em $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ e o volume do resíduo em 100 mL. As condições e resultados obtidos estão na Tabela 9.

Tabela 9. Teste de robustez para mineralização do resíduo com persulfato de potássio.

		Absorbância			
	Ensaios	Exposição ao UV (min)	Inicial	Final	Mineralização (%)
-10%	1	23	0,926	sem pico	100,00
	2		0,911	sem pico	100,00
	3		0,932	sem pico	100,00
0	4	26	0,925	sem pico	100,00
	5		0,936	sem pico	100,00
	6		0,909	sem pico	100,00
+10%	7	29	0,923	sem pico	100,00
	8		0,912	sem pico	100,00
	9		0,931	sem pico	100,00

Fonte: Elaborada pela autora.

As condições ideais que possibilitam atingir mineralização completa do resíduo utilizando o persulfato de potássio como oxidante são volume de resíduo em 100

mL, concentração de $K_2S_2O_8$ em $1,00 \cdot 10^{-2}$ g L⁻¹ e tempo de exposição ao UV por 26 minutos.

4.3 Mineralização do resíduo com dióxido de titânio (TiO_2)

A triagem proposta seguiu planejamento fatorial 2³, em nível de mínimo (-) e máximo (+), para volume do resíduo, tempo de exposição à luz UV e concentração de dióxido de titânio em g L⁻¹. Na Tabela 10, estão os valores reais, a codificação dos níveis e os resultados.

Tabela 10. Triagem para mineralização do resíduo com dióxido de titânio.

Ensaio	Exposição ao UV (min)	Volume de resíduo (mL)	TiO_2 (g L ⁻¹)	Absorbância inicial	Absorbância final	Mineralização (%)
1	20 (-)	30 (-)	$3,34 \cdot 10^{-1}$ (-)	0,856	1,053	0,00
2	50 (+)	30 (-)	$3,34 \cdot 10^{-1}$ (-)	0,841	0,715	14,98
3	20 (-)	60 (+)	$3,34 \cdot 10^{-1}$ (-)	0,843	0,771	8,54
4	50 (+)	60 (+)	$3,34 \cdot 10^{-1}$ (-)	0,885	0,927	0,00
5	20 (-)	30 (-)	1,67 (+)	0,842	0,542	35,63
6	50 (+)	30 (-)	1,67 (+)	0,842	0,641	23,87
7	20 (-)	60 (+)	1,67 (+)	0,895	sem pico	100,00
8	50 (+)	60 (+)	1,67 (+)	0,891	1,481	0,00

Fonte: Elaborada pela autora.

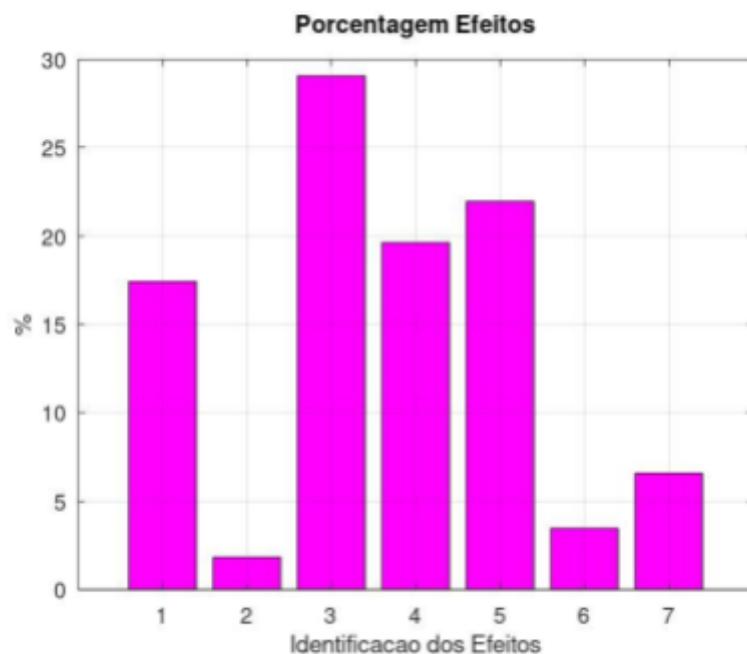
Somente o ensaio 7 alcançou 100% de mineralização (Tabela 10), enquanto os ensaios 2, 3, 5 e 6 atingiram mineralização parcial e os ensaios 1, 4 e 8 não sofreram mineralização. Neste experimento, é possível perceber algumas particularidades, quando comparados às outras duas análises. Do ponto de vista experimental, foi necessário empregar filtragem simples, utilizando papel filtro quantitativo de filtração lenta (Papel Filtro Quantitativo Faixa Azul - Filtração Lenta, da Química Moderna®), pois o dióxido de titânio formou suspensão ao ser colocado no resíduo e esta condição poderia interferir na leitura final de absorbância. Além disso, ao observar as respostas dos ensaios que foram empregados 60 mL de resíduo, não houve um padrão.

Ao comparar os ensaios 3 e 4, foram utilizados a mesma concentração de TiO_2 e volume de resíduo ($3,4 \cdot 10^{-1}$ g L⁻¹ e 60 mL, respectivamente), porém o ensaio 3 foi exposto à luz UV por 20 minutos, enquanto o ensaio 4, por 50 minutos e esperava-se que o ensaio com mais tempo sob o UV atingisse maior mineralização. Todavia, o resíduo submetido ao UV por menos tempo apresentou 8,54% de

degradação, enquanto o que permaneceu mais tempo não gerou resposta indicando algum tipo de deterioração. O mesmo padrão aconteceu nos ensaios 7 e 8.

Os dados, quando colocados no software, geraram o gráfico de porcentagem de efeitos mostrado na Figura 14 (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Figura 14: Porcentagem dos efeitos para as variáveis e interações entre cada uma delas. Tempo no UV (1), volume de resíduo (2), concentração de dióxido de titânio (3), interação 12 (4), interação 13 (5), interação 23 (6), interação 123 (7).



Em relação ao gráfico de porcentagem de efeitos (Figura 14), as variáveis mais significativas foram o tempo no UV e a concentração de dióxido de titânio. Assim, levando em consideração as observações feitas e os efeitos calculados, o volume de resíduo foi fixado em 30 mL, variando tempo e concentração do oxidante em cinco níveis segundo planejamento 2², com réplicas no ponto central e análises nos pontos axiais. As condições e resultados estão na Tabela 11, com a respectiva codificação.

Tabela 11. Planejamento 2² + pontos axiais + pontos centrais para mineralização do resíduo com dióxido de titânio.

Absorbância						
Ensaio	TiO ₂ (g L ⁻¹)	Exposição ao UV (min)	Inicial	Final	Mineralização (%)	
1	5,34·10 ⁻¹ (-)	16 (-)	0,863	0,980	0,00	
2 ²	1,47 (+)	16 (-)	0,882	sem pico	100,00	
3	5,34·10 ⁻¹ (-)	44 (+)	0,856	1,022	0,00	
4	1,47 (+)	44 (+)	0,759	sem pico	100,00	Média
Ponto central	5	1,00 (0)	30 (0)	0,718	sem pico	100,00%
Ponto central	6	1,00 (0)	30 (0)	0,709	sem pico	0
Ponto central	7	1,00 (0)	30 (0)	0,780	sem pico	0
Pontos axiais	8	3,34·10 ⁻¹ (-1,41)	30 (0)	0,728	0,683	SQRP
Pontos axiais	9	1,00 (0)	10 (-1,41)	0,781	sem pico	GL
Pontos axiais	10	1,67 (1,41)	30 (0)	0,881	1,284	2
Pontos axiais	11	1,00 (0)	50 (1,41)	0,751	sem pico	
						100,00%

Fonte: Elaborada pela autora.

Com mineralização de 100% no ponto central (Tabela 11), os resultados obtidos foram usados para cálculo de regressão, resíduo, falta de ajuste e erro puro a partir do teste F, obtendo os gráficos indicados nas Figuras 15 e 16. A razão entre o Fcalculado e o Ftabelado ficou abaixo de 10 e a falta de ajuste ficou abaixo de 1, indicando adequação do método proposto (Figura 15) (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Figura 15: Em azul, teste F para a média quadrática da regressão e resíduo. Em vermelho, teste F para a média quadrática da falta de ajuste e erro puro para o tratamento.

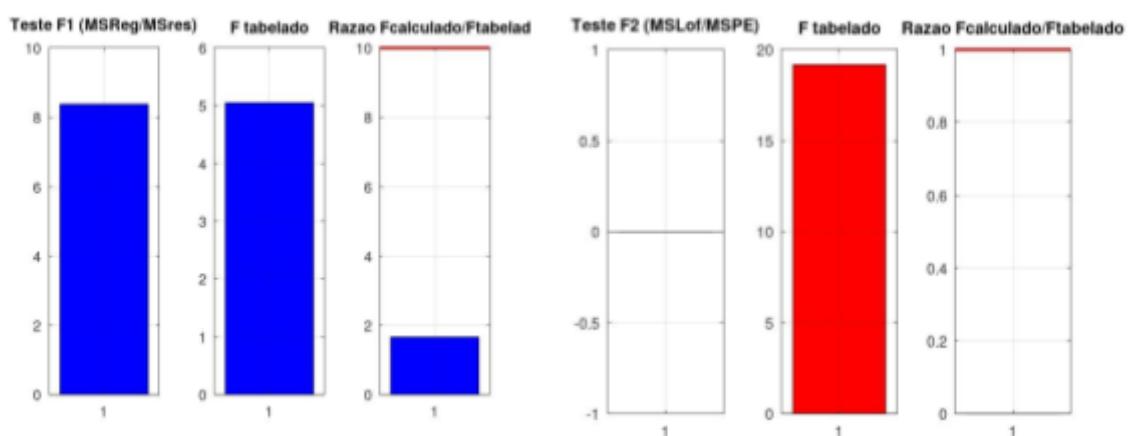
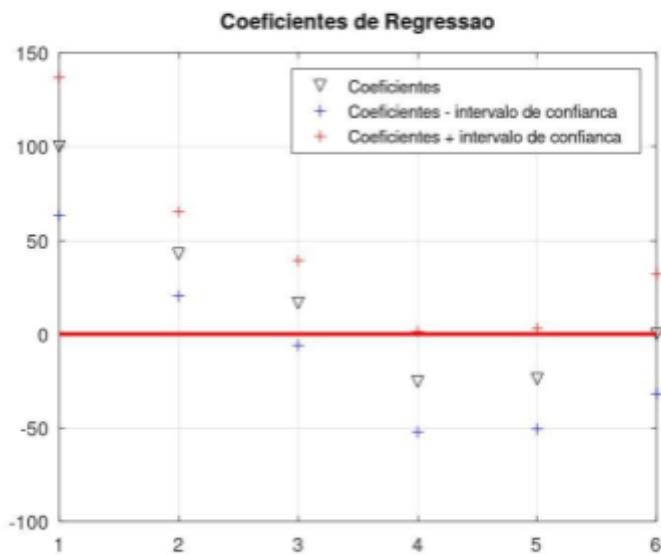


Figura 16: Coeficiente de regressão. Média (1), concentração de dióxido de titânio (2), tempo (3), variável 1^2 (4), variável 2^2 (5), interação 12.



Pelo gráfico de coeficientes de regressão (Figura 16), o coeficiente linear referente a concentração de dióxido de titânio foi significativo (2: 42,68), enquanto o restante não. Desse modo, foi usado para construir os gráficos de superfície de resposta e de contorno, como mostrado nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

Figura 17: Gráfico de superfície de resposta para o tratamento com dióxido de titânio.

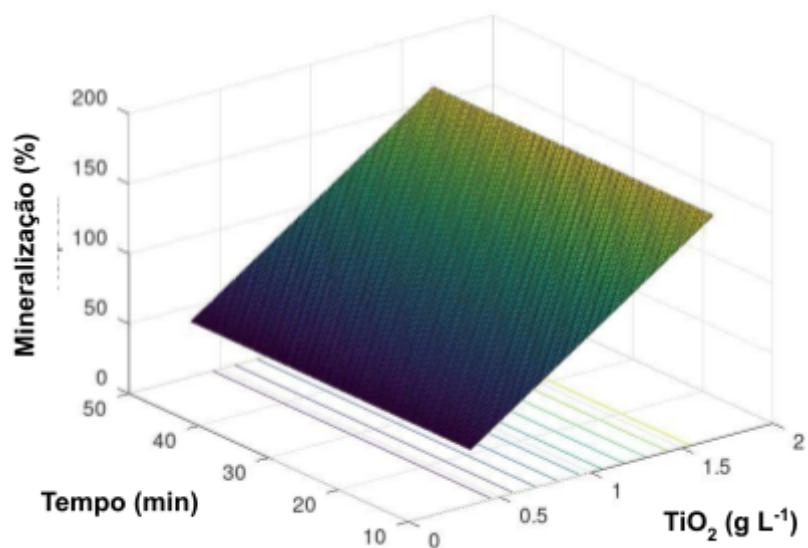
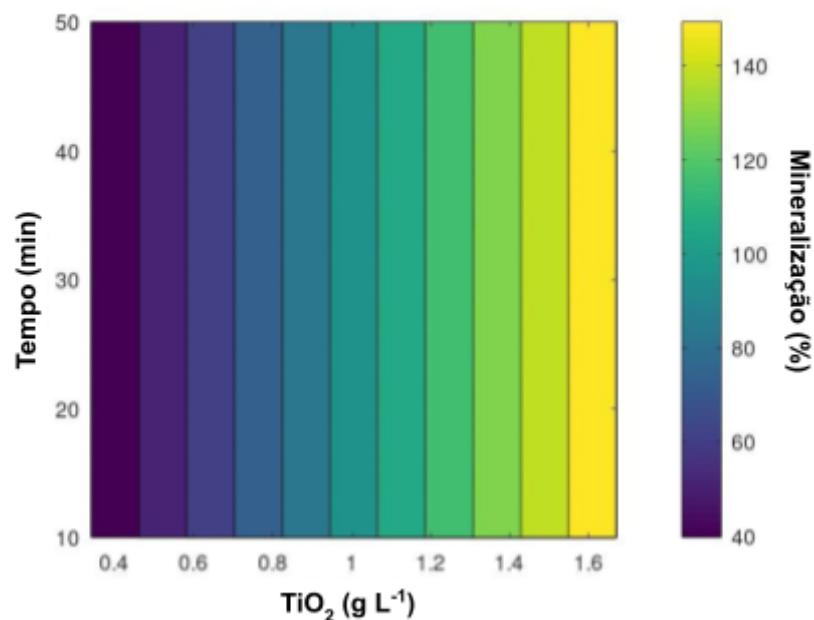


Figura 18: Gráfico de contorno para o tratamento com dióxido de titânio.



Quando a concentração de dióxido de titânio estiver acima de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, Figura 18, é possível obter mineralização de 100% (área azul esverdeada no gráfico), independente do tempo no qual o resíduo ficou exposto à luz UV. Logo, para o teste de robustez, a condição central (0) foi tempo de 30 minutos e concentração de TiO_2 de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, variando 10% para mais e menos, mantendo o volume de resíduo fixo em 30 mL. As condições e resultados obtidos podem ser vistos na Tabela 12.

Tabela 12. Teste de robustez para mineralização do resíduo com dióxido de titânio.

Ensaio	Exposição ao UV (min)	TiO ₂ (g L ⁻¹)	Absorbância		Mineralização (%)
			Inicial	Final	
-10%	1	9,00·10 ⁻¹	0,910	sem pico	100,00
	2		0,974	sem pico	100,00
	3		0,945	sem pico	100,00
0	4	1,00	0,920	sem pico	100,00
	5		0,910	sem pico	100,00
	6		0,906	sem pico	100,00
+10%	7	1,10	0,966	sem pico	100,00
	8		0,925	sem pico	100,00
	9		0,925	sem pico	100,00

Fonte: Elaborada pela autora.

Por fim, a mineralização completa do resíduo utilizando o dióxido de titânio como oxidante, é atingida com volume de resíduo de 30 mL, concentração de TiO₂ de 1,00 g L⁻¹ e tempo de exposição ao UV por 30 minutos.

4.4 Mineralização do resíduo com foto-Fenton

Como o reagente de Fenton pode ser composto por peróxido de hidrogênio e nitrato férrico nona-hidratado (Fe(NO₃)₃.9 H₂O), foi feito um planejamento fatorial 2⁴, variando o nível em mínimo (-) e máximo (+) para volume do resíduo, tempo de exposição à luz UV, concentração de peróxido de hidrogênio e concentração de nitrato férrico nona-hidratado. Para mais, a reação de oxidação precisou ser conduzida em meio com pH ajustado para 2,8 - 3,0 e a ordem de adição dos dois oxidantes interferiu na mineralização. Assim, após a leitura da absorbância inicial, o pH era ajustado com solução de NaOH 2,5 mol L⁻¹, adicionava-se o Fe(NO₃)₃.9 H₂O e, logo em seguida, o H₂O₂. Seguia para a exposição a luz UV e, ao finalizar, fazia-se novamente a leitura da absorbância final.

Na Tabela 13, são mostrados os valores, a codificação dos níveis e os resultados obtidos.

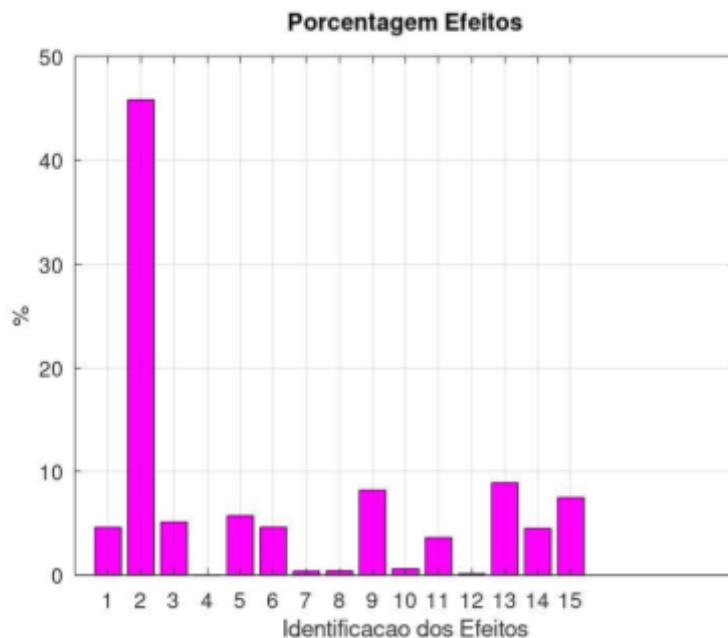
Tabela 13. Triagem para mineralização do resíduo com foto-Fenton.

Ensaio	Exposição ao UV (min)	Volume de resíduo (mL)	Absorbância				Mineralização (%)
			Fe(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O (g L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mol L ⁻¹)	Inicial	Final	
1	70 (-)	2 (-)	1·10 ⁻² (-)	7·10 ⁻³ (-)	0,999	0,300	69,97
2	100 (+)	2 (-)	1·10 ⁻² (-)	7·10 ⁻³ (-)	0,800	0,123	84,63
3	70 (-)	5 (+)	1·10 ⁻² (-)	7·10 ⁻³ (-)	0,805	sem pico	100,00
4	100 (+)	5 (+)	1·10 ⁻² (-)	7·10 ⁻³ (-)	0,981	sem pico	100,00
5	70 (-)	2 (-)	3·10 ⁻² (+)	7·10 ⁻³ (-)	0,998	0,205	79,46
6	100 (+)	2 (-)	3·10 ⁻² (+)	7·10 ⁻³ (-)	0,930	0,118	87,31
7	70 (-)	5 (+)	3·10 ⁻² (+)	7·10 ⁻³ (-)	0,935	sem pico	100,00
8	100 (+)	5 (+)	3·10 ⁻² (+)	7·10 ⁻³ (-)	0,999	sem pico	100,00
9	70 (-)	2 (-)	1·10 ⁻² (-)	1,3·10 ⁻² (+)	0,932	0,073	92,17
10	100 (+)	2 (-)	1·10 ⁻² (-)	1,3·10 ⁻² (+)	0,942	0,193	79,51
11	70 (-)	5 (+)	1·10 ⁻² (-)	1,3·10 ⁻² (+)	0,928	0,100	89,22
12	100 (+)	5 (+)	1·10 ⁻² (-)	1,3·10 ⁻² (+)	0,999	0,128	87,19
13	70 (-)	2 (-)	3·10 ⁻² (+)	1,3·10 ⁻² (+)	0,934	0,254	72,81
14	100 (+)	2 (-)	3·10 ⁻² (+)	1,3·10 ⁻² (+)	0,960	sem pico	100,00
15	70 (-)	5 (+)	3·10 ⁻² (+)	1,3·10 ⁻² (+)	0,970	sem pico	100,00
16	100 (+)	5 (+)	3·10 ⁻² (+)	1,3·10 ⁻² (+)	0,965	sem pico	100,00

Fonte: Elaborada pela autora.

Dos dezesseis ensaios (Tabela 13), sete atingiram mineralização completa, enquanto o restante sofreu mineralizações parciais em diferentes quantidades. Os dados foram avaliados pelo GNU Octave e a Figura 19 mostra o gráfico com a porcentagem de efeitos que cada variável desempenha, bem como as interações (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Figura 19: Porcentagem dos efeitos para as variáveis e interações entre cada uma delas. Volume de resíduo (1), tempo no UV (2), concentração de nitrato férrico nona-hidratado (3), concentração de peróxido de hidrogênio (4), interação 12 (5), interação 13 (6), interação 14 (7), interação 23 (8), interação 24 (9), interação 34 (10), interação 123 (11), interação 124 (12), interação 134 (13), interação 234 (14) e interação 1234 (15).



Através do gráfico (Figura 19), constata-se que o maior efeito foi o tempo no qual o resíduo ficou exposto ao UV. Como há necessidade de ter no mínimo duas variáveis, a concentração de nitrato férrico nona-hidratado também foi considerada, por ter sido a segunda variável com maior efeito, ainda que não tão alta quanto o tempo. Assim, para o planejamento 2^2 , com réplicas no ponto central e análises nos pontos axiais, variou-se tempo e concentração de nitrato férrico nona-hidratado em cinco níveis, enquanto o volume de resíduo e a concentração de peróxido de hidrogênio foram fixados em 100 mL e $7 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹ (volume de 42 µL), respectivamente. Assim, chegou-se às condições e resultados da Tabela 14, com a respectiva codificação.

Tabela 14. Planejamento 2^2 + pontos axiais + pontos centrais para mineralização do resíduo por foto-Fenton.

Ensaio	Exposição ao UV (min)	Fe(NO_3) ₃ ·9 H ₂ O (g L ⁻¹)	Absorbância		Mineralização (%)	Média	Diferença ²
			Inicial	Final			
2^2	1	2 (-)	1·10 ⁻² (-)	0,867	0,275	68,27	
	2	6 (+)	1·10 ⁻² (-)	0,942	0,071	92,46	
	3	2 (-)	5·10 ⁻² (+)	0,921	0,095	89,69	
	4	6 (+)	5·10 ⁻² (+)	0,999	sem pico	100,00	
Ponto central	5	4 (0)	3·10 ⁻² (0)	0,937	sem pico	100,00	100,00%
	6	4 (0)	3·10 ⁻² (0)	0,959	sem pico	100,00	0
	7	4 (0)	3·10 ⁻² (0)	0,949	sem pico	100,00	0
	8	1 (-1,41)	3·10 ⁻² (0)	0,943	0,180	80,91	SQRP 0
Pontos axiais	9	4 (0)	2·10 ⁻³ (-1,41)	0,978	0,786	19,63	GL 2
	10	7 (1,41)	3·10 ⁻² (0)	0,940	sem pico	100,00	
	11	4 (0)	5,8·10 ⁻² (1,41)	0,953	sem pico	100,00	

Fonte: Elaborada pela autora.

Com mineralização de 100% no ponto central (Tabela 14), aplicou-se o teste F para cálculo de regressão e resíduo e para falta de ajuste e erro puro, obtendo os gráficos indicados nas Figuras 20 e 21. A razão entre Fcalculado e Ftabelado ficou abaixo de 10 e a falta de ajuste ficou abaixo de 1, indicando adequação da proposta (Figura 20) (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Figura 20: Em azul, teste F para a média quadrática da regressão e resíduo. Em vermelho, teste F para a média quadrática da falta de ajuste e erro puro para o tratamento.

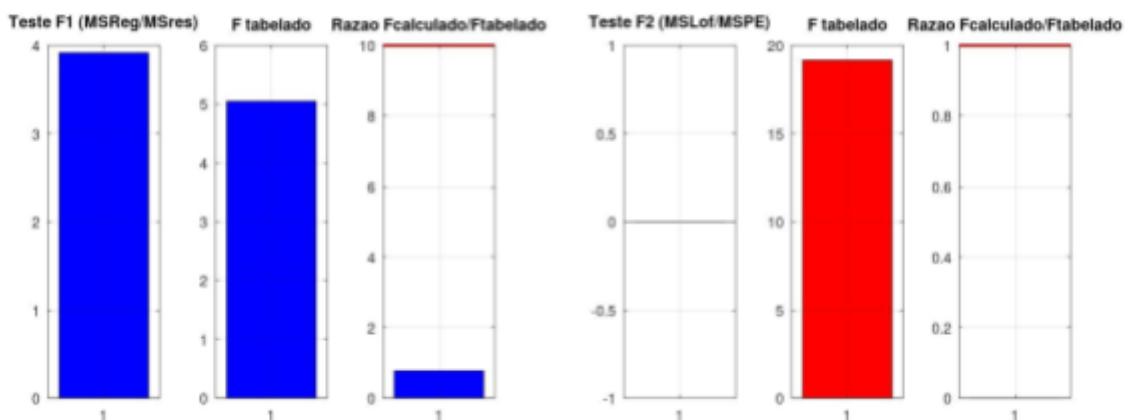
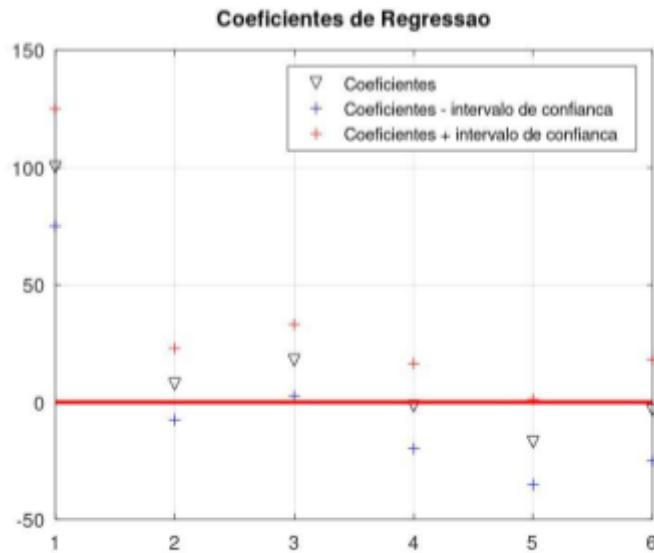


Figura 21: Coeficiente de regressão. Média (1), tempo (2), concentração de nitrato férrico nona-hidratado (3), variável 1^2 (4), variável 2^2 (5), interação 12.



O gráfico de coeficientes de regressão (Figura 21) indica que coeficiente linear correspondente à concentração de nitrato férrico foi significativo (3: 17,82), junto com o coeficiente quadrático da variável 2^2 (interação elevada ao quadrado para a concentração de nitrato férrico nona-hidratado; 5: -16,98). O restante dos coeficientes não foi significativo. Desse modo, os gráficos de superfície de resposta e de contorno foram construídos, como mostrado nas Figuras 22 e 23, respectivamente (PEREIRA; PEREIRA-FILHO, 2018).

Figura 22: Gráfico de superfície de resposta para o tratamento com foto-Fenton.

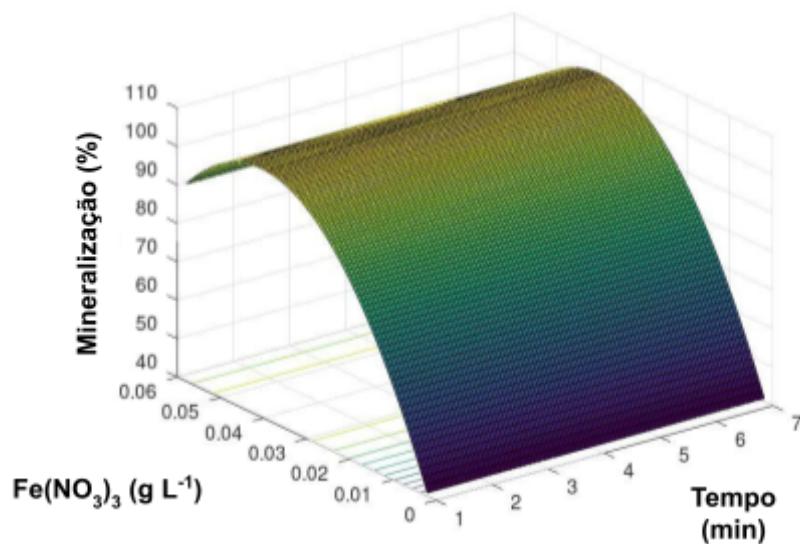
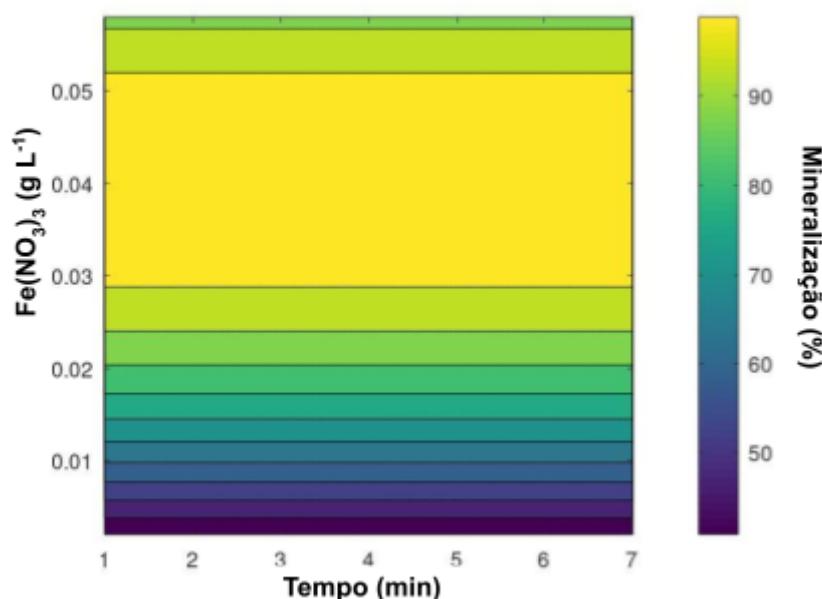


Figura 23: Gráfico de contorno para o tratamento com foto-Fenton



É possível perceber que independente do tempo no qual o resíduo ficou exposto à luz UV (Figura 23), caso a concentração de nitrato férrico nona-hidratado esteja entre $2,7 \cdot 10^{-2}$ e $5,8 \cdot 10^{-2}$ g L⁻¹, é possível obter mineralização de 100% (área amarela no gráfico). Por conta dessas informações, foi feito teste de robustez considerando como condição central (0) tempo de 5 minutos e concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ de

$3,0 \cdot 10^{-2}$ g L⁻¹, variando 10% para mais e menos, mantendo fixos o volume de resíduo em 100 mL e concentração de H₂O₂ em $7,0 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹. As condições e resultados obtidos estão na Tabela 15.

Tabela 15. Teste de robustez para mineralização do resíduo com foto-Fenton.

Ensaio	Exposição ao UV (min)	Fe(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O (g L ⁻¹)	Absorbância		Mineralização (%)
			Inicial	Final	
-10%	1	$2,7 \cdot 10^{-2}$	0,999	sem pico	100,00
	2		0,989	sem pico	100,00
	3		0,984	sem pico	100,00
0	4	$3,0 \cdot 10^{-2}$	0,999	sem pico	100,00
	5		0,992	sem pico	100,00
	6		0,999	sem pico	100,00
+10%	7	$3,3 \cdot 10^{-2}$	0,995	sem pico	100,00
	8		0,999	sem pico	100,00
	9		0,999	sem pico	100,00

Fonte: Elaborada pela autora.

Desse modo, para o tratamento do resíduo utilizando reagente de Fenton combinado com a exposição ao UV, as condições ideais são volume de resíduo de 100 mL, utilizando concentração de H₂O₂ de $7,0 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹, concentração de Fe(NO₃)₃.9 H₂O de $3,0 \cdot 10^{-2}$ g L⁻¹ e tempo de exposição ao UV por 5 minutos.

4.5 Comparação dos processos oxidativos avançados

Os quatro processos oxidativos avançados empregados estão com as condições ideais compiladas na Tabela 16.

Tabela 16. Condições otimizadas dos POA's para mineralização total do resíduo.

Oxidante	Volume de resíduo (mL)	Exposição ao UV (min)	Concentração (g L ⁻¹)	Concentração (mol L ⁻¹)
H ₂ O ₂	100	20	-	$1,09 \cdot 10^{-1}$
K ₂ S ₂ O ₈	100	26	$1,0 \cdot 10^{-2}$	-
TiO ₂	30	30	1,0	-
foto-Fenton	100	5	Fe(NO ₃) ₃ .9 H ₂ O: $3,0 \cdot 10^{-2}$	H ₂ O ₂ : $7,0 \cdot 10^{-3}$

Fonte: Elaborada pela autora.

A partir da Tabela 16 pode-se concluir que se o objetivo for degradar maiores volumes de resíduo, os experimentos utilizando peróxido de hidrogênio, persulfato de potássio e foto-Fenton são mais interessantes, levando em conta que a máxima

mineralização com dióxido de titânio foi atingida utilizando o menor volume de resíduo.

Por outro lado, caso o tempo de tratamento seja importante, a degradação com foto-Fenton acaba sendo mais relevante, pois é possível atingir a mineralização completa com apenas cinco minutos de exposição ao UV. Este experimento também utiliza as menores quantidades dos oxidantes, assim como o experimento com persulfato de potássio.

Em relação a praticidade para execução, caso este seja relevante à escolha do melhor experimento, os que utilizam peróxido de hidrogênio e persulfato de potássio são mais simples, levando em conta que para a degradação com TiO_2 é necessário que o resíduo passe por filtração e a proposta para foto-Fenton precisa de ajuste de pH e uso de dois oxidantes.

De modo geral, ao comparar as quatro propostas, a mineralização do resíduo utilizando foto-Fenton acaba sendo mais vantajosa, pois trata um volume maior em menos tempo, utilizando menos oxidante. Por outro lado, o experimento proposto para o dióxido de titânio acaba sendo menos interessante por tratar um volume menor em mais tempo, utilizando a maior concentração do oxidante e necessitando de etapas extras.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o desenvolvimento do projeto, foi possível constatar que o tratamento de resíduos industriais ou laboratoriais utilizando os processos oxidativos avançados são rápidos, 100% de mineralização entre 5 e 30 minutos de exposição à radiação UV.

Quando comparados entre si, a mineralização com foto-Fenton acaba sendo mais interessante, entretanto isso não significa que as outras devam ser descartadas, já que podem ser vantajosas de acordo com o objetivo para o qual será aplicada.

Em suma, os processos oxidativos avançados são procedimentos viáveis para serem empregados em tratamentos de resíduos laboratoriais ou industriais devido a praticidade e facilidade de aplicação, principalmente se o volume que será degradado for alto e houver a possibilidade de utilizar fontes naturais ou artificiais de luz ultravioleta.

REFERÊNCIAS

BRITO, N. N. De.; SILVA, V. B. M. Processos Oxidativos Avançados e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, n.3, v.1, p.36-47, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.5216/reec.v3i1.17000>. Acesso em: 17 abr. 2022

BRASÍLIA. ONU BRASIL. (org.). **Sobre o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 14 maio 2022.

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 sample. **Anal. Chim. Acta**, 2001, vol. 445, p. 127-138. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267001012582>. Acesso em: 23 abr. 2022.

CATELANI, Tiago Augusto. **Desenvolvimento de sistemas de screening automatizados para determinação de sulfonamidas em mel e procedimentos limpos para a quantificação de sulfaquinoxalina em medicamentos veterinários**. 2012. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/97842>. Acesso em: 16 abr. 2022.

CHEN, Yi-Di et al. Advanced oxidation processes for water disinfection: features, mechanisms and prospects. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 409, n. 128207, p. 1-22, abr. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.128207>. Acesso em: 23 abr. 2022.

CLESKERI, L. S.; GREENBER, A. E.; EATON, A. D. Standard Methods for Examination of Water &Wastewater. **American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) & Water Environment Federation (WEF)**, Washington, 2005.

CURIEL, Kethlin Flora. **Degradação de resíduos gerados na determinação de atividade antioxidante pelo método de DPPH**. 2021. 53 f. TCC (Graduação)-Curso de Ciências dos Alimentos, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2020. Disponível em: <http://www.tcc.sc.usp.br/tce/disponiveis/11/04/tce-17062021-122647/?&lang=br>. Acesso em: 14 maio 2022.

EATON, John W.. **GNU Octave**. 1998. Licensed under a Creative Commons Attribution. Disponível em: <https://octave.org/>. Acesso em: 16 nov. 2022.

FERNANDES, F. C. B. **Desenvolvimento de métodos limpos para screening e determinação de sulfonamidas em matrizes diversas.** 2011. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/97847?locale-attribute=en>. Acesso em: 16 abr. 2022.

FERNANDES, F. C. B. *et al.* Screening and determination of sulphonamide residues in bovine milk samples using a flow injection system. **Food Chemistry**, v. 166, p. 309–315, jan. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.06.034>. Acesso em: 16 abr. 2022.

KORPE, Sneha; RAO, P. Venkateswara. Application of advanced oxidation processes and cavitation techniques for treatment of tannery wastewater—A review. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 1-26, jun. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105234>. Acesso em: 24 abr. 2022.

MARINHO, Claudio Cardoso *et al.* Gerenciamento de resíduos químicos em um laboratório de ensino e pesquisa: a experiência do Laboratório de Limnologia da UFRJ. **Eclética Química**, [s.l.], v. 36, n. 2, p.85-104, 2011. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702011000200005. Acesso em: 17 abr. 2022.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-Fenton. **Química Nova**. Araraquara, p. 400-408. maio 2007. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000200030. Acesso em: 16 abr. 2022.

SAIEN, J. *et al.* Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 167, n. 1, p. 172-182, fev. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.017>. Acesso em: 23 abr. 2022.

SKANES, Blake *et al.* Degradation of boscalid, pyraclostrobin, fenbuconazole, and glyphosate residues by an advanced oxidative process utilizing ultraviolet light and hydrogen peroxide. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [S.L.], v. 418, n. 113382, p. 1-11, set. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603021002549>. Acesso em: 23 abr. 2022.

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, 2010. Disponível em: http://ojs.rpqsenai.org.br/index.php/rpq_n1/article/view/108. Acesso em: 17 abr. 2022.

PAGNO, Vanessa et al. Levantamento de resíduos de laboratórios, propostas de atividades experimentais e ações com foco em Química Verde. **Actio: Docência em Ciências**, Curitiba, v. 2, n. 2, p.80-96, jul. 2017. Disponível em: <https://periodicos.utfpr.edu.br/actio/article/view/6812/4437>. Acesso em: 16 abr. 2022.

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, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.05.003>. Acesso em: 16 abr. 2022.

PEREIRA, Fabíola; PEREIRA-FILHO, Edenir. APLICAÇÃO DE PROGRAMA COMPUTACIONAL LIVRE EM PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS: um tutorial. **Química Nova**, São Carlos, v. 41, n. 9, p. 1061-1071, jun. 2018. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/tV8spcx7Qny86z8xGpDSbvH/?lang=pt#>. Acesso em: 16 nov. 2022.