



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS E  
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

KARLA RENATA RIBEIRO

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COR DO  
CORANTE AZORRUBINA ( $C_2OH_{12}N_2Na_2O_7S_2$ ) EM  
ENSaios DE FOTODEGRADAÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial para  
obtenção do grau de Bacharel em Química.

Barreiras-BA

2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS E  
DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

KARLA RENATA RIBEIRO

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE COR DO CORANTE  
AZORRUBINA ( $C_2OH_{12}N_2Na_2O_7S_2$ ) EM ENSAIOS DE  
FOTODEGRADAÇÃO

A monografia foi \_\_\_\_\_ em reunião pública,  
realizada no dia \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_, no Instituto Ciências  
Ambientais e Desenvolvimento Sustentável, da Universidade Federal da Bahia,  
tendo como examinadores:

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Danilo Rodrigues de Souza, UFBA (Orientador)

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Jacques Antonio de Miranda, UFBA (Co-Orientador)

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Poty Rodrigues Lucena, UFBA

Dedico este trabalho ao que é mais importante em minha vida, Deus e minha  
família.

## AGRADECIMENTO

À Deus por ter me dado a chance de viver e ter me sustentado com seu braço forte em toda minha vida, principalmente nos momentos mais difíceis durante minha graduação, sem ele, a realização deste sonho seria impossível.

Aos meus amados pais, João Martins Ribeiro e Aparecida Maria Cardoso, que sempre torceram e pediram a Deus por mim. Sou muito grata a eles, à minha mãe, que sempre me apoiou incondicionalmente, ao meu pai pelo belíssimo exemplo de vida, simplicidade e pelo diálogo aberto sobre as coisas do mundo.

À minha querida irmã Silvana Martins, companheira e muito amada, que sempre me incentivou e apoiou em todas as decisões. Aos meus queridos irmãos, Rodrigo Martins Ribeiro a quem sempre me espelho e admiro, e ao João Bruno Martins Ribeiro a quem devo muito em minha vida por ter me olhado e vigiado para que pudesse ter uma boa educação e conduta perante a sociedade.

Ao meu esposo Maikiel Carvalho de Oliveira pela presença constante em minha vida, pelo carinho, amor e dedicação, que aos seus olhos pareço uma pessoa muito melhor. Ao meu filho (a) na qual espero sua chegada, que me deu forças para chegar ao fim e ainda continua a me dar forças para me realizar profissionalmente.

Ao meu amigo Cassio Pacheco da Silva, pela dedicação e paciência, por ter me ouvido aconselhado e contribuído em minha formação durante toda graduação. Pelo carinho e pela pessoa correta no qual sempre me espelharei.

Aos meus professores Valdeilson de Souza Braga, Luciana Lucas Machado, Poty Lucena que me apoiaram e ouviram no momento que precisei, e além é claro dos puxões de orelha na hora certa. Ao meu orientador Danilo Rodrigues de Souza, e ao co-orientador Jacques Antonio de Miranda, que me acolheu no momento que mais precisei, o meu muito obrigado! Aos demais professores de Química que direta ou indiretamente contribuíram para minha formação acadêmica e profissional. A Universidade Federal da Bahia.

Aos meus colegas de graduação em química, Nara Rocha, Talita Morgana, David Santos, Vanessa Souza, Tâmara Araujo, Paula Brito, Karine Prochnow, Renato Queiroga e Ives Oliveira, aos Químicos, Leandro, Raquel, Michael, Diana e Heloisio e aos Técnicos de laboratório, Clóves e Jorge que me ensinaram a ouvir mais as pessoas do que me expor.

"Desistir... eu já pensei seriamente nisso, mas nunca me levei realmente a sério; é que tem mais chão nos meus olhos do que o cansaço nas minhas pernas, mais esperança nos meus passos, do que tristeza nos meus ombros, mais estrada no meu coração do que medo na minha cabeça."

Cora Coralina.

## RESUMO

O presente estudo avaliou fotodegradação do corante alimentício orgânico-sintético azorrubina ( $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ ). A cinética da reação foi avaliada em nível de bancada, através da redução de sua principal banda de absorção  $\lambda_{\text{máx}}$  515 nm. Além disso, estimou-se a cinética de degradação envolvida nas reações. Para acompanhar o processo de fotodegradação, monitorou-se a descoloração do corante, utilizando um espectrofotômetro UV/Vis. Em escala de bancada, foi empregado um reator fotocatalítico nas seguintes condições: Soluções contendo: a) apenas o corante azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ); b) solução contendo corante azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e peróxido de hidrogênio 50% ( $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ ); c) solução contendo corante azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} / 6,72 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ); d) solução contendo corante azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), peróxido de hidrogênio 50% ( $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ ) e íons  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} / 6,72 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), todos foram avaliados na presença de luz ultravioleta (UV) gerada por uma lâmpada de vapor de mercúrio, 400W e adicionados simultaneamente em um volume total de 4L de soluções por um tempo total de 120 min. Para efetuar as reações com os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  foi adicionada à solução os sais ( $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . O pH da solução também foi monitorado em de 2,8 – 3,0. O acompanhamento da redução de banda principal para os experimentos a, b, c da seguinte forma, a cada 5 minutos de reação foram coletadas alíquotas de 25 mL até 120 minutos. Para o experimento d, foram coletadas alíquotas de 25 mL de 1 em 1 minuto até 10 minutos de reação, posterior a isso, alíquotas de 25 mL em 15 em 15 minutos até 120 minutos. Dentre os experimentos realizados, o processo oxidativo baseado na metodologia foto-Fenton apresentou a melhor eficiência na fotodegradação (experimento, d), conforme apontou as constantes de velocidade de reação e os espectros de absorção.

Palavras-chave: corante azo, fotodegradação; Foto-Fenton.

# SUMÁRIO

|                                                                                                                   |                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                                                            | <b>12</b>        |
| <b><u>CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</u></b>                                                             | <b><u>14</u></b> |
| 1.1. CORANTES ALIMENTÍCIOS .....                                                                                  | 14               |
| 1.2. CORANTES ORGÂNICOS SINTÉTICOS .....                                                                          | 15               |
| 1.3. TRATAMENTOS DE EFLUENTES .....                                                                               | 18               |
| 1.4. TRATAMENTO QUÍMICO.....                                                                                      | 20               |
| 1.4.1. FOTÓLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....                                   | 22               |
| 1.4.2. REAÇÕES DE FENTON E FOTO- FENTON .....                                                                     | 23               |
| <b><u>CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL .....</u></b>                                                               | <b><u>25</u></b> |
| 2.1. REAGENTES E EQUIPAMENTOS .....                                                                               | 25               |
| 2.1.1. REATOR FOTOQUÍMICO EM ESCALA DE BANCADA .....                                                              | 25               |
| 2.2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....                                                                            | 27               |
| 2.2.1. MATRIZ ESTUDADA.....                                                                                       | 27               |
| 2.2.2. EFLUENTE .....                                                                                             | 27               |
| 2.2.3. CURVA DE CALIBRAÇÃO PARA MONITORAR A REDUÇÃO DE BANDAS DO CORANTE AZORRUBINA<br>.....                      | 29               |
| 2.2.4. MONITORAMENTO DA CINÉTICA DA REAÇÃO.....                                                                   | 29               |
| 2.2.5. REDUÇÃO DA BANDA DE MÁXIMA ABSORÇÃO CORANTE AZORRUBINA UTILIZANDO REATOR EM<br>ESCALA DE BANCADA.....      | 29               |
| 2.2.6. PROCEDIMENTO DE ELIMINAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA DESCARTE .....                                   | 29               |
| <b><u>CAPÍTULO 3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</u></b>                                                         | <b><u>30</u></b> |
| 3.1. ENSAIOS INICIAIS .....                                                                                       | 33               |
| 3.1.1. EFEITO DA UV (400W) .....                                                                                  | 33               |
| 3.1.2. EFEITO DA UV (400 W) E H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,5MLL <sup>-1</sup> ) .....                         | 34               |
| 3.1.3. EFEITO DA UV (400 W) E SAIS DE Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> (7,5; 7,5 PPM) .....                     | 36               |
| 3.2. REDUÇÃO DA PRINCIPAL BANDA DE ABSORÇÃO DO CORANTE ALIMENTÍCIO AZORRUBINA POR<br>REAÇÕES DE FOTO-FENTON:..... | 37               |

|                                         |           |
|-----------------------------------------|-----------|
| <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>       | <b>40</b> |
| <b>ANEXOS.....</b>                      | <b>42</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b> | <b>44</b> |

## LISTAS DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <i>Figura 1 – Estrutura básica de corante da classe dos trifeniolmetanos.....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <i>16</i> |
| <i>Figura 2– Estrutura básica de corante da classe dos indigóides .....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <i>16</i> |
| <i>Figura 3 – Estrutura básica de corante da classe dos xantenos .....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | <i>16</i> |
| <i>Figura 4- Estrutura básica de corante da classe dos azos .....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <i>17</i> |
| <i>Figura 5-Estrutura molecular do corante alimentício azorrubina, apresenta -N=N-, naftalenos, grupos sulfonados e um grupo OH.....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | <i>19</i> |
| <i>Figura 6-Processos Oxidativos Avançados, POA (POYATUS, 2010; SOUZA, 2011).....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | <i>22</i> |
| <i>Figura 7-Sistema fotocatalítico utilizado em laboratório para a fotodegradação do corante azorrubina em escala de bancada. ....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | <i>26</i> |
| <i>Figura 8-Imagem tirada em laboratório da amostra real adquirida em lojas comerciais da cidade de Barreiras-BA. ....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | <i>27</i> |
| <i>Figura 9-Sistema fotocatalítico utilizado em laboratório para a fotodegradação do corante azorrubina em escala de bancada. ....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | <i>28</i> |
| <i>Figura 10-Espectro de absorção do corante Azorrubina .....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <i>30</i> |
| <i>Figura 11- Espectros de absorção dos reagentes .....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | <i>32</i> |
| <i>Figura 12-Espectro de absorbâncias do Corante alimentício Azorrubina (<math>1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}</math>) quando tratado com luz UV (400W). ....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                             | <i>33</i> |
| <i>Figura 13-Cinética de velocidade de reação por fotodegradação do Corante Azorrubina (<math>1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}</math>) na presença de Luz UV (400W).....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                   | <i>34</i> |
| <i>Figura 14-Espectro de absorbância do corante azorrubina (<math>1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}</math>) na presença de luz UV (400W) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 50% m/v (0,5 mL-1).....</i>                                                                                                                                                                                                                                                              | <i>35</i> |
| <i>Figura 15-Cinética de velocidade de reação por fotodegradação do Corante Azorrubina (<math>1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}</math>) na presença de Luz UV (400W) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (15ppm).....</i>                                                                                                                                                                                                                                              | <i>35</i> |
| <i>Figura 16-: Espectros de absorbância do Corante Azorrubina (<math>1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}</math>) usando luz UV (400W), Fe<sup>2+</sup> /Fe<sup>3+</sup>(7,5;7,5 ppm). ....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                    | <i>36</i> |
| <i>Figura 17-Cinética de velocidade de reação por fotodegradação do Corante Azorrubina (<math>1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}</math>) na presença de Luz UV (400W) e sais de Fe<sup>2+</sup>/ Fe<sup>3+</sup>(7,5;7,5 ppm). ....</i>                                                                                                                                                                                                                          | <i>37</i> |
| <i>Figura 18-Espectro de máximas absorbâncias do Corante Azorrubina usando luz UV(400W), Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup>(7,5;7,5 ppm) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(15ppm), fotodegradação por foto-Fenton.....</i>                                                                                                                                                                                                                                             | <i>38</i> |
| <i>Figura 19-Cinética de velocidade de reação do Corante Azorrubina (<math>1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}</math>) por foto-Fenton. ....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <i>39</i> |
| <i>Figura 20-Curva de Calibração do Peróxido de Hidrogênio (50% m/v).....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <i>42</i> |
| <i>Figura 21- Curva de calibração do Corante Azorrubina .....</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | <i>42</i> |
| <i>Figura 22-: Bioensaios utilizando alface americana (Lactuca Sativa) para avaliar o efeito tóxico do corante azorrubina (C<sub>2</sub>OH<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>) nas seguintes concentrações: 1) branco; 2) <math>1 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}</math>; 3) <math>1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}</math>; <math>1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}</math> em um tempo de germinação total de 120 h .....</i> | <i>43</i> |

## LISTA DE TABELA

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Tabela 1: Alguns métodos convencionais para tratamento de água (TROVÓ, 2009).</i> .....                                                                                                                                                                                                                                                              | 18 |
| <i>Tabela 2: Alguns potenciais padrões de agentes oxidantes(TROVÓ,2009; BRATSCH, 1989; WARDMAN,1989 ).</i> .....                                                                                                                                                                                                                                        | 21 |
| <i>Tabela 3: Reagente e soluções utilizadas.</i> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 25 |
| <i>Tabela 4: Bioensaios utilizando alface (Lactuca Sativa) para avaliar o efeito tóxico do corante azorrubina (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>) variando a concentração, considerando o tempo de germinação como fixo, o comprimento de raiz depois de germinado e o número de semente fixo. ....</i> | 43 |

## INTRODUÇÃO

A crescente expansão demográfica e industrial observada nas últimas décadas trouxe como consequência o comprometimento das águas de rios, lagos e reservatórios, podendo causar sérios riscos à qualidade da água, solos, dentre outras (RICHTER, 2007). Em muitos casos, essa situação pode ser causada por substâncias químicas liberadas de modo indiscriminado no meio ambiente como, por exemplo, os esgotos domésticos e efluentes industriais, que apresentam elevadas concentrações de produtos poluentes como detergentes, fármacos, hormônios, pigmentos, corantes, entre outros (GONZÁLEZ, 2010).

Sendo a água uma matriz ambiental complexa quanto a sua composição química, torna-se mais difícil de ser analisada e tratada. Em muitos casos, as substâncias despejadas são tóxicas e biorecalcitrantes e, portanto, persistentes ao meio ambiente (STÜLP, 2009; GONZÁLEZ, 2010) quando não submetidas a tratamento adequado. Dentre as substâncias poluentes que têm sido descartadas em grandes quantidades, citam-se as provenientes das indústrias têxteis, alimentícias, farmacêuticas, cosméticas, e as de corantes (LIZIER, 2009; FREIRE, 2010).

Das substâncias citadas anteriormente, os pigmentos e corantes sintéticos vêm sendo considerados poluentes emergentes, pois são substâncias altamente poluidoras que tem sido despejadas em grandes quantidades no meio ambiente (FREIRE, 2010), em especial pelas indústrias têxteis, uma das maiores responsáveis pelo descarte deste no meio ambiente (TROVÓ, 2009).

O grupo de corante sintético bastante empregado nas indústrias têxteis, por exemplo, e com ampla representatividade poluidora pertence à família dos azocorantes, caracterizados pelo grupo  $-N=N-$  ligados a anéis aromáticos (KUNZ E OUTROS, 2002). Esse grupo apresenta características desejáveis pelas indústrias, pois, são altamente estáveis frente a vários fatores físico-químicos, como pH, temperatura, luz e em muitos casos, de baixo valor econômico. Por outro lado, há estudos que indicam que os corantes contendo o grupo azo podem ser carcinogênicos e/ou mutagênicos. (BROWN E DEVITO, 1993).

Dentre os corantes azos, a azorrubina ( $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ ) é um corante que há pouco estudo quanto a sua toxicidade (PRADO, 2003; GOMES, 2009; STÜLP, 2009), entretanto, alguns países proibiram seu uso (GOMES, 2007). Por ser um potencial poluente devido à alta utilização por indústrias alimentícia e farmacêutica, demonstra ser um interessante modelo efluente a ser empregado em estudos para o tratamento químico.

Diante disto, objetivo do estudo foi avaliar a degradação da azorrubina ( $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ ), por meio do monitoramento da redução da banda de absorção máxima, utilizando um processo oxidativo avançado (POA). A metodologia proposta envolveu a utilização de reator de bancada, frente aos seguintes fatores redução pela presença de UV, peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), sais de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  e por fim, reação de foto-Fenton.

Em seguida ao estudo, produzimos a redação deste trabalho monográfico, o qual apresenta uma distribuição do seu conteúdo em três capítulos.

No capítulo 1 é apresentada a revisão bibliográfica que aborda as características dos corantes sintéticos, em especial os corantes azos. No capítulo 2, está descrita a metodologia utilizada, tais como o comportamento do corante azorrubina na presença das variáveis experimentais: luz UV, luz UV combinada com peróxido de hidrogênio, de luz UV combinada com sais de  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$ , combinação de todas as variáveis descritas (Reações de foto-Fenton). Apresentamos e discutimos os resultados obtidos no capítulo 3, buscando contextualizá-los frente a trabalhos publicados.

## **CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **1.1. Corantes alimentícios**

Os corantes alimentícios, considerados como aditivos alimentares, são compostos orgânicos com sítios ativos, chamados de auxocromos, que doam e recebem elétrons, tais como os grupos funcionais CO, NO<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>, OCH<sub>3</sub><sup>-</sup>, NCH<sub>3</sub><sup>-</sup>, que se fixam a um substrato conferindo cor ao alimento. Vários deles possuem grupos cromóforos que apresentam duplas ligações, >C=C<, >C=N-, >C=O e -N=N-, responsáveis por conferir a cor característica do corante (GOMES, 2009). Os tipos de interações intermoleculares que mantêm esses corantes fixos ao alimento são as ligações de hidrogênio e Van der Waals (LIZIER, 2009 ).

Geralmente, o objetivo do emprego dos corantes e pigmentos é manter a cor natural do produto, ou intensificá-la. Esta metodologia é decisiva para a primeira avaliação do consumidor (PRADO, 2007), uma vez que os produtos com boa aparência indicam um bom sinal de qualidade para os consumidores (LOCATTELI, 2008).

Os pigmentos e corantes podem ser classificados em orgânicos, inorgânicos, naturais, e sintéticos (NETTO, 2009), conforme os diferentes critérios de classificação.

Os inorgânicos são obtidos a partir de substâncias minerais e submetidos a processos de elaboração e purificação, sendo eles: dióxido de titânio, óxidos e hidróxidos de ferro, ouro e prata. São usados em revestimento para comprimidos e em preparados sólidos para refrescos (NETTO, 2009).

Os corantes orgânicos naturais, os quais são provenientes de animais e plantas, no qual o princípio ativo do corante tenha sido isolado por processo tecnológico. A maioria dos corantes naturais não tolera altas temperaturas e perdem tonalidade (MARMITT, 2010), e por isso, dificilmente estão presentes em alimentos.

Já os corantes orgânicos sintéticos são obtidos por síntese química (NETTO, 2009) e apresentam vantagens em relação aos naturais por fornecerem ampla gama de cores, por apresentarem maior estabilidade frente a alguns fatores como pH, luz e temperatura, além de possuírem alto poder absorção (MARMITT, 2010) e menor custo de produção (PRADO, 2003; LIZIER, 2009 ). Entre as várias classes dos corantes, os corantes orgânicos sintéticos são os mais utilizados pela indústria têxtil, alimentícia, farmacêutica, etc, por apresentarem as características citadas acima (PRADO, 2003; LIZIER, 2009 ).

Desde modo, percebe-se a predileção pelo uso e a importância de estudos envolvendo os corantes sintéticos.

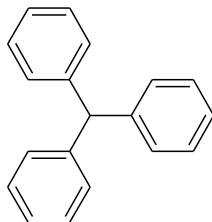
## **1.2. Corantes orgânicos sintéticos**

Os corantes sintéticos são classificados de acordo com a sua função química (MARMITT, 2010) ou pelo tipo de interação que o corante realiza com o substrato. Especificamente no caso dos corantes alimentícios, o fator mais importante é a função química. A Legislação Brasileira (ANVISA, 1999), por exemplo, utiliza desta classificação para autorizar o uso de apenas alguns corantes, geralmente pertencentes às classes dos trifenilmetanos, indigóides, xantenos e azos (PRADO, 2003; GOMES, 2009).

A título de elucidação, apresentamos a seguir as características destas classes.

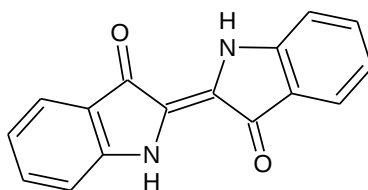
Corantes trifenilmetanos: apresentam estrutura básica de três grupos arila, grupos fenólicos e grupos sulfônicos ligados a um átomo de carbono central, o que confere a esta classe de corante alta solubilidade em água. São eles: azul brilhante, verde rápido e azul patente V. São encontrados em laticínios, balas, cereais, queijos, recheios, gelatinas, licores, refrescos.

*Figura 1 – Estrutura básica de corante da classe dos trifeniolmetanos*



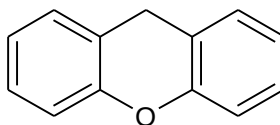
Corantes indigóides: O índigo carmim é o único representante desta classe, permitido para uso em alimentos. O carmim é encontrado em alimentos tais como bebidas, sorvetes, iogurtes, cerejas em calda, bolos, bebidas lácteas em pó e massas com vegetais, entre outros.

*Figura 2– Estrutura básica de corante da classe dos indigóides*



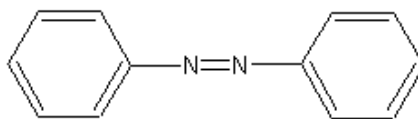
Corantes Xantenos: A eritrosina é o único corante dessa classe permitido no Brasil. Existem estudos de uma possível associação com tumores da tireóide, pela provável liberação de iodo no organismo, já que o mesmo contém 557 mg de iodo por grama de produto. Esse corante pode ser encontrado em pó para gelatinas, laticínios, refrescos, geléias.

*Figura 3 – Estrutura básica de corante da classe dos xantenos*



Corantes azos: Compreende a classe de compostos que apresenta a ligação (N=N) e são amplamente utilizados nas indústrias têxteis, papel, medicamentos, cosméticos e alimentos. São eles: amaranço, ponceau 4R, vermelho 40, azorrubina, tartrazina e amarelo crepúsculo.

Figura 4- Estrutura básica de corante da classe dos azos



Dentre os corantes sintéticos, a classe mais empregada pela indústria têxtil, alimentícia, farmacêutica, etc, são os corantes azos, os quais apresentam características desejáveis frente a aumento de temperatura, pH e outros (PRADO, 2003; LIZIER, 2009).

Os corantes azos, caracterizados por apresentar uma dupla ligação entre dois átomos de nitrogênio (-N=N-), formam ligações com grupos benzênicos e naftalênicos (GOMES, 2009), sendo que estas duplas ligações permitem conjugação entre anéis aromáticos fornecendo um sistema estendido de deslocalização eletrônica, permitindo a absorção da luz na região do visível (NETTO, 2009).

No Brasil, o órgão que regulamenta e fiscaliza o uso de corantes é a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que permite o uso de onze corantes artificiais em produtos alimentícios: amarelo tartrazina, amarelo crepúsculo, amaranato, ponceau 4R, eritrosina, vermelho 40, azul indigotina, azul brilhante FCF, azul patente V, azorrubina e verde rápido (ANVISA, 1999).

Há uma grande preocupação com o aumento do uso dos corantes azos. Os Estados Unidos proibiram o uso de alguns corantes como o Ponceau 4R, Amaranato, Azorrubina, entre outros, por serem substâncias consideradas carcinogênicas (UMBUZEIRO E OUTROS, 2009). Mas, em países como Brasil e Canadá, seu uso é liberado, pois sua estrutura química é bastante semelhante à de outros corantes permitidos (PRADO, 2003; GOMES, 2007).

Devido à proibição do uso de corantes por parte alguns países têm-se discutido, em ambiente acadêmico, a respeito da toxicidade dos corantes sintéticos e dos riscos que podem causar à saúde. Muitos autores têm reportado que problemas de saúde como alergias, rinite, broncoconstrição, hiperatividade, danificação cromossômica, tumores, entre outros; estão associados ao modo e ao tempo de exposição aos corantes (HUNGER, 1994; UMBUZEIRO, 2005; NOGUEIRA, 2007; STÜLP, 2009; TROVÓ, 2009; NAGATA, 2010).

Os corantes azos são representantes de substâncias difíceis de serem degradado pelo meio ambiente e podem causar danos à saúde, e, além disso, podem levar a poluição ambiental por meio de efluente descartado diretamente no meio ambiente sem qualquer tipo de tratamento ou por um sistema de tratamento inadequado (HUNGER, 1994; ZANONI, 1999; UMBUZEIRO, 2005; STÜLP, 2009; LIZIER, 2009; TROVÓ, 2009).

A água doce, por ser uma fonte importante para a manutenção da vida, e escassa principalmente no nordeste brasileiro, representa objeto de pesquisa imprescindível à descoberta de tratamentos simples, rápidos, eficazes e de baixo custo que possam proporcionar um descarte adequado ou o seu reuso. Pensando nisso, vários pesquisadores têm demonstrado grande interesse em avaliar novas propostas no tratamento de resíduos gerados, dentre eles os corantes (NOGUEIRA, 2007; TROVÓ, 2009; SOUZA, 2011).

### 1.3. Tratamentos de efluentes

A finalidade do tratamento de água residual é eliminar substâncias orgânicas e inorgânicas para que possa proporcionar um descarte e um reuso seguro de acordo com a legislação de cada país. No Brasil o órgão que regulamenta e fiscaliza é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução Federal 357 de 2008.

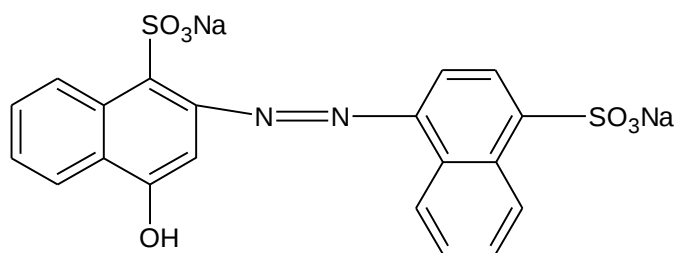
Em geral, os processos mais utilizados no tratamento de efluentes são os processos biológicos, físico (uso de carvão ativado), sobretudo, por seu menor custo e simplicidade e incineração.

*Tabela 1: Alguns métodos convencionais para tratamento de água (TROVÓ, 2009).*

| Tratamentos físicos         | Tratamentos químicos  | Tratamentos biológicos  |
|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|
| Adsorção com carvão ativado | Estabilização química | Lodos ativados          |
| Destilação                  | Catálise              | Lagoas aeradas          |
| Osmose reversa              | Oxidação              | Digestão anaeróbica     |
| Troca iônica                | Ozonólise             | Tratamento enzimático   |
| Adsorção em resina          | Fotólise              | Filtros de percolação   |
| Floculação                  | Precipitação          | Lagoas de estabilização |

Algumas substâncias recalcitrantes presentes na água apresentam maior tempo de degradação biológica devido à complexidade das estruturas químicas, sobretudo o caso dos corantes azos, que apresentam uma estrutura complexa (SPELLMEIER E STÜLP, 2009). Abaixo um exemplo de azocorante:

*Figura 5-Estrutura molecular do corante alimentício azorrubina, apresenta -N=N-, naftalenos, grupos sulfonados e um grupo OH.*



Os métodos biológicos costumam ser bastante utilizados no tratamento de efluentes industriais. Contudo, apresentam algumas condições são necessárias, tais como a exigência de uma grande área territorial para sua instalação, como ocorre nos métodos aeróbios, por exemplo. Há também o controle da população de microorganismos, que requer acompanhamento das condições ótimas de pH, temperatura e nutrientes. Além disso, há necessidade de um tempo relativamente longo para que os efluentes atinjam padrões exigidos, devido à possibilidade de alteração no metabolismo do microorganismo. Além de que, os microorganismos podem não reconhecer certa substância e não degradá-la, ou ainda, pode levá-la a produtos mais tóxicos. (FREIRE E OUTROS, 2000)

Limitações como estas têm permitido que tratamentos químicos fossem propostos como alternativa para degradação desses corantes e outras substâncias biorecalcitrantes, a subprodutos, para serem mais facilmente degradado pelo meio ambiente e ou/ como pré-tratamento para degradação biológica (MORAIS E OUTROS, 2004; PEREIRA, 2007; TROVÓ, 2009). Dentre os tratamentos de efluentes de substâncias biorecalcitrantes provenientes de efluentes industriais tais como, indústrias têxteis, farmacêuticas, agroquímicas, tintura e outros, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA) (TROVÓ, 2009; SOUZA, 2011) por se apresentarem como alternativas bastante eficazes para o tratamento de tais substâncias (NOGUEIRA, 2007).

#### 1.4. Tratamento Químico

Os tratamentos químicos surgem com uma enorme aplicabilidade em sistemas ambientais como purificação de ar, desinfecção e purificação de água e efluentes industriais. Entretanto, em meio aos processos químicos de eliminação de compostos poluentes existem processos bastante contestáveis como, a exemplo, a precipitação e a incineração. A precipitação promove somente uma mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o poluente, como ocorre em processos físicos. A incineração é um dos métodos químicos mais clássicos para a degradação de resíduos. Contudo, além de ser uma técnica cara, pode levar à formação de compostos ainda mais tóxicos que a própria substância presente no efluente a ser tratada, como é o caso dioxinas e furanos provenientes do tratamento de organoclorados (FREIRE E OUTROS, 2000).

Outra possibilidade é a degradação das espécies utilizando fontes de radiação como a UV. O método se baseia na degradação do poluente usando a energia na forma radiante para proporcionar a degradação deste. Esta energia é absorvida pelas moléculas para alcançar estados excitados mais elevados, na forma de fótons (energia por unidade quantizada), o qual fornece a energia necessária para elevar o estado de excitação e formar radicais livres que desencadeiam uma série de reações que levam a formação de novos produtos (LEIMARE E OUTROS, 1982; POLEZI, 2003; TROVÓ, 2009; ATIKNS, 2012). Entretanto, quando comparado aos POA apresenta baixa eficiência, os POA são baseados na geração de radicais hidroxilas.

Pensando nisto, os processos oxidativos avançados (POA), tornam-se uma interessante técnica, pois são baseados na ação de radicais hidroxilas ( $\text{OH}\cdot$ ) que apresentam alto poder oxidante (ALMEIDA, 2004) e, por consequência, são capazes de promover a degradação de grande parte de poluentes orgânicos (SOUZA, 2011; TROVÓ, 2009) a  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos.

A seguir, apresentamos uma série de modelos de degradação de substâncias orgânicas.

Neste método os radicais normalmente são formados em decorrência da combinação de agentes oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV)(MARMITT, 2010) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons

metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA, 2007). Os POA mais usados, geralmente são o uso de ozônio, peróxido de hidrogênio, fotocatalise e processo Fenton.

Os tipos de reações envolvidas por radicais hidroxilas são reações de abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica às substâncias que contêm insaturações, anéis aromáticos, e transferência eletrônica; que são determinados pela estrutura do composto orgânico (NOGUEIRA, 2007). Exemplos gerais de algumas reações envolvidas no processo (TROVÓ, 2009):

Abstração de átomo de hidrogênio:



Adição eletrofílica:



Transferência eletrônica:



Potencial de redução de alguns agentes oxidantes frente ao eletrodo normal de hidrogênio, estão descritos na tabela 2.

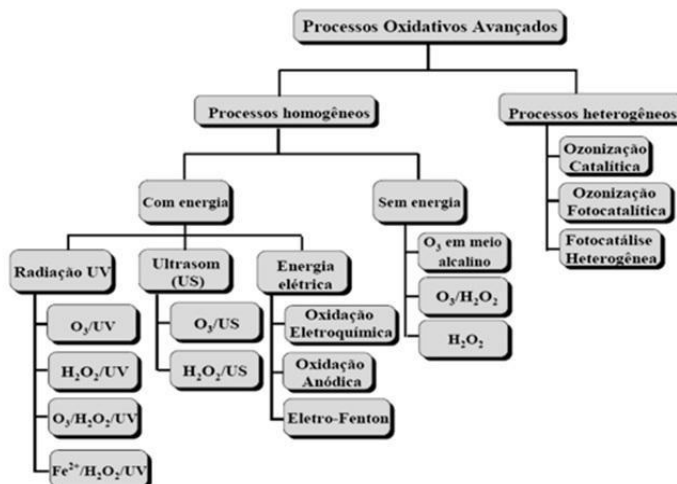
Tabela 2: Alguns potenciais padrões de agentes oxidantes (TROVÓ, 2009; BRATSCH, 1989; WARDMAN, 1989 ).

| Espécie                                                                                           | E°(V) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| $\text{F}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$                       | 3,08  |
| $\text{OH}\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$                       | 2,73  |
| $\text{O}_{2(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$             | 2,42  |
| $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}\cdot$ | 1,76  |
| $\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  | 1,6   |
| $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$                                              | 1,36  |

Em geral, quando a molécula orgânica recebe este tipo de tratamento, espera-se que ele consiga mineralizar completa ou parcialmente o composto orgânico a dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos ou leve a formação de produtos menos tóxicos. (SARRIA E OUTROS, 2002; SOUZA, 2011).

Os POA fotocatalítico podem ser divididos em dois tipos de processos: homogêneos e heterogêneos, de acordo com cada sistema. Abaixo um organograma representando a divisão dos processos oxidativos avançados (NOGUEIRA, 2007; TROVÓ, 2009; SOUZA, 2011).

Figura 6-Processos Oxidativos Avançados, POA (POYATUS, 2010; SOUZA, 2011)



#### 1.4.1. Fotólise de Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

O processo oxidativo avançado, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é um dos processos mais simples descrito. Apesar do fato de que não é muito eficiente quando comparado aos outros POA (TROVÓ, 2009; SOUZA, 2011), é uma das técnicas no qual não há geração de resíduo. Além do mais o reagente é de fácil acesso e armazenamento. Este processo está baseado na quebra homolítica do peróxido de hidrogênio por radiação UV ( $\lambda=300\text{nm}$ ) gerando assim radicais hidroxilas



Vale ressaltar que se o peróxido de hidrogênio estiver em excesso o radical  $\bullet\text{OH}$  entra em competição e consome o peróxido de hidrogênio, como abaixo descrito:

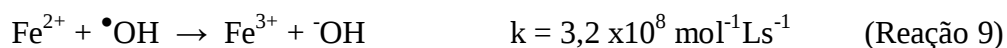


### 1.4.2. Reações de Fenton e Foto- Fenton

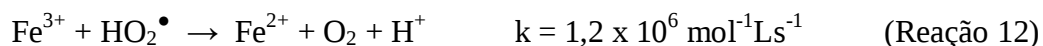
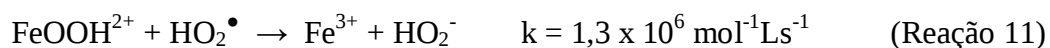
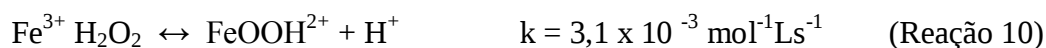
Reações de Fenton são caracterizadas por reações entre peróxido de hidrogênio e sais de ferro e produzem radicais hidróxi em meio ácido (Reação 14), capazes de oxidar compostos orgânicos, como por exemplo, ácido tartárico, málico (FENTON, 1894). no entanto, sua melhor aplicabilidade atualmente é o tratamento de compostos tóxicos e/ou biorecalcitrantes (OLIVEIRA, 2001; NOGUEIRA, 2007; DE SOUZA, 2008; MELO E OUTROS, 2009; PEREZ, 2011).



Quando está em excesso, o radical hidroxila pode oxidar o íon  $\text{Fe}^{2+}$  prejudicando o processo de reação do radical OH e matéria orgânica, formando.

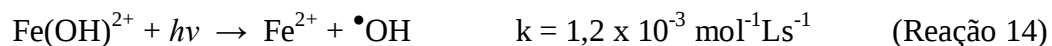
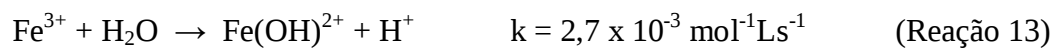


As reações que ocorrem em  $\text{pH} < 3$  impedem a formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sendo assim o  $\text{Fe}^{3+}$ , pode formar um complexo com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (complexo hidroperoxil), o qual se decompõe para formar posteriormente o  $\text{Fe}^{2+}$  e radical hidroperóxido, reações 16 e 17. Além disso, o  $\text{Fe}^{3+}$  pode reagir com o hidroperóxido e formar mais  $\text{Fe}^{2+}$ . Neste caso o  $\text{Fe}^{3+}$  promove uma reação autocatalítica, reações 18 (NOGUEIRA, 2007; SOUZA, 2011).

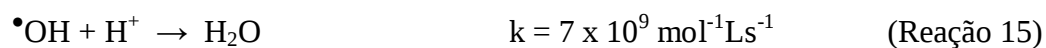


Nas reações de foto-Fenton, o  $\text{Fe}^{+3}$  reage com a água formando um complexo aquoso e em presença de luz (com o comprimento de onda próximo a 400 nm) gera mais radical hidróxi reações 19 e 20 (LANGFORD e CAREY, 1975). A irradiação deste complexo com radiação UV-Vis pode promover um elétron de um orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, resultando na redução de  $\text{Fe}(\text{III})$  a  $\text{Fe}(\text{II})$  e

oxidação do ligante (reação 20) (OLIVEIRA, 2001; NOGUEIRA, 2007; DE SOUZA, 2008; MELO E OUTROS, 2009; PEREZ, 2011).



A faixa de pH ótimo está entre 2,5 e 3,0. Acima de 3,0 ocorre a precipitação do  $\text{Fe}^{3+}$ , diminuindo a interação com o peróxido de hidrogênio e podendo levar a redução na produção de radiais hidroxilas. Abaixo de 2,5 há também uma ineficiência da reação, pois o íon hidrônio atua como sequestrador de radicais hidroxila (TROVÓ, 2009; SOUZA, 2011), conforme descrito na reação abaixo:



## CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Reagentes e equipamentos

Para a realização dos ensaios experimentais os seguintes reagentes, soluções e equipamentos foram utilizados:

*Tabela 3: Reagente e soluções utilizadas*

| Reagente                                       | Equipamentos                               |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Ácido clorídrico (Vertec)                      | Banho ultrassônico (Q3350/Quimis)          |
| Hidróxido de sódio (Vertec)                    | Balança analítica (AY220/ SHIMANDZU)       |
| Sulfito de sódio (Vertec)                      | Espectrofotômetro UV-Vis (50 Probe/ Carry) |
| Peróxido de hidrogênio (Vertec)                | Micropipeta 1-5 mL                         |
| Sulfato de ferro III (Vertec)                  | Micropipeta 100-1000 µL                    |
| Sulfato de ferro II (Vertec)                   | Micropipeta 10-100 µL                      |
| Solução corante azorrubina (indústrias Regina) | pHmetro (206MV./ METER)                    |
|                                                | Termômetro digital                         |
|                                                | Cubeta quartzo                             |

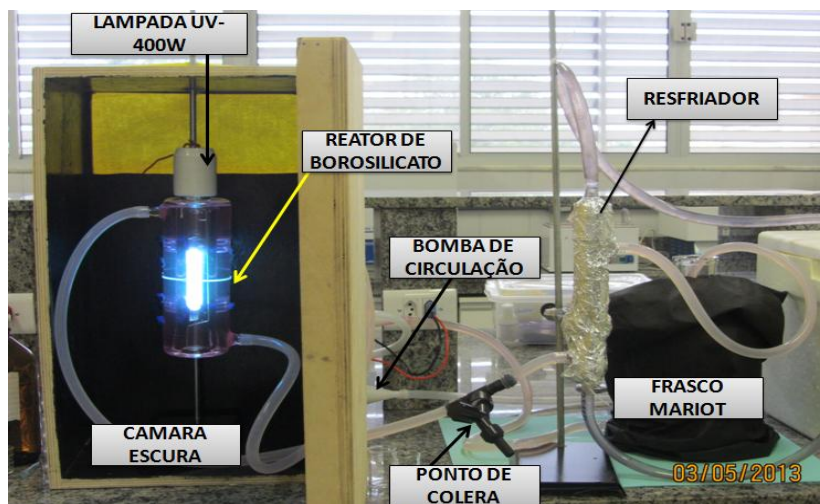
#### 2.1.1. Reator fotoquímico em escala de bancada

O sistema fotoquímico utilizado em escala de laboratório consistiu em:

- ✓ Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, com potência de 400 W (removida a proteção de vidro);
- ✓ Reservatório de vidro com capacidade de aproximadamente 6L;
- ✓ Bombas para a circulação do efluente (bomba para aquário, com capacidade de 5L);
- ✓ Reator de borossilicato;
- ✓ Condensador para troca de calor;
- ✓ Caixa de madeira;
- ✓ Mangueiras de silicone;
- ✓ Torneira.

A instalação do sistema fotoquímico consistiu em um reator de vidro de borossilicato, na qual o bulbo de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão foi introduzido. O efluente circula pelo sistema com auxílio de uma bomba de circulação de modo que a solução seja irradiada o máximo possível pela luz ultravioleta. A bomba de circulação também garante que essa solução seja resfriada com o auxílio do condensador que, em seguida, retorna ao reservatório. A figura 3 mostra o sistema fotocatalítico utilizado.

*Figura 7-Sistema fotocatalítico utilizado em laboratório para a fotodegradação do corante azorrubina em escala de bancada.*



## 2.2. Procedimentos experimentais

### 2.2.1. Matriz Estudada

A matriz estudada foi o corante alimentício em pó, azorrubina (sal di-sódico 4-hidroxi-3-[(4-sulfo-1-naftil)azo]-naftaleno-1-sulfonato) (figura 5) obtido em lojas comerciais localizadas na cidade de Barreiras – BA. Para verificar a pureza do corante alimentício, foi feito a leitura em medidor de ponto de fusão. Para os ensaios fotocatalíticos foram utilizadas soluções aquosas na concentração do corante foi  $1 \times 10^{-4}$  molL<sup>-1</sup> em um volume total de 4L.

O monitoramento da banda de absorção do corante foi realizado por meio do acompanhamento do espectro de absorção na faixa compreendida entre 300 e 800 nm.

*Figura 8-Imagem tirada em laboratório da amostra real adquirida em lojas comerciais da cidade de Barreiras-BA.*

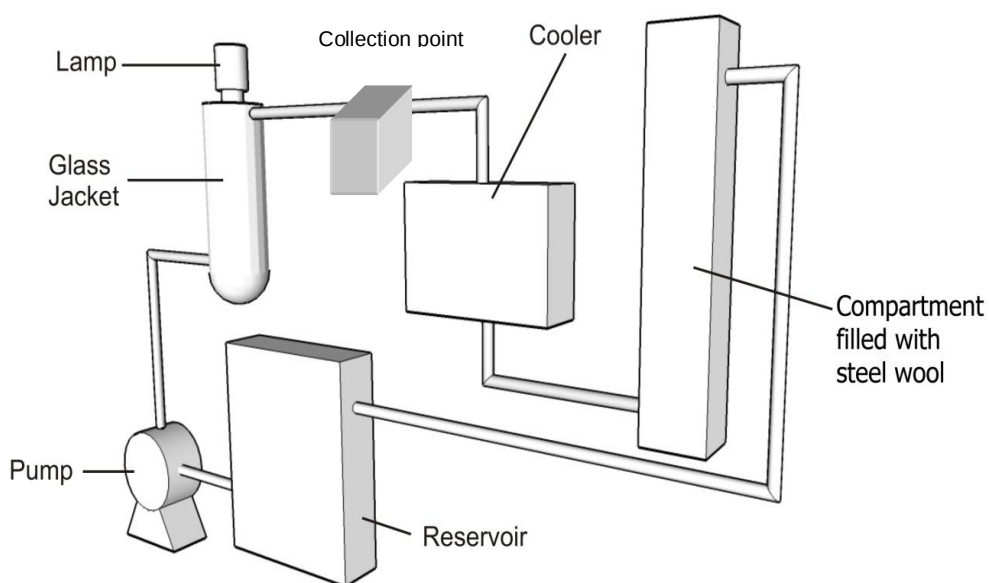


### 2.2.2. Efluente

O modelo de tratamento de efluente foi gerado a partir de um projeto piloto construído no Laboratório de Físico-química do Instituto de Ciências e Desenvolvimento Sustentável-UFBA. A amostra foi conduzida ao projeto piloto, que consiste em um reator de bancada, contendo: uma câmara escura, um reator de borosilicato, uma lâmpada UV de 400W de potência, um ponto de coleta (torneira), um condensador ou resfriador, um frasco Mariot com volume de aproximadamente 5L, como nas figuras 3 e 4.

A amostra foi introduzida no frasco Mariot com capacidade para 4 L de solução, em seguida passa pelo reator acoplado com luz UV, localizado dentro da câmara escura, seguidamente o efluente passa pelo ponto de coleta indo diretamente para o condensador ou resfriador contendo água gelada para resfriar o efluente antes que ele volte ao frasco Mariot.

*Figura 9-Sistema fotocatalítico utilizado em laboratório para a fotodegradação do corante azorrubina em escala de bancada.*



Os seguintes experimentos foram avaliados na presença de luz ultravioleta (UV) obtida pela emissão da lâmpada de vapor de mercúrio de 400W:

- (1) Solução contendo apenas o corante azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ );
- (2) Solução contendo corante azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,5 \text{ mL}^{-1}$ );
- (3) Solução contendo corante azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ) e  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  /  $6,72 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ );
- (4) Solução contendo corante azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,5 \text{ mL}^{-1}$ ) e  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  /  $6,72 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ), reação de foto-Fenton.

### **2.2.3. Curva de calibração para monitorar a redução de bandas do corante azorrubina**

Foi obtida uma curva de calibração utilizando análises espectrofotométricas na faixa de 300 a 800 nm, visando estimar as bandas de absorção do corante. Em uma cubeta de quartzo, para o branco foi adicionado 3,0 mL de água deionizada, para as concentrações corante foi feita uma faixa de concentração de  $1 \times 10^{-4}$  a  $3,13 \times 10^{-6}$  molL<sup>-1</sup>.

### **2.2.4. Monitoramento da cinética da reação**

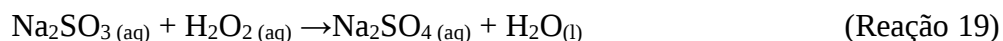
O acompanhamento da cinética de degradação foi realizado medindo a absorbância das amostras fotolisadas. A lei de velocidade para o processo é tratada como de pseudo-primeira ordem, visto que a concentração de radicais OH●, principal espécie reativa gerada, alcança rapidamente um regime estacionário durante o processo fotocatalítico (BALL, 2006).

### **2.2.5. Redução da banda de máxima absorção corante azorrubina utilizando reator em escala de bancada**

Para o monitoramento da redução da banda de absorção máxima do corante alimentício azorrubina, a metodologia adaptada por Souza (2004), na qual o pH da solução contendo a espécie analisada foi de 2,8-3,0, temperatura em torno de 40,0 °C ( $\pm 2,0$ ) e o tempo total de fotólise foi de 120 minutos, foi utilizada. Alíquotas de 25 mL do efluente modelo foram coletadas em intervalos de 5 minutos para experimentos (1), (2) e (3), descritos no item 2.2.1 até o final da reação, 120 min. Já para o experimento (4) as alíquotas foram coletadas em intervalo de 1 minuto até completar 10 minutos e, após isso, em intervalos de 15 minutos, até o final do tempo de reação (120 min).

### **2.2.6. Procedimento de eliminação de peróxido de hidrogênio para descarte**

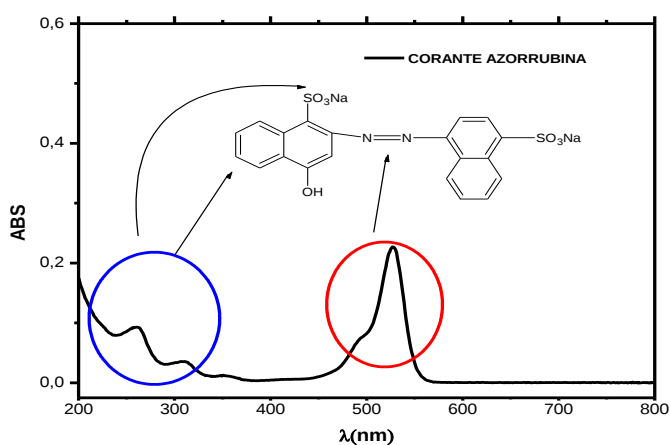
O peróxido de hidrogênio residual presente em solução foi neutralizado após a adição de solução de sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 2 molL<sup>-1</sup>, como mostra a reação 22:



### CAPÍTULO 3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O grupo cromóforo, presente na molécula de interesse é o grupo azo ( $-N=N-$ ) e apresenta absorção máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) próxima a 347 nm, entretanto, ocorre um deslocamento dessa banda de absorção devido à presença da ligação  $-CN$ , apresentando uma nova banda de absorção em aproximadamente 520 nm, figura 10 (SILVERSTIN, 1994).

*Figura 10-Espectro de absorção do corante Azorrubina*



Há também grupos importantes presentes as quais contém enxofre em ligações múltiplas, o átomo de enxofre, neste caso não possui nenhum par de elétrons isolados e os pares de elétrons associados com oxigênio parecem estar fortemente ligados. O grupo

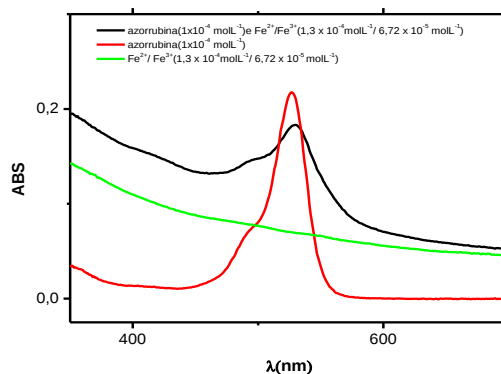
do tipo -SOX absorve geralmente na região de 220 nm e a intensidade do pico depende da eletronegatividade do grupo X ligado ao grupo sulfóxido. Quanto maior for a eletronegatividade, menor será o comprimento de onda de absorção (SILVERSTEIN, 1994). No caso destes ligantes, sua contribuição como cromóforo é negligenciável, tendo, no entanto, importância no aumento da solubilidade em água.

Os grupos naftalenos, apresentam absorção por volta de 221 a 310 nm, conforme pode ser observado no espectro da figura 10.

A amostra adquirida do corante alimentício azorrubina é uma mistura de corante azorrubina e açúcar (sacarose). Quando a amostra foi submetida à leitura do ponto de fusão apresentou uma faixa que se inicia em  $(185,55 \pm 1,16) ^\circ\text{C}$ , na literatura o valor do ponto de fusão do corante azorrubina encontrado é acima de  $300^\circ\text{C}$  (ALDRICH, 2008). Isso demonstra que a amostra obtida não está pura e que o açúcar (sacarose) presente na amostra está entrando em processo de fusão primeiramente. Entretanto a banda de absorção máxima apresentada experimentalmente próxima a 515nm (figura 10) confirmam a presença do corante azorrubina (PRADO E GODOY, 2003).

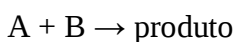
A figura 11 apresenta os espectros de absorção dos reagentes utilizados neste trabalho, tais como solução de peróxido de hidrogênio 50% ( $0,5\text{mL L}^{-1}$ ), solução de corante azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), solução de sais de  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} / 6,72 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e solução de corante azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) e sais de  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} / 6,72 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Este espectro (figura 11) nos possibilita compreender melhor o comportamento desses reagentes frente à fotodegradação apresentados nos espectros de absorbância exposto nos seguintes procedimentos: ensaios iniciais e redução da banda principal do alimentício corante azorrubina por reações de foto-Fenton.

Figura 11- Espectros de absorção de alguns dos reagentes de trabalho



Para cada um dos parâmetros utilizados na fotólise, a cinética de velocidade de reação foi baseada na velocidade de reação de pseudo-primeira ordem (BALL, 2006).

Um composto A adicionado ao um composto B gera um produto P.



Calculo da velocidade da reação:

Sendo que,

$$v = k [A]^1 \text{ e } v = - d [A] / dt$$

logo,

$$k [A] = - d [A] / dt$$

$$-k dt = d [A] / [A]$$

$$-k \int dt = \int d [A] / [A]$$

$$-kt = \ln[A] - \ln[A]_0$$

( Equação 3)

Onde v, velocidade de reação; k, constante da reação; t, tempo de reação total; [A] concentração final e [A]<sub>0</sub> concentração inicial. Contudo, como a velocidade de formação do  $\bullet\text{OH}$  é tratada como pseudo-primeira ordem (SOUZA, 2012), uma vez que em um meio reacional quando o  $\bullet\text{OH}$ , o principal reagente está em excesso ou a sua concentração não está variando durante o tempo de monitoramento a reação pode ser tratada como de se fosse de primeira ordem (BALL, 2006).

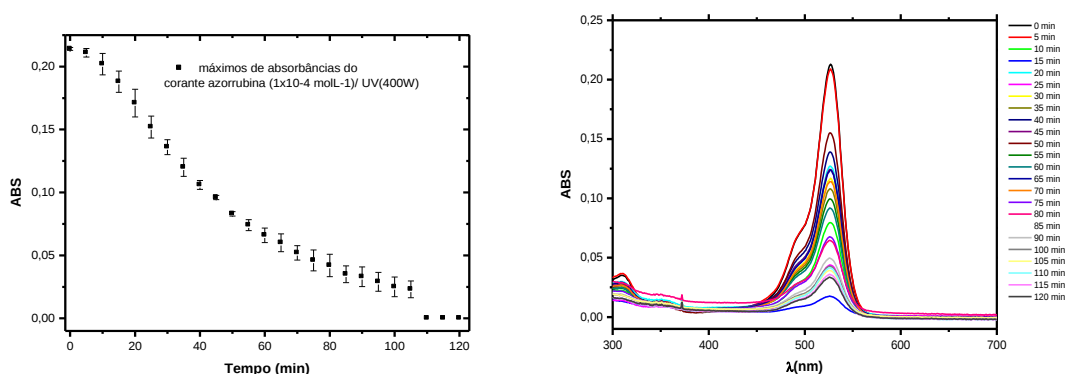
### 3.1. Ensaios Iniciais

Os ensaios iniciais consistiram em avaliar a redução da principal banda de absorção do corante azorrubina (figura 10) frente aos reagentes da reação de foto-Fenton separadamente, para estimar-se a eficiência dos reagentes e o tratamento químico por reação de foto-Fenton. A concentração de trabalho do corante azorrubina,  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  foi adotada devido a ensaios prévios de toxicidade com alface (*Lactuca Sativa*) a fim de verificar a influencia do corante no seu desenvolvimento (anexo).

#### 3.1.1. Efeito da UV (400W)

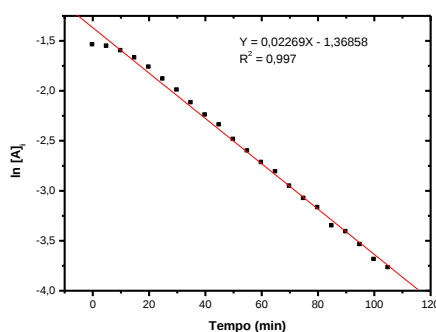
A energia na forma radiante proporcionada para degradação do efluente apresentou baixa eficiência quando comparada à fotodegradação por processo oxidativo avançado, POA, (TROVÓ, 2009) como relatado na revisão bibliográfica, 1.4.1, deste trabalho. Os gráficos da figura 12 demonstram a degradação um pouco mais lenta quando comparada aos outros ensaios iniciais, podendo se observar uma faixa de 0 - 105 minutos para a redução de cor no gráfico de absorbância versus tempo de reação.

Figura 12-Espectro de absorbâncias do Corante alimentício Azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) quando tratado com luz UV (400W).



A figura 13 demonstra a cinética da velocidade de reação por fotodegradação utilizando somente luz UV (400W). A linearidade apresentada experimentalmente para este procedimento evidencia uma redução de cor de forma relativamente lenta, na qual apresenta um tempo para a redução de cor lenta.

Figura 13-Cinética de velocidade de reação por fotodegradação do Corante Azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença de Luz UV (400W)



### 3.1.2. Efeito da UV (400 W) e $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ )

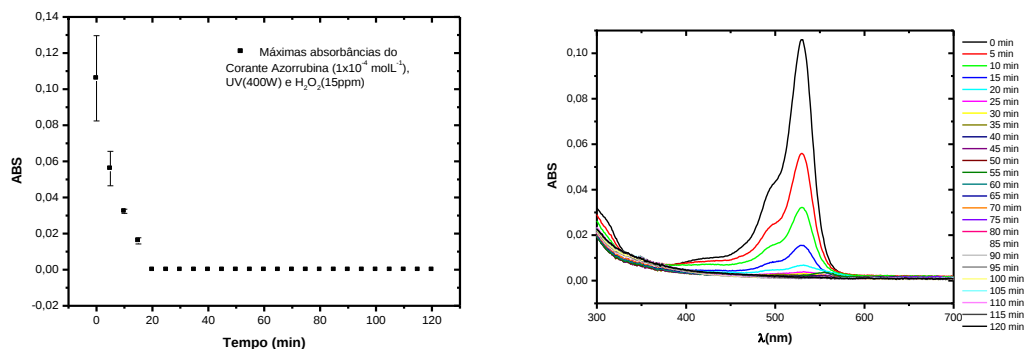
O POA por UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentou um interessante sistema para redução de cor (figura 14), em uma faixa de 0 - 15 min de reação, a solução não apresentava mais coloração. Ou seja, a banda de absorção principal, proporcionada pela ligação azo (-N=N-) a qual confere cor ao efluente não apresentava mais absorção por volta da região 520 nm. O radical ( reação 4) envolvido na descoloração foi formado da seguinte forma:



O radical gerado a partir desta reação, já descrita na revisão 1.4.3, promove a quebra da ligação azo, -N=N-, presente no corante azorrubina (TROVÓ, 2009; SOUZA, 2011).

Segundo Souza, 2004, a concentração de peróxido de hidrogênio (50% m/v) que apresenta melhor fotodegradação frente ao glifosato comercial foi a  $0,5 \text{ mL L}^{-1}$ , pois apresenta um alta velocidade de reação, valor de k é igual  $6,46 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Para tanto, a concentração de peróxido de hidrogênio adotada para este trabalho foi à mesma que Sousa, 2004 encontrou para o maior valor de k ( $6,46 \times 10^{-3}$ ). (SOUZA, 2004; SOUZA, 2012).

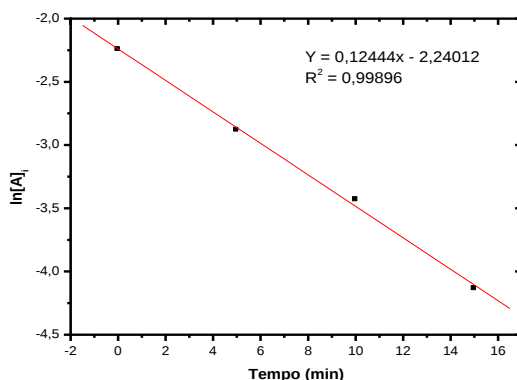
Figura 14-Espectro de absorbância do corante azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença de luz UV (400W) e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 50% m/v (0,5  $\text{mLL}^{-1}$ ).



Mattos (2003), em seu estudo sobre importância e determinação do peróxido de hidrogênio faz uma citação sobre os principais agentes oxidantes, listando os mais poderosos e associando-os aos seus respectivos potenciais padrão  $E^\circ$  (V) tem-se: flúor (3,0), radical hidroxila (2,8), ozônio (2,1), peróxido de hidrogênio (1,77), permanganato de potássio (1,7) e dióxido de cloro (1,5) (SCHUMB E OUTROS, 1955; EVERSE E OUTROS, 1991), no qual afirma o alto poder de oxidação do peróxido de hidrogênio.

Pela figura 15, pode-se perceber que a velocidade de redução de cor foi bastante eficaz com utilização do sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  na fotodegradação do corante azorrubina.

Figura 15-Cinética de velocidade de reação por fotodegradação do Corante Azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença de Luz UV (400W) e  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,5  $\text{mLL}^{-1}$ ).

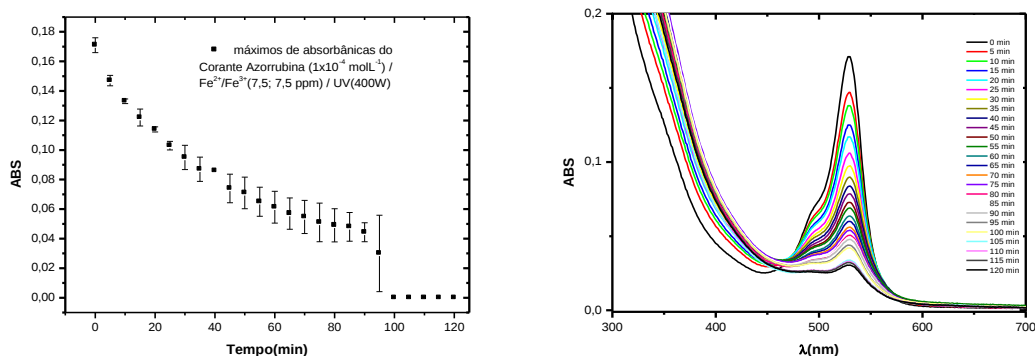


### 3.1.3. Efeito da UV (400 W) e Sais de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ / $6,72 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ )

A quantidade máxima permitida de ferro solúvel em efluentes, de acordo com a legislação ambiental estabelecida pelo CONAMA (BRASIL, 2008) é de  $15 \text{ mgL}^{-1}$ . Deste modo, para o estudo a quantidade estabelecida foi  $7,5 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $7,5 \text{ mgL}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$ , ou seja, ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  /  $6,72 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) respectivamente. Os sais de  $\text{Fe}^{2+}$  /  $\text{Fe}^{3+}$  ao serem adicionados em água, geram um complexo de ferro que na presença de luz ultravioleta (UV) e íons  $\text{H}^+$  fornecidos pelo excesso de água no meio reacional, produzem radicais hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) capazes de quebrar a ligação azo,  $-\text{N}=\text{N}-$ , presente na molécula de interesse, figura 1. O grupo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) apresenta pares de elétron livres que ao se ligar ao grupo hidroxila, possibilita a quebra deste grupo presente na molécula de interesse (BRUICE, 2009) e consequentemente reduz a cor da solução.

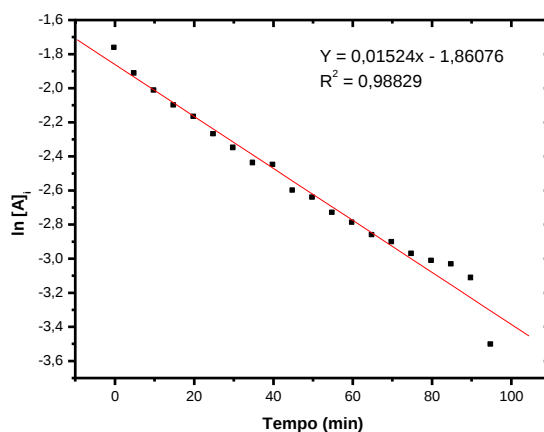
O espectro de absorvâncias do corante azorrubina usando luz ultravioleta e sais de ferro, a figura 16, demonstra um gráfico correlacionando o tempo de fotodegradação gasto neste procedimento por absorvância máxima. Além disso, também apresenta outro gráfico de absorvância versus comprimento de onda o qual expõe uma elevação no espectro por volta de  $300 - 450 \text{ nm}$ , este efeito é causado pela presença de sais de ferro demonstrada no espectro de absorção dos reagentes, figura 11.

Figura 16-: Espectros de absorvância do Corante Azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ ) usando luz UV (400W),  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$  /  $6,72 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ).



Entretanto, pelo gráfico da cinética de velocidade de reação, figura 14, a fotodegradação foi bastante lenta.

*Figura 17-Cinética de velocidade de reação por fotodegradação do Corante Azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença de Luz UV (400W) e sais de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (7,5;7,5 ppm).*



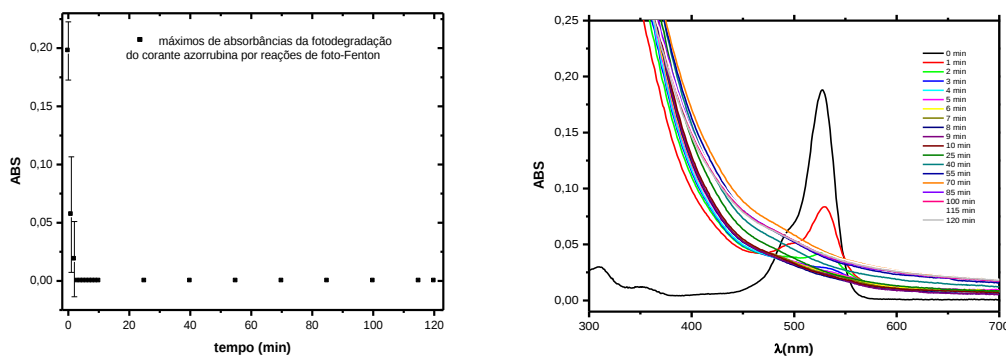
### 3.2. Redução da principal banda de absorção do Corante Alimentício Azorrubina por reações de foto-Fenton:

A eficiência do processo foto-Fenton depende da concentração de peróxido de hidrogênio, os sais de ferro e a luz ultra violeta, UV, uma vez que a sua decomposição geram radicais hidroxilas, os quais são os principais responsáveis pelo processo de degradação (POLEZI, 2003; TROVÓ, 2009; SOUZA, 2012). O processo oxidativo avançado, POA, por foto-Fenton foi bastante eficaz quanto ao objetivo deste trabalho. Em apenas 2 minutos houve a redução de cor do corante azorrubina, o que se pode perceber pelos gráficos da figura 18 obtidos experimentalmente.

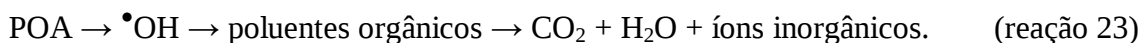
Para o monitoramento de fotodegradação do corante azorrubina por reações de foto-Fenton foram coletadas amostras de 25 mL em intervalos de 1 minuto nos 10 minutos iniciais e depois disso, de 15 em 15 minutos até o final da reação, visando uma melhor visualização da redução de sua principal banda de absorção. A medida levou em consideração o fato de que a velocidade de redução de cor ser muito rápida, como se pode perceber pela cinética de fotodegradação do corante na figura 19.

O espectro de absorvância do corante azorrubina fornecido pela figura 15 nos concede a visualização da redução de cor ao longo do processo de fotodegradação, nos fornecendo a máxima absorção do corante versus o tempo de fotodegradação, e a absorção do corante azorrubina por comprimento de onda. No gráfico de absorvância versus comprimento de onda quando começa a ocorrer a fotodegradação por reação de Fenton é observado um elevação no gráfico por volta de 350 -450 nm, este comportamento ocorre pela presença de sais de ferro como observado nas figuras 8 e 13.

*Figura 18-Espectro de máximas absorvâncias do Corante Azorrubina usando luz UV(400W), Fe<sup>2+</sup> / Fe<sup>3+</sup>(7,5;7,5 ppm) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(15ppm), fotodegradação por foto-Fenton.*

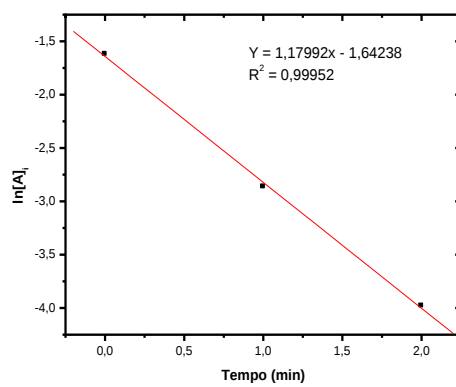


Segundo Souza (2011) as reações por processo oxidativo avançado favorecem uma mineralização total ou parcial de compostos orgânicos a CO<sub>2</sub>, inorgânicos e H<sub>2</sub>O ou levam a formação de produtos menos tóxicos.



Como principal objetivo deste estudo foi à utilização do processo oxidativo avançado, foto-Fenton para a redução de cor do corante azorrubina, a figura 19 fornece a demonstração da redução de cor em poucos minutos de tratamento com reagentes de foto-Fenton. Este POA foi bastante eficaz como era de se esperar pelo alto valor da constante de velocidade,  $k$  (76 mol<sup>-1</sup>Ls<sup>-1</sup>) encontrado na literatura, revisão bibliográfica 1.4.4.

Figura 19-Cinética de velocidade de reação do Corante Azorrubina ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) por foto-Fenton.



## CONSIDERAÇÕES FINAIS

O corante alimentício azorrubina foi adotado por que na literatura, revisão 1.4, descreve alguns corantes nos quais apresenta algum tipo de toxicidade. Submetendo esse corante a ensaios iniciais de toxicidade pode-se perceber que interferiu no desenvolvimento da alface nesta concentração  $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ , e a não germinação na concentração de  $1 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  (Anexo). Partindo do pressuposto do desenvolvimento sustentável que ao tratar esse efluente em laboratório gera mais resíduos fez se necessário adotar um tratamento com menor concentração de corante  $1 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1}$ , para um estudo mais completo seria necessário o teste de toxidez mais apurado, entretanto, como em alguns países já proibiram o seu uso, foi imprescindível um estudo para tratamento piloto do efluente.

Foram avaliados os comportamentos dos reagentes de foto-Fenton separadamente para melhor visualizar a eficácia de cada um. O efeito de luz ultravioleta (UV- 400W) sobre o corante azorrubina (procedimento 2.1.1, (1)) não apresentou muita eficácia quando comparada os procedimentos 2.1.1.(2), (4). Os resultados encontrados sobre o efeito da luz ultravioleta sobre o corante azorrubina (procedimento 2.1.1.(1)) foram bem próximo ao parâmetro utilizado no procedimento 2.1.1.(3), procedimento que faz uso de luz ultravioleta UV- 400W e sais de  $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$  ( $1,3 \times 10^{-4} \text{ molL}^{-1} / 6,72 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ), também pode-se comprovar pelos espectros de absorção obtidos experimentalmente comparando as figuras 12 e 16, e as figuras 13 e 17, demonstrado no

capítulo 3. Para tanto seria necessário um estudo mais detalhado, um estudo multivariada sobre a concentração mais adequada para o uso os sais de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e o uso diferentes potências da luz ultravioleta para a redução de cor do corante azorrubina.

No procedimento 2.1.1 (2), onde se faz o uso do sistema UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  para reduzir a coloração do corante azorrubina apresentou um interessante processo de oxidação como relatado na discussão dos resultados, 3.1.2, em aproximadamente 15 minutos de reação o corante não apresentava mais coloração. Ou seja, a produção de radical hidroxila  $\bullet\text{OH}$  por esse tratamento foi bastante eficaz, além de ser um sistema bastante simples e reprodutível.

Já para o procedimento 2.1.1 (4), onde os reagentes de Fenton foram potencializados com luz ultravioleta (UV), processo foto-Fenton, possibilitou a fotodegradação em apenas 2 minutos de reação. Para tanto os gráficos das figuras 18 e 19 nos auxiliam na visualização da eficiência desse procedimento, fotodegradação por processo foto-Fenton.

Este estudo foi bastante proveitoso para a pesquisa sobre tratamentos de efluentes biorecalcitrantes, pois apresentou eficiência na redução de cor da molécula azorrubina (figura 10) proposta deste trabalho. Seguindo pela suposição que o corante azorrubina é um poluente em potencial devido sua complexidade molecular (figura 10) o uso de processos químicos possibilitaram a quebra da ligação azo da molécula e por tanto a redução de sua complexidade. Vale ressaltar que a redução de sua complexidade é de grande valia, pois os tratamentos mais utilizados para efluentes provindos de corantes azos no Brasil não são tão eficazes quanto ao tempo tratamento e a sua degradação.

## ANEXOS

Figura 20-Curva de Calibração do Peróxido de Hidrogênio (50% m/v)

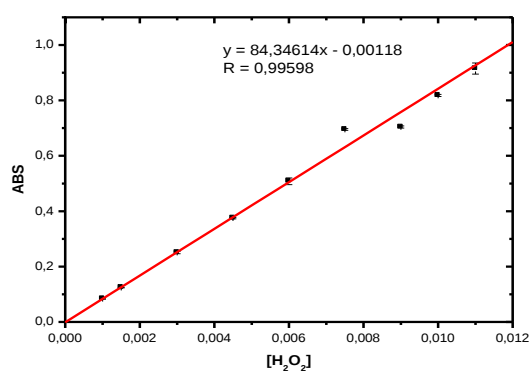


Figura 21- Curva de calibração do Corante Azorrubina

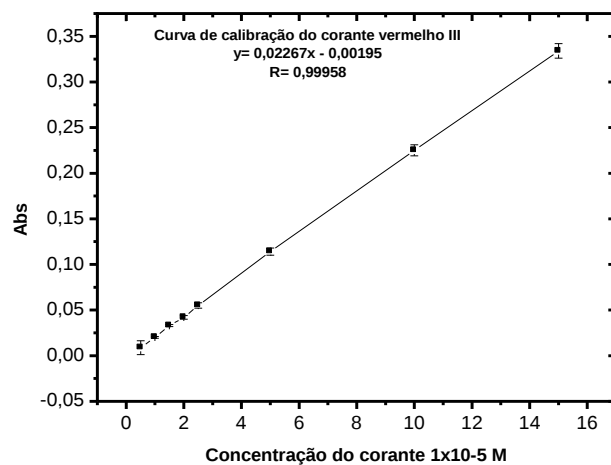


Figura 22-: Bioensaios utilizando alface americana (*Lactuca Sativa*) para avaliar o efeito tóxico do corante azorrubina ( $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ ) nas seguintes concentrações: 1) branco; 2)  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; 3)  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ; 4)  $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  em um tempo de germinação total de 120 h

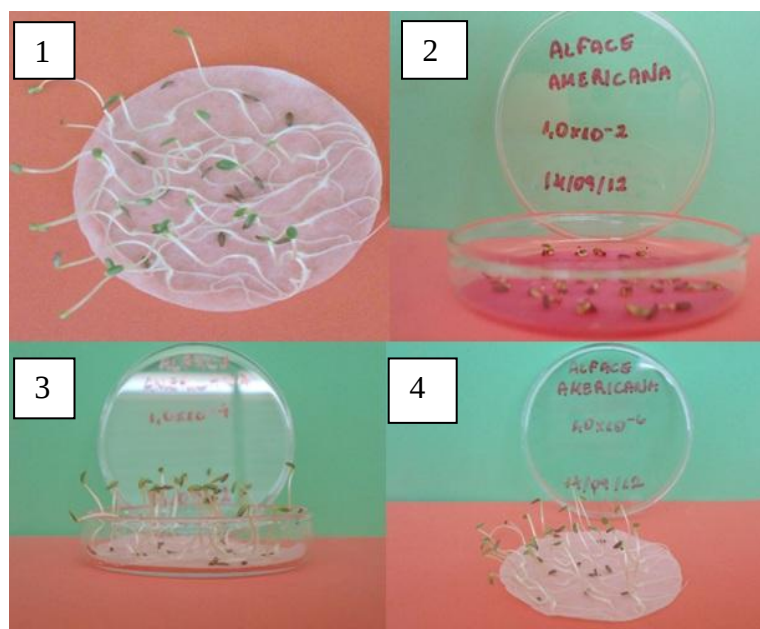


Tabela 4: Bioensaios utilizando alface (*Lactuca Sativa*) para avaliar o efeito tóxico do corante azorrubina ( $C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$ ) variando a concentração, considerando o tempo de germinação como fixo, o comprimento de raiz depois de germinado e o número de semente fixo.

| ( <i>Lactuca Sativa</i> ) | Branco | $1 \times 10^{-2} (\text{mol L}^{-1})$ | $1 \times 10^{-4} (\text{mol L}^{-1})$ | $1 \times 10^{-6} (\text{mol L}^{-1})$ |
|---------------------------|--------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Nº de germinadas          | 25     | 25                                     | 25                                     | 25                                     |
| Comp. da raiz (cm)        | 3,046  | 0                                      | 1,578                                  | 2,958                                  |
| Tempo de germinação       | 120 h  | 120 h                                  | 120 h                                  | 120 h                                  |

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALDRICH, **Manual de produtos químicos**, 2007-2008, 769-742 p.

ALMEIDA E.; REGINA M.; ROSA M. A. e DURAN N., Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818-824, 2004.

ANVISA Resolução n. 105. Disponível em <[www.anvisa.gov.br/legis/resol/44\\_77.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/44_77.htm)>. Acesso em 11 de novembro 2011.

AZEVEDO E. B. VIANNA, V. B. TÔRRES, A. R. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, p. 1353-1358, 2008.

BALL D. W. **Físico-Química**. vol. 2. São Paulo. Editora Thomson, 2006, 727-780 p.

BRASIL. R. Conama. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. n. 357 de 17 de março de 2008.

BRATSCH, S.G. Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298,15 K. **Journal Reference Data**, v.18, p. 1-21, 1989.

BROWN, M. A.; DEVITO, S.C.; New tendencies on textile effluent treatment. **Revisit Environmental Science Technological**, v.23, p. 249, 1993.

CHANLONA S. JOLY-POTTUZA, L. CHATELUTA, M. VITTORIA, O. CRETIERB, J. L. Determination of Carmoisine, Allura red and Ponceau 4R in sweets

and soft drinks by Differential Pulse Polarography. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, p. 503–515, 2005.

DE SOUZA K. V., PERALTA-ZAMORA P. e ZAWADZKI S. F. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processos Fenton, **Química Nova**, Vol. 31, p 1145-1149, 2008.

EVERSE, J.; EVERSE, K. E.; GRISHAM, M. B.; **Peroxidases in Chemistry and Biology**, CRC Press: New York, 1991

FENTON H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. **Journal Chemical Society**, v. 65, p. 899–911, 1894.

FREIRE F.B.; FREITAS, S.I.; **Avaliação da remoção de cor de um efluente têxtil sintético**. Engenharia Ambiental. Espírito Santo do Pinhal: jul./set, 2010 p. 241-249, não publicado.

GOMES K. LEITE, H. L. MOREIRA, S. NOVAES, M. R. Avaliação da presença de corantes azóicos em medicamentos para uso pediátrico comercializado no Brasil. **Compêndio Ciências Saúde**, v. 18, p. 51-56, 2007.

GOMES L. M.; **Estudo da otimização do processo Fenton para o descolorimento dos corantes azos**, dissertação (mestrado em Ciência) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

GONZÁLEZ L. F., SARRIA, V., SÁNCHEZ, O. F. Degradation of chlorophenols by sequential biological-advanced oxidative process using *Trametes pubescens* and TiO<sub>2</sub>/UV. **Bioresource Technology**, v. 1, p. 3493–3499, 2010.

HUNGER K. On the toxicology and metabolism of azo dyes. **Chimica**, v. 48, p. 520-522, 1994.

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

LANGFORD C.H. e CAREY J.H. The charge transfer photochemistry of the hexaquoiron(III) ion, the chloropentaaquoiron(III) ion, and the mu-dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 53, p. 2430-2435, 1975.

LIZIER T.M.; **Ocorrência de aminas aromáticas como subprodutos da degradação dos corantes sudan III e disperso amarelo 9**, dissertação (mestrado em Química) Instituto de Química Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.

LOCATTELI K. M. DE M.; **Deteção de genotoxicidade dos corantes artificiais Amarelo Tartrazina e Vermelho 40 pelo teste SMART de asa, em *Drosophila melanogaster* instituto de genetica e bioquimica**, dissertação (mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

MARMITT S., PIROTTA L. V. e STULP S. Aplicação de fotólise direta e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios. **Química Nova**, v. 33, p. 384-388, 2010.

MELO, S. A. S; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P.; Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, 188-197, 2009.

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

MORAIS, J. L. de; SITORI, C.; ZAMORA, P. G. P; **Emprego de processos oxidativos avançados visando o aumento da biodegradabilidade de chorume de aterro sanitário**. Congresso Brasileiro de ciência e tecnologia em resíduos e desenvolvimento sustentável-ICTR, Florianópolis –SC, 2004. p. 4797-4805.

NAGATA N.; SANTOS, M. E; DEMIATE, I. M. Determinação simultânea de amarelo tartrazina e amarelo crepúsculo em alimentos via espectrofotometria UV-VIS e métodos de calibração multivariada. **Ciência e Tecnologia em Alimento**, v. 30, p. 903-909, 2010.

NETTO R.C.M. dossie corantes. Disponível em <<http://www.revista-fi.com/materiais/106.pdf>>. Acesso em 23 de novembro 2011.

NOGUEIRA R. F. P., TROVO A. G., DA SILVA M. R. A., VILLA R. D. e DE OLIVEIRA M. C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA M. C., NOGUEIRA R. F. P., GOMES NETO J. A., JARDIM W. F. e ROHWEDDER J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação de foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188 - 190, 2001.

OLIVEIRA M. C., NOGUEIRA R. F. P., NETO J. A. G., JARDIM W. F. e ROHWEDDER J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188-190, 2001.

PEREZ J. A. S., JORDA L. S. J., MARTIN M. M. B., GOMEZ E. O., REINA A. C., SANCHEZ I. M. R. e LOPEZ J. L. C. Economic evaluation of the photo-Fenton process. Mineralization level and reaction time: The keys for increasing plant efficiency. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1924-1929, 2011.

POLEZI, M. **Aplicação de processo oxidativo avançado (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV) no efluente de uma ETE para fins de reuso**. (Mestrado em Engenharia Civil) – da Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2006.

POYATOS J. M., MUÑO M. M., ALMECIJA M. C., TORRES J. C., HONTORIA E. e OSORIO F. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. **Water Air Soil Pollut**, v. 205, p. 187 – 204, 2010.

PRADO M. A. GODOY, H.T., Corantes artificiais em alimento. **Alimento Nutrição**, v. 14, p. 237-250, 2003.

PRADO M. A., GODOY, H.T., Teores de corantes artificiais em alimentos determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. **Química Nova**, v. 30, p. 268-273, 2007.

RICHTER C. A. **Tratamento de água, tecnologia atualizada**. 15 ° ed. São Paulo: Editora Blucher, 2007.

SARRIA V., PARRA S., ADLER N., PÉRINGER P., BENITEZ N. e PULGARIN C. Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. **Catalysis Today**, v. 76, p. 301–315, 2002.

SCHUMB, W. C.; SATTERFIELD, C. N.; WENTWORTH, R. L.; **Hydrogen Peroxide**, Reinhold: New York, 1955.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5° ed. São Paulo. Editora Guanabara, 1994.

SKOOG D. A. **Fundamentos de Química Analítica**. 8° ed. São Paulo. Editora: Thomson, 2006.

SOUZA D. R., **Degradação da matéria orgânica proveniente de efluente de indústria de madeira, empregando fotocatalise e radiação solar**, dissertação (mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

SOUZA D. R.; **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**, tese (doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

STÜLP S. SPELLMEIER, J. G. Avaliação da degradação e toxicidade dos corantes alimentícios eritrosina e carmim de cochonilha através de processo fotoquímico. **Ambiental Catarinense**, v. 6, p. 65-83, 2009.

TOLEDO M. C. F. Regulamentação de uso de corantes naturais. **Archivos Latino Americano de Nutricion**, v. 49, p. -S, 1999.

TROVÓ A. G.; **Foto degradação de fármacos por processos oxidativos avançados utilizando fonte de irradiação artificial e solar: avaliação química e toxicológica**. Instituto de Química Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2009.

UMBUZEIRO G. A.; FREEMAN, H. S.; WARREN, S. H.; OLIVEIRA, D. P.; TERAQ, Y.; WATANABE, T.; CLAXTON, L. D. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais river. **Chemosphere**, v. 60, p. 55-64, 2005.

WARDMAN, P. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v 18, p. 1637-1723, 1989

ZANONI M. V. B.; CARNEIRO, P. A.; FURLAN, M.; DUARTE, E. S.; GUARATINI, C. C. I.; FOGG, A. G. Determination of the vinylsulphone azo dye, remazol brilliant orange 3R, by cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 385, p. 385-392, 1999.