

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 253

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DEGRADAÇÃO DOS CORANTES ALIMENTÍCIOS
ERITROSINA E AZUL BRILHANTE POR PROCESSOS
OXIDATIVOS AVANÇADOS FOTOQUÍMICO E
FOTOCATALÍTICO**

Maressa Maria de Melo Santos

*Orientadoras: Profª Drª Marta Maria Menezes Bezerra Duarte
Profª Drª Otidene Rossiter Sá da Rocha*

MARESSA MARIA DE MELO SANTOS

**DEGRADAÇÃO DOS CORANTES ALIMENTÍCIOS ERITROSINA E AZUL
BRILHANTE POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS FOTOQUÍMICO E
FOTOCATALÍTICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de pesquisa: Engenharia ambiental

Orientadoras: Prof^a Dr^a Marta Maria M. B. Duarte

Prof^a Dr^a Otidene R. S. da Rocha

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Valdicéa Alves, CRB-4 / 1260

- S237 Santos, Maressa Maria de Melo.
Degradação dos corantes alimentícios eritrosina e azul Brillante por processos oxidativos avançados fotoquímico e fotocatalítico/ Maressa Maria de Melo Santos - 2016.
79folhas. Il.; Tab.; Abr.; Sigl. e Simb.
- Orientadora: Prof^a. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.
Coorientadora: Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
Inclui Referências.
1. Engenharia Química. 2. Corante alimentício. 3. Fotocatálise. 4. POA. 5. TiO₂ suportado.. I. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra. (Orientadora). II. Rocha, Otidene Rossiter Sá da (Coorientadora). III. Título.
- UFPE
- 660.2CDD (22. ed.) BCTG/2017 - 07

MARESSA MARIA DE MELO SANTOS

**DEGRADAÇÃO DOS CORANTES ALIMENTÍCIOS ERITROSINA E AZUL
BRILHANTE POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS FOTOQUÍMICO E
FOTOCATALÍTICO**

Linha de Pesquisa: Engenharia Ambiental

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 25 de outubro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte/DEQ-UFPE
(Orientadora)

Profa. Dra. Otidene Rossiter Sá da Rocha/DEQ-UFPE
(Orientadora)

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Profa. Dra. Daniella Carla Napoleão/DEQ-UFPE
(Examinadora Externa)

Prof. Dr. Joan Manual Rodriguez Diaz/DQF-UFPE
(Examinador Externo)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida e por me permitir concluir mais esta etapa.

À minha família, fonte de amor e compreensão. Aos meus pais Edvaldo e Maria da Conceição e meu irmão Éber Luis, por todo apoio e incentivo. Aos meus avós Edith (*in memorian*), Benedita e Aristides pela fundamental importância em meu crescimento, e por me ensinarem a cada dia que o cuidado e o amor nos fortalecem.

Ao meu namorado Ramos Moura por todo apoio e incentivo.

À professora Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte pela orientação e conhecimento compartilhado. Pois estive disposta a me ensinar e ajudar nas dúvidas e dificuldades que apareceram durante a pesquisa.

À Professora Dra. Otidene Rocha pela co-orientação e pela estrutura necessária para a realização desta pesquisa.

Aos membros da banca examinadora desta dissertação.

Aos amigos que acompanharam e incentivaram nesta jornada.

Aos colegas do Laboratório de Processos Químicos Ada Barbosa, Natalya Souza, e Ramon Vinícius Aquino pela amizade e ajuda prestada ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade.

Ao Laboratório de Combustíveis (LAC), à central analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) e ao Laboratório de Tecnologias Limpas (LATECLIM) pela realização de análises.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os corantes são introduzidos aos alimentos com a função de fornecer cor, porém os corantes sintéticos, presentes nas águas residuais oriundas do processamento do produto, geralmente causam bioacumulação na biota local, além de impedirem a transmissão da luz no corpo receptor devido às fortes colorações reduzindo a fotossíntese e causando danos ao meio ambiente. Assim sendo, este trabalho teve por objetivo avaliar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados (POA) na degradação dos corantes alimentícios eritrosina e azul brilhante (solução aquosa bicomponente), visando aplicação em processos de tratamento de efluentes da indústria alimentícia. Foram realizados testes preliminares com diferentes POA, UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂(suspensão (SS)), UV/TiO₂(suportado (SP)), UV/H₂O₂/TiO₂(SS), UV/H₂O₂/TiO₂(SP), para avaliar o de maior eficiência na degradação dos corantes, em sistema batelada, selecionado para ensaios posteriores. Para este fim, TiO₂ foi impregnado em filmes de poliestireno, que foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e infravermelho (FTIR). Para definir as condições de trabalho foi realizado um planejamento fatorial 2³ com ponto central em triplicata, as variáveis avaliadas foram: concentração de TiO₂ (166; 333 e 500 mg.L⁻¹), concentração de H₂O₂ (7,2; 9,2 e 11,2 mmol.L⁻¹) e pH (5,0; 6,5 e 8,0). A eficiência de degradação foi utilizada para avaliação dos efeitos. Os resultados do planejamento fatorial serviram de base para o estudo cinético no intervalo de 0 a 240 minutos. Com base no mecanismo proposto foi ajustado aos dados experimentais o modelo cinético de primeira ordem. Para avaliar a eficiência de degradação foram realizadas análises de demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), condutividade, nitrogênio total (N_T), oxigênio dissolvido (OD) e cloretos. Também foram realizados os testes de toxicidade com *Artemia Salina* e sementes de alface (*Lactuca sativa*) nas amostras antes e após a degradação. Foram realizados estudos cinéticos, em reator com recirculação, dos processos UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂(SS), UV/H₂O₂/TiO₂(SP), escolhidos a partir dos resultados de degradação no sistema batelada. As análises de MEV e FTIR mostraram respectivamente o recobrimento da superfície e a presença do TiO₂ no material. O processo escolhido no estudo preliminar foi o UV/H₂O₂/TiO₂(SP), por apresentar alta degradação, vantagens operacionais e maior diminuição dos picos correspondentes aos anéis aromáticos, em relação aos outros processos. A maior eficiência foi obtida para o nível 500 mg.L⁻¹ de TiO₂, concentração de H₂O₂ de 11,2 mmol.L⁻¹ e pH 5,0. A cinética de degradação mostrou-se rápida nos primeiros 30 minutos, conseguindo após 180 minutos que as concentrações dos corantes na solução atingissem valores próximos à zero, com k_{ap} igual a 0,0194 min.⁻¹. Após o tratamento a solução apresentou maior biodegradabilidade e menor toxicidade. No reator com recirculação, os processos tiveram k_{ap} iguais a 0,038, 0,044 e 0,048 min.⁻¹ para os processos UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂(SS) e UV/H₂O₂/TiO₂(SP), respectivamente, nas condições de operação pH 6,5, concentração de TiO₂ de 333 mg.L⁻¹, concentração de H₂O₂ de 9,2 mmol.L⁻¹ e vazão máxima de 90 mL.min⁻¹. Portanto, o processo UV/H₂O₂/TiO₂(SP) mostrou-se com potencial para tratamento de efluentes industriais contaminados por estes corantes alimentícios, por ser um processo que elimina o contaminante e utiliza o fotocatalisador suportado eliminando a etapa de separação do efluente após o tratamento. Além disso, o material utilizado para o suporte foi um resíduo de fácil obtenção.

Palavras-chave: Corante alimentício, Fotocatálise, POA, TiO₂ suportado.

ABSTRACT

The dyes are introduced in the foods to impart color to it, but the synthetic dyes, present in waste water from the processing product, usually promoting bioaccumulation in the various food chains of the biota, and the color imparted by these dyes can interfere with the transmission of light in the water-bodies, reducing the photosynthetic activity and causing damage to the environment. In this context, this study aimed to evaluate the efficiency of degradation of erythrosine and Brilliant Blue (two-component aqueous solution) using Advanced Oxidation Process (AOP), in order to use in wastewater treatment processes in the food industry. Preliminary tests were performed with different POA, UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂(suspension (SS)), UV/TiO₂(supported (SP)), UV/H₂O₂/TiO₂(SS), UV/H₂O₂/TiO₂(SP) to evaluate which is more efficient degradation of dyes, in a batch system, selected for subsequent experiments. To this end, TiO₂ was impregnated on polystyrene films, which were characterized by scanning-electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). To determine the best working conditions, a 2³ factorial design was performed with a central point in triplicate, the variables evaluated were as follows: concentration of TiO₂ (166, 333 and 500 mg L⁻¹), H₂O₂ concentration (7.2, 9.2 and 11.2 mmol.L⁻¹) and pH (5.0, 6.5 and 8.0). The variable used to determine the efficiency of the process was the degradation efficiency. The kinetic study, in the range 0 to 240 minutes, was based on the working conditions established by the factorial design. The first-order kinetic model based on the proposed mechanism was fitted to experimental data. The efficiency of degradation was investigated through the analysis of chemical oxygen demand (COD), biological oxygen demand (BOD), conductivity, total nitrogen (NT), dissolved oxygen (DO) and chlorides. Toxicity tests were performed on *Artemia Salina* and lettuce seeds (*Lactuca sativa*) in the samples before and after degradation. Kinetic studies were carried out in recirculating reactor for processes UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂(SS), UV/H₂O₂/TiO₂(SP) chosen from degradation experiments in the batch system. The SEM and FT-IR analyzes show respectively the surface covered with TiO₂ particles and TiO₂ presence in the material. The process UV/H₂O₂/TiO₂(SP) was selected from the preliminary study, due to high efficiency degradation, operating advantages and greater reduction of peaks corresponding to aromatic rings in relation to other processes. The highest efficiency was obtained for the highest concentration of TiO₂ (500 mg.L⁻¹), the highest concentration of H₂O₂ (11.2 mmol L⁻¹), and lower pH (5.0). The degradation kinetic was found to be rapid in the first 30 minutes after 180 minutes the concentrations of the colorants in the solution reached values close to zero with k_{ap} equal to 0.0194 min⁻¹. After the treatment, the solution becomes more biodegradable and less toxic. In the recirculating reactor, the processes had k_{ap} equal to 0,038, 0,044 e 0,048 min⁻¹ for the UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂(SS) and UV/H₂O₂/TiO₂(SP), respectively, in the operating conditions pH 6.5, TiO₂ concentration of 333 mg.L⁻¹, H₂O₂ concentration of 9.2 mmol.L⁻¹ and maximum flow rate of 90 mL.min⁻¹. Therefore the process UV/H₂O₂/TiO₂(SP) possess potential for the treatment of industrial effluents contaminated with these food dyes, because it is a process that removes the contaminant using the photocatalyst supported eliminating the separation step after treatment. In addition, the material used for the support is a residue easy availability.

Keywords: Food dyes. Photocatalysis. POA. TiO₂ supported.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura química do corante eritrosina.....	19
Figura 2 -	Estrutura química do corante azul brilhante.....	20
Figura 3 -	(a) PET (b) PET com TiO ₂	31
Figura 4 -	Material de poliestireno.....	36
Figura 5 -	Reator fotocatalítico em batelada.....	38
Figura 6 -	Célula para fotocatalise com TiO ₂ suportado em poliestireno.....	39
Figura 7 -	Ensaio de toxicidade aguda com Artemia salina.....	44
Figura 8 -	Ensaio toxicidade com Lactuca sativa.....	45
Figura 9 -	Reator fotocatalítico com recirculação.....	46
Figura 10 -	Microscopia eletrônica de varredura do (a) suporte de poliestireno (b) impregnado com 50 mg (c) 100 mg (d) 150 mg de TiO ₂ . Aumento de 1500 vezes.....	47
Figura 11 -	Espectros de FTIR do suporte com TiO ₂ e após a utilização no tratamento.....	48
Figura 12 -	Ponto de carga zero: pH 2 a 10.....	49
Figura 13 -	Curvas de degradação conjunta dos corantes eritrosina e azul brilhante em solução aquosa por processos oxidativos. [C] ₀ = 60 mg.L ⁻¹ (1:1); pH = 6,5; [H ₂ O ₂] = 9,2 mmol.L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 333 mg.L ⁻¹	50
Figura 14 -	Espectros da degradação dos corantes alimentícios eritrosina e azul brilhante pelos processos (a) UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ (SS) e (b) UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ (SP). 1- máxima absorção para o corante eritrosina (527 nm); 2 – máxima absorção para o corante azul brilhante (636 nm).....	52
Figura 15 -	Espectros da degradação dos corantes alimentícios eritrosina e azul brilhante pelos processos (a) UV e (b) UV/H ₂ O ₂ . 1- máxima absorção para o corante eritrosina (λ = 527 nm); 2 – máxima absorção para o corante azul brilhante ((λ = 636 nm).....	53
Figura 16 -	Carta de Pareto dos efeitos calculados (erro puro igual a 0,6375).....	55
Figura 17 -	Superfície de resposta para a degradação dos corantes por UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ (SP).....	55
Figura 18 -	Gráfico dos valores previstos no modelo empírico versus valores observados experimentalmente	57

Figura 19 - Cinética de degradação dos corantes alimentícios pelo processo UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ (SP). pH = 5,0, [TiO ₂] = 500 mg.L ⁻¹ , [H ₂ O ₂] = 11,2 mmol.L ⁻¹	59
Figura 20 - (a) Ajuste do modelo de primeira ordem. (b) Distribuição dos resíduos do ajuste de primeira ordem.....	60
Figura 21 - Cinética de degradação dos corantes alimentícios azul brilhante e eritrosina pelos processos fotocatalíticos UV/H ₂ O ₂ , UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ (SS) e UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ (SP). pH= 6,5, [TiO ₂]=333 mg.L ⁻¹ , [H ₂ O ₂]= 9,2 mmol.L ⁻¹ e Vazão=90 mL.min ⁻¹	66
Figura 22 - (a) Ajuste da função $C(t)$. (b) Distribuição dos resíduos do ajuste.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	24
Tabela 2 -	Parâmetros da curva para quantificação dos corantes.....	35
Tabela 3 -	Fatores e condições dos níveis experimentais (matriz de planejamento).	41
Tabela 4 -	Análises complementares e seus respectivos métodos.....	43
Tabela 5 -	Efeitos principais e de interação calculados para o planejamento fatorial 2^3 com os seus respectivos erros padrão, expressos em %. Os efeitos estatisticamente significativos estão em negrito.....	54
Tabela 6 -	Análise da variância para o ajuste do modelo empírico aos dados experimentais (<i>ANOVA</i>).....	57
Tabela 7 -	Parâmetros do ajuste do modelo de primeira ordem para as cinéticas de degradação.....	60
Tabela 8 -	Resumo dos trabalhos sobre tratamento de corantes alimentícios por processos oxidativos avançados encontrado na literatura.....	61
Tabela 9 -	Caracterização da solução antes e após tratamento.....	62
Tabela 10 -	Valores para os ensaios de germinação e comprimento da raiz de semente de alface (<i>Lactuca sativa</i>), submetidas ao tratamento dos corantes alimentícios eritrosina e azul brilhante.....	64
Tabela 11 -	Parâmetros do ajuste da função $C(t)$ para as cinéticas de degradação.....	68
Tabela 12 -	Constantes de velocidade de reação para as cinéticas de degradação.....	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
C.I.	<i>Color Index</i>
CNNPA	Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos
CO	Composto orgânico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
EPS	Poliestireno expandido
ETE	Estação de tratamento de efluentes
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GMC	Grupo de Mercado Comum
IDA	Ingestão diária aceitável
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MQ	Média quadrática
N _T	Nitrogênio total
OD	Oxigênio dissolvido
PCZ	Ponto de carga zero
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
OS	Poliestireno
SQ	Soma quadrática
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

(SP)	Suportado
(SS)	Suspensão
[H ₂ O ₂]	Concentração de peróxido no sistema (mmol.L ⁻¹)
[TiO ₂]	Concentração de TiO ₂ no sistema (mg.L ⁻¹)
t_t	Tempo total (min)
V_u	Volume útil do reator (L)
V_t	Volume total (L)
r	Taxa de degradação fotocatalítica (mg.L ⁻¹ .min ⁻¹)
$[C]$	Concentração do composto no tempo t (mg.L ⁻¹)
$[C]_0$	Concentração inicial do composto (mg.L ⁻¹)
k	Constante de velocidade da reação (min ⁻¹)
K_{ad}	Constante de equilíbrio de adsorção (mg.mg ⁻¹)
k_{ap}	Constante de velocidade de primeira ordem da reação (min ⁻¹)
pH _{pcz}	pH do ponto de carga zero
MQ _{faj}	Média quadrática da falta de ajuste
MQ _{ep}	Média quadrática do erro puro

Letras Gregas

$\lambda_{m\acute{a}x}$	Comprimento de onda de máxima absorvância (nm)
Φ	Diâmetro (cm)
T	Tempo de recirculação (min)
Θ	Tempo de permanência (min)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	OS CORANTES ARTIFICIAIS EM ALIMENTOS E A LEGISLAÇÃO.....	17
2.2	PROPRIEDADES DOS CORANTES ERITROSINA E AZUL BRILHANTE.....	19
2.3	CORANTES NOS EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS ALIMENTÍCIAS.....	20
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	23
2.4.1	Sistema ultravioleta/peróxido de hidrogênio	24
2.4.2	Fotocatálise heterogênea	26
2.4.3	Fotocatalisador suportado	29
2.5	REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS.....	30
2.6	TÉCNICAS PARA MONITORAMENTO DO PROCESSO.....	31
2.7	MODELOS CINÉTICOS PARA A FOTODEGRADAÇÃO.....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	IMOBILIZAÇÃO DO TiO_2	36
3.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SUPORTADO.....	37
3.3	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO.....	37
3.4	AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	37
3.4.1	POA homogêneo	38
3.4.2	POA heterogêneo	39
3.5	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	40
3.6	ESTUDO CINÉTICO.....	41
3.7	ANÁLISES COMPLEMENTARES.....	42
3.8	TOXICIDADE.....	43
3.8.1	Ensaio de toxicidade com <i>Artemia Salina</i>	43

3.8.2	Ensaio de biotoxicidade aguda com sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>)	44
3.9	AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM REATOR COM RECIRCULAÇÃO.....	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SUPORTADO.....	47
4.2	PONTO DE CARGA ZERO.....	49
4.3	AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	50
4.4	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS.....	54
4.5	PROPOSTA DE MECANISMO CINÉTICO PARA A FOTODEGRADAÇÃO.....	58
4.6	ESTUDO CINÉTICO.....	59
4.7	ANÁLISES COMPLEMENTARES.....	62
4.8	TOXICIDADE.....	63
4.9	AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM REATOR COM RECIRCULAÇÃO.....	65
4.9.1	Determinação da constante cinética de velocidade da reação para os processos em reator com recirculação	67
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	70
5.1	CONCLUSÕES.....	70
5.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

A indústria alimentícia utiliza-se de diversos aditivos. Os corantes pertencem a uma destas classes de aditivos alimentares e têm a finalidade de tornar os produtos mais atraentes atribuindo cor aqueles que não possuem coloração natural ou restaurando-a quando perdida durante o processo produtivo. Os corantes sintéticos são alvos de críticas já que seu uso nos alimentos além de ser apenas por questões visuais, ou seja, não possuir nenhum valor nutricional, pode apresentar risco à saúde. Por isso, a crescente utilização dos corantes artificiais fez com que os países começassem a estabelecer legislações para controlar seu uso (ANDRADE *et al.*, 2014; FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2009; ROOSTA *et al.*, 2015).

O corante eritrosina confere a cor rosa azulada, sendo utilizado em diversos alimentos tais como pós para gelatina, biscoitos, doces, goma de mascar, refrescos entre outros. Por conter iodo em sua estrutura química, o consumo excessivo deste corante pode ocasionar hipertireoidismo. O corante azul brilhante é aplicado na coloração de laticínios, balas, cereais, queijos, recheios, gelatinas, licores e refrescos. Hiperatividade em crianças, eczema e asma são possíveis efeitos negativos que este corante pode acarretar à saúde humana (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2009; MITTAL *et al.*, 2006).

O avanço das características sensoriais dos alimentos industrializados carrega consigo questões relacionadas aos efeitos adversos à saúde, assim como ao meio ambiente. Inclui-se neste quesito o aumento de resíduos, como as águas residuais oriundas do processamento do produto final, que apresentam compostos que elevam o nível de contaminação ambiental. Esses efluentes contêm alta carga orgânica e apresentam colorações, o que causa alteração no meio receptor e na biota existente. Os corantes sintéticos geralmente causam bioacumulação na biota local, como também impedem a transmissão da luz no corpo receptor devido às fortes colorações (BARROS *et al.*, 2014b; MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010; ROOSTA *et al.*, 2015).

Segundo Fernádes, Larrechi e Callau (2010) e Regulska *et al.* (2016), entre as técnicas usualmente utilizadas para o tratamento de efluentes contendo corantes estão a biodegradação e a adsorção. No entanto, a biodegradação é lenta e não apresenta bons

resultados para degradação de corantes, enquanto que, na adsorção apenas ocorre a transferência do contaminante para outra fase.

Uma técnica que vem se destacando para tratamento desses efluentes são os Processos Oxidativos Avançados (POA) por transformarem os contaminantes pela ação de espécies oxidantes, radicais obtidos utilizando-se ou não de radiação. Esses processos degradam os corantes orgânicos em dióxido de carbono, água e compostos de baixa massa molar, sendo rápidos e limpos (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010; SOUZA *et al.*, 2016).

Em estudos sem radiação as formas mais comuns de obtenção de radicais oxidantes são a partir de oxidação eletroquímica, reagentes Fenton e ozônio. Com o uso da radiação pode-se dividir os POA em fotólise e fotoquímicos, onde os radicais são formados pela irradiação em um oxidante (por exemplo, H_2O_2), e em fotocatalise pela utilização de um fotocatalisador, por exemplo, TiO_2 e ZnO (FERNÁNDES; LARRECHI; CALLAO, 2010).

O TiO_2 é o catalisador mais utilizado na fotocatalise heterogênea por apresentar propriedades interessantes para o processo, tais como estabilidade fotoquímica, alta atividade fotocatalítica e ser menos tóxico para o meio ambiente. O processo fotocatalítico depende de fatores como a concentração do fotocatalisador, o pH da solução, intensidade da luz, temperatura da reação, a matriz aquosa (interferência de compostos presentes), e adição de H_2O_2 ou outro oxidante (REZA; KURNY; GULSHAN, 2014). O fotocatalisador pode ser utilizado em suspensão ou imobilizado em uma superfície, sendo os materiais poliméricos muito utilizados para este fim por causa de suas características como fácil obtenção, baixo custo e natureza inerte (ALTIN; SÖKMEN, 2014; MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010; RIBEIRO *et al.*, 2015).

Diante do exposto este trabalho tem por objetivo avaliar a eficiência dos POA na degradação dos corantes alimentícios eritrosina e azul brilhante (solução bicomponente) em solução aquosa, visando aplicação em processos de tratamento de efluentes da indústria alimentícia, tendo como objetivos específicos:

1. Preparar os filmes de TiO_2 suportado em poliestireno obtidos de embalagens de iogurte;

2. Caracterizar o filme antes e após impregnação pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR);
3. Avaliar a degradação dos corantes eritrosina e azul brilhante por Processos Oxidativos Avançados (POA) (UV, UV/H₂O₂, UV/TiO₂, H₂O₂/TiO₂, UV/H₂O₂/TiO₂) utilizando radiação UVc ($\lambda = 254$ nm) em reator batelada com o TiO₂ em suspensão (SS) e suportado (SP);
4. Definir as condições de trabalho com auxílio de planejamento fatorial do sistema POA selecionado no teste preliminar;
5. Estudar a cinética da degradação aplicando modelos abordados na literatura;
6. Avaliar a toxicidade antes e após o tratamento selecionado no teste preliminar;
7. Estudar o desempenho do reator com recirculação na degradação dos corantes, para os sistemas selecionados a partir do estudo em batelada e avaliar o estudo cinético aplicando modelos abordados na literatura.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Aromas, corantes, antioxidantes, espessantes, conservantes, emulsificantes, realçadores de sabores e ácidos são aditivos alimentares muito utilizados pelas indústrias alimentícias. Os corantes são introduzidos com a função de fornecer cor aos alimentos, característica muito importante, pois os tornam mais atrativos (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2009; PRADO; GODOY, 2007).

Desde a antiguidade os seres humanos já coloriam seus alimentos, adicionando pigmentos para este fim, com o objetivo de melhorar a aparência. Esses pigmentos eram derivados de animais, vegetais e minerais. Com a síntese dos corantes artificiais, esses foram tomando o espaço dos corantes naturais, sobretudo por possuir estabilidade à luz, ao calor e as variações de pH. Esses compostos foram também empregados por conferirem cor uniforme ao produto e possuir baixa contaminação biológica. Aliado a essas características, o custo de produção é relativamente baixo em comparação aos corantes naturais, o que torna economicamente viável sua aplicação na indústria alimentícia (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009; MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010; BENINCÁ, 2012).

Porém o uso de corantes artificiais em alimentos tem recebido várias críticas, pois estudos sobre os efeitos adversos à saúde que podem ser causados pela ingestão destes compostos não têm sido precisamente conclusivos. Os órgãos regulamentadores, Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e *Codex Alimentarius* (C.A.), estipulam um valor máximo destes corantes na composição dos alimentos, bem como a Ingestão Diária Aceitável (IDA), ou seja, limites que não apresentariam risco à saúde (PRADO; GODOY, 2007; PINHEIRO; ABRANTES, 2012; ANDRADE *et al.*, 2014).

2.1 OS CORANTES ARTIFICIAIS EM ALIMENTOS E A LEGISLAÇÃO

Pelas vantagens que os corantes artificiais apresentam do ponto de vista produtivo e econômico, diversos corantes foram sintetizados e inseridos na fabricação dos alimentos. O uso indiscriminado de corantes artificiais levou os países a estabelecerem legislações para

controlar a utilização destas substâncias, uma vez que a maioria destes compostos não tinha sua toxicidade verificada (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2009; MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010).

No Brasil, em 1977, a Resolução da Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA) nº 44, estabeleceu as condições gerais de elaboração, classificação, apresentação, designação, composição e fatores essenciais de qualidade dos corantes alimentares (BRASIL, 1977). Já, em 05 de agosto de 1999, as Resoluções nº 383, 385, 387 e 388 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceram o uso de apenas onze corantes artificiais para alimentos e bebidas, são eles: amarelo crepúsculo, amaranto, vermelho de eritrosina, ponceau 4R, vermelho 40, azul de indigotina, amarelo tartrazina, azul brilhante, azorrubina, verde rápido e azul patente V (BRASIL, 1999a, b, c, d).

Os regulamentos técnicos sobre aditivos em alimentos, publicados pela ANVISA, são importantes, pois visam minimizar danos à saúde da população. Como exemplo, a Resolução nº 387 que dispõe sobre as funções e limites máximos dos aditivos em balas, confeitos, bombons, chocolates e similares, estabelecendo um máximo de 0,005 g e 0,030 g por 100 g de alimento, para os corantes eritrosina e azul brilhante, respectivamente. Esses corantes são muito utilizados na fabricação desta tipologia de alimentos (BRASIL, 1999c; AL-DEGS, ABU-EL-HALAWAB, ABU-ALRUB, 2012; PINHEIRO; ABRANTES, 2012).

Os países membros do Mercado Comum do Sul (MERCOSUL) têm suas legislações harmonizadas para facilitar as interações comerciais. O Grupo de Mercado Comum (GMC) estabeleceu a Resolução GMC nº 11/06 que contém uma lista geral harmonizada de aditivos alimentares e suas classes funcionais, onde estão incluídos os corantes. O GMC também possui outras Resoluções que tratam sobre os limites máximos destes aditivos nas diversas categorias de alimentos, como por exemplo, a Resolução GMC nº 52/98 (MERCOSUL, 1998; MERCOSUL, 2006).

As legislações de diferentes países são, em geral, divergentes quanto ao tipo e quantidades de corantes permitidos, pois esta definição depende dos estudos realizados no país e do tipo de dieta característica da população local. Existem diferentes opiniões quanto à inocuidade dos corantes sintéticos, de modo que se tem discutido os riscos que estes

corantes podem causar à saúde e ao meio ambiente (PINHEIRO; ABRANTES, 2012; BARROS *et al.*, 2014b; PRADO; GODOY, 2007).

2.2 PROPRIEDADES DOS CORANTES ERITROSINA E AZUL BRILHANTE

Eritrosina é um corante sintético utilizado na fabricação dos alimentos para lhes conferir a cor rosa. É aplicado para colorir produtos como biscoitos, balas, chocolates, geléias, refrescos, sendo também usado como agente farmacêutico (MITTAL *et al.*, 2006; ROOSTA *et al.*, 2015).

Pertence à classe dos xantenos, com *Color Index* (C.I.) 45430 e seu código no Brasil é E-127. Sua estrutura química está apresentada na Figura 1 (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2009).

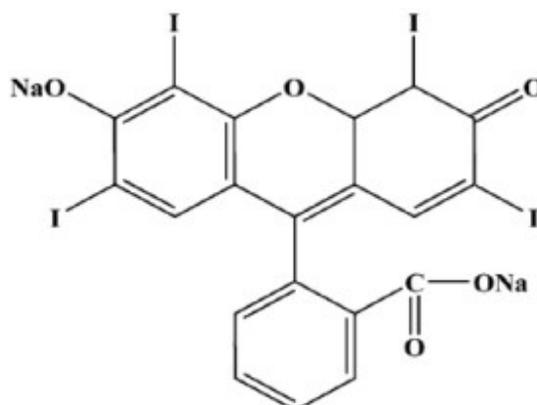


Figura 1 - Estrutura química do corante Eritrosina.
Fonte: ADITIVOS & INGREDIENTES (2009).

O corante eritrosina é obtido a partir da tinta do alcatrão do carvão e é solúvel em água. Pode ser fototóxico, por possuir iodo na sua composição e o consumo excessivo deste corante pode aumentar os níveis de hormônio tireoidiano no sangue e ocasionar hipertireoidismo (AL-DEGS, ABU-EL-HALAWAB, ABU-ALRUB, 2012; FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2009).

O corante azul brilhante também é sintetizado a partir da tinta de alcatrão do carvão, sendo utilizado na fabricação de laticínios, balas, cereais, queijos, recheios, gelatinas,

licores e refrescos. Seu consumo pode ocasionar sintomas adversos à saúde como hiperatividade em crianças, possíveis eczema e asma. Deve ser evitada sua ingestão por pessoas sensíveis às purinas (bases nitrogenadas) (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2009). Possui razoável estabilidade à luz, calor e ácido, mas possui baixa estabilidade oxidativa (SILVA *et al.*, 2008), estando sua estrutura química representada na Figura 2.

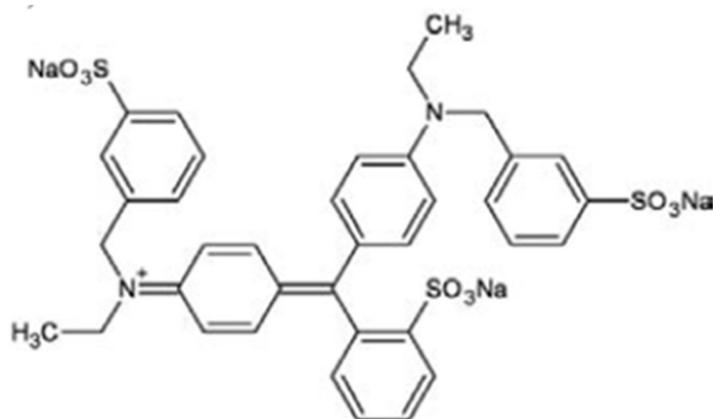


Figura 2 - Estrutura química do corante Azul brilhante.
Fonte: SILVA *et al.* (2008).

O corante azul brilhante, *Color Index* (C.I.) 42090 possui código no Brasil E-133, pertence a classe dos corantes trifenilmetanos, que apresentam estrutura básica de três radicais arila, ligados a um átomo de carbono central e apresentam, ainda, grupos sulfônicos que lhes conferem alta solubilidade em água (ADITIVOS & INGREDIENTES, 2009).

Com base nas aplicações citadas anteriormente, os corantes eritrosina e azul brilhante podem estar presentes conjuntamente em efluentes de algumas tipologias de indústrias alimentícias como, por exemplo, indústrias de balas, refrescos, gelatinas e laticínios.

2.3 CORANTES NOS EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS ALIMENTÍCIAS

Os efluentes das indústrias alimentícias possuem alta carga orgânica e podem apresentar coloração acentuada, sendo um potencial poluidor do meio receptor quando não

recebem tratamento adequado. A presença de corantes nos efluentes é detectada pela coloração, que é notável mesmo com quantidades mínimas de corantes (SILVA *et al.*, 2008; ROOSTA *et al.*, 2015).

Um dos efeitos causados, no meio receptor, pela presença de corantes é a inibição da fotossíntese realizada pelos organismos aquáticos, por causa do bloqueio da passagem da luz. Estas condições levam à formação de sulfetos e mecarptanas resultante da atividade anaeróbica. Outro efeito é uma possível formação de compostos tóxicos pela decomposição aeróbica de alguns corantes (GHAEDI, 2012; BARROS *et al.*, 2014b).

Além de causarem danos em curto prazo ao meio ambiente, os corantes sintéticos despejados com os efluentes industriais possuem efeito bioacumulativo, ou seja, acumulam-se nos vários níveis da cadeia alimentar do meio receptor (BARROS *et al.*, 2014b). Tonogai *et al.* (1980) estudaram a tendência de bioacumulação de corantes em peixes e verificaram que quando os corantes foram originados da tinta de alcatrão do carvão e tratados com hipoclorito de sódio promoviam efeito tóxico sobre os peixes.

Um estudo realizado por Toni, Imamura e Lima (2014), no qual foram analisados parâmetros químicos e físicos de efluentes líquidos de uma indústria alimentícia do segmento de doces, mostrou que o efluente apresentava cor aparente elevada. Esta característica foi atribuída à elevada carga orgânica e a presença de aditivos alimentícios, como aromas e corantes naturais e artificiais, comprovando que os efluentes das indústrias alimentícias são potenciais poluidores dos recursos hídricos, e a cor é uma das propriedades que podem ser modificadas quando este não recebe o tratamento adequado.

No Brasil, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) n° 357/2005 estabelece os critérios de diversos parâmetros de qualidade dos corpos hídricos, entre eles a cor. Para as águas doces de classe 1 é estabelecido que os corantes provenientes de fontes antrópicas devem está visualmente ausentes. Para as classes 2 e 3 a cor verdadeira deve ser de até 75 mg Pt.L⁻¹. Os corantes provenientes de fontes antrópicas devem estar virtualmente ausentes das águas salinas e para águas salobras substâncias que produzem cor, odor e turbidez também devem está virtualmente ausentes (BRASIL, 2005).

De acordo com a Resolução CONAMA N° 430/2011, os efluentes lançados não podem conferir características qualitativas que não estejam em acordo com as metas

progressivas, intermediárias e finais do enquadramento do corpo receptor (BRASIL, 2011). Os efluentes para serem lançados no meio devem estar de acordo com os parâmetros dispostos nas leis ambientais, e para isso é preciso uma análise da composição físico-química deste rejeito, para que receba o tratamento adequado. Portanto, indústrias que possuem corantes na linha de produção devem tratar seus efluentes de maneira que os níveis destes compostos não modifiquem as características do corpo receptor (TONI; IMAMURA; LIMA, 2014).

As estações de tratamento de efluentes (ETE) alimentícios convencionais são compostas por pré-tratamentos físicos e processos biológicos, que objetivam a remoção de sólidos suspensos, da carga orgânica e de nutrientes. Porém, compostos como os corantes sintéticos, são apenas parcialmente oxidados ou chegam ao final deste processo sem sofrer alterações. Esses contaminantes geralmente encontram-se em baixas concentrações nestes efluentes, porém mesmo assim apresentam perigo (tendência de acumulação), portanto são chamados de micropoluentes (ÁLVAREZ; POCOSTALES; BELTRÁN, 2011; LUNA *et al.*, 2014; CARRA *et al.*, 2015).

Por isso, para a garantia da qualidade do efluente tratado é importante a adição de uma etapa eficiente na degradação destes compostos. Nas técnicas não destrutivas há a transferência do contaminante para outra fase, como na adsorção, sedimentação, filtração, coagulação e eletrocoagulação. Já as destrutivas, nas quais ocorrem a degradação dos contaminantes, encontram-se a biodegradação e os processos oxidativos avançados (POA) (FERNÁNDES; LARRECHI; CALLAO, 2010).

As técnicas não destrutivas, embora retirem o contaminante do efluente, apenas conseguem transportar este contaminante para outro meio. Sendo assim, faz-se necessário um destino adequado, que faz com que o uso de técnicas destrutivas torna-se mais vantajoso do ponto de vista ambiental (RAJESHWAR *et al.*, 2008; REZA; KURNY; GULSHAN, 2014).

Os POA apresentam-se como técnica eficaz na degradação dos corantes. Como processo principal, objetiva transformar os corantes em compostos inertes ou inofensivos, e como um pré-tratamento, converte compostos com pouca biodegradabilidade para que possam ser degradados pelos micro-organismos, para que assim os efluentes descartados

não causem danos ao meio ambiente (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010; LUNA *et al.*, 2014).

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados (POA) são considerados tecnologias limpas para tratamento de águas contaminadas, ocorrem pela formação de espécies oxidantes, geralmente radicais hidroxilas que atacam os contaminantes orgânicos degradando-os. Se a degradação for completa os produtos finais da reação serão substâncias como água, dióxido de carbono e eventualmente íons inorgânicos (BRITO; SILVA, 2012; RIBEIRO *et al.*, 2015).

O radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) pode ser obtido por energia química, mecânica, elétrica ou radiação, possuindo potencial de oxidação de 2,8 V. Não são seletivos e várias reações são possíveis, ou seja, degradam inúmeros compostos orgânicos com constante de reação de ordem de 10^8 à 10^{10} $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. São utilizados mais frequentemente para degradação de compostos orgânicos presentes em solução aquosa, mas também são aplicados em matrizes sólidas ou gasosas (MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010; CARRA *et al.*, 2015).

A escolha do tipo de POA, para a obtenção de radicais altamente oxidantes, é feita levando-se em consideração o contaminante a ser tratado e as características específicas do efluente, bem como o tratamento requerido. Várias combinações de oxidantes, catalisadores e radiação, entre outros fatores vêm sendo estudadas de acordo com as condições e finalidade do tratamento (MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010; RIBEIRO *et al.*, 2015).

De acordo com a revisão da literatura realizada por Fernánde, Larrechi e Callao (2010), os fatores mais importantes estudados em POA para degradação de corantes foram: pH, concentração do corante, tipo de catalisador, concentração de catalisador, irradiação da amostra, volume tratado, presença ou tipo de gás introduzido, temperatura, velocidade de agitação, concentração e tipo de oxidante, e corrente aplicada.

De acordo com os mesmos autores, os POA podem ser classificados de acordo com o método para geração dos radicais oxidantes em processos químicos/catalíticos,

eletroquímicos, fotoquímicos/fotocatalíticos e sono-químico. Entre os processos químicos/catalíticos destacam-se o uso de H_2O_2 e O_3 e os processos Fenton, e entre os fotoquímicos/fotocatalíticos destacam-se o uso de radiação solar e aplicação de luz ultravioleta em combinação com oxidantes como O_3 , H_2O_2 e/ou Fe^{2+} (foto-Fenton) ou catalisadores como TiO_2 ou ZnO (FERNÁNDES; LARRECHI; CALLAO, 2010). Sistemas típicos de POA estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.

Processo	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O_3/UV	Fotocatálise Heterogênea (Ex. fotocatalisador: TiO_2 , ZnO)
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	Foton-Fenton	
Sem irradiação	O_3/OH^-	$\text{O}_3/\text{catalisador}$
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	
	Fenton	

Fonte: Adaptado de Fioreze; Santos e Schmachtenberg (2014).

Como visto na Tabela 1, outra forma de classificar os POA é quanto às fases envolvidas, se eles ocorrem em uma única fase são chamados de processos homogêneos, se ocorrem em mais fases, quando contém catalisadores metálicos suportados ou materiais semicondutores, são processos heterogêneos. O processo que contém um semicondutor fotocatalítico irradiado por ultravioleta (UV) ou luz visível é denominado fotocatalise heterogênea (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

2.4.1 Sistema ultravioleta/peróxido de hidrogênio

A degradação de compostos orgânicos por irradiação ultravioleta (UV) apenas ou pela ação isolada do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) não tem se mostrado eficiente tanto quanto a combinação UV/ H_2O_2 , isto porque esta combinação resulta na formação do radical

hidroxila que possui potencial de oxidação ($E^\circ = +2,80 \text{ V}$) mais elevado que o peróxido de hidrogênio ($E^\circ = +1,78 \text{ V}$) (Equação 1) (SUBTIL; MIERZWA; HESPANHOL, 2009; BRITO; SILVA, 2012).



A quantidade de H_2O_2 inserida no processo influencia o desempenho, pois tanto a escassez quanto o excesso diminuem a eficiência do sistema. O peróxido é uma fonte de radicais, mas também pode se comportar como um interceptador destes, gerando radical peróxido que apresenta menor potencial oxidativo, conforme a Equação 2 (BRITO; SILVA, 2012).



Fioreze, Santos e Schmachtenberg (2014) listam algumas vantagens e desvantagens presentes no uso do processo UV/ H_2O_2 . Entre as vantagens encontram-se alta solubilidade do H_2O_2 em água, geração de dois radicais $\cdot \text{OH}$ por molécula de peróxido de hidrogênio durante a fotocatalise, estabilidade térmica e procedimentos de simples operação. Já algumas desvantagens desse processo são devido ao H_2O_2 que pode ser um interceptor de radicais hidroxila e a taxa de oxidação química do poluente ser limitada pela taxa de formação dos radicais hidroxila.

Este tratamento é realizado apenas com a adição do peróxido de hidrogênio, ou seja, não há adição de outros compostos químicos que tenham que ser removidos ao final do tratamento, podendo o efluente tratado ser reusado em diversas linhas de produção, tendo como requisito apenas atender a qualidade necessária ao setor (SUBTIL; MIERZWA; HESPANHOL, 2009). Silva *et al.* (2008) analisaram a fotodegradação do corante vermelho Bordeaux, pelo processo de fotólise, utilizando um reator de quartzo com irradiação gerada por um lâmpada de vapor de mercúrio (250 W), onde houve redução de 99% da coloração da solução (100 mg.L^{-1}) após 5 horas.

Marmitt, Pirotta e Stülp (2010) estudaram a aplicação de processo de fotólise direta e UV/ H_2O_2 , no tratamento de um efluente sintético constituído dos corantes alimentícios: amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo, vermelho bordeaux, eritrosina, azul indigotina e azul brilhante, numa proporção de 30 mg.L^{-1} cada, totalizando 180 mg L^{-1} no efluente final

de 6 L. Para a degradação destes corantes utilizou-se um reator de fluxo ascendente (630 mL) com filamento de lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (400 W), com e sem adição de peróxido de hidrogênio (30 mmol.L⁻¹). Obteve-se 11,6% de descoloração da solução para a fotólise direta após 20 minutos de tempo total de experimento (2,1 minutos de irradiação do efluente). Para o sistema UV/H₂O₂ houve redução de 96,4% no comprimento de onda de absorção máxima (628 nm), decorrido o mesmo tempo.

Souza *et al.* (2016) avaliaram a fotodegradação do corante alimentício azorrubina, na concentração inicial de 2500 mg.L⁻¹ num volume total de 4 L, dentre os processos, foram estudados o UV e o UV/H₂O₂. Os experimentos foram realizados em reator anular de vidro borossilicato em escala (450 mL), com lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (400 W). A descoloração alcançou 100% em 120 e 45 minutos, para os sistemas UV e UV/H₂O₂, respectivamente.

2.4.2 Fotocatálise heterogênea

Diferentes semicondutores são empregados na fotocatálise heterogênea, como por exemplo, TiO₂, ZnO, ZnS, WO₃, SrTiO₃. O dióxido de titânio (TiO₂) é o mais estudado por possuir propriedades vantajosas como estabilidade fotoquímica, ausência de toxicidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, absorção de luz UV, baixo custo e é insolúvel na maioria das condições submetidas, podendo ser recuperado do processo (DEZOTTI *et al.*, 2008; MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

Quanto à estrutura química, a forma estrutural anatase apresenta maior fotoatividade em relação à forma rutilica do TiO₂. Porém a influência da modificação cristalográfica da amostra de TiO₂ na eficiência fotocatalítica vem sendo estudada. Amostras compostas por essas duas formas, sendo a forma anatase em percentagem dominante, têm indicado um importante aumento no desempenho (RAJESHWAR *et al.*, 2008; BRITO; SILVA, 2012).

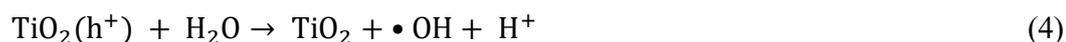
O mecanismo da degradação dos compostos orgânicos pela fotocatálise por TiO₂ é proposto pelas Equações de 3 a 15 (DEZOTTI *et al.*, 2008; SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2015). Quando o semicondutor é irradiado com fótons de energia ($h\nu$) maior ou igual que a diferença de energia entre as bandas de condução e

valência (*bandgap* - E_g), elétrons (e^-) e lacunas (h^+) são gerados, respectivamente (Equação 3).



Os radicais hidroxila podem ser formados por duas rotas:

(a) As lacunas reagem com a água adsorvida (Equação 4) ou com os grupos OH^- superficiais (Equação 5) formando radicais hidroxila.



(b) Na outra rota, os elétrons reduzem o oxigênio dissolvido formando os radicais superóxidos (Equação 6).



que após sucessivas reações formam peróxido de hidrogênio (Equações 7 a 10).



A quebra do H_2O_2 pelos elétrons e radicais superóxidos produz radicais hidroxilas conforme as Equações 11 e 12. Vale ressaltar que o peróxido de hidrogênio também pode reagir com os fótons de energia formando dois radicais hidroxila (Equação 13).



Estes radicais reagem com o composto orgânico (CO) oxidando-o (Equação 14). As lacunas também podem reagir diretamente com o composto orgânico (Equação 15).





Hasnat *et al.* (2007) estudaram a descolorização/degradação do corante eritrosina pela fotocatalise UV (lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W) em suspensão de ZnO e TiO₂. A maior taxa de descoloração foi obtida quando foi utilizado 2,0 g.L⁻¹ do catalisador. Foi constatado que o aumento do pH favoreceu a taxa de descoloração, bem como adição de H₂O₂. Sob todas as condições experimentais o TiO₂ apresentou melhores propriedades catalíticas do que o ZnO.

Benincá (2012) realizou estudos de oxidação fotocatalítica do corante Ponceau 4R (60 mg.L⁻¹) com o semicondutor TiO₂ em suspensão na solução. A radiação ultravioleta foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W. O percentual de degradação do cromóforo azo obtido no tempo de tratamento de 40 minutos foi de 99,40 % e o decréscimo no carbono orgânico total (COT) foi de 98,04 % em 120 minutos de tratamento, com concentração de 0,25 g L⁻¹ de TiO₂.

A degradação fotocatalítica do corante índigo carmim pelo semicondutor TiO₂, irradiado por luz UV, foi avaliada por Sood *et al.* (2015). A melhor condição de reação foi encontrada para dose de catalisador de 0,75 g.L⁻¹, menor concentração inicial de corante de 10 mg.L⁻¹, pH 2 e temperatura ambiente, que não influenciou significativamente o rendimento. Os experimentos foram realizados em reator cilíndrico com controle de temperatura irradiado por luz UV (sete tubos de 18 W cada). De acordo com uma análise gráfica, para a concentração inicial de 25 mg.L⁻¹, houve degradação da coloração de aproximadamente 95 % em 120 min.

Regulska *et al.* (2016) avaliaram a degradação do corante amarelo de quinoleína ou amarelo alimentar (*food yellow 13*), o qual é liberado para utilização em alimentos pela União Europeia. A fotodegradação ocorreu pela luz solar na presença dos fotocatalisadores TiO₂ e ZnO em suspensão na solução, a irradiação foi feita por um simulador solar, com fluxo de fótons 2,32 x 10⁻⁶ Einstein.s⁻¹ para 500 W.m⁻². Foram utilizadas soluções do corante na faixa de concentração de 10 a 100 μmol.L⁻¹ para avaliar o efeito da concentração do corante. Também foram avaliados os efeitos da concentração do fotocatalisador (0,1 a 1,5 g.L⁻¹) e do pH (2 a 10). O aumento na concentração do corante diminuiu a taxa de reação. Obteve-se maior degradação com a concentração de 1,5 g.L⁻¹, para TiO₂ e ZnO. Os

melhores resultados foram observados para pH ácido (2) e neutro (7), para o fotocatalisador TiO₂.

2.4.3 Fotocatalisador suportado

O dióxido de titânio (TiO₂) pode ser inserido no processo na forma de pó ou suportado. A forma mais utilizada é o pó em suspensão, porém isto requer uma etapa adicional para a separação do catalisador e da fase líquida tratada, o que aumenta o custo do processo. Como também pode ocorrer opacidade da solução impedindo a irradiação da amostra, uma vez que mecanismos de agitação e aeração em muitos casos não são suficientes para aumentar a eficiência do processo, sendo necessária otimização da quantidade do TiO₂ a ser utilizado (MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

Suportar o TiO₂ em substratos tem impulsionado várias pesquisas (MAGALHÃES; LAGO, 2009; BARROS *et al.*, 2014a; LUDWICHK *et al.*, 2015; ERJAVEC *et al.*, 2016), pois a utilização do fotocatalisador suportado agrega vantagens ao processo, como a minimização de perdas do fotocatalisador, a facilidade de recuperação após o tratamento, diminuindo seus custos e etapas. Suportar o catalisador é uma alternativa, porém deve-se imobilizá-lo em matrizes adequadas para não levar à diminuição da área disponível para as reações, se comparadas com os sistemas em suspensão (MATILAINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

Um suporte adequado deve também possuir afinidade com o fotocatalisador para que ocorra uma boa impregnação e não ocorra perda significativa deste quando submetido às condições da reação. Deve ser estável aos radicais oxidantes formados durante a fotocatalise e o método de impregnação não deve comprometer a atividade catalítica do semicondutor. O desempenho do tratamento utilizando o TiO₂ suportado é afetado pelo método de impregnação, o tipo de substrato e sua forma (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013; ERJAVEC *et al.*, 2016).

Diversos métodos são utilizados para fixar o TiO₂ na superfície de materiais, dentre os quais estão o método sol-gel, métodos de camadas por imersão em solução, deposição de vapor químico e método de tratamento térmico. A maioria das técnicas empregam altas

temperaturas de calcinação que são utilizadas principalmente para suportes de vidros. Porém vem se desenvolvendo técnicas que requerem menor consumo de energia, sem envolver altas temperaturas, com o uso de poucos produtos químicos e menos resíduos gerados (SINGH; MAHALINGAM; SINGH, 2013; BARROS *et al.*, 2014a).

Dentre os substratos utilizados como suporte para o TiO₂ os polímeros se destacam (ALTIN; SÖKMEN, 2014). Poliestireno expandido (EPS) ou isopor (MAGALHÃES; LAGO, 2009; ALTIN; SÖKMEN, 2014), polietileno tereftalato (PET) (BARROS *et al.*, 2014a), polietileno de alta densidade (HDPE) (KASANEN *et al.*, 2011) e pastilhas de polipropileno e polietileno (VELÁSQUEZ *et al.*, 2012) são alguns exemplos de substratos poliméricos utilizados como suporte para este fotocatalisador, para utilização no tratamento de água e efluentes contaminados.

2.5 REAPROVEITAMENTO DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS

O consumo de plásticos no Brasil atingiu em 2014 a quantidade de 7,24 milhões de toneladas. Sendo em 2012 aproximadamente 3,4 milhões de toneladas descartadas após consumo e apenas 700 milhões de toneladas recicladas na indústria de reciclagem mecânica, que converte os materiais plásticos descartados em grânulos passíveis para posteriormente serem utilizados na produção de novos artefatos plásticos, resultando num índice de reciclagem um pouco acima de 20% (ABRELPE, 2014).

Segundo relatório do Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) do ano de 2012, o plástico era o material com menor taxa de reciclagem. A diferença entre os tipos de polímeros é grande, enquanto o PET apresentou taxas de reciclagem pós-consumo da ordem de 60%, o poliestireno apresentou taxa de reciclagem de 8,8% (IPEA, 2012).

Diante destes dados, observa-se que a maioria dos resíduos plásticos pós-consumo, geralmente embalagens, não são destinados a reciclagem sendo dispostos de forma inadequada no ambiente causando sérios desequilíbrios ambientais. Por isso, a inclusão destes materiais em outro processo, de forma não usual, é uma alternativa para melhor destinação deste resíduo. Uma destas alternativas seria a utilização destes resíduos como suporte para fotocatalisador em sistemas de tratamento de efluentes, como Barros *et al.*

(2014a) que utilizaram superfícies de PET obtidas de garrafas de bebidas não alcoólicas (Figura 3), por apresentar baixo custo, ser um material encontrado em variedades de resíduos.

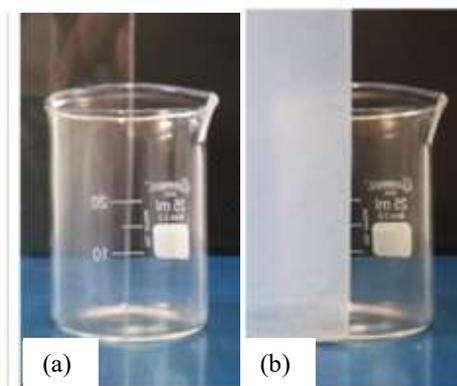


Figura 3 – (a) PET (b) PET com TiO₂.
Fonte: Adaptado Barros *et al.*, 2014.

Outro resíduo polimérico com características favoráveis para este uso é o filme de poliestireno (PS) obtidos de embalagens de iogurtes, pois encontram-se facilmente disponível como resíduo pós-consumo, e como dito anteriormente a reciclagem deste material ainda é pequena. O poliestireno é inerte, termoplástico transparente, entre os tipos estão o poliestireno expandido (EPS), o de alto impacto (HIPS) e o homopolímero amorfo duro (PS) (ROGERS, 2015).

A avaliação de novos substratos para a impregnação do TiO₂, em conjunto com a pesquisa de métodos de impregnação mais eficientes e econômicos, é um passo importante para a melhoria do processo de tratamento de efluentes por Processos Oxidativos Avançados.

2.6 TÉCNICAS PARA MONITORAMENTO DO PROCESSO

Os índices analíticos mais comumente utilizados para monitorar o processo de degradação de compostos de relevância ambiental são carbono orgânico total (COT), demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e absorvância em UV-Visível no comprimento de onda de máxima absorção do corante.

Estes índices são diretamente proporcionais à concentração dos compostos analisados na amostra, determinam qualitativa e quantitativamente essas substâncias, porém é importante a determinação das concentrações limites destes compostos, a partir da qual passam a causar efeito tóxico aos organismos presente no ambiente, sendo estes valores determinados a partir de estudos toxicológicos (DEZOTTI *et al.*, 2008; FERNÁNDES; LARRECHI; CALLAO, 2010).

Os Processos Oxidativos Avançados podem promover a total mineralização do corante, porém se ocorrer a mineralização parcial é importante garantir a remoção da toxicidade, pois a remoção da coloração não está ligada a redução da toxicidade devido aos compostos formados (LUNA *et al.*, 2014; CARRA *et al.*, 2015).

Luna *et al.* (2014) avaliaram a toxicidade de cinco corantes tratados por processo foto-Fenton, em organismos de água doce. Os testes de toxicidade aguda com *Daphniasimilise* e toxicidade crônica com *Ceriodaphniadubia* e *Pseudokirchneriella subcapitata* revelaram que o tratamento aplicado foi eficaz para descoloração do corante, porém a mineralização parcial pode ser a responsável pela presença de intermediários de degradação que podem ser mais tóxicos do que o corante original, como foi o caso do *vat green 3* e *reactive black 5*, ou conduzirem a produtos inicialmente tóxicos que ainda podem ser degradados a produtos não tóxicos, como nos casos dos corantes *acid orange 7* e *food red 17*, ou gerarem produtos não tóxicos como no caso do corante *food yellow 3*.

Organismos sensíveis a variações de parâmetros ambientais como peixes, microcrustáceos e algas são os mais utilizados na realização de bioensaios. Os testes de toxicidade realizados em laboratórios são feitos pela exposição do organismo vivo a diferentes concentrações da amostra. Os testes de toxicidade aguda são caracterizados pela curta duração, geralmente de 24 a 96 horas, e por requerer sistemas de análises mais simples, onde a letalidade de organismos jovens são os indicadores mais comuns avaliados (DEZOTTI *et al.*, 2008).

A *Artemia Salina* é um crustáceo de água salgada muito utilizado para testar a toxicidade, pois em ambiente sem umidade seus embriões encapsulados ficam inativos por longos períodos de tempo. Quando esses ovos entram em contato com água salgada, eles se tornam hidratados e reassumem o seu desenvolvimento. Os ovos de *Artemia Salina* podem

ser encontrados em lojas especializadas em materiais para aquários, porque são utilizados como alimentos para peixes. Por serem os microcrustáceos pequenos em tamanho torna-se difícil avaliar se estão mortos, por isso o efeito tóxico geralmente avaliado é a imobilidade (COSTA *et al.*, 2008).

Os ensaios de toxicidade com sementes também são muito utilizados para avaliar os efeitos tóxicos dos compostos sobre a germinação destas espécies. A alface é uma das espécies mais empregadas na avaliação da germinação, devido à facilidade de obtenção e por oferecer resultados rápidos e fáceis de avaliar (GARCIA *et al.*, 2009; SOUZA *et al.*, 2016).

Garcia *et al.* (2009) avaliaram a fotodegradação de corantes têxteis em efluentes reais com TiO₂ e H₂O₂ e analisaram a toxicidade da solução antes e após o tratamento. Os testes foram realizados com sementes de alface (*Lactuca sativa*). A associação de UV/TiO₂/H₂O₂ promoveu a formação de amostras que apresentaram maior toxicidade nas primeiras horas de irradiação, e menor no final da irradiação após 6 h, enquanto a toxicidade da solução tratada pelo sistema UV/TiO₂ aumentou apenas ligeiramente no final das experiências. Comparativamente, os produtos de ambos os sistemas foram menos tóxicos do que o efluente *in natura*.

Palácio *et al.* (2012) apresentaram a análise da toxicidade de efluente têxtil tratado por processo foto-Fenton com irradiação artificial, utilizando alface (*Lactuca sativa*) e micro-crustáceos (*Artemia salina*) como organismos-teste. Os organismos (*Artemia salina*) não foram capazes de se estabelecer no meio, independente da diluição ou tempo de irradiação das amostras. As sementes de alface (*Lactuca sativa*) apresentaram efeitos letais (não germinação) e subletais (inibição do crescimento), verificando-se assim que o tratamento foto-Fenton artificial não reduziu a toxicidade do efluente têxtil.

Souza *et al.* (2016) estudaram a fotodegradação do corante de alimentos azorrubina e mediram a toxicidade com ensaios de germinação de sementes de alface (*Lactuca sativa*). Os ensaios de toxicidade comprovaram que os resíduos coletados após os ensaios de fotodegradação, tiveram seus níveis fitotóxicos reduzidos.

Napoleão *et al.* (2014) submeteram efluente oriundo de ETE farmacêutica ao processo foto-Fenton Like e avaliaram a toxicidade das substâncias formadas durante este

tratamento. Não foram verificadas grandes interferências na germinação das sementes de alface (*Lactuca sativa*) nas diferentes concentrações de efluentes estudadas, sendo ressaltado que por vezes há necessidade de quebra de dormência da semente para que os resultados possam ser mais confiáveis.

2.7 MODELOS CINÉTICOS PARA A FOTODEGRADAÇÃO

Para a avaliação dos processos, os parâmetros da cinética de degradação são obtidos mediante o emprego da modelagem matemática. A fotólise direta e a degradação fotoquímica são descritas por equação de primeira ordem por vários autores (Equação 16) (MARMITT; PIROTTA; STÜLP, 2010; SILVA *et al.*, 2008; SOUZA *et al.*, 2016, TÔRRES, 2007).

$$r = k[C] \quad (16)$$

A degradação fotocatalítica é geralmente descrita pelo modelo de Langmuir Hinshelwood para vários compostos orgânicos (Equação 17).

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = -\frac{kK[C]}{1+K[C]} \quad (17)$$

sendo: r é a taxa de degradação fotocatalítica, $[C]$ é a concentração do composto, k a constante de velocidade da reação e K a constante de equilíbrio de adsorção.

Esta equação representa um mecanismo em que existe um pré-equilíbrio de adsorção e uma reação superficial lenta. Quando a concentração do composto é pequena ($[C] \ll 1$), esta Equação pode ser simplificada para uma Equação de pseudo-primeira ordem (Equação 18) (KASANEN *et al.*, 2011; REGULSKA *et al.*, 2016; SOOD *et al.*, 2015).

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = k'[C] \quad (18)$$

em que: k' é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem da reação (min^{-1}). A integração da Equação 18 resulta na Equação 19.

$$\frac{[C]_t}{[C]_0} = e^{-k_{ap}t} \quad (19)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados reagentes de grau analítico para ajuste de pH e realização dos ensaios. As soluções dos corantes foram preparadas a partir dos sais de cada corante, uma varredura foi realizada para cada análise antes e após a degradação através de equipamento de Espectrometria UV-Visível, marca Spectroquant modelo Pharo 300, as concentrações foram analisadas no comprimento de onda de máxima absorbância de cada corante, eritrosina ($\lambda = 527$ nm) e azul brilhante ($\lambda = 636$ nm). Foram observados os picos de absorbância dos compostos aromáticos ($\lambda \sim 200 - 300$ nm) para avaliar a formação de intermediários. A análise das amostras foi feita mediante varredura, na faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nm.

Para quantificar a concentração das amostras foi construída uma curva analítica para cada corante. Na Tabela 2 encontram-se os parâmetros das curvas.

Tabela 2 - Parâmetros da curva para quantificação dos corantes.

	Eritrosina	Azul brilhante
Limite de detecção (mg.L ⁻¹)	0,03	0,02
Limite de quantificação (mg.L ⁻¹)	0,1	0,07
Coefficiente de variância (%)	0,8	0,4
Faixa linear de trabalho (mg.L ⁻¹)	0 – 35	0 – 30

A concentração inicial da solução bicomponente de corantes utilizada neste trabalho foi de 60 mg.L⁻¹ (72 μ mol.L⁻¹), este valor foi definido com base em Benincá (2012), Hasnat *et al.* (2007) e Marmitt, Pirotta e Stülp (2010). Sendo 30 mg.L⁻¹ a concentração de cada corante, o que corresponde a 34 μ mol.L⁻¹ e 38 μ mol.L⁻¹ dos corantes eritrosina e azul brilhante, respectivamente. A solução estoque foi obtida pesando-se 600 mg de cada corante, totalizando 1200 mg diluídos em 1 litro de água destilada, em balão volumétrico, obtendo-se a concentração de 1200 mg.L⁻¹, esta solução foi armazenada sob refrigeração na

ausência de luz. As soluções de 60 mg.L^{-1} foram obtidas pela diluição da solução estoque concentrada.

3.1 IMOBILIZAÇÃO DO DIÓXIDO DE TITÂNIO

Materiais de poliestireno, de embalagens de iogurtes, com área superficial média de 129 cm^2 , foram utilizados como suporte para imobilização do TiO_2 (Figura 4). Os suportes foram lavados com detergente neutro e água corrente, em seguida com água destilada e foram secos à temperatura ambiente ($27 \pm 2^\circ\text{C}$).



Figura 4 - Material de poliestireno.

O método de imobilização do TiO_2 foi adaptado de Barros *et al.* (2014a). Preparou-se uma suspensão aquosa 2% (m/v), colocando 5 g de TiO_2 (AEROXIDE® TiO_2 P25) em um volume final de 250 mL. A suspensão foi acidificada com ácido perclórico para pH 2,5. Homogeneizou-se a suspensão por 10 minutos utilizando um agitador magnético (Fisatom, mod. 752), em seguida esta suspensão foi colocada em banho ultrassom (UNIQUE, USC-1850A) com frequência de 25 kHz por 30 minutos. Os suportes foram imersos na suspensão por 10 segundos e colocados para secar, sem corrente de ar por 2 horas a temperatura ambiente ($27 \pm 2^\circ\text{C}$). A cada impregnação foi repetido o procedimento de agitação da suspensão e a imersão no banho ultrassom até alcançar a massa desejada.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SUPORTADO

Para análise da morfologia da superfície do suporte antes e após a impregnação, os filmes foram analisados em microscópio eletrônico de varredura (SHIMADZU superscan SS-550), as amostras foram depositadas sobre fita adesiva de carbono e cobertas por fina camada de ouro para melhor condução da amostra.

Com o objetivo de verificar a presença de TiO_2 no suporte foi realizada análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) no infravermelho médio (4000 a 500 cm^{-1}), 16 scans, resolução de 2 cm^{-1} com reflectância total atenuada, com acessório UATR. Foram avaliadas as superfícies do polímero, antes e após a impregnação e sua modificação após a exposição ao processo fotocatalítico.

3.3 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), para o TiO_2 em estudo, foi determinado por medidas de pH da água antes e após o contato com os sólidos conforme Regalbutto (2016). Foram adicionados 0,1 g de TiO_2 em 25 mL da água com pH variando de 2 a 10, ajustado em pHmetro (HANNA, pH 21). Para ajuste do pH foram utilizadas soluções de ácido clorídrico $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (marca QUÍMICA MODERNA) e hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ (marca DINÂMICA). As soluções ficaram sob agitação de 300 rpm em mesa agitadora (IKA, KS 130 control) por 24 horas. O pH_{PCZ} foi obtido pelo gráfico ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) *versus* $\text{pH}_{\text{inicial}}$.

3.4 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Foram realizados testes preliminares em reator com sistema em batelada (Figura 5) com radiação UV-C proveniente de lâmpada germicida (254 nm) (ECOLUMÉ, 20W), emitindo irradiação de 7 W.m^{-2} . A medição da intensidade da radiação incidente UV_C foi realizada por meio de um medidor de radiação MRUR-203, da Instrutherm Ltda.

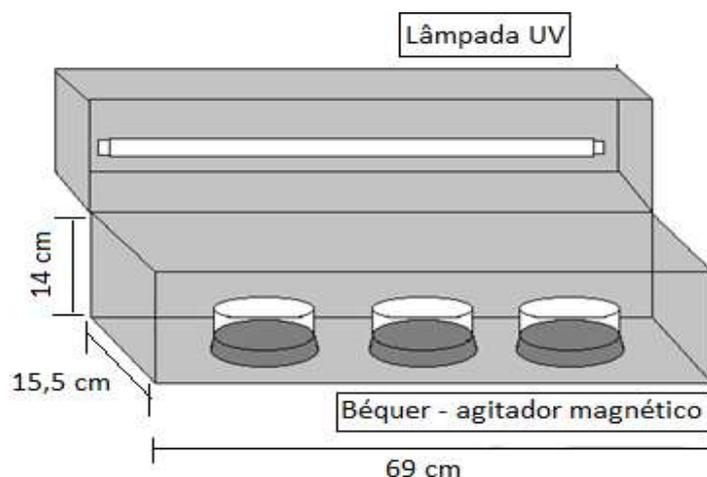


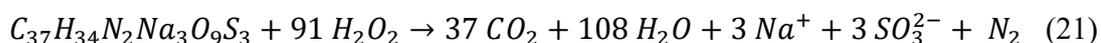
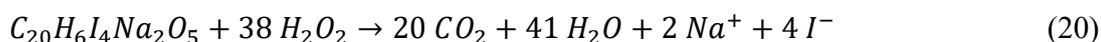
Figura 5 -Reator fotocatalítico em batelada.

Nos testes preliminares foram avaliadas as degradações fazendo uso dos processos fotólise, UV/H₂O₂, UV/TiO₂(SS), UV/TiO₂(SP), UV/H₂O₂/TiO₂(SS), UV/H₂O₂/TiO₂(SP), também foram realizados os ensaios com H₂O₂/TiO₂(SP) e H₂O₂/TiO₂(SS) para avaliar a influência do H₂O₂ e do TiO₂, na ausência de radiação.

3.4.1 POA homogêneo

Três amostras de 300 mL da mistura dos corantes eritrosina e azul brilhante na concentração de 72 μmol.L⁻¹ (bicomponente) foram colocadas em células de vidro Pyrex cilíndricas com 400 mL de capacidade e cada ensaio conduzido por um período de 4 horas em temperatura ambiente do laboratório (27°C ± 2°C). As alíquotas de 4 mL da solução foram retiradas, nos tempos de 1, 5, 10, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos e imediatamente quantificadas em espectrofotômetro de UV-Vis.

A quantidade de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) inserida nos sistemas foi o dobro da calculada a partir da estequiometria da reação sugerida (Equações 20 e 21), 9,2 mmol.L⁻¹ foi a concentração total, adicionada gradativamente em iguais frações (47 μL) durante a reação, nos tempo 0, 60, 120, 180 minutos, conforme Tiburtius (2009).



A padronização da solução de H_2O_2 (50 % v/v, p.a.) foi realizada com KMnO_4 (1N) em meio acidificado com H_2SO_4 (10%).

3.4.2 POA heterogêneo

Os processos heterogêneos foram feitos nas mesmas condições descritas para os processos homogêneos, sendo que devido a utilização do TiO_2 foi necessário aguardar 30 minutos no escuro sob agitação, antes do início da retirada das alíquotas para estabilizar o processo adsorptivo conforme recomendado por Erjavec *et al.* (2016) e Shahmoradi, Malekia e Byrappab (2011). A concentração do fotocatalisador foi de 333 mg.L^{-1} , visando evitar a turbidez da solução no sistema com o TiO_2 em suspensão.

A separação do TiO_2 em suspensão das amostras, para eliminar a interferência na leitura, foi feita por centrifugação. As amostras foram transferidas para tubos de 50 mL e centrifugadas (centrífuga novatecnica NT812) por 40 minutos a 4000 rpm, este procedimento foi adaptado do trabalho de Buth (2009). Um sistema com água destilada e a mesma quantidade de TiO_2 foi utilizado como branco e analisado nas mesmas condições de centrifugação das amostras, assim como a solução dos corantes.

Nos sistemas com o TiO_2 suportado (Figura 6) foram utilizados os suportes preparados como descrito na seção 3.1, obtendo-se a mesma concentração de fotocatalisador em suspensão.

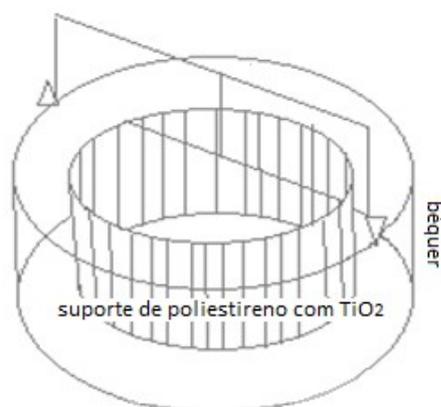


Figura 6 - Célula para fotocatalise com TiO_2 suportado em poliestireno.

3.5 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

De forma a se obter uma maior eficiência do processo fotocatalítico foi realizado planejamento fatorial para avaliar as influências das variáveis sobre o processo e determinar as melhores condições operacionais.

Os ensaios foram realizados para um planejamento fatorial 2^3 com ponto central em triplicata. A inclusão do ponto central teve como objetivo permitir testar a falta de ajuste do modelo empírico a ser proposto. Para o processo fotocatalítico foram avaliadas as variáveis: concentração de TiO_2 suportada (166; 333 e 500 mg.L^{-1}), concentração de H_2O_2 (7,2; 9,2 e $11,2 \text{ mmol.L}^{-1}$) e pH (5,0; 6,5 e 8,0), Tabela 3. O ponto central para as concentrações de TiO_2 e peróxido de hidrogênio foram definidos através dos testes preliminares e para o pH foi o natural da solução (6,5).

Os níveis inferiores e superiores foram definidos numa faixa que possibilitou avaliar a diminuição e o aumento dos fatores. O nível inferior do pH foi fixado em 5 porque em valores mais baixos observou-se mudança de coloração do corante eritrosina, enquanto que o nível superior foi escolhido de modo a manter a mesma distância do ponto central. A concentração de TiO_2 foi definida com base na massa do catalisador empregado no experimento em suspensão, em que uma massa de 100 mg foi utilizada. Essa mesma massa originou uma concentração 333 mg.L^{-1} do composto suportado (empregando volume de 300 mL), sendo considerado como ponto central e o valor em massa variando em 50 mg para os pontos inferior e superior. O ponto central da concentração de H_2O_2 foi determinado através da estequiometria da reação (Equações 20 e 21), com excesso de modo a garantir a liberação dos radicais hidroxila. Na Tabela 3 estão apresentados os valores dos níveis e a matriz de planejamento fatorial.

Tabela 3 – Fatores e condições dos níveis experimentais (matriz de planejamento).

Experimento	Variáveis		
	pH	H ₂ O ₂ (mmol.L ⁻¹)	TiO ₂ (mg.L ⁻¹)
1	- (5,0)	- (7,2)	- (166)
2	+ (8,0)	- (7,2)	- (166)
3	- (5,0)	+ (11,2)	- (166)
4	+ (8,0)	+ (11,2)	- (166)
5	- (5,0)	- (7,2)	+ (500)
6	+ (8,0)	- (7,2)	+ (500)
7	- (5,0)	+ (11,2)	+ (500)
8	+ (8,0)	+ (11,2)	+ (500)
9, 10, 11	0 (6,5)	0 (9,2)	0 (333)

A resposta utilizada para determinar a eficiência do processo foi o percentual de degradação dos corantes. Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles com os seus respectivos erros padrão foram realizados segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010) com auxílio do *Statistica 6.0*.

Os ensaios foram realizados utilizando amostras de 300 mL colocadas em células de vidro Pyrex cilíndricas com 400 mL de capacidade e cada ensaio conduzido por um período de 180 minutos. Foram adicionadas frações de solução de peróxido de hidrogênio em 0, 60 e 120 minutos. Alíquota de 4 mL da solução foram retiradas após 180 minutos e imediatamente quantificadas em espectrofotômetro UV-Vis.

3.6 ESTUDO CINÉTICO

A quantidade de peróxido de hidrogênio, de dióxido de titânio suportado e o pH foram estabelecidos a partir dos resultados do planejamento fatorial. Duas amostras de 300 mL

foram colocadas em células de vidro Pyrex cilíndricas com 400 mL de capacidade e cada ensaio conduzido em reator batelada por um período de 4 horas.

Esperou-se 30 minutos antes do início do sistema, para estabilização do processo adsorptivo, após este tempo foi analisada a concentração da solução. Alíquotas de 4 mL da solução, após os 30 minutos, foram retiradas nos tempos de 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150, 180, 210 e 240 minutos e imediatamente quantificadas. Em cada tempo uma alíquota era retirada de uma célula diferente.

Foi proposto um modelo de mecanismo com base nas Equações (16) e (17) descritas por Marmitt; Pirotta; Stülp (2010), Silva *et al.* (2008), Souza *et al.* (2016), Kasanen *et al.* (2011), Regulska *et al.* (2016), Sood *et al.* (2015), adaptando o modelo desenvolvido por Tôrres (2007), no qual afirmou que na estimativa da constante de fotocatalise a reação de fotólise deverá ser considerada.

3.7 ANÁLISES COMPLEMENTARES

Para avaliar a solução antes e após o tratamento foram realizadas as análises: demanda química de oxigênio (DQO), demanda biológica de oxigênio (DBO), carbono orgânico total (COT), condutividade, nitrogênio total, oxigênio dissolvido (OD) e cloretos, seguindo a metodologia padrão conforme *American Public Health Association* (APHA, 2012) (Tabela 4). As análises desses parâmetros antes e após a degradação serviram para avaliar a eficácia do processo.

Tabela 4 – Análises complementares e seus respectivos métodos.

Análise	Norma
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	SMEWW 5220 D: Refluxo fechado/ Colorimetria (K ₂ Cr ₂ O ₇).
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)	SMEWW 5210 B: Incubação 5d- Det. ODe 4500-O C: Azida modificada ou manométrica (OxiTopWTW) utilizando incubadora da QUIMIS Q-315M26.
Condutividade	SMEWW 2510 B.
Carbono orgânico total (COT)	SMEWW 5310- B: Combustion-Infrared Method.
Nitrogênio total (N _T)	SMEWW 4500-Norg B: Macro-Kjeldahl Method (Titulometria utilizando H ₂ SO ₄ 0,02N).
Oxigênio Dissolvido (OD)	SMEWW 4500 – O – C: Azida modificada.
Cloretos	SMEWW 4500 – Cl – B.

3.8 TOXICIDADE

3.8.1 Ensaios de toxicidade com *Artemia Salina*

Os ensaios de toxicidade aguda com *Artemia salina*, foram realizados com base em Palácio *et al.* (2012). A eclosão foi realizada em meio salino com água do mar filtrada em temperatura de 25 °C durante 48 h em estufa incubadora (QUIMIS). Foram realizados testes com diferentes concentrações a (100, 50, 25, 12,5 e 6,25%) também utilizando água do mar filtrada como água de diluição. Em cada tubo contendo 10 larvas de *Artemia salina* foram adicionados 5 mL de respectiva solução, os ensaios foram realizados em 5 replicatas. Após 42 horas de incubação, foi realizada a contagem do número de *Artemia salina* imóveis. Os controles negativos foram conduzidos paralelamente usando apenas água do mar filtrada. O procedimento experimental está ilustrado na Figura 7.

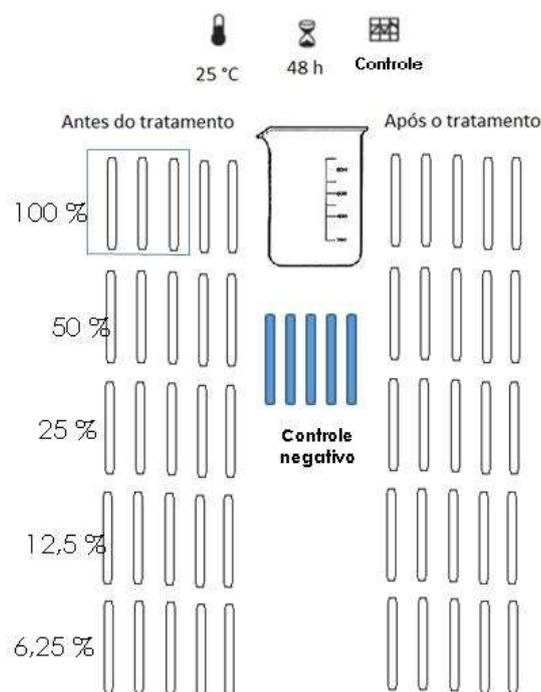


Figura 7 – Ensaio de toxicidade aguda com *Artemia salina*.

3.8.2 Ensaios de toxicidade aguda com sementes de alface (*Lactuca sativa*)

Os ensaios de toxicidade aguda com sementes de alface (*Lactuca sativa*) foram baseados em Dutka (1989). Foram realizados testes com amostras da solução de corantes antes do tratamento (60 mg.L^{-1}) e após o tratamento ($\sim 0 \text{ mg.L}^{-1}$). O controle negativo foi realizado com água destilada e o controle positivo com solução de sulfato de mercúrio $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Colocou-se em cada placa de Petri um papel de filtro que foi saturado com 4 mL das amostras a serem estudadas, em que com o auxílio de uma pinça, foram dispostas 20 sementes em cada placa. Para cada concentração foram feitas 5 replicatas, dentre as quais três placas, com resultados mais similares, foram escolhidas para a avaliação do método. As placas foram fechadas com filme plástico para que não ocorresse perda de umidade e incubadas no escuro por 120 h à temperatura ambiente ($27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Ao término do tempo de incubação mediu-se com paquímetro o comprimento da raiz de cada uma das plântulas correspondente as concentrações antes e após o tratamento, ao controle positivo e ao negativo. O número de sementes que não germinaram foi quantificado. Para tratamento dos dados foram utilizadas as médias do crescimento da raiz em cada concentração, com os valores em triplicata. A comparação entre as médias foi realizada pelo teste de *Tukey* utilizando-se do *Statistica 6.0*. O procedimento experimental está ilustrado na Figura 8.

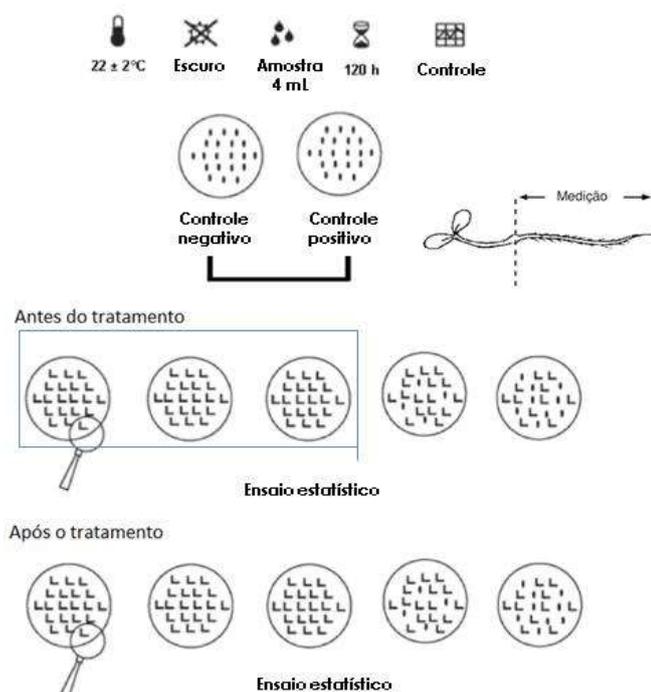


Figura 8 – Ensaios toxicidade com *Lactuca sativa*.
Fonte: Adaptado de Garcia *et al.*, 2009.

3.9 AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM REATOR COM RECIRCULAÇÃO

Os processos UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂(SS) e UV/H₂O₂/TiO₂(SP) foram testados para o reator com recirculação (Figura 9). Os ensaios foram realizados em reator de fluxo laminar ascendente, com volume útil de 130 mL. O volume total de solução tratada foi de 1 L com

$[C]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}$. O efluente foi bombeado através do reator de quartzo contido em um sistema com duas lâmpadas UV_C (254 nm) (ECOLUME, 20W) totalizando 40W. A temperatura durante todo o experimento foi de $28 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, controlada por um banho termostático. As condições para os processos em recirculação foram: concentração de peróxido ($9,2 \text{ mmol.L}^{-1}$) e concentração de TiO₂ (333 mg.L^{-1}), proporcionais as concentrações utilizadas no sistema em batelada, para os testes preliminares.

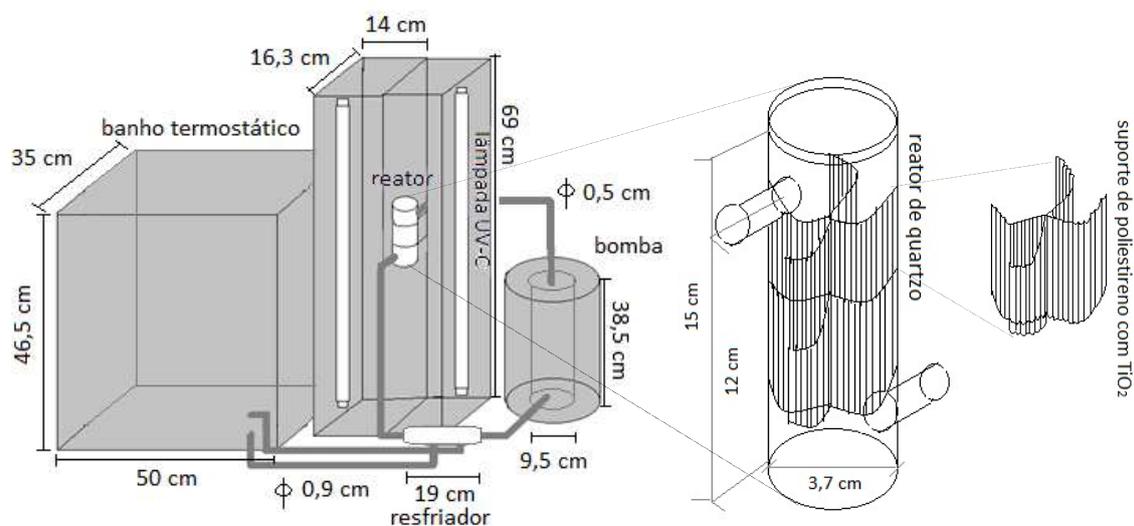


Figura 9 – Reator fotocatalítico com recirculação.

O tempo de irradiação (t) foi calculado considerando-se o tempo total (t_t) do experimento desde o início até o final da irradiação, o volume útil do reator (V_u) e o volume total (V_t) de efluente a ser tratado, conforme Nogueira e Modé (2002) *apud* Marmitt, Pirotta e Stülp, (2010), Equação 22.

$$t = \frac{t_t \times V_u}{V_t} \quad (22)$$

Foi realizado um balanço de massa no reator com recirculação para a determinação da constante de velocidade da reação dos processos. Considerou-se à composição uniforme ao longo do reator, o tempo de recirculação τ (tempo que o elemento de massa permaneceu fora do reator em minutos) e o tempo de permanência θ (tempo de residência dentro do reator em minutos).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL SUPORTADO

Para analisar as morfologias das superfícies do suporte e do suporte impregnado com TiO_2 foram realizadas as microscopias eletrônica de varredura, cuja morfologia do material polimérico é mostrada na Figura 10.

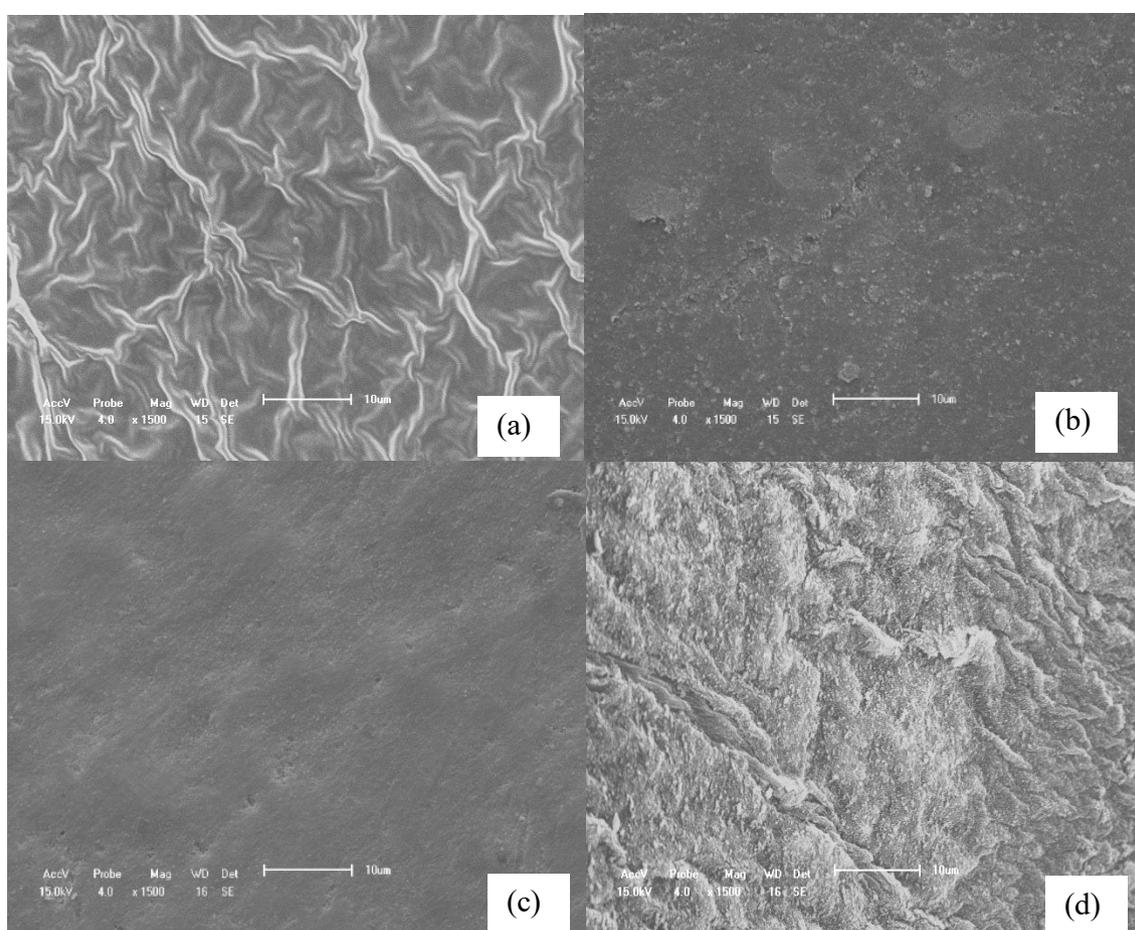


Figura 10 – Microscopia eletrônica de varredura do (a) suporte de poliestireno (b) impregnado com 50 mg (c) 100 mg (d) 150 mg de TiO_2 . Aumento de 1500 vezes.

Na Figura 10 é possível observar que a superfície do material foi recoberta, pois após o processo de impregnação as depressões da superfície (Figura 10a) desapareceram, apresentando algumas irregularidades com 50 mg (Figura 10b) e uma superfície mais

uniforme com 100 mg de massa impregnada (Figura 10c). Já com 150 mg de TiO_2 , a área superficial passou a apresentar relevos (Figura 10d).

Na Figura 11 estão apresentados os espectros obtidos na análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.

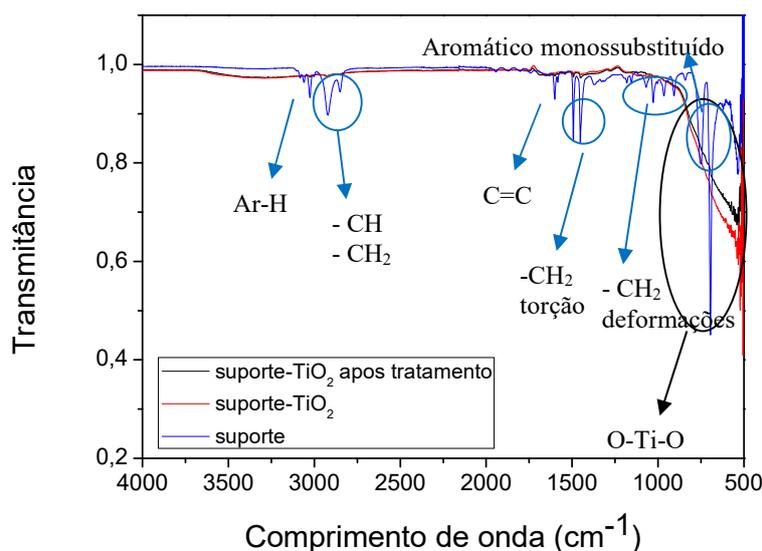


Figura 11– Espectros de FTIR do suporte, do suporte com TiO_2 e após a utilização no tratamento.

Na Figura 11 observa-se que o espectro do suporte apresenta picos característicos das ligações presentes na molécula de poliestireno, como em 3030 cm^{-1} referente às vibrações de estiramento da ligação do anel aromático com o hidrogênio (Ar-H). Em 2920 e 2840 cm^{-1} encontram-se os picos associados aos estiramentos da ligação simples em $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_2$, e em 1600 cm^{-1} da ligação $\text{C}=\text{C}$ conforme Solomons e Fryhle (2012). Os picos em $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos à torção no plano da ligação $-\text{CH}_2$ e os picos entre 800 e 1100 cm^{-1} , podem ser devidos às deformações dentro e fora do plano, de acordo com Velásquez *et al.* (2012). Entre $690\text{-}710$ há uma absorção de forte intensidade referente ao anel aromático monossustituído, conforme Solomons e Fryhle (2012). Após a impregnação houve o desaparecimento dos picos, sugerindo que o TiO_2 foi imobilizado na superfície do suporte, sendo possível observar bandas de absorção típicas, como a observada em torno de 600 cm^{-1} referente a ligação O-Ti-O de acordo com Ludwick *et al.*

(2015). Após o tratamento o TiO_2 permaneceu no suporte, como observado no espectro da Figura 11.

4.2 PONTO DE CARGA ZERO

O gráfico do ponto de carga zero, valor do pH em que a carga superficial do TiO_2 é zero, está apresentado na Figura 12.

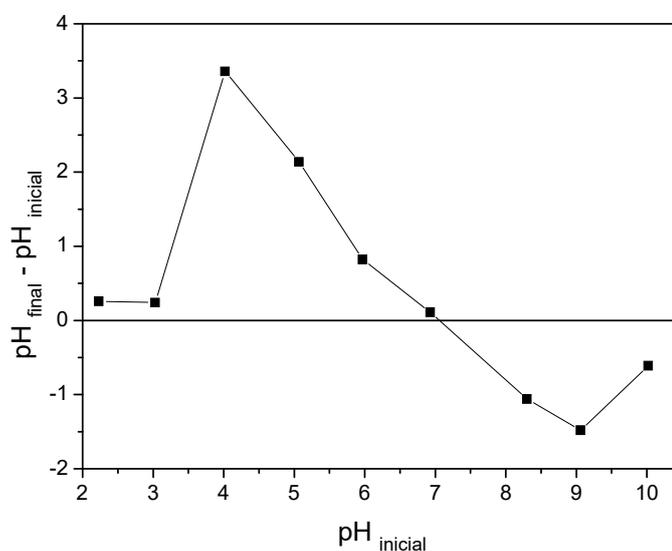


Figura 12 - Ponto de carga zero: pH 2 a 10.

Observa-se na Figura 12 que para o dióxido de titânio utilizado o gráfico interceptou o eixo horizontal no $\text{pH}_{\text{inicial}}$ de 7,0 que corresponde ao seu pH_{pcz} .

Conforme reportado por Sood *et al.* (2015) e Altin e Sökmen (2014), quando o pH da solução é ácido a superfície do TiO_2 está carregada positivamente ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$) e em solução alcalina está carregada negativamente ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$).

4.3 AVALIAÇÃO PRELIMINAR DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Para uma análise inicial, os corantes alimentícios azul brilhante e eritrosina, em solução bicomponente, foram submetidos conjuntamente à degradação por fotólise (UV), por processos químico ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$), fotoquímico (UV/ H_2O_2) e fotocatalise heterogênea (UV/ TiO_2 e UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$). O dióxido de titânio foi adicionado nos processos em forma de suspensão ($\text{TiO}_2(\text{SS})$) ou suportado ($\text{TiO}_2(\text{SP})$). As curvas de degradação estão dispostas na Figura 13.

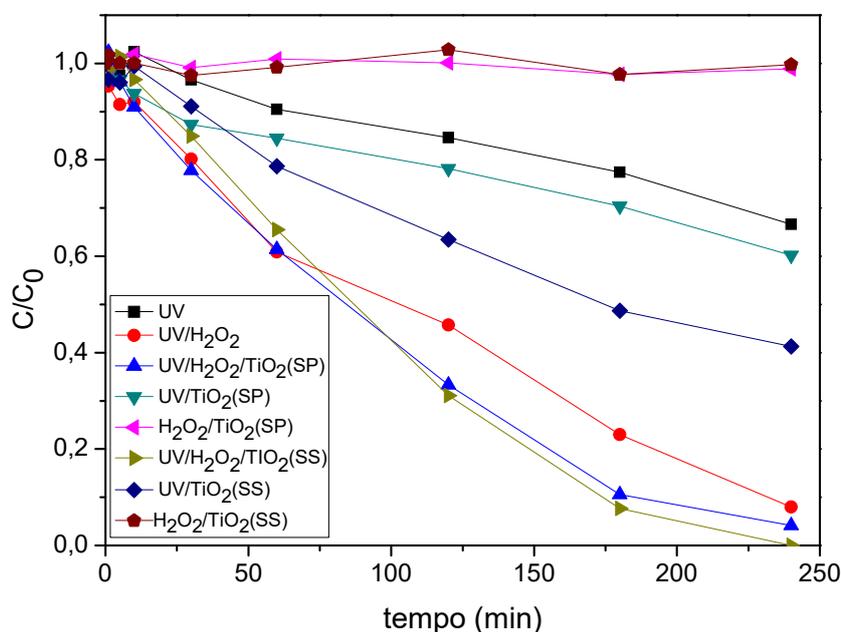


Figura 13 - Curvas de degradação conjunta dos corantes eritrosina e azul brilhante em solução aquosa por processos oxidativos. $[C]_0 = 60 \text{ mg.L}^{-1}(1:1)$; $\text{pH} = 6,5$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9,2 \text{ mmol.L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 333,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

Observa-se, na Figura 13, que os processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2(\text{SP})$ e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2(\text{SS})$ não degradaram os corantes em solução, indicando a necessidade da radiação UV. O processo UV/ $\text{TiO}_2(\text{SS})$ degradou 19% a mais que o UV/ $\text{TiO}_2(\text{SP})$, em 240 minutos. Isso demonstra uma diminuição na área superficial disponível para o contato entre o TiO_2 e a solução devido a impregnação, no entanto a recuperação do TiO_2 suportado é facilitada.

Singh, Mahalingam e Singh (2013) também constataram que a forma suspensa do dióxido de titânio garante uma distribuição mais homogênea pelo sistema, ou seja, toda a solução está em contato com o fotocatalisador durante o tempo do tratamento. Já no sistema com o dióxido de titânio suportado a interação do TiO_2 com a solução foi reduzida à camada em contato com o suporte.

A concentração de TiO_2 utilizada não dificultou a penetração da radiação superficial, sendo a incidência suficiente para irradiação das partículas. Magalhães e Lago (2009) utilizando suporte de bolas de poliestireno expandido conseguiram degradação maior com o uso do TiO_2 suportado em relação ao em suspensão, em um reator com iluminação superficial e sem iluminação lateral, isto se atribuiu a existência de partículas em suspensão nas áreas escuras e não iluminadas. Quando o reator foi iluminado lateralmente a degradação em suspensão foi maior que a do sistema com o TiO_2 suportado, igualmente aos resultados obtidos neste estudo.

Pela análise das curvas de degradação da Figura 13, constatou-se que o processo fotoquímico UV/ H_2O_2 degradou 92% dos corantes em 240 minutos. Já os processos UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_2(\text{SP})$ e UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_2(\text{SS})$ degradaram 96 e 100%, respectivamente, no mesmo tempo. Enquanto que em 180 minutos as degradações foram de 77, 89 e 92 % para os respectivos processos, demonstrando maior eficiência para os sistemas UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_2(\text{SP})$ e UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_2(\text{SS})$ com ganho de 60 minutos, tempo considerado significativo para tratamento de efluentes reais.

Os espectros de degradação para os processos UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_2(\text{SS})$ e UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_2(\text{SP})$, estão apresentados na Figura 14, visando avaliar o comportamento de degradação de cada corante.

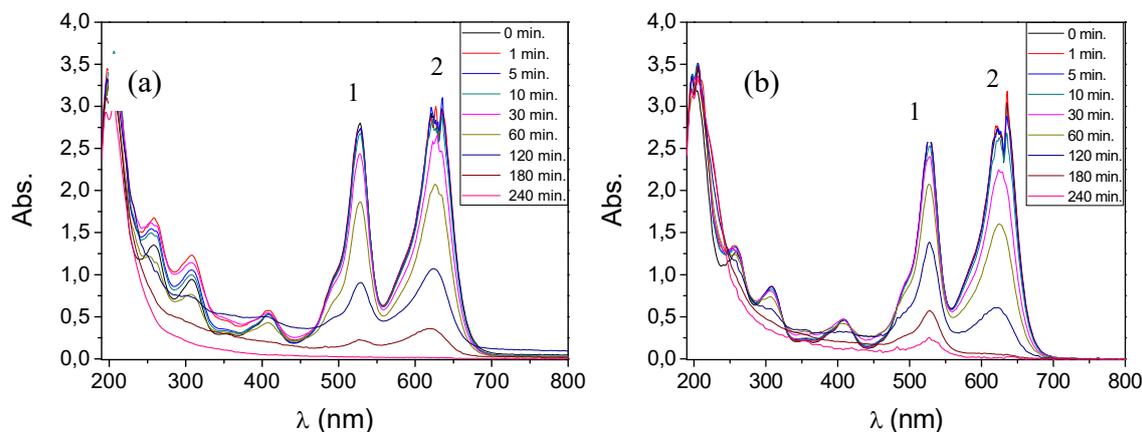


Figura 14 - Espectros da degradação dos corantes alimentícios eritrosina e azul brilhante pelos processos (a) UV/H₂O₂/TiO_{2(SS)} e (b) UV/H₂O₂/TiO_{2(SP)}. 1- máxima absorção para o corante eritrosina (527 nm); 2 – máxima absorção para o corante azul brilhante (636 nm).

Na Figura 14, observa-se que o espectro possui picos na faixa de 200 a 300 nm, que segundo Souza *et al.* (2016) correspondem aos anéis aromáticos que estão presentes na estrutura molecular dos corantes eritrosina e azul brilhante (Figuras 1 e 2, item 2.2). A diminuição dos picos correspondentes aos anéis aromáticos indicou que as ligações desta estrutura foram quebradas e não se formaram compostos aromáticos durante o tratamento. Aos 180 minutos de tratamento, para ambos os sistemas, os picos desapareceram.

Para o corante eritrosina o sistema que resultou em maior degradação foi o UV/H₂O₂/TiO_{2(SS)}, verificado pelo decaimento mais acentuado do pico no comprimento de onda de 527 nm, correspondente a máxima absorção. Para o corante azul brilhante, $\lambda_{\text{máx.}}$ em 636 nm, a diminuição do pico é mais acentuada para o sistema com o TiO₂ suportado, mesmo a área superficial disponível do fotocatalisador sendo menor em relação ao sistema em suspensão.

A fotocatalise ocorre na superfície do fotocatalisador, por isso a interação das moléculas com a superfície do TiO₂ é um importante fator, que depende da estrutura química e dos diferentes grupos funcionais presentes nas moléculas dos corantes. A estrutura química do azul brilhante é mais complexa e possui grupos sulfonados, que segundo Julkapli, Bagheri e Hamid (2014), conferem uma menor degradação pela ação do

fotocatalisador, sendo este corante mais fortemente degradado pelos radicais hidroxilas, como pode ser observado no processo UV/H₂O₂ demonstrado na Figura 15.

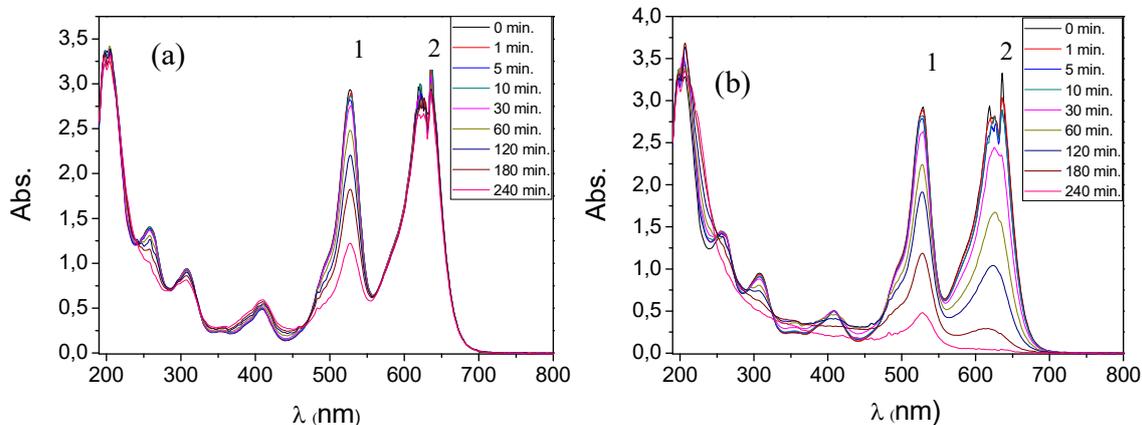


Figura 15 - Espectros da degradação dos corantes alimentícios eritrosina e azul brilhante pelos processos (a) UV e (b) UV/H₂O₂. 1- máxima absorção para o corante eritrosina (527 nm); 2 – máxima absorção para o corante azul brilhante (636 nm).

Na Figura 15 observou-se que sob a radiação UV houve diminuição do pico correspondente ao corante eritrosina ($\lambda_{\text{máx.}} = 527 \text{ nm}$), já o pico correspondente ao corante azul brilhante ($\lambda_{\text{máx.}} = 636 \text{ nm}$) não apresentou diminuição. Esse comportamento pode ser explicado pela frequência de absorção dos corantes, pois pela primeira lei da fotoquímica a luz deve ser absorvida pelo composto para ocorrer a reação (MATAFONOVA; BATOEV, 2012). O corante eritrosina possui frequência de absorção mais próxima da frequência de emissão da fonte de radiação (UV-C), que corresponde ao comprimento de onda de 254 nm.

No processo UV/H₂O₂ houve uma maior degradação do corante azul brilhante, com desaparecimento do seu pico após 240 minutos. A estrutura molecular desse corante possui ligações duplas, como C=N= (Figura 2) que são mais facilmente oxidáveis. Conforme Khataee e Kasiri (2010), os sítios suscetíveis aos processos de degradação são ligações do tipo C=N=N-, C=N= e -N=N-, as rupturas destas ligações são responsáveis pela descoloração destes corantes.

A permanência do pico correspondente aos anéis aromáticos (200 a 300 nm), no processo UV, indica que não houve degradação desta estrutura. No processo UV/H₂O₂ a degradação só é observada em 240 minutos.

Pela análise das Figuras 13, 14 e 15 constatou-se que os sistemas UV/H₂O₂/TiO₂(SP) e UV/H₂O₂/TiO₂(SS) apresentaram maior eficiência, sendo o sistema UV/H₂O₂/TiO₂(SP) selecionado para ser estudado mais detalhadamente, a partir do planejamento fatorial, pois a impregnação do TiO₂ no suporte de poliestireno apresenta-se como uma vantagem, já que elimina a etapa pós tratamento e facilita a reutilização do fotocatalisador.

4.4 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

A partir do planejamento experimental 2³, com ponto central em triplicata, os efeitos principais e suas interações de 2 e 3 fatores, e seus respectivos erros padrão (s), foram calculados em um nível de 95% de confiança utilizando-se o *Statística 6.0* (Tabela 5). Os efeitos cujos valores absolutos excederam $t_{Student\ versus\ s}(2,41)$ foram considerados estatisticamente significativos.

Tabela 5 – Efeitos principais e de interação calculados para o planejamento fatorial 2³ com os seus respectivos erros padrão, expressos em %. Os efeitos estatisticamente significativos estão em negrito.

Efeito	
Média global	91,16 ± 0,24
EFEITOS PRINCIPAIS	
Massa de TiO₂ suportada (TiO₂)	7,01 ± 0,56
Concentração de H₂O₂ (H₂O₂)	5,03±0,56
pH	-8,37±0,56
EFEITOS DE INTERAÇÃO	
TiO ₂ x H ₂ O ₂	-0,77±0,56
TiO₂ x pH	2,83±0,56
H ₂ O ₂ x pH	0,43±0,56
TiO ₂ x H ₂ O ₂ x pH	0,85±0,56

Todos os efeitos principais e a interação entre TiO₂ e pH foram estatisticamente significativos em um nível de 95% de confiança (p igual a 0,05) para os níveis estudados,

podendo ser melhor visualizado através da carta de Pareto (Figura 16) no qual os efeitos significativos ultrapassaram o p (linha tracejada).

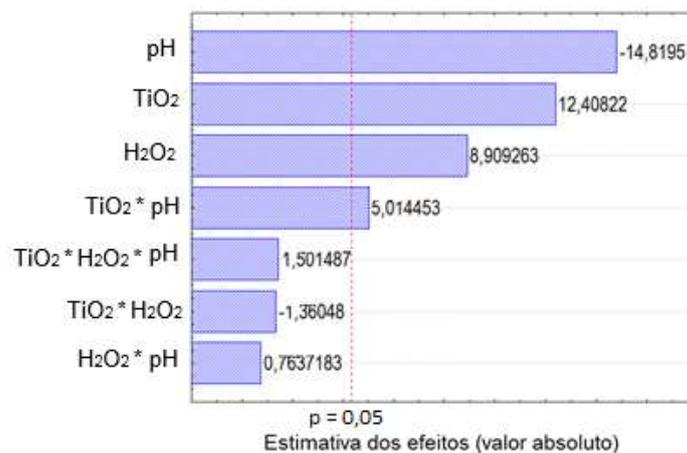


Figura 16 - Carta de Pareto dos efeitos calculados (erro puro igual a 0,6375).

O efeito da concentração de H₂O₂ apresentou valor positivo, indicando que uma maior quantidade peróxido de hidrogênio resultou em uma maior degradação dos corantes. A superfície de resposta referente à interação dos dois fatores TiO₂ e pH, estatisticamente significativa está apresentada na Figura 17, expressando a influência das variáveis controláveis nos níveis utilizados.

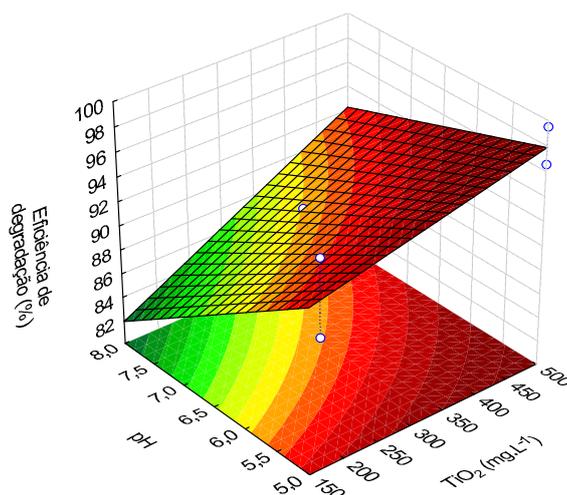


Figura 17 - Superfície de resposta para a degradação dos corantes por UV/H₂O₂/TiO₂(SP).

A maior eficiência de degradação foi obtida para o nível 500 mg.L⁻¹ de TiO₂, 11,2 mmol.L⁻¹ de H₂O₂ e pH 5. Pela Figura 17 observou-se que a otimização do processo está direcionada para menores valores de pH e maiores valores de TiO₂. A maior degradação no menor pH está de acordo com o esperado quando compostos aniônicos interagem com superfícies carregadas positivamente, como é o caso do TiO₂ utilizado que apresentou o pHP_{PCZ} igual a 7,0.

Sendo o corante eritrosina um corante aniônico, há forte interação do corante com a superfície do fotocatalisador em pH menores que o ponto de carga zero, resultando em maior fotodegradação do corante. O mesmo ocorre para o corante azul brilhante, pois os grupamentos sulfonados são dissociados e convertidos em ânions.

Sood *et al.* (2015) avaliaram a degradação fotocatalítica do corante índigo carmim, um corante aniônico, pelo semicondutor TiO₂, e a maior degradação ocorreu em pH ácido. Regulska *et al.* (2016) verificaram que em pH elevado uma menor taxa de degradação foi alcançada para o corante amarelo alimentar.

Uma maior concentração de H₂O₂ gerou mais radicais hidroxilas o que resultou em um aumento na eficiência de degradação dos corantes presentes na solução e uma maior quantidade de TiO₂ disponibilizou maior área superficial para o contato entre os corantes e o fotocatalisador, onde ocorre as reações pelos radicais oxidantes.

A partir dos dados experimentais e utilizando o programa *Statistica* 6.0 foi obtido um modelo empírico capaz de prever a eficiência de degradação dos corantes pelo processo UV/H₂O₂/TiO_{2(SP)} (Equação 23), dentro do intervalo de estudo, para as três variáveis.

$$Eficiência (\%) = 91,16 + 3,50 TiO_2 + 2,52 H_2O_2 - 4,18 pH + 1,42 TiO_2 \cdot pH \quad (23)$$

O gráfico de valores previstos no modelo empírico e dos valores observados é apresentado na Figura 18.

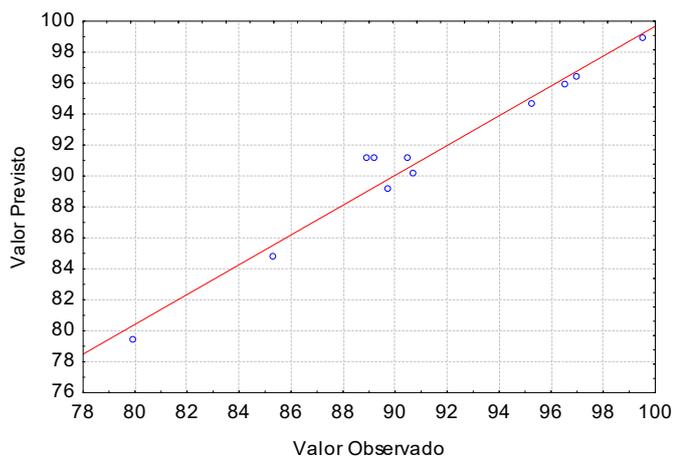


Figura 18 - Gráfico dos valores previstos no modelo empírico versus valores observados experimentalmente.

Através da Figura 18, observou-se que as previsões do modelo empírico se adequam aos resultados observados, o que sugere um bom ajuste ao modelo. Este ajuste confirma-se pela análise da variância (*ANOVA*), Tabela 6.

Tabela 6 – Análise da variância para o ajuste do modelo empírico aos dados experimentais (*ANOVA*).

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Grau de liberdade	Média quadrática (MQ)
TiO ₂	98,15	1	98,15
H ₂ O ₂	50,60	1	50,60
pH	140,01	1	140,01
TiO ₂ x H ₂ O ₂	1,18	1	1,18
TiO ₂ x pH	16,03	1	16,03
H ₂ O ₂ x pH	0,37	1	0,37
TiO ₂ x H ₂ O ₂ x pH	1,44	1	1,44
Falta de ajuste	10,57	1	10,57
Erro puro	1,28	2	0,64
Total	319,63	10	

O parâmetro F , da falta de ajuste (MQ_{faj}/MQ_{ep}), apresentou valor menor (16,58) que o tabelado (F_{tab} igual a 18,51) indicando que não há falta de ajuste do modelo, com 95% de confiança.

4.5 PROPOSTA DE MECANISMO CINÉTICO PARA A FOTODEGRADAÇÃO

A taxa de degradação dos corantes pelo processo UV/H₂O₂/TiO₂ foi descrita pela Equação 24, considerando que ocorrem simultaneamente fotólise, reação fotoquímica e fotocatalise, uma adaptação do modelo de Tôrres (2007).

$$-\frac{d[C]}{dt} = r_{UV} + r_{UV/H_2O_2} + r_{UV/TiO_2} \quad (24)$$

Considerou-se a fotólise direta dos compostos submetidos ao tratamento e a reação foi representada por uma cinética de primeira ordem (Equação 25).

$$r_{UV} = k_1 [C] \quad (25)$$

sendo: k_1 a constante de velocidade da reação de fotólise e $[C]$ a concentração dos corantes.

Na reação fotoquímica, a cinética de degradação foi descrita pela Equação 26 conforme Araujo, Yokoyama e Teixeira (2006).

$$r_{UV/H_2O_2} = k_2 [C][C_{\cdot OH}] \quad (26)$$

em que: k_2 é a constante de velocidade da reação fotoquímica e $[C_{\cdot OH}]$ a concentração do radical hidroxila proveniente do peróxido de hidrogênio.

A $[C_{\cdot OH}]$ foi considerada constante, e neste caso a Equação 27 foi simplificada para um modelo cinético de primeira ordem.

$$r_{UV/H_2O_2} = k'_2 [C] \quad (27)$$

A fotocatalise foi descrita pelo modelo de Langmuir Hinshelwood (Equação 28).

$$r_{UV/TiO_2} = -\frac{k_3 K_{ad} [C]}{1 + K_{ad} [C]} \quad (28)$$

sendo: k_3 , o parâmetro cinético da reação e K_{ad} , a constante de equilíbrio de adsorção.

A concentração dos corantes utilizada neste estudo foi de 72 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, sendo considerada pequena, o que possibilitou a simplificação para uma equação de primeira ordem (Equação 29).

$$r_{UV/TiO_2} = k_3 K_{ad} [C] = k'_3 [C] \quad (29)$$

Portanto a substituição das Equações 25, 27 e 29, na Equação 24 resultou na Equação 30 e por sua vez na Equação 31, que representa a taxa de degradação dos corantes.

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_1[C] + k_2'[C] + k_3'[C] \quad (30)$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k_{ap}[C] \quad (31)$$

em que: k_{ap} ($k_1+k_2'+k_3'$) é igual a constante de velocidade do processo UV/H₂O₂/TiO₂.

A integração da Equação 31 resulta na Equação 32:

$$\frac{[C]_t}{[C]_0} = e^{-k_{ap}t} \quad (32)$$

Esse modelo de primeira ordem está de acordo com Silva *et al.* (2008), Marmitt; Pirotta; Stülp, (2010), Sood *et al.* (2015) e Souza *et al.* (2016), que afirmaram que as cinéticas da degradação de corantes alimentícios ajustam-se geralmente a este modelo para processos fotolíticos, fotoquímicos e fotocatalíticos.

4.6 ESTUDO CINÉTICO

Com base nos resultados do planejamento fatorial foi realizada a cinética de degradação dos corantes alimentícios eritrosina e azul brilhante pelo processo fotocatalítico UV/H₂O₂/TiO_{2(SP)}, a qual está apresentada na Figura 19.

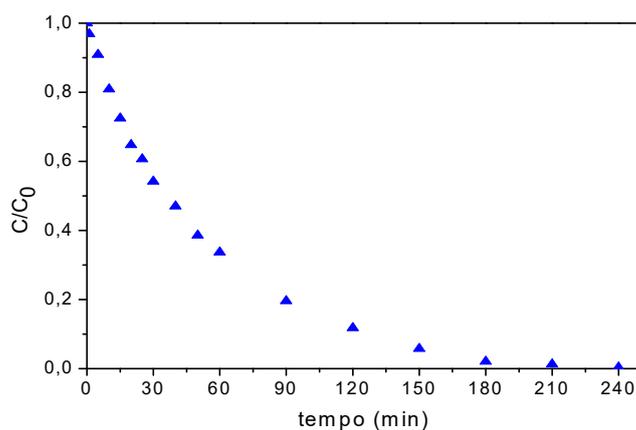


Figura 19 – Cinética de degradação dos corantes alimentícios pelo processo UV/H₂O₂/TiO_{2(SP)}. pH=5,0, [TiO₂]=500 mg.L⁻¹, [H₂O₂]=11,2 mmol.L⁻¹.

Pela cinética (Figura 19) observou-se que aproximadamente metade da descoloração ocorreu nos primeiros 30 minutos de tratamento. Após 180 minutos as concentrações dos corantes na solução atingiram valores próximos a zero. Sendo assim, foi possível verificar o ajuste de primeira ordem para a cinética de degradação e a distribuição dos resíduos deixado pelo modelo, conforme pode ser observado na Figura 20.

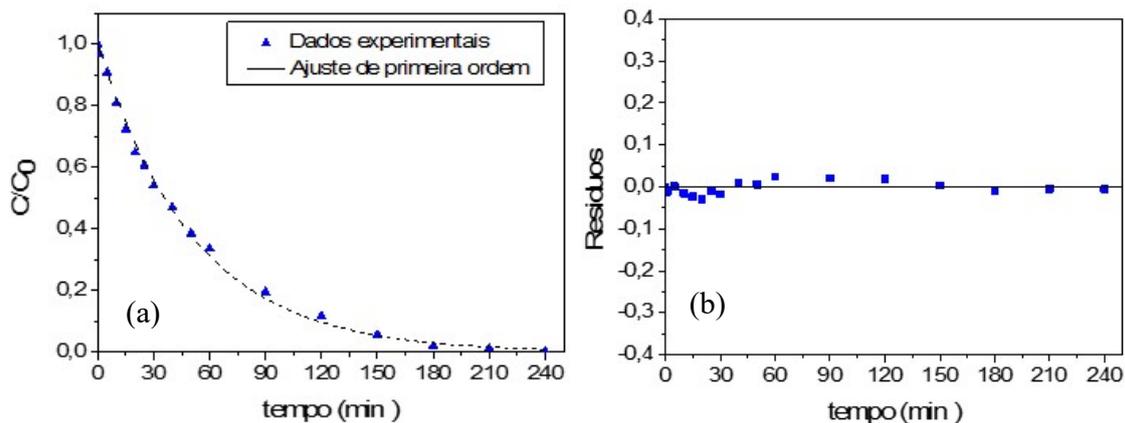


Figura 20 – (a) Ajuste do modelo de primeira ordem. (b) Distribuição dos resíduos do ajuste de primeira ordem.

Na Figura 20(a), pode-se observar que o modelo cinético de primeira ordem, no qual a velocidade da reação depende da concentração, apresenta bom ajuste aos dados experimentais. Como a concentração de trabalho é 60 mg.L^{-1} , equivalente a $72 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$, já era esperado que a cinética fosse melhor representada por modelos de primeira ordem, pois $[C_0] \ll 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Pela Figura 20(b) verifica-se que os resíduos do modelo de primeira ordem possuem uma distribuição aleatória, indicando bom ajuste segundo Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010). Os parâmetros do ajuste do modelo estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Parâmetros do ajuste do modelo de primeira ordem para a cinética de degradação.

Modelo	Parâmetros	
Primeira ordem	$k_{ap} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$0,0194 \pm 0,0003$
	S_R^2	0,0039
	R^2	0,9865

A variância (S_R^2) possui um valor pequeno indicando que o modelo de primeira ordem se ajustou aos dados experimentais da cinética de degradação conjunta dos corantes alimentícios eritrosina e azul brilhante. A constante cinética do modelo de primeira ordem obtida para degradação dos corantes azul brilhante e eritrosina usando o processo UV/H₂O₂/TiO₂(SP) foi comparada com outros resultados reportados na literatura, de tratamento de corantes alimentícios por processos oxidativos avançados (Tabela 8).

Tabela 8 – Resumo dos trabalhos sobre tratamento de corantes alimentícios por processos oxidativos avançados encontrado na literatura.

Corante	Tratamento (concentração)	Fonte de radiação (Lâmpada)	Parâmetro	Autor
Vermelho Bordeaux (100 mg.L ⁻¹)	UV	Lâmpada de vapor de mercúrio (250 W)	$k_{ap} = 0,022 \text{ min}^{-1}$	Silva <i>et al.</i> (2008)
Amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo, vermelho bordeaux, eritrosina, azul indigotina e azul brilhante (180 mg L ⁻¹)	UV/H ₂ O ₂ (**) (***) 30 mmol L ⁻¹	lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (400 W)	$k_{ap} = 0,0987 \text{ min}^{-1}$	Marmitt, Pirotta, Stülp (2010)
Azul brilhante e amaranto (2 mg L ⁻¹)	UV/TiO ₂ (*) (*) 1400 mg.L ⁻¹	Lâmpada de mercúrio de baixa pressão 264 nm (6W)	$k_{ap} = 0,075 \text{ e } 0,063 \text{ min}^{-1}$	Shahmoradi, Malekia e Byrappab (2011)
Índigo carmine (25 mg.L ⁻¹)	UV/TiO ₂ (*) (*) 500 mg.L ⁻¹	UV 365 nm (126 W)	$k_{ap} = 0,023 \text{ min}^{-1}$	Sood <i>et al.</i> (2015)
Amarelo alimentar (FY13) (80 µmol.L ⁻¹)	UV/TiO ₂ (*) (*) 1500 mg.L ⁻¹	Simulador solar (500 W.m ⁻²)	$k_{ap} = 0,0431 \text{ min}^{-1}$	Regulska <i>et al.</i> (2016)
Azorrubina (2500 mg.L ⁻¹)	UV/H ₂ O ₂ (**) (***) 7,3 mmol.L ⁻¹	lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (400 W) (1100 W m ⁻²)	$k_{ap} = 0,0494 \text{ min}^{-1}$	Souza <i>et al.</i> (2016)
Eritrosina e Azul brilhante (60 mg.L ⁻¹ ou 72 µmol.L ⁻¹)	UV/TiO ₂ (*)/H ₂ O ₂ (**) (*) 500 mg.L ⁻¹ (***) 11,2 mmol. L ⁻¹	lâmpada germicida-254 nm (20W) (7 W.m ⁻²)	$k_{ap} = 0,0194 \text{ min}^{-1}$	Este trabalho

Os trabalhos apresentados na Tabela 8 são diversificados e utilizaram o fotocatalisador em suspensão. A eficiência do processo depende de vários fatores como a concentração inicial do contaminante, o tipo de radiação, a intensidade da radiação e o projeto do reator. Pode-se observar que a potência e irradiação utilizadas nos tratamentos geralmente são elevadas o que requer um maior custo energético, em relação à potência utilizada neste trabalho.

Os processos UV/TiO₂ e UV/H₂O₂ aparecem com maior frequência, na literatura, para tratamento de corantes alimentícios. De forma geral, o processo UV/H₂O₂/TiO₂(SP), aqui estudado, demandou uma concentração menor de fotocatalisador e peróxido de hidrogênio, em comparação à literatura consultada (Tabela 8), além de inserir o TiO₂ suportado em material reaproveitado, o que eliminou o processo de separação pós tratamento. Para tratamento de concentrações parecidas de corantes, a potência utilizada foi muito abaixo da média dos trabalhos analisados, o que diminui os custos energéticos. O valor de k_{ap} de 0,0194 min⁻¹ embora seja menor que os reportados na literatura, indica que o sistema proposto apresentou boa eficiência no tratamento dos corantes azul brilhante e eritrosina, considerando o emprego de menor quantidade de peróxido de hidrogênio e menor massa do catalisador, do que os apresentados na literatura, além do TiO₂ suportado facilitar sua recuperação.

4.7 ANÁLISES COMPLEMENTARES

Os resultados das análises físico-químicas da solução e da solução tratada estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Caracterização da solução antes e após tratamento.

Análise	DQO/DBO	N _T	OD	Cloretos	Condutividade	COT
Amostra		(mg.L ⁻¹)	(mg de O ₂ L ⁻¹)	(mg L ⁻¹)	(μS L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
Solução 60 mg.L ⁻¹ (1)	85,1	44,6	6,5	35,0	89,7	13,5
Solução tratada (2)	21,3	57,1	6,5	58,0	106,9	6,4

(1) Solução bicomponente - corante eritrosina (30 mg.L⁻¹) e corante azul brilhante (30 mg.L⁻¹); (2) Solução após o tratamento UV/TiO₂/H₂O₂. NT-nitrogênio total; OD-oxigênio dissolvido; COT-carbono orgânico total.

A diminuição da razão DQO/DBO indica que o tratamento resultou em um aumento da fração biodegradável, em relação à fração não biodegradável, podendo alcançar melhor degradabilidade dos compostos da solução, sobretudo empregando os métodos biológicos convencionais, já que a fotocatalise pode ser uma etapa preliminar para tornar o efluente mais biodegradável para posterior tratamento biológico, conforme LUDWICHK *et al.* (2015). Em 240 minutos, o tratamento reduziu 52,6% do carbono orgânico total presente na solução inicial de 60 mg.L⁻¹, indicando mineralização parcial do corante. Utilizando cerâmicas porosas reticuladas impregnadas com TiO₂, Silva (2011) obteve redução de 72% do carbono orgânico total para a fotodegradação (UV-C; 90 W) do corante têxtil remazol amarelo ouro, sendo que a concentração inicial utilizada foi de 30 mg.L⁻¹ e o tempo de experimento de 300 minutos.

A condutividade apresentou um aumento de 89,7 µS L⁻¹ para 106,9 µS L⁻¹, que podem ser devidos a quebra das ligações e liberação dos grupos sulfonados, nitrogênio, sódio e iodo presentes nas estruturas dos corantes degradados, o que corrobora com Garcia *et al.* (2009) que também observaram aumento na condutividade do efluente por eles tratado foi devido à formação de novos íons durante a reação. Como a composição precisa do efluente por eles estudado era desconhecida, inferiu-se que tais íons resultaram da degradação dos corantes presentes, que podem ter sido mineralizados para NO₃⁻, NH₄⁺ e SO₄²⁻, devido ao tipo de estrutura.

O oxigênio dissolvido (OD) manteve-se constante, o que era esperado, pois o processo não tinha sistema de aeração. O aumento no valor dos cloretos pode ter sido ocasionado pelo ajuste do pH da solução com HCl (0,1 mol.L⁻¹).

O corante azul brilhante contém nitrogênio em sua estrutura molecular (Figura 2, item 2.2), após a degradação deste corante era esperado que o teor de nitrogênio total (N_T) aumentasse na solução.

4.8 TOXICIDADE

Pela espectrofotometria no ultravioleta-visível foi possível acompanhar a diminuição dos picos referente aos corantes e pelas análise físico-químicas as

características das soluções, porém é importante avaliar se os compostos formados durante o tratamento apresentam toxicidade menor que os compostos de origem. Os resultados do teste de toxicidade aguda com *Artemia Salina* mostraram que esse organismo não é sensível aos corantes estudados, nas concentrações utilizadas. Após 48 horas de incubação foi observado que todos os organismos apresentaram mobilidade, independente da diluição das amostras.

Pelo teste de toxicidade aguda com sementes de alface (*Lactuca sativa*) constatou-se que as sementes estavam em boas condições para a realização do procedimento já que no controle negativo todas as sementes germinaram e no controle positivo a maioria não germinou. No teste com as amostras antes e após o tratamento verificou-se que todas as sementes germinaram, portanto a comparação foi feita pelo crescimento da raiz. Na Tabela 10 encontram-se os dados do teste de toxicidade de sementes de alface (*Lactuca sativa*).

Tabela 10 - Valores para os ensaios de germinação e comprimento da raiz de semente de alface (*Lactuca sativa*), submetidas ao tratamento dos corantes alimentícios eritrosina e azul brilhante.

Amostra	Germinação (%)	Comprimento médio da raiz (cm) ⁽⁵⁾	Grupo Tukey
Solução 60 mg.L ⁻¹ ⁽¹⁾	100	1,23±0,10	A
Solução tratada ⁽²⁾	100	1,66±0,18	B
Controle negativo ⁽³⁾	100	2,81±0,06	C
Controle positivo ⁽⁴⁾	10	-	-

⁽¹⁾ Solução bicomponente - corante eritrosina (30 mg.L⁻¹) e corante azul brilhante (30 mg.L⁻¹); ⁽²⁾ Solução após o tratamento UV/TiO₂/H₂O₂. ⁽³⁾ Água destilada. ⁽⁴⁾ Solução de sulfato de mercúrio 0,5 mmol.L⁻¹. ⁽⁵⁾ Médias de experimentos em triplicata.

Pelo teste de Tukey, as letras diferentes indicam diferença significativa entre as amostras ($p < 0,05$), portanto os comprimentos médios das raízes na solução diferem estatisticamente do controle negativo, demonstrando que estes corantes possuem potencial tóxico e ao longo do tempo podem trazer impactos negativos ao meio ambiente.

No presente trabalho, a diferença de crescimento médio das raízes antes e após o tratamento foi de 0,43 cm, com base no teste de *Tukey*, esta diferença foi considerada

significativa, indicando que não foram formados compostos mais tóxicos durante o tratamento dos corantes, nas condições experimentais, sendo este um resultado satisfatório.

Na fotodegradação de corantes têxteis em efluentes reais com UV/TiO₂/H₂O₂, Garcia *et al.* (2009) analisaram o crescimento da raiz antes e após o tratamento, sendo 1,07 cm e 1,58 cm, respectivamente com diferença de 0,51 cm. No controle negativo houve crescimento de 2,11 cm. No estudo da fotodegradação foto-Fenton do corante de alimentos azorrubina, Souza *et al.* (2016) constataram que a raiz cresceu 1,89 cm no controle negativo, sendo o crescimento na amostra inicial do corante (2500 mg.L⁻¹) de 0,14 cm, após 120 minutos de tratamento (120 mg.L⁻¹) o crescimento da raiz foi de 0,33 cm, ou seja, diferença de 0,19 cm.

4.9 AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS EM REATOR COM RECIRCULAÇÃO

Os processos UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO_{2(SS)} e UV/H₂O₂/TiO_{2(SP)}, que tiveram as melhores eficiências no reator em batelada, foram testados para o reator com recirculação. As condições para os testes foram as iniciais, conforme os ensaios preliminares em batelada, proporcionais ao volume tratado, descritos no item 3.9. Na Figura 21 estão apresentadas as curvas cinéticas destes sistemas.

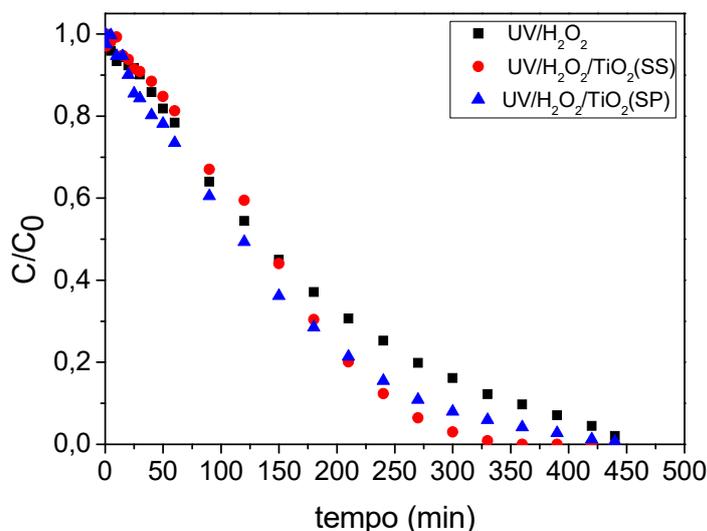


Figura 21 – Cinética de degradação dos corantes alimentícios eritrosina e azul brilhante pelos processos fotocatalíticos UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂(SS) e UV/H₂O₂/TiO₂(SP). pH = 6,5, [TiO₂]=333 mg.L⁻¹, [H₂O₂] = 9,2 mmol.L⁻¹ e vazão máx = 90 mL.min⁻¹.

A partir da Figura 21, observou-se que os processos UV/H₂O₂/TiO₂(SP) e UV/H₂O₂/TiO₂(SS) alcançaram uma degradação de 70% após 180 minutos, tendo degradação próxima a 100% após 390 minutos (51 minutos de irradiação) e 330 minutos (43 minutos de irradiação), respectivamente. Enquanto o processo UV/H₂O₂ alcançou 100% de degradação após 440 minutos (57 minutos de irradiação). Esses resultados demonstram que os processos com a adição do fotocatalisador TiO₂ foram mais eficientes em comparação com o processo UV/H₂O₂, pois houve redução de aproximadamente 1 hora de tratamento da solução, sendo este tempo considerável para tratamento de efluentes reais.

Esparza, Borges e Díaz (2011) utilizaram um reator cilíndrico de quartzo preenchido com partículas de fotocatalisador (TiO₂ suportado em cinzas vulcânicas) e lâmpada de vapor de sódio a alta pressão de 400 W para degradação do corante azul de metileno em solução aquosa (20 mg.L⁻¹). O volume tratado foi de 100 mL, em pH 7 e controle de temperatura a 20°C, alcançando uma degradação superior à 90% após 180 minutos de reação, a cinética se estabilizou após 540 minutos de reação. Esta comparação demonstra o desempenho satisfatório do reator utilizado neste estudo, levando em conta o baixo

consumo energético do equipamento, pois utilizou-se um décimo da potência utilizada pelo trabalho supracitado.

4.9.1 Determinação da constante cinética de velocidade da reação para os processos em reator com recirculação

O balanço material, considerando que a composição é uniforme ao longo do reator é dado pela Equação 33.

$$Q_L \cdot C(t - \tau) - k \cdot C(t) \cdot V_R = Q_L \cdot C(t) \quad (33)$$

sendo: Q_L é a vazão ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), k é a constante cinética aparente da reação (min^{-1}), V_R é o volume útil do reator e τ é o tempo de recirculação (tempo de atraso) (min).

Dividindo a Equação 33 por Q_L resulta na Equação 34:

$$C(t - \tau) - k \cdot C(t) \cdot \theta = C(t) \quad (34)$$

em que: θ é o tempo de permanência (min).

A concentração de saída é dada pela Equação 35 e a concentração de entrada no reator é dada com o atraso no tempo (Equação 36).

$$C(t) = e^{-a \cdot t} \quad (35)$$

$$C(t - \tau) = e^{-a \cdot (t - \tau)} \quad (36)$$

Substituindo as Equações 35 e 36 na Equação 34 e evidenciando $C(t)$ no segundo termo, tem-se:

$$e^{-a \cdot (t - \tau)} = e^{-a \cdot t} (1 + k \cdot \theta) \quad (37)$$

$$e^{a \cdot \tau} = (1 + k \cdot \theta) \quad (38)$$

$$k = (e^{a \cdot \tau} - 1) / \theta \quad (39)$$

O parâmetro a foi obtido pelo ajuste da função $C(t)$ (Equação 35) aos dados experimentais dos ensaios cinéticos em reator com recirculação, que está apresentado na Figura 22(a), assim como os resíduos gerados no ajuste desta função para os processos

fotoquímico e fotocatalíticos, na Figura 22(b). O parâmetro a para cada processo está apresentado na tabela 11.

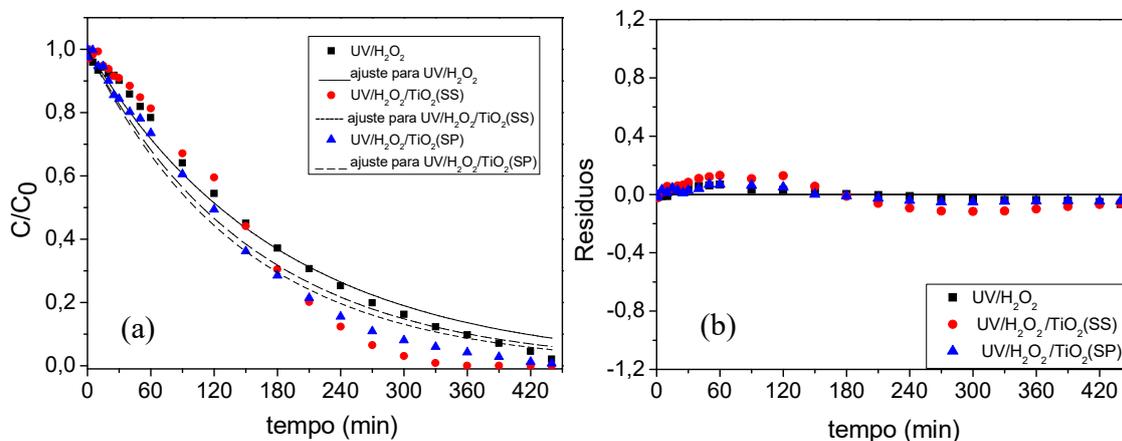


Figura 22 – (a) Ajuste da função $C(t)$. (b) Distribuição dos resíduos do ajuste.

Pode ser observado na Figura 22(b) que os resíduos do ajuste da função, para todos os processos, apresentaram valores pequenos (-0,1178; 0,1304) e distribuição aleatória, indicando ajuste aos dados experimentais refletidos nos valores da variância e do coeficiente de determinação (Tabela 11).

Tabela 11 – Parâmetros do ajuste da função $C(t)$ para as cinéticas de degradação.

Parâmetros	Processos		
	UV/H ₂ O ₂	UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ (SS)	UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ (SP)
A	0,0055 ± 0,0002	0,0064 ± 0,0005	0,0068 ± 0,0002
S_R^2	0,0345	0,1723	0,0403
R^2	0,9889	0,9568	0,9884

As regressões explicaram de 95,6 a 98,9 % da variação em torno da média, tendo um bom ajuste da função às respostas observadas.

Para o cálculo da constante de velocidade k foram inseridos os valores de τ (9,67 min) e θ (1,44 min), assim como o parâmetro a na Equação 39. Na Tabela 12 estão as constantes de velocidade da reação para os processos estudados.

Tabela 12 – Constantes de velocidade de reação para as cinéticas de degradação.

Processos	k (min ⁻¹)
UV/H ₂ O ₂	0,038
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ (SS)	0,044
UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ (SP)	0,047

Na Tabela 12, observou-se que as constantes de velocidade k para os sistemas com TiO₂ possuem maiores valores, indicando uma degradação mais rápida dos corantes pelo processo fotocatalítico.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

O material de poliestireno foi recoberto após as impregnações com o TiO_2 , verificado pelo desaparecimento das depressões presentes na superfície. As análises de FTIR detectaram o surgimento da banda característica da molécula de TiO_2 , confirmando a presença do fotocatalisador no material. O TiO_2 apresentou pH_{pez} igual a 7,0, em pH menores a superfície está carregada positivamente tendo maior interação com os corantes aniônicos. Dentre os processos avaliados no presente trabalho em reator batelada, o processo UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_2(\text{SP})$ apresentou eficiência de 89% em 180 minutos, sendo o escolhido para os estudos posteriores.

Pela análise do planejamento fatorial, a maior degradação dos corantes alimentícios, superior a 99%, foi obtida para o nível 500 mg.L^{-1} de TiO_2 , concentração de H_2O_2 de $11,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ e pH igual a 5,0, para os níveis avaliados.

Um mecanismo foi proposto para a cinética de degradação pelo processo UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_2(\text{SP})$, que resultou em uma cinética de primeira ordem. A constante de velocidade de reação ($0,0194 \text{ min}^{-1}$) demonstrou que o processo estudado é eficiente quando comparado aos processos disponíveis na literatura, com menor gasto energético e utilizando TiO_2 suportado. A diminuição da razão DQO/DBO indicou um aumento da fração biodegradável, o teste de toxicidade confirmou a diminuição do potencial tóxico da solução e houve redução de 52,6% do carbono orgânico total.

Pelo balanço de massa, no reator com recirculação, foram obtidas as constante de velocidade de reação, com valores de 0,038, 0,044 e $0,048 \text{ min}^{-1}$ para os processos UV/ H_2O_2 , UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_2(\text{SS})$ e UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_2(\text{SP})$, respectivamente, demonstrando que o fotocatalisador suportado apresentou bom resultado também no reator com recirculação. Desse modo, pode-se afirmar que o processo UV/ H_2O_2 / $\text{TiO}_2(\text{SP})$, com o TiO_2 suportado, foi eficiente no tratamento de efluentes industriais contaminados por estes corantes alimentícios, pois tratou de forma eficiente o resíduo, além de eliminar a etapa de separação do efluente após o tratamento e utilizar para suporte do TiO_2 um material residual.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre as sugestões para trabalhos futuros pode-se citar:

- Definir condições de trabalho para o reator com recirculação utilizando um planejamento fatorial;
- Testar novos modelos e materiais de suporte;
- Avaliar o reuso do suporte;
- Propor modelo cinético a partir dos índices de COT durante o processo;
- Testes de toxicidade com outras sementes;

REFERÊNCIAS

ADITIVOS & INGREDIENTES. Os corantes alimentícios. Revista nº 62, 2009. Disponível em: http://aditivosingredientes.com.br/upload_arquivos/201602/2016020457300001454331253.pdf. Acesso em 07 de abril de 2016.

AL-DEGS Y. S.; ABU-EL-HALAWA R.; ABU-ALRUB S. S. Analyzing adsorption data of erythrosine dye using principal component analysis. **Chemical Engineering Journal**, v.191, p. 185–194, 2012.

ALTIN I.; SÖKMEN M. Preparation of TiO₂-polystyrene photocatalyst from waste material and its usability for removal of various pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 694–701, 2014.

ÁLVAREZ P. M.; POCOSTALES J. P., BELTRÁN F.J. Granular activated carbon promoted ozonation of a food-processing secondary effluent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, p. 776–783, 2011.

ANDRADE F. I.; GUEDES M. I. F.; VIEIRA Í. G. P., MENDES F. N. P.; RODRIGUES P. A. S.; MAIA C. S. C.; ÁVILA M. M. M.; RIBEIRO L. M. Determination of synthetic food dyes in commercial soft drinks by TLC and ion-pair HPLC. **Food Chemistry**, v.157, p.193–198, 2014.

APHA-American Public Health Association; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, AWWA, WPCF: Washington, D.C., 2012.

ARAÚJO F. V. F.; YOKOYAMA L.; TEIXEIRA L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H₂O₂/UV. **Química Nova**, v. 29, Nº 1, p. 11-14, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE). **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**, 2014.

BARROS A. L.; DOMINGOS A. A. Q.; FECHINE P. B. A.; KEUKELEIRE D.; NASCIMENTO R. F. PET as support material for TiO₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Applied Polymer Science**, DOI:10.1002/app.40175, 2014a.

BARROS W.R.P.; FRANCO P. C.; STETER J. R.; ROCHA R. S.; LANZA M. R.V. Electro-Fenton degradation of the food dye amaranth using a gas diffusion electrode modified with cobalt (II) phthalocyanine. **Journal of Electro analytical Chemistry**, v. 46–53, p. 722-723, 2014b.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BENINCÁ, Cristina. Degradação do corante alimentício Ponceau 4R e tratamento de efluente de uma indústria de alimentos utilizando processos oxidativos avançados. Tese (doutorado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução nº 383, de 05 de agosto de 1999. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 1999a.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução nº 385, de 05 de agosto de 1999. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 1999b.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução nº 387, de 05 de agosto de 1999. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 1999c.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução nº 388, de 05 de agosto de 1999. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Brasília, DF, 1999d.

BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução nº 44, de 25 de novembro de 1977. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos (CNNPA), Brasília, DF, 1977.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

BRITO N. N.; SILVA V. B. M.. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, nº 3, v. 1, p. 36-47, 2012.

BUTH, Daniel Frederico. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CARRA I.; SIRTORI C.; PONCE-ROBLES L.; PÉREZ J. A. S.; MALATO S.; AGÜERA A. Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor. **Chemosphere**, v. 130, p. 73-81, 2015.

CHAN K.H; CHU W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. **Chemosphere** 51 p. 305–311, 2003.

COSTA C. R.; OLIVI P.; BOTTA C. M. R.; ESPINDOLA E. L. G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, nº 7, p. 1820-1830, 2008.

DEZOTTI, M.; BASSIN J. P.; BILA D. M.; AZEVEDO E. B.; VALENTIM A. C. S. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

DUTKA, B. Short-term root elongation toxicity bioassay. Methods for toxicological analysis of waters, wastewaters and sediments. National water research institute (NWRI), Environment Canada, 1989.

ERJAVEC B.; HUDOKLINB P.; PERC K.; TISLER T, DOLENC M. S.; PINTAR A. Glass fiber-supported TiO₂ photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 183, p. 149–158, 2016.

ESPARZA, P.; BORGES M. E.; DÍAZ L. Studies in a fixed-bed photocatalytic reactor system using natural materials for degradation of a dya contaminant in water. **Water Air Pollut**, v. 218, p 549-555, 2011.

FERNÁNDES C.; LARRECHI M. S.; CALLAO M. P. An analitical overview of processes for removing organic dyes from wasterwatereffluentes. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, No. 10, 2010.

FIGUEIREDO M.; SANTOS E. P.; SCHMACHTENBERG N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FOOD INGREDIENTS BRASIL, n° 9, 2009. Disponível em: <http://www.revista-fi.com/materias/106.pdf>. Acesso em 07 de abril de 2016.

GARCIA J. C.; SIMIONATO J. I.; ALMEIDA V. C.; PALÁCIO S. M.; ROSSI F. L.; SCHNEIDER M. V.; SOUZA N. E.. Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real Textile Effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ Systems and their Toxic Effects on Lactuca sativa Seedlings. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1589-1597, 2009.

GHAEDI M. Comparison of cadmium hydroxide nanowires and silver nanoparticles loaded on activated carbon as new adsorbents for efficient removal of Sunset yellow: Kinetics and equilibrium study. **Spectrochimica Acta Part A**, v.94, p.346– 351, 2012.

HASNAT M.A.; UDDIN M.M.; SAMED, A.J.F.; ALAM, S.S.; HOSSAIN S. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces . **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 471–477, 2007.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Regulamento Técnico Mercosul(RTM)/Alimentos. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/barreirastecnicas/rtm_aliep. Acesso em 28 de maio de 2015.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). **Diagnóstico dos resíduos sólidos urbanos**, relatório de pesquisa. Brasília, 2012.

JULKAPLI N.; BAGHERI S.; HAMID S. B. A. Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic Decolorization of Synthetic Dyes: *Review Article*. **Scientific World Journal**, v. 2014, Article ID 692307, 25 pages, 2014.

KASANEN J.; SALSTELA J.; SUVANTO M.; PAKKANEN T.T. Photocatalytic degradation of methylene blue in water solution by multilayer TiO₂ coating on HDPE. **Applied Surface Science**. v. 258, p. 1738–1743, 2011.

KHATAEEA A.R.; KASIRI M.B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**.v. 328, p. 8–26, 2010.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. São Paulo, Edgard Blucher, 1926, 5ª Reimpressão, 1994.

LUDWICHK R; HELFERICH O. K.; KIST C. P.; LOPES A. C.; CAVASOTTO T.; SILVA D. C.; RODRIGUES M. B. Characterization and photocatalytic treatability of red water from Brazilian TNT industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 293, p. 81-86, 2015.

LUNA L. A.V., SILVA T. H.G., NOGUEIRA R. F. P.; KUMMROW F.; UMBUZEIRO G. A. Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 332–338, 2014.

MAGALHÃES F.; LAGO R.M. Floating photocatalysts based on TiO₂ grafted on expanded polystyrene beads for the solar degradation of dyes. **Solar Energy**, v. 83, p. 1521–1526, 2009.

MARMITT, S.; PIROTTA L. V.; STÜLP S. Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, No. 2, p. 384-388, 2010.

MATAFONOVA G.; BATOEV V. Recent progress on application of UV excilamps for degradation of organic pollutants and microbial inactivation. Review. **Chemosphere**, v. 89, p. 637–647, 2012.

MATILAINEN A.; SILLANPÄÄ M.Review - Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. **Chemosphere**, v. 80, p. 351–365, 2010.

MERCOSUL. Resolução nº 11, de 2006. Grupo Mercado Comum (GMC), Montevidéu, 2006.

MERCOSUL. Resolução nº 52, de 1998. Grupo Mercado Comum (GMC), Montevidéu, 1998.

MITTAL A.; MITTAL J.; KURUP L.; SINGH A.K. Process development for the removal and recovery of hazardous dye erythrosine from wastewater by waste materials—Bottom Ash and De-Oiled Soya as adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. B138, p. 95–105, 2006.

NAPOLEÃO, D. C.; PINHEIRO, R. B.; ZAIDAN, L. E. M. C.; SALES, R. V. L.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Avaliação de toxicidade após submissão de efluente

oriundo de ete ao processo foto-fenton like frente à semente de lactuca sativa e ao grão americano hard.. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. São Paulo: Editora Edgard Blücher. p. 9282-9289.

PALÁCIO S. M.; NOGUEIRA D. A.; MANENTI D. R.; MÓDENES A. N.; QUIÑONES F. R. E.; BORBA F. H. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-fenton artificial utilizando as espécies lactuca sativa e artemia salina. **Engevista**, v. 14, n. 2, p. 127-134, 2012.

PAULINO T. R. S., ARAÚJO R. S.; SALGADO B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.20, p. 347-352, 2015.

PINHEIRO M. C. O.; ABRANTES S. M. P. Avaliação da exposição aos corantes Artificiais presentes em balas e chicletesPor crianças entre 3 e 9 anos estudantes de Escolas particulares da tijuca / rio de janeiro. Artigo. Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS/ FIOCRUZ) – Departamento de Química, 2012.

PRADO M. A.; GODOY H. T. Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia Líquida de alta eficiência. **Quimica Nova**, v. 30, No. 2, p. 268-273, 2007.

RAJESHWAR K.; OSUGI M.E.; CHANMANEE W.; CHENTHAMARAKSHAN C.R.; ZANONI M.V.B.; KAJITVICHYANUKUL P.; KRISHNAN-AYER R. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media Review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry**, Reviews 9, p. 171–192, 2008.

REGALBUTO J. (2016), Catalyst preparation: Science and engineering, CRC Press, New York, 2016.

REGULSKA E.; BRUS D. M.; RODZIEWICZ P.; SAWICKA S.; KARPINSKA J. Photocatalytic degradation of hazardous Food Yellow 13 in TiO_2 and ZnO aqueous and river water suspensions. **Catalysis Today**, v. 266, p.72-81, 2016.

REZA K. M.; KURNY A.S.W.; GULSHAN F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 : a review. **Applied Water Science**, DOI 10.1007/s13201-015-0367-y, 2014.

RIBEIRO A. R.; NUNES O. C.; PEREIRA M. F.R.; SILVA A. M.T. Review - An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015.

ROGERS, Tony. Everything You Need To Know About Polystyrene (PS), 2015. Disponível em: <https://www.creativemechanisms.com/blog/polystyrene-ps-plastic>. Acesso em: 10 de setembro de 2016.

ROOSTA M.; GHAEDI M.; DANESHFAR A.; SAHRAEI R.; ASGHARI A. Optimization of combined ultrasonic assisted/tin sulfide nanoparticle loaded on activated carbon removal of erythrosine by response surface methodology. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 459–469, 2015.

SHAHMORADI B.; MALEKIA A.; BYRAPPAB K. Photocatalytic degradation of Amaranth and Brilliant Blue FCF dyes using in situ modified tungsten doped TiO₂ hybrid nanoparticles. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, p. 1216–1223, 2011.

SILVA C. P.; MARMITT S.; HAETINGER C.; STÜLP S. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.13, nº 1, p. 73-77, 2008.

SILVA, Vanessa Farias da. Tratamento fotocatalítico de efluente têxtil empregando TiO₂ em pó e suportado. Tese (doutorado). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SINGH S, MAHALINGAM H., SINGH P. K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. **Applied Catalysis A: General**. v. 462–463, p. 178–195, 2013.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

SOOD S.; KUMAR S.; UMAR A.; KAUR A.; MEHTA S. K.; KANSAL S. K. TiO₂ quantum dots for the photocatalytic degradation of indigo carmine dye. **Journal of Alloys and Compounds**, v.650, p.193-198, 2015.

SOUZA D. R.; MIRANDA J. A.; RIBEIRO K. R.; MAPELI A. M.; SANTOS D. J. Degradação Fotocatalítica de Corante Alimentício Azorrubina e Monitoramento de Redução de Toxicidade. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**. v.8, n.1, p. 50-56, 2016.

SUBTIL, E. L., MIERZWA, J. C., HESPANHOL, I. Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science** [en linea], 2009.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. **Química Nova**, v.32, n. 8, p. 2058-2063, 2009.

TONI J. C. V.; IMAMURA K. B.; LIMA T. H. S. Caracterização física e química dos efluentes líquidos gerados na indústria alimentícia da região de Marília, SP. **Revista Analytica**, nº 69, 2014.

TONOGAI Y.; ITO Y.; IWAIIDA M.; TATI M.; OSE Y.; HORI M. Studies on the toxicity of coal-tar dyes III. Reason of acute toxicity to fish caused by coal-tar dyes on their industrial effluents. **The journal of toxicological sciences**, v.5, p.23-33, 1980.

TÔRRES, Alexandre Rodrigues. Modelagem e Simulação de Reatores Fotocatalíticos. Tese (doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VELÁSQUEZ J.; VALENCIA S.; RIOS L.; RESTREPO G.; MARÍN J. Characterization and photocatalytic evaluation of polypropylene and polyethylene pellets coated with P25 TiO₂ using the controlled-temperature embedding method. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p.398–405, 2012.