

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

CAMPUS AVARÉ

CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA DE BIODISSISTEMAS

JÉSSICA CAROLINA DESSIBIO VIDOTTO

**PROPOSTA DE PROCEDIMENTO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES
CONTENDO ÁCIDO 3,5-DINITROSALICÍLICO E FENOL, ORIUNDOS DA ANÁLISE
DE AÇÚCARES REDUTORES**

**AVARÉ
2022**

JÉSSICA CAROLINA DESSIBIO VIDOTTO

**PROPOSTA DE PROCEDIMENTO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES
CONTENDO ÁCIDO 3,5-DINITROSALICÍLICO E FENOL, ORIUNDOS DA ANÁLISE
DE AÇÚCARES REDUTORES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia de Biosistemas do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo - *Campus Avaré*, como requisito parcial à obtenção do título de Engenheiro de Biosistemas.

Orientador(a): Profa. Dra. Marcela Pavan Bagagli

AVARÉ
2022

Catologação na fonte
Instituto Federal de São Paulo – Campus Avaré

Vidotto, Jéssica Carolina Dessibio

Proposta de procedimento para tratamento de efluentes contendo ácido 3,5-dinitrosalicílico e fenol, oriundos da análise de açúcares redutores/ Jéssica Carolina Dessibio Vidotto – Avaré, 2022. 63 p.

Orientador: Prof.^a Dra. Marcela Pavan Bagagli

Monografia (Graduação – Bacharelado em Engenharia de Biosistemas) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – Campus Avaré, Avaré, 2022.

1. Degradação de compostos recalcitrantes. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Fotólise. 4 Compostos fenólicos. 5. Compostos nitrofenólicos. I. Bagagli, Marcela Pavan. II. Título.

FORMULÁRIO N.º 45/2022 - CBEB-AVR/DAE-AVR/DRG/AVR/IFSP

FOLHA DE APROVAÇÃO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

IDENTIFICAÇÃO DO(A) ALUNO(A)

Nome: JÉSSICA CAROLINA DESSIBIO VIDOTTO

Título: PROPOSTA DE PROCEDIMENTO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO ÁCIDO 3,5-DINITROSALICÍLICO E FENOL, ORIUNDOS DA ANÁLISE DE AÇÚCARES REDUTORES

Curso: Bacharelado em Engenharia de Biossistemas

BANCA EXAMINADORA

Nome: Dra. Adria de Sousa Bentes

Instituição/Departamento: IFSP - Câmpus Capivari

Nota: 9,5 **Julgamento:** (x) Aprovado () Reprovado

Assinatura: [assinado eletronicamente]

Nome: Prof. Dr. Gustavo Pio Marchesi Krall Ciniciato

Instituição/Departamento: IFSP - Câmpus Avaré

Nota: 9,6 **Julgamento:** (x) Aprovado () Reprovado

Assinatura: [assinado eletronicamente]

Nome: Marcela Pavan Bagagli

Instituição/Departamento: IFSP - Câmpus Avaré

Nota: 9,8 **Julgamento:** (x) Aprovado () Reprovado

Assinatura: [assinado eletronicamente]

RESULTADO FINAL

Como parte das exigências para conclusão do Curso de Engenharia de Biossistemas, o candidato(a)/aluno(a), em sessão pública, foi considerado **Aprovada** pela Comissão Examinadora, com média final **9,6**.

Avaré, 14 de Dezembro de 2023.

Documento assinado eletronicamente por:

- **Marcela Pavan Bagagli, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO**, em 14/12/2022 10:57:28.
- **Adria de Sousa Bentes, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO**, em 14/12/2022 11:46:41.
- **Gustavo Pio Marchesi Krall Ciniciato, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO**, em 14/12/2022 15:45:40.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 14/12/2022. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifsp.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 464786

Código de Autenticação: ae43734402



FORMULÁRIO N.º 45/2022 - CBEB-AVR/DAE-AVR/DRG/AVR/IFSP

via IFSP, 2ª via do(a) Aluno(a), 3ª via do(a) Co-orientador(a)
Jras"

"Este documento não contém

Dedico essa monografia aos meus pais e avós,
em especial ao meu eterno avô Antônio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por ter me proporcionado chegar até aqui, me fornecendo força e saúde para superar os obstáculos encontrados.

Aos meus familiares, pelo amor e incentivo, especialmente ao meus pais, Emerson e Luciana pelo apoio incondicional e por serem meu alicerce, me amparando nos momentos difíceis e compreendendo a minha ausência enquanto me dedicava a graduação.

Aos amigos por sempre me incentivarem e estarem ao meu lado, principalmente a Lígia e Letícia, que conheci na graduação, por tornarem todos os desafios mais leves e os dias mais alegres.

Aos colegas de laboratório e os demais que cultivei ao longo da graduação, por incentivarem o meu amor pela ciência, e por todo conhecimento compartilhado.

Aos meus professores por todo apoio e ensinamentos ao longo do curso, em especial, a minha orientadora Marcela Pavan Bagagli, por todo incentivo e paciência ao transferir seus conhecimentos, pelo auxílio prestado durante duas iniciações científicas, dois estágios, muitas matérias, e inúmeros planejamentos e por continuar apoiando o meu desenvolvimento fora da graduação.

Agradeço ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo pela estrutura e apoio financeiro fornecido durante o trabalho e ao Centro Multidisciplinar de Pesquisa e Inovação em Efluentes e Resíduos Sólidos (CEPIN - AVR) pelo apoio prestado.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.”

Madre Teresa de Calcutá

RESUMO

A determinação de açúcares redutores pelo método descrito por Miller (1959) é rotineira em laboratórios de análises químicas e de alimentos. Essa análise utiliza como reagente o ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) em presença de fenol e meio básico. No entanto, o efluente dessa reação é constituído por compostos fenólicos e nitrofenólicos, os quais são recalcitrantes e nocivos ao meio ambiente, não podendo ser descartados diretamente em rede de esgoto. Desta forma, este trabalho visou a elaboração de um processo simples e de baixo custo para a degradação do efluente da análise de açúcares redutores para aplicação em laboratórios de pequeno e médio porte, como os laboratórios de ensino. Este trabalho utilizou para o tratamento deste resíduo, processos de oxidação avançada (POA) por fotólise em presença de um oxidante (peróxido de hidrogênio) utilizando lâmpadas UV de potência 25 e 95 W. Na avaliação dos sistemas propostos concluiu-se que a degradação foi promissora, visto que após o tratamento houve redução média de 90,5% no teor de compostos fenólicos, de 95,8% e 99,9% da absorbância nos comprimentos de onda de 540 nm e 345 nm, respectivamente (comprimentos de onda em que o DNS e o produto da reação do DNS com açúcares redutores apresentam máxima absorção) e redução significativa do carbono orgânico total (restando apenas 50 mg.L⁻¹). A condutividade elevada do efluente ao fim dos ensaios apresentou redução de 43,3% e 99,7% após passagem por colunas com kombucha e resina, respectivamente, atingindo os níveis indicados para o lançamento de efluentes na rede de esgoto. Foi constatado também que na utilização de reator de baixa potência foi necessário maior tempo de exposição à radiação UV (48 h) e na utilização de reator de maior potência, menor tempo de exposição à radiação UV (5 h).

Palavras-chave: Compostos recalcitrantes. POA. Fotólise. Fenólicos. Nitrofenólicos.

ABSTRACT

The determination of reducing sugars by the method described by Miller (1959) is routine in chemical and food analysis laboratories. This analysis uses as reagent 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) in the presence of phenol and a basic medium. However, the effluent from this reaction is composed of phenolic and nitrophenolic compounds, which are recalcitrant and harmful to the environment, and cannot be disposed of directly into the sewage system. Thus, this work aimed to develop a simple and low-cost process for the degradation of the effluent from the analysis of reducing sugars for application in small and medium sized laboratories, such as teaching laboratories. This work used for the treatment of this waste, advanced oxidation processes (POA) by photolysis in the presence of an oxidant (hydrogen peroxide) using UV lamp of 25 and 95 W power. The evaluation of the proposed systems concluded that the degradation was promising, since after the treatment there was an average reduction of 83.3% of phenolic compounds, 95.8% and 99.9% of absorbance at wavelengths of 540 nm and 345 nm, respectively (wavelengths at which the DNS and the product of the reaction of DNS with reducing sugars present maximum absorption) and significant reduction of total organic carbon (leaving only 50 mg.L⁻¹). The high conductivity of the effluent at the end of the trials showed a reduction of 43.3% and 99.7% after passing through columns with kombucha and resin, respectively, reaching the levels indicated for effluent discharge into the sewage system. It was also found that the use of low power reactor required longer exposure time to UV radiation (48 h) and the use of higher power reactor required shorter exposure time to UV radiation (5 h).

Key-words: Degradation of recalcitrant compounds. Advanced oxidative processes. Photolysis. Phenolic compounds. Nitrophenolic compounds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Reação entre o DNS e um açúcar redutor (AR) em meio básico. 18
- Figura 2 - Mecanismo de reações envolvidas nos processos oxidativos avançados por radicais livres hidroxila utilizados na degradação de compostos orgânicos. 23
- Figura 3 - Mecanismo de reação envolvido no processo fotolítico em presença de peróxido de hidrogênio para degradação de compostos orgânicos. 25
- Figura 4 - Moléculas de fenol, nitrofenol, clorofenol, metilfenol e aminofenol. 26
- Figura 5 - Imagem de tubos de ensaio onde reações entre o DNS e açúcares redutores foram realizadas, os tubos se encontram em ordem crescente de concentração de açúcares redutores da esquerda para a direita. 30
- Figura 6 - Efluente da análise de açúcares redutores, sem tratamento, utilizado para a realização dos ensaios. 32
- Figura 7 - Modelos de fotorreatores utilizados: A) Fotorreator comercial, com lâmpada de 25W; B) Fotorreator caseiro, com lâmpada de 95 W. 33
- Figura 8 - Ilustração de entradas e saídas utilizadas no sistema de circulação dos ensaios. 34
- Figura 9 - Ilustração esquemática dos cinco ensaios. 36
- Figura 10 – Montagem dos circuitos de fotorreação: A) Ensaio 1; B) Ensaio 2; C) Ensaio 3; D) Ensaio 4; E) Ensaio 5. 37
- Figura 11 - Montagem do ensaio utilizando fotorreator de alta potência. 38
- Figura 12 - Colunas montadas para passagem de efluente, compostas por: A) resina mista, e B) kombucha. 40
- Figura 13 - Média de absorbância das amostras sem tratamento no comprimento de onda de 200 a 800 nm. 41
- Figura 14 - Curva-padrão para análises fenólicas, preparada com ácido gálico. 43
- Figura 15 - Valores médios de pH e condutividade coletados em A) Ensaio 1; B) Ensaio 2; C) Ensaio 3; D) Ensaio 4; E) Ensaio 5. 44
- Figura 16 - Teor médio de fenólicos totais obtidas dos A) Ensaio 1; B) Ensaio 2; C) Ensaio 3; D) Ensaio 4; E) Ensaio 5. 45

Figura 17 - Teor médio de fenólicos totais, obtidas após 24 h e 48 h de fotólise em cada reator. Médias que compartilham letras iguais correspondem a diferença não significativa no teste Tukey a 5% de significância. Letras minúsculas referem-se a 24 horas de fotólise e maiúsculas a 48 horas de fotólise. 46

Figura 18 - Absorbância média das amostras no comprimento de onda de 200 a 800 nm para A) Ensaio 1; B) Ensaio 2; C) Ensaio 3; D) Ensaio 4; E) Ensaio 5; com ampliação na região de 300 a 600 nm. 47

Figura 19 - Efluente com e sem passagem pelo fotorreator comercial, após 48 horas de experimento para A) Ensaio 1; B) Ensaio 2; C) Ensaio 3; D) Ensaio 4; E) Ensaio 5. 48

Figura 20 - Média dos valores de pH e condutividade, coletados no início e ao fim do ensaio de fotorreação. 49

Figura 21 - Média do teor de fenólicos totais para as reações de degradação e seus respectivos brancos, para o ensaio com fotorreator de 95 W. 50

Figura 22 - Porcentagem de redução do teor de fenólicos após o processo de fotólise em presença de peróxido de hidrogênio. 51

Figura 23 - Absorbância média das amostras no comprimento de onda de 200 a 800 nm, com ampliação na região de 300 a 600 nm. 51

Figura 24 - Efluente com e sem passagem pelo fotorreator caseiro, após 5 horas de exposição à lâmpada de 95 W. 52

Figura 25 - Redução dos valores de absorbância nos comprimentos de onda de 345 nm, 540 nm e 362 nm. Médias que compartilham letras iguais correspondem a diferença não significativa no teste Tukey a 5% de significância. Letras minúsculas referem-se ao comprimento de onda de 345 nm, letras maiúsculas ao comprimento de onda de 362 nm e letras maiúsculas em *itálico* ao comprimento de onda de 540 nm. 53

Figura 26 - Resultados obtidos para amostras após 48h de fotólise: A) Carbono Orgânico Total (TOC); B) Nitrogênio Total. Médias que não compartilham letras iguais são significativamente diferentes com 95% de confiança. 54

Figura 27 - Redução do pH ao longo da passagem do efluente por coluna de adsorção. 55

Figura 28 - Redução da condutividade ao longo da passagem do efluente por coluna de troca catiônica. 55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados. 23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AR	Açúcares Redutores
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CO ₂	Dióxido de carbono
DNS	Ácido 3,5-Dinitrosalicílico
ed.	Edição
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
g	Gramas
H ₂ O	Água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
H ₂ O ₂ /UV	Fotólise em presença de peróxido de hidrogênio
kg	Kilogramas
L	Litros
mg	Miligramas
MCTIC	Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações
NBR	Norma Brasileira Regulamentar
NDIR	Detector infravermelho não dispersivo
nm	Nanômetros
n.	Número
O ₃	Ozônio
•OH	Radical livre hidroxila
p.	Página
POAs	Processos Oxidativos Avançados
V	Volts
v.	Volume
TOC	Carbono Orgânico Total
TNM-L	Medidor de nitrogênio total
TOC-L	Analizador de carbono orgânico total
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Problematização	19
1.2 Objetivos	20
1.2.1 Objetivo Geral	20
1.2.2 Objetivos Específicos	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1 Efluentes em Laboratórios de análises químicas	20
2.2 Processos Oxidativos Avançados	22
2.2.1 Fotólise em presença de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂ /UV)	24
2.3 Compostos fenólicos	26
2.3.1 Nitrofenóis	27
2.3.1.1 Ácido 3,5 – Dinitrosalicílico (DNS)	28
2.4 Análise de Açúcares Redutores	28
2.4.1 Método de Miller	29
2.5 Tratamento de efluentes com fenólicos utilizado POA	30
3 METODOLOGIA	31
3.1 Efluente	31
3.2 Fotorreatores	32
3.3 Ensaios de degradação	33
	16

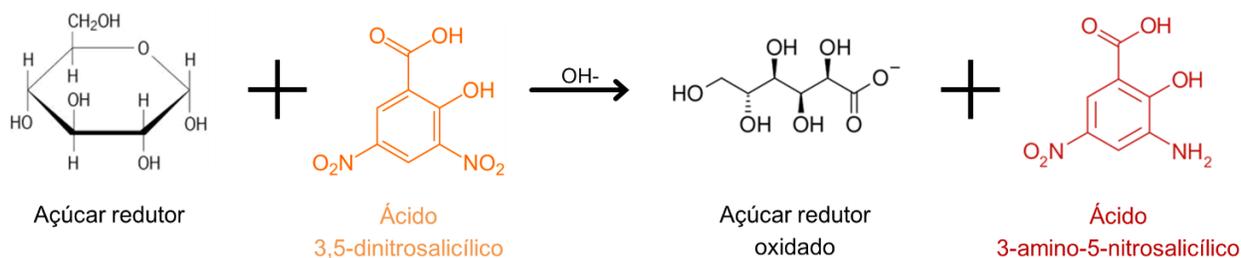
3.3.1 Fotorreator de baixa potência	34
3.3.2 Fotorreator de alta potência	37
3.4 Análises para avaliação da degradação	38
3.4.1 Fotorreator de baixa potência	38
3.4.2 Fotorreator de alta potência	39
3.4.3 Ensaio subsequentes ao POA	39
3.4.3.1 Análise de carbono orgânico total (TOC)	39
3.4.3.1 Ensaio de redução de condutividade	40
3.5 Análise estatística	41
4 RESULTADOS	41
4.1 Caracterização do efluente	41
4.2 Avaliação dos ensaios de degradação	43
4.2.1 Fotorreator de baixa potência	43
4.2.2 Fotorreator de alta potência	49
4.2.3 Avaliação de carbono e nitrogênio orgânico total	53
4.2.4 Avaliação da redução de pH e condutividade	54
5 CONCLUSÃO	56
6 REFERÊNCIAS	56
ANEXO	63

1 INTRODUÇÃO

Análises químicas são frequentes em laboratórios de base e avançados, pois são essenciais para o desenvolvimento científico, dentre esses ensaios, a análise de açúcares redutores é rotineira em laboratórios que trabalham com bioprocessos fermentativos ou enzimáticos, ou que dependam da quantificação desses açúcares (BOTTON, 2011; BRESOLIN *et al.*, 2014; LOPES, 2018). Tais análises podem ser realizadas por métodos cromatográficos, titulométricos ou colorimétricos, sendo este último um dos mais aplicados dado os baixos volumes reacionais.

Dentre os métodos colorimétricos para quantificação de açúcares redutores (AR) está o método descrito por Miller (1959), que utiliza como reagente o ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS). O DNS é reduzido pelos açúcares redutores, em meio básico, formando o ácido 3-amino-5-nitrossalicílico e ácidos aldônicos (açúcar redutor oxidado), conforme Figura 1.

Figura 1 - Reação entre o DNS e um açúcar redutor (AR) em meio básico.



Fonte: Adaptado de MALDONADE *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2003.

O método de Miller (1959) não utiliza metais pesados, entretanto, essa técnica emprega compostos fenólicos na reação e do mesmo modo os fenóis e nitrofenóis estão presentes em seu efluente. Esses compostos são resistentes a degradação e altamente nocivos ao ambiente, assim o resíduo desta análise não pode ser descartado diretamente na rede de esgoto, sem tratamento prévio (BRITTO; RANGEL, 2008; CAVALCANTE, 2016; SOUZA, 2019).

Dessa forma, pesquisas têm sido conduzidas a fim de reduzir os volumes de reação propostos por Miller (1959), remover o fenol do reagente e, também, para degradar os compostos fenólicos remanescentes no efluente analítico a níveis aceitáveis (VASCONCELOS *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2016; MALDONADE *et al.*, 2013).

O tratamento de águas residuais através da degradação de compostos fenólicos, tem sido realizado por diversos processos, principalmente pelos processos oxidativos avançados (POAs), como a fotólise direta e a fotocatalise homogênea e heterogênea (BRITTO; RANGEL, 2008; SACCO, 2015; LOPES, 2018; KOE *et al.*, 2019). Dentre os POAs, a fotólise em presença de um oxidante, em geral peróxido de hidrogênio (H₂O₂) tem ganhado destaque na degradação de nitrofenóis (BRITTO; RANGEL, 2008; SACCO, 2015; LOPES, 2018; KOE *et al.*, 2019).

Desse modo, estudos de processos com baixo custo e fácil operação, para o tratamento de efluentes de análises de AR pelo método de DNS, sem aumentar o impacto ambiental da análise, são importantes para viabilizar a realização do tratamento do efluente, notadamente prejudicial ao ambiente, em laboratórios de baixo e médio porte, tal como os laboratórios de ensino.

1.1 Problematização

A utilização do método colorimétrico descrito por Miller (1959) para a quantificação de açúcares redutores em laboratórios de pesquisa, gera volumes consideráveis de efluente contendo ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) e outros compostos fenólicos, os quais são recalcitrantes e tóxicos ao ambiente, não podendo ser descartados em esgoto convencional. Em vista da necessidade de tratamento para esse efluente, a utilização de processos oxidativos avançados se tornou uma alternativa atrativa, sendo que a fotólise em presença de peróxido de hidrogênio, mostra-se um método promissor para o tratamento de nitrofenóis como o DNS.

Devido a isso, este trabalho visou a elaboração de um procedimento simples e de baixo custo para o tratamento de efluente contendo DNS e fenol, oriundos da análise de açúcares redutores realizada em laboratórios pequenos e médios.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve por objetivo elaborar um procedimento para degradar o ácido 3,5-dinitrosalicílico, seu derivado, o ácido 3-amino-5-salicílico e fenol, presentes no resíduo da análise de açúcares redutores pelo método de Miller (1959) contribuindo para área de tecnologias para o desenvolvimento sustentável - tratamento de poluição, conforme definição do MCTIC (Portarias nº 1.122, de 19.03.2020 e nº 1.329 de 27.03 de 2020) e contribuindo com os ODS 6 e 12 (ONU, 2015).

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) Avaliar a degradação dos compostos utilizando o processo avançado de oxidação por fotólise em presença de um oxidante (POA H₂O₂/UV), alterando a forma de adição do oxidante e o tempo de residência no fotoreator;
- b) Caracterizar os efluentes ao longo do tratamento, observando o comportamento da absorvância de luz na faixa de comprimento de onda de 200 a 800nm, o pH, a presença de radicais peróxido, a condutividade, e a quantidade de compostos fenólicos presentes.
- c) Desenvolver o protocolo simples e de baixo custo para o tratamento do efluente da análise de açúcares redutores pelo método do DNS (MILLER, 1959), o qual será baseado no método mais efetivo de tratamento.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Efluentes em Laboratórios de análises químicas

No desenvolvimento de pesquisas laboratoriais, ensaios químicos são essenciais para a geração de resultados satisfatórios ao desenvolvimento científico, especialmente

nas áreas que envolvem as indústrias farmacêutica, médica, química e de alimentos (BOTTON, 2011; BRESOLIN *et al.*, 2014; LOPES, 2018). No entanto, muitas dessas análises, geram significativas quantidades de resíduos e efluentes, que podem ser, tóxicos e poluidores ao meio ambiente caso sejam lançados na rede de esgoto ou encaminhados para aterros sanitários sem tratamento prévio que reduza sua toxicidade (BOTTON, 2011; BRESOLIN *et al.*, 2014; FELDKIRCHER, 2010; PAGNO *et al.*, 2017).

O descarte inadequado desses efluentes está associado a problemas como o aumento de nutrientes que acarretam a proliferação de algas, diminuindo assim, a atividade fotossintética e níveis de oxigênio em ambientes aquáticos, bem como, causam o acúmulo de poluentes que tendem a ser absorvidos no meio ambiente e a se concentrarem nos organismos, podendo a estes ser letal (LOPES, 2018). Se manejado de forma insegura, os resíduos podem ocasionar impactos negativos de cunho primários e secundários, que podem resultar em condições irreversíveis as dimensões naturais e sociais, relativas à vulnerabilidade ambiental (LOPES, 2018; PENATTI; LIMA-GUIMARÃES, 2011).

Desse modo, em decorrência do aumento de ações que proporcionem a sustentabilidade, diversos laboratórios de universidades, escolas e institutos de pesquisa que atuam com atividades de pesquisa, aulas experimentais, projetos de extensão e trabalhos de conclusão de curso, que geram uma quantidade cada vez mais considerável de resíduos com diferentes características, buscam implementar programas de gerenciamento de resíduos químicos, bem como vêm adotando princípios como Química Verde e Educação Ambiental (BRESOLIN *et al.*, 2014; JARDIM, 1998; PAGNO *et al.*, 2017).

A Química Verde defende a redução de resíduos e reagentes altamente tóxicos, optando por fontes renováveis, e propondo, assim, ações que minimizem os impactos ambientais (PAGNO *et al.*, 2017). Entretanto, apesar da redução do volume de efluente ser a alternativa mais adequada, sua execução nem sempre é possível, desta forma, alternativas como a reutilização ou mesmo o investimento em estudos e soluções para

tratamentos de baixo custo para diferentes resíduos vem se tornando opções muito atrativas (BRESOLIN *et al.*, 2014; LOPES, 2018).

Atualmente, não há legislação específica para efluentes químicos oriundos de laboratórios de ensino e pesquisa, no entanto, adota-se a legislação vigente para os resíduos industriais. Segundo Penatti; Lima-Guimarães (2011), resíduos líquidos de laboratório são classificados como resíduos perigosos de classe I, conforme a NBR 10004 (ABNT, 2004). O lançamento desses efluentes em rede de esgoto é regulado pela NBR 9800 (ABNT, 1987) e está de acordo com as resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente nº 357 (CONAMA, 2005) e nº 430 (CONAMA, 2011), essas normas definem quais as concentrações de compostos e elementos são permitidas para o descarte do efluente em cada corpo receptor. De mesmo modo, a resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente nº2 (COEMA, 2017), que dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras, afirma que para o reuso de efluentes para fins agrícolas e ambientais, o resíduo deve apresentar condutividade elétrica de até $3000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e pH entre 6,0 e 8,5.

2.2 Processos Oxidativos Avançados

Em vista da emergente necessidade do desenvolvimento de procedimentos para o tratamento de efluentes, diversos métodos químicos, baseados na degradação dos resíduos através da mudança de suas estruturas químicas buscando a mineralização de seus componentes, estão sendo utilizados para minimizar os impactos ambientais (BRITO; SILVA, 2012; FIOREZE *et al.*, 2014).

Entre esses procedimentos destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que utilizam técnicas capazes de gerar radicais livres, especialmente formando radicais livres hidroxila ($\bullet\text{OH}$), através da fissão homolítica de compostos oxidantes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3). Por possuir elevado potencial oxidante (2,8V), o radical hidroxila promove a degradação de diversos compostos poluentes orgânicos e esta reação pode resultar em moléculas de dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e outras substâncias menos tóxicas (AMOR *et al.*, 2019; BRITO;

SILVA, 2012; BRITTO; RANGEL, 2008; FIOREZE *et al.*, 2014; LOPES, 2018; MARTINS *et al.*, 2014; RAMOS *et al.*, 2020).

Diversas reações ocorrem no processo oxidativo para a degradação de efluentes, nas reações de iniciação, os radicais hidroxila formados oxidam compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, originando radicais orgânicos. Posteriormente, a adição de oxigênio molecular forma radicais peróxido que iniciam reações em cadeia que ocorrem degradando os compostos até sua mineralização (reações de propagação e terminação) (BRITO; SILVA, 2012; FIOREZE *et al.*, 2014 e MARTINS *et al.*, 2014). As reações de iniciação, propagação e terminação dos POAs por radicais •OH, estão apresentadas na Figura 2.

Figura 2 - Mecanismo de reações envolvidas nos processos oxidativos avançados por radicais livres hidroxila utilizados na degradação de compostos orgânicos.

Reações de degradação de compostos orgânicos por radicais OH•	
Reações de Iniciação	
$\text{OH}\cdot + \text{RH}$	$\longrightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
$\text{R}\cdot + \text{O}_2$	$\longrightarrow \text{RO}_2\cdot$
Reações de Propagação	
$\text{RO}_2\cdot + \text{RH}$	$\longrightarrow \text{RO}_2\text{H} + \text{R}\cdot$
RO_2H	$\longrightarrow \text{RO}\cdot + \text{OH}\cdot$
RO_2H	$\longrightarrow \text{RO}_2\cdot + \text{H}^+$
Reações de Terminação	
$\text{R}\cdot + \text{R}\cdot$	$\longrightarrow \text{R-R}$
$\text{R}\cdot + \text{RO}_2\cdot$	$\longrightarrow \text{RO}_2\text{R}$
$\text{R}\cdot + \text{OH}\cdot$	$\longrightarrow \text{ROH}$

Fonte: Adaptado de BRITO; SILVA, 2012; FIOREZE *et al.*, 2014; MARTINS *et al.*, 2014.

Os radicais hidroxila podem ser formados por dois processos fotocatalíticos, homogêneos e heterogêneos, ou por fotólise direta.

Na fotólise direta a degradação do resíduo ocorre unicamente pela ação da radiação UV, através de reações foto-oxidativas que promovem a dissociação dos compostos ali presentes (BRITO; SILVA, 2012; BRITTO; RANGEL, 2008; LOPES, 2018; RAMOS *et al.*, 2020).

Na fotocatalise homogênea são utilizados um catalisador ou reagente químico e radiação ultravioleta (UV) para a produção de $\bullet\text{OH}$, nesse processo o catalisador e o substrato formam uma única fase. Na fotocatalise heterogênea, radiação ultravioleta e um catalisador em suspensão são empregados, produzindo assim, vários outros compostos químicos durante a reação e entre eles o $\bullet\text{OH}$, nessa técnica os substratos e catalisadores estão em fases diferentes. A Tabela 1 apresenta algumas opções para esses processos.

Tabela 1 – Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

Processo	Sistema Homogêneo	Sistema Heterogêneo
Com irradiação	O_3/UV	$\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	
	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{Fe}^{2+}$	
Sem irradiação	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_3/\text{Catalisador}$
	$\text{O}_3/\bullet\text{OH}$	
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	

Fonte: Adaptado de FIOREZE *et al.*, 2014; LOPES, 2018.

Entre os processos citados na Tabela 1, a combinação entre peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) é uma das técnicas mais rápidas e eficientes para gerar radicais hidroxila (BRITO; SILVA, 2012; FIOREZE *et al.*, 2014; LOPES, 2018; RAMOS *et al.*, 2020).

2.2.1 Fotólise em presença de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

No sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, o peróxido de hidrogênio quando exposto a radiação ultravioleta se decompõe formando dois radicais hidroxilas por meio de cisão homolítica (BRITO; SILVA, 2012; FIOREZE *et al.*, 2014; LOPES, 2018; RAMOS *et al.*, 2020). Esses

radicais dão início as diversas reações, conforme a Figura 2, e assim são capazes de degradar compostos orgânicos. As reações de formação dos radicais livres hidroxila, oriundos da quebra do H₂O₂, estão dispostas na Figura 3.

Figura 3 - Mecanismo de reação envolvido no processo fotolítico em presença de peróxido de hidrogênio para degradação de compostos orgânicos.

Formação de radicais livres a partir de H ₂ O ₂ /UV	
Reações de Iniciação	
$H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2(OH\cdot)$	$\lambda=200 \text{ a } 300 \text{ nm}$
$H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2^- + H^+$	
Reações de Propagação	
$OH\cdot + H_2O_2 \longrightarrow HO_2\cdot + H_2O$	
$H_2O_2 + O_2^- \longrightarrow O_2 + OH^- + OH$	
$HO_2^- + O_2 \longrightarrow HO_2\cdot + O_2^-$	
Reações de Terminação	
$OH\cdot + HO_2\cdot \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	
$OH\cdot + OH\cdot \longrightarrow H_2O_2$	

Fonte: Adaptado de BRITO; SILVA, 2012; MARTINS *et al.*, 2014.

Um ponto que requer relevante atenção neste processo é o comprimento de onda emitido na radiação UV, uma vez que, o H₂O₂ apresenta absorção máxima em 200nm e absorve pouca radiação ultravioleta em comprimento de onda superior a 280 nm, desse modo, sabendo que a velocidade de oxidação do efluente é limitada pela cinética de formação de radicais hidroxila, se torna necessário, neste processo, considerar que para promover a ativação do peróxido de hidrogênio a radiação emitida dever ser composta por ondas curtas da faixa UV-C, com comprimentos de onda entre 200nm e 300nm (BRITO; SILVA, 2012; LOPES, 2018).

Contudo, as lâmpadas comerciais que emitem radiação UV, normalmente apresentam comprimentos de onda de aproximadamente 254nm, que não é o comprimento de onda de geração máxima do radical livre. Desta forma, esta é

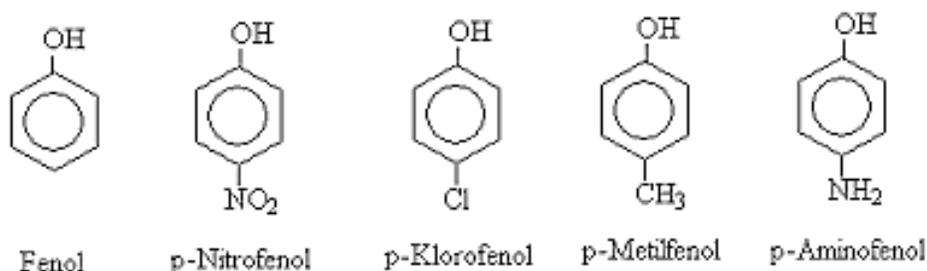
considerada a maior desvantagem deste processo e, por isso, se torna necessário o uso de grande quantidade de peróxido de hidrogênio ou de elevado tempo de exposição a essa radiação, para a formação de maior número de radicais ($\bullet\text{OH}$), que são necessários para o tratamento do efluente (BRITO; SILVA, 2012; LOPES, 2018). Portanto, mesmo que a fotólise em presença de peróxido de hidrogênio, aparente ser um processo simples, a atenção as especificações do processo é imprescindível para a eficiência da degradação.

2.3 Compostos fenólicos

Dentre os efluentes de indústrias e laboratórios que apresentam elevados teores de poluentes orgânicos, os compostos fenólicos estão entre os mais comumente encontrados, esses compostos são altamente recalcitrantes, tóxicos e de difícil degradação biológica (BRITTO; RANGEL, 2008; CAVALCANTE, 2016; LOPES, 2018; RAMOS *et al.*, 2020; SOUZA, 2019).

Os compostos fenólicos são caracterizados pela ligação entre um ou mais grupos hidroxila com um anel aromático, sendo o fenol, os cresóis, os clorofenóis e os nitrofenóis os compostos fenólicos mais comuns, a toxicidade dos fenólicos está relacionada às suas características de hidrofobicidade, formação de radicais livres e acidez (CAVALCANTE, 2016). A Figura 4 exemplifica moléculas de fenol ligadas a outros grupos químicos, e são conhecidas como compostos fenólicos.

Figura 4 – Moléculas de fenol, nitrofenol, clorofenol, metilfenol e aminofenol.



Fonte: Kimyaevi (2022).

Os fenóis são considerados contaminantes prioritários, pois podem ser introduzidos em ambientes aquáticos através de emissões de efluentes de diversos

segmentos. Tais compostos proporcionam problemas no gosto e odor de águas potáveis, e podem causar graves danos à saúde pública, pois em doses subletais afeta os sistemas circulatório e nervoso, bem como, quando em presença de cloro, possibilitam reações cujo produto são os clorofenóis e policlorofenóis, compostos considerados carcinogênicos (BRITTO; RANGEL, 2008; CAVALCANTE, 2016).

Tendo em vista a presença de compostos fenólicos em resíduos líquidos e sua elevada toxicidade às propriedades organolépticas da água e à vida humana e animal, mesmo que em baixas concentrações, é fundamental a sua remoção dos efluentes antes da descarga destes em corpos de água (BRITTO; RANGEL, 2008; CAVALCANTE, 2016; SOUZA, 2019). A resolução nº 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2005), estabeleceu que a concentração limite de fenol em efluentes lançados em corpos de água é de no máximo $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Desse modo, a remoção de compostos fenólicos de águas residuárias tem se tornado cada vez mais necessária.

2.3.1 Nitrofenóis

Como mencionado acima, os nitrofenóis são uma das classes de compostos fenólicos mais comum, esses compostos apresentam elevada recalcitrância devido a presença do grupo nitro (NO_2) ligado aos anéis benzênicos e aos grupos hidroxilas. O grupo nitro é altamente requerente de elétrons e devido a isso proporciona o aumento da estabilidade do anel aromático, e conseqüentemente, é capaz de elevar a resistência da degradação biológica e química desses compostos, tornando assim, mais desafiador o tratamento de efluente que contenham essas moléculas (BARROS, 2018; LOPES, 2018; MARTINS, 2008).

Embora a legislação vigente não apresente valores de referência para nitrofenóis, a “US Environmental Protection Agency” considera 130 compostos nitroaromáticos como poluentes prioritários, e recomenda a concentração de $20 \cdot 10^{-5} \text{ g.L}^{-1}$ para dinitrofenóis e trinitrofenóis em água (MARTINS, 2008).

2.3.1.1 Ácido 3,5 – Dinitrosalicílico (DNS)

O ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) é um reagente bastante utilizado em laboratórios de análises químicas e alimentos como agente oxidante, e por se tratar de um composto nitrofenólico também apresenta alta resistência a degradação e elevada toxicidade (LOPES, 2018).

Este nitrofenol de coloração amarelada é classificado como produto de toxicidade aguda, pois em caso de contato com os olhos ou a pele ou ainda em casos de inalação, este reagente pode provocar irritações, bem como se ingerido pode ser nocivo. Em um ensaio com ratazanas, controlado por 14 dias e com dose de DNS ministrada oralmente, obteve-se que o consumo de 860 mg.kg^{-1} dessa substância, foi letal a 50% deste grupo de roedores (SIGMA-ALDRICH, 2016).

2.4 Análise de Açúcares Redutores

Açúcares redutores (AR) são carboidratos que apresentam um grupo carbonílico livre, sendo capazes de se oxidar na presença de agentes oxidantes em solução alcalina, de modo geral, monossacarídeos, como a glicose e frutose, e alguns dissacarídeos são açúcares redutores (DORNERMANN, 2016; MALDONADE *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2003).

Muitos processos fermentativos exigem a quantificação de AR, uma vez que este processo é necessário para o cálculo do percentual de rendimento teóricos como na produção de etanol por fermentação, sendo esta determinação de açúcares redutores uma atividade rotineira em diferentes laboratórios de ensino, pesquisa e até mesmo industriais (LOPES, 2018; SANTOS *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2003; VASCONCELOS *et al.*, 2013).

As análises de açúcares redutores podem ser realizadas por métodos titulométricos, cromatográficos ou colorimétricos. Em comparação com outros métodos, como Somogy-Nelson e Lane-Eynon (titulométrico), o método do DNS (colorimétrico) não utiliza metais pesados, de mesmo modo, se comparado a Cromatografia Líquida de

Alta Eficiência (HPLC), o custo do método colorimétrico é considerado mais acessível para muitos laboratórios. Portanto, o método colorimétrico é um dos mais aplicados dado a praticidade e baixo custo operacional (DORNERMANN, 2016; SANTOS *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2003).

2.4.1 Método de Miller

Dentre os métodos colorimétrico para quantificação de AR, o mais comumente utilizado é o método descrito por Miller (1959), pois ele detecta esses açúcares através do reativo DNS, que contém ácido 3,5-dinitrosalicílico como agente oxidante. O método do DNS considera que na presença de AR o ácido 3,5-dinitrosalicílico (coloração amarelada) é reduzido a ácido 3-amino-5-nitrosalicílico (coloração avermelhada) e ácidos aldônicos, conforme ilustrado na Figura 1. Desse modo, através da análise espectrofotométrica é possível estabelecer a quantidade de açúcares redutores presentes na amostra (LOPES, 2018; MALDONADE *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2003; VASCONCELOS *et al.*, 2013).

Dessa forma, quanto maior a concentração de açúcares redutores na amostra, mais ácido 3-amino-5-nitrosalicílico será formado e conseqüentemente a reação apresentará coloração avermelhada, e do mesmo modo, quanto menor a concentração de açúcares redutores na amostra, menos DNS será reduzido e conseqüentemente a reação apresentará coloração amarelada, conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Imagem de tubos de ensaio onde reações entre o DNS e açúcares redutores foram realizadas, os tubos se encontram em ordem crescente de concentração de açúcares redutores da esquerda para a direita.



Fonte: MALDONADE *et al.*, 2013

Entretanto, os compostos fenólicos presentes no método do DNS são altamente poluentes, dessa forma, pesquisas têm sido conduzidas a fim de reduzir os volumes reacionais propostos por Miller (1959), remover o fenol do reagente e, também, degradar os compostos fenólicos remanescentes no efluente analítico a níveis aceitáveis (SANTOS *et al.*, 2017).

2.5 Tratamento de efluentes com fenólicos utilizado POA

Com o objetivo de reduzir o teor de matéria orgânica de efluentes químicos através da degradação de compostos fenólicos, os processos oxidativos avançados (POAs) apresentam-se como objeto de crescente estudo. Fioreze *et al.* (2013) e Brito; Silva (2012), evidenciam a necessidade de desenvolvimento procedimentos que apresentassem maior eficiência no tratamento de efluentes, apontando que os POAs apresentavam grande potencial de aplicação na descontaminação de efluentes por serem capazes de degradar poluentes sem geração de resíduos. Britto; Rangel (2008), destacam a utilização de POAs como técnicas que apresentam maior potencialidade no abatimento de compostos fenólicos em efluentes industriais.

Entre os métodos oxidativos avançados, destaca-se na degradação de nitrofenóis e ácidos salicílicos, a fotólise em presença de um oxidante, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). De acordo com Martins *et al.* (2014), na degradação de águas contaminadas com herbicida composto por diclorofenol, a fotólise em presença de um oxidante (H_2O_2/UV) apresentou taxa de remoção de carbono orgânico de 96,4% após 30 minutos de degradação, desse modo, o uso de POA pode ser um método econômico e viável de remoção de herbicida aquosos. De mesmo modo, Martins (2008), afirma que houve degradação de compostos nitrofenólicos, na ordem de 50 a 60%, quando submetidos a POAs de fotólise em presença de peróxido de hidrogênio.

Destacam-se na degradação de ácido 3,5-dinitrosalicílico por fotólise em presença de peróxido de hidrogênio os trabalhos realizados por Ferreira *et al.* (2010) e por Lopes (2018). Ferreira observou diminuição de 0,386 para 0,127 na absorvância obtida nos comprimentos de onda entre 250 a 300 nm, após 5 horas de tratamento H_2O_2/UV , concluindo que tratamento é eficiente. De mesmo modo, Lopes (2018) afirma que foi possível observar degradação do resíduo de DNS utilizando H_2O_2/UV , sendo este processo mais eficiente na remoção do contaminante, do que o método da fotólise direta, entretanto, houve a formação de subprodutos não desejáveis.

Considerando o objetivo do presente trabalho, e tomando por base o estudo realizado por Lopes (2018), a elaboração de um procedimento para tratamento de resíduos contendo ácido 3,5-dinitrosalicílico e fenol, oriundos da análise de açúcares redutores visando a minimização de subprodutos, apresenta grande relevância para o desenvolvimento sustentável.

3 METODOLOGIA

3.1 Efluente

O efluente das análises de açúcares redutores foi obtido no laboratório de química e análise de alimentos do Instituto Federal de São Paulo, Câmpus Avaré, sendo reservado em um lote para realização dos ensaios propostos. O lote de efluente foi caracterizado através de varredura da intensidade de absorção de luz nos comprimentos

de onda de 200 a 800 nm, utilizando cubeta de quartzo em um espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Scientific modelo GENESYS 10S); mensuração do pH utilizando um pHmetro digital de bancada (Del Lab modelo DLA-PH); e a condutividade utilizando um condutivímetro de bancada (Metrohm modelo 856).

Figura 6 - Efluente da análise de açúcares redutores, sem tratamento, utilizado para a realização dos ensaios.



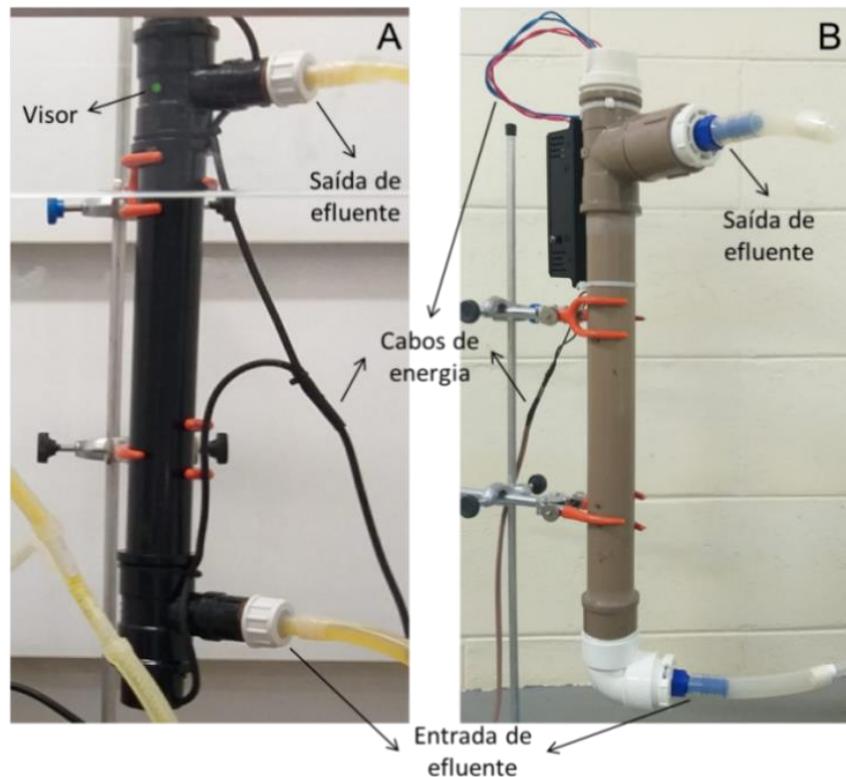
3.2 Fotorreatores

Para as reações de fotólise, foram utilizados dois modelos de fotorreator, cada qual sendo constituído por um tubo de PVC fechado nas extremidades, com conexões para entrada e saída de fluido e uma lâmpada, que emite luz UV-C (200 a 280 nm), faixa de comprimento de onda altamente absorvida pelo peróxido de hidrogênio (LOPES, 2018), instalada centralizada no interior do tubo.

Os fotorreatores diferiram em relação ao volume e a potência da lâmpada. O fotorreator de baixa potência, possui capacidade volumétrica de aproximadamente 250 mL e lâmpada UV-C de 25 W, enquanto o fotorreator de alta potência possui capacidade volumétrica de aproximadamente 700 mL e lâmpada UV-C de 95 W. O reator de baixa potência foi adquirido em comércio especializado em aquários e o reator de alta potência

foi construído durante o desenvolvimento deste trabalho. A Figura 7 ilustra os dois modelos de fotorreator utilizados.

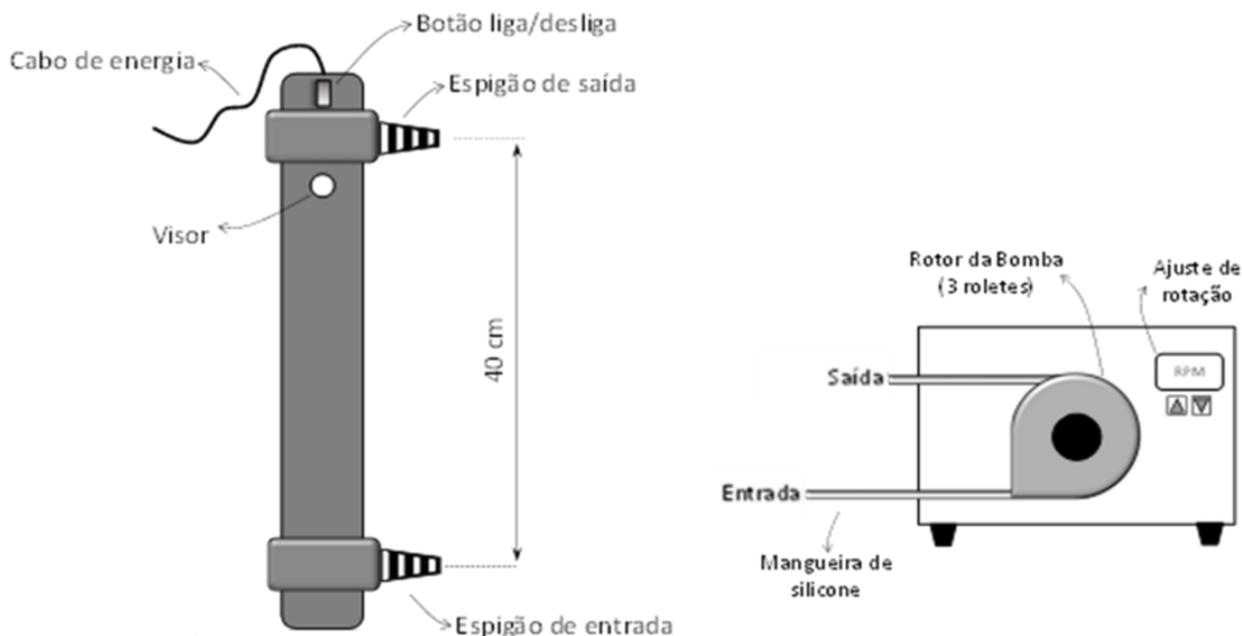
Figura 7 - Modelos de fotorreatores utilizados: A) Fotorreator de baixa potência, com lâmpada de 25 W; B) Fotorreator de alta potência, com lâmpada de 95 W.



3.3 Ensaio de degradação

Os ensaios de degradação foram conduzidos em sistemas fechados com circulação contínua através de uma bomba peristáltica (MS Tecnopon modelo LDP-201-3) com vazão ajustável de acordo com o ensaio. A Figura 8 ilustra o sentido de circulação de fluido da bomba e do fotorreator.

Figura 8 – Ilustração de entradas e saídas utilizadas no sistema de circulação dos ensaios.



3.3.1 Fotorreator de baixa potência

Para as reações de degradação por fotólise utilizando fotorreator de baixa potência (lâmpada de 25 W), foram realizados cinco ensaios diferentes. Paralelamente a cada ensaio, um branco foi conduzido, no entanto, sem passar pelo fotorreator. O ensaio 1 foi considerado um pré-teste para o delineamento dos demais ensaios. A Figura 9 apresenta os ensaios realizados e a Figura 10 a montagem dos ensaios.

No ensaio 1, o peróxido de hidrogênio e o efluente foram misturados durante o bombeamento, utilizando uma conexão em “Y” próximo à entrada do fotorreator. Desta forma, 390 mL de efluente e 110 mL de H₂O₂ 9% (v/v) foram impulsionados pela bomba peristáltica com vazão de 100 mL.min⁻¹ a percorrerem um circuito com passagem obrigatória pelo fotorreator. Após 24 horas foi novamente adicionado 110 mL de H₂O₂ 9% (v/v).

No ensaio 2, o peróxido de hidrogênio foi adicionado diretamente no efluente e a mistura foi circulada pelo reator. Deste modo, 110 mL de H₂O₂ 9% (v/v) foram adicionados a 390 mL de efluente e só então bombeados à 100 mL.min⁻¹ para o fotorreator.

No ensaio 3, o peróxido de hidrogênio e o efluente foram misturados durante o bombeamento, utilizando uma conexão em “Y” próximo à entrada do fotorreator. Assim, 390 mL de efluente e 110 mL de H₂O₂ 9% (v/v) foram impulsionados pela bomba a passarem pelo fotorreator com vazão de 50 mL.min⁻¹.

No ensaio 4, o peróxido de hidrogênio foi inserido diretamente no efluente e a mistura foi circulada pelo fotorreator. Assim, 110 mL de H₂O₂ 9% (v/v) foram adicionados a 390 mL de efluente e só então bombeados à 50 mL.min⁻¹ para o fotorreator.

No ensaio 5, o peróxido de hidrogênio e o efluente foram misturados durante o bombeamento, utilizando uma conexão em “Y” próximo à entrada do fotorreator. Assim, 390 mL de efluente e 110 mL de H₂O₂ 9% (v/v) foram impulsionados pela bomba a percorrerem um circuito com passagem obrigatória pelo fotorreator, onde a vazão de bombeamento foi de 100 mL.min⁻¹.

Figura 9 - Ilustração esquemática dos cinco ensaios.

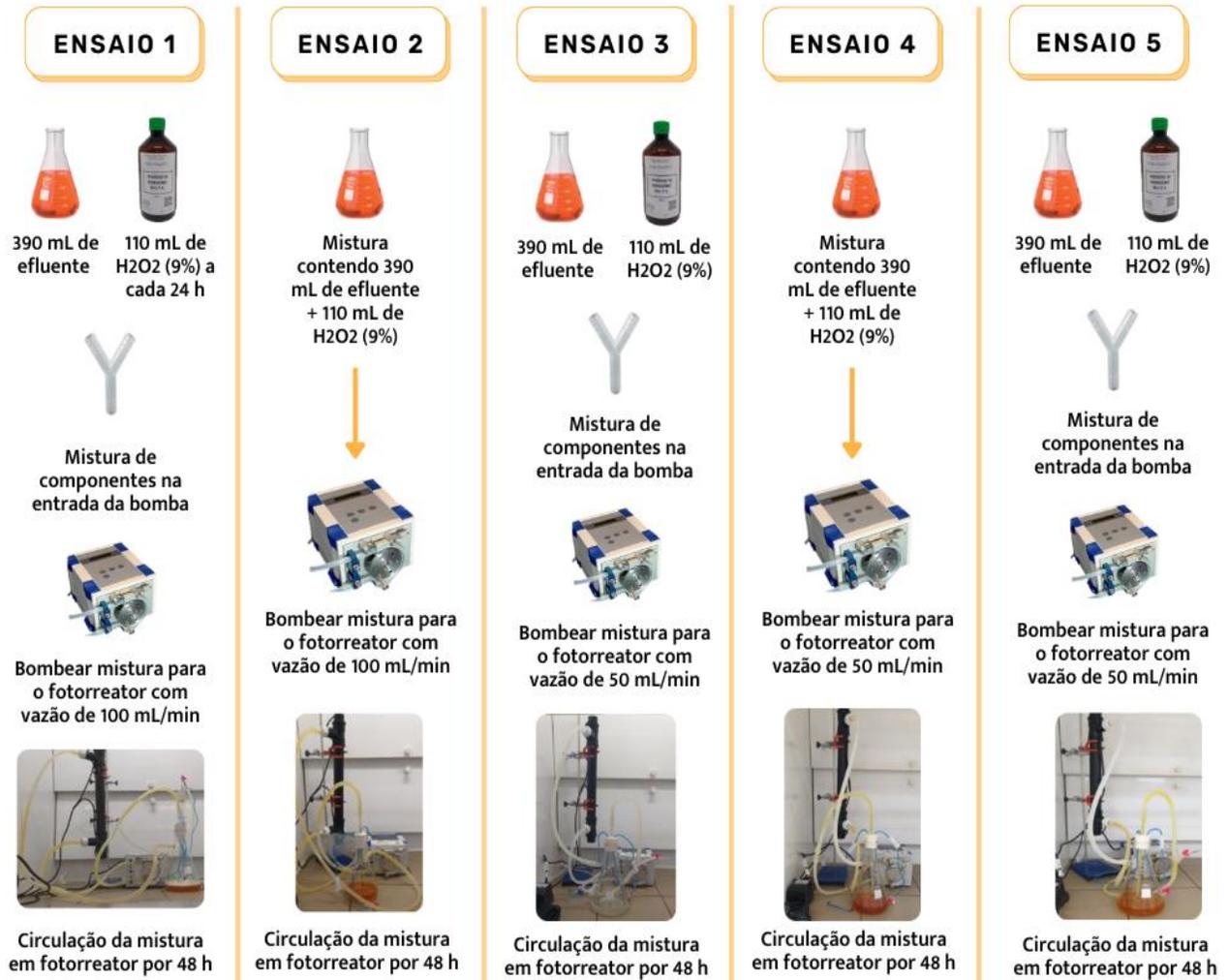
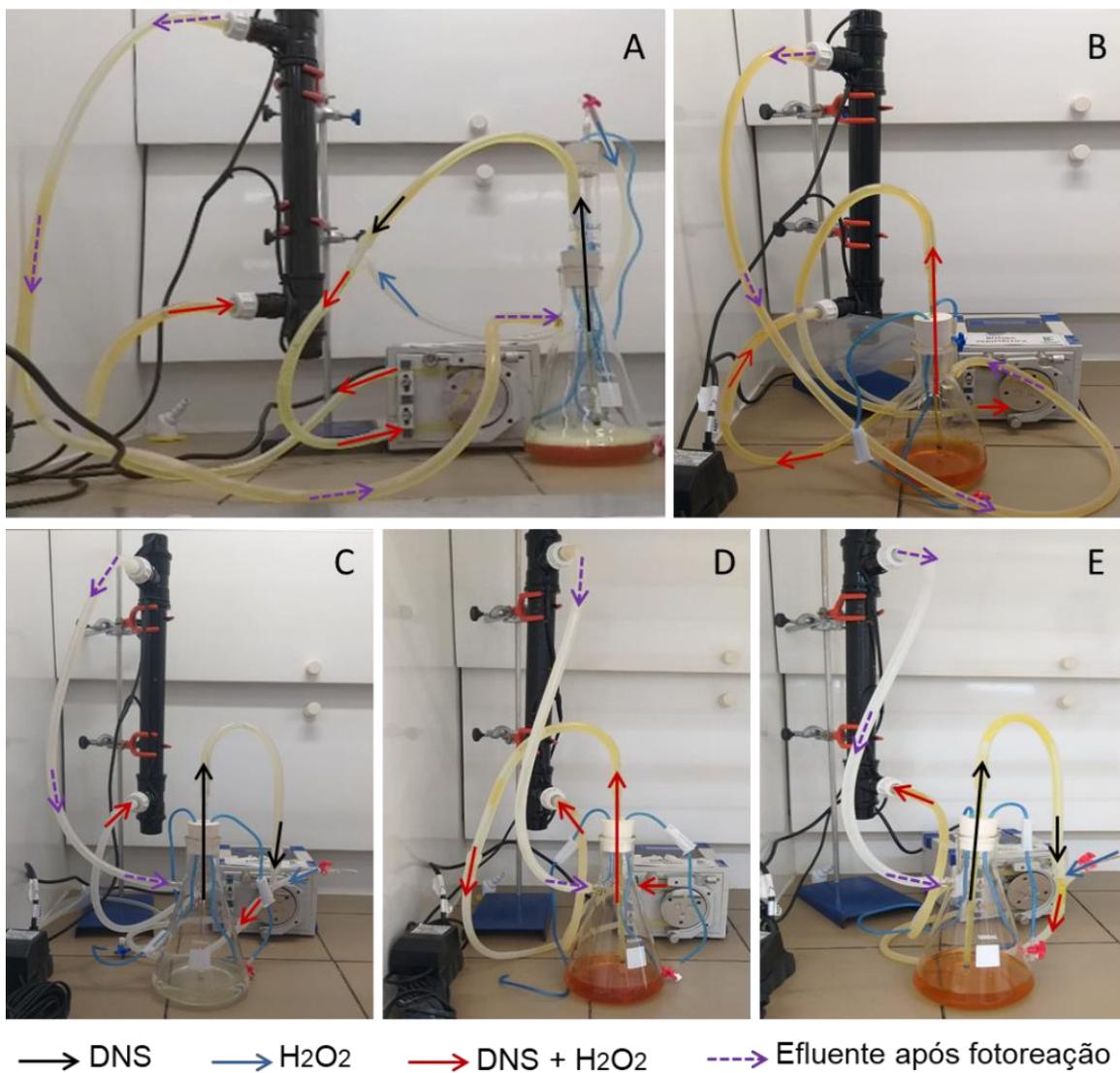


Figura 10 - Montagem dos circuitos de fotorreação: A) Ensaio 1; B) Ensaio 2; C) Ensaio 3; D) Ensaio 4; E) Ensaio 5.



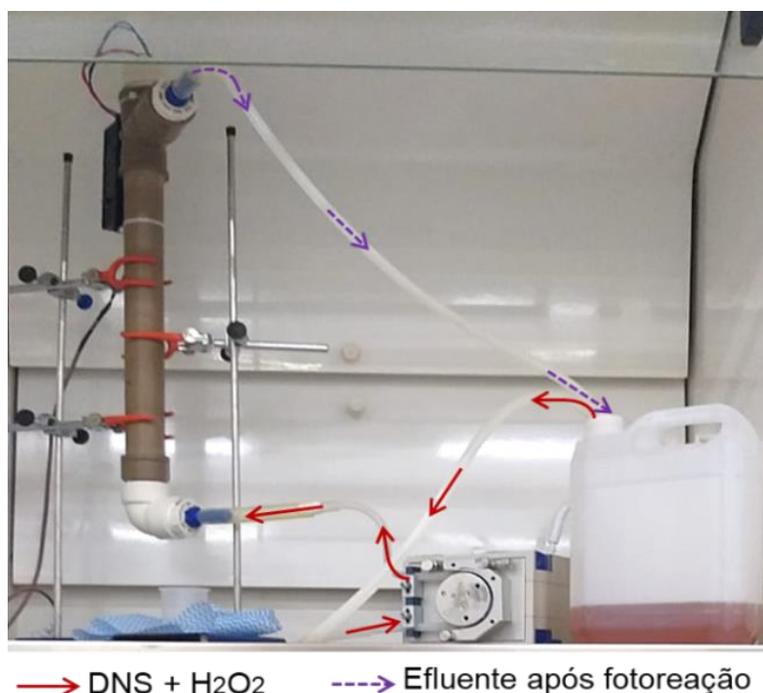
3.3.2 Fotorreator de alta potência

Para as reações de degradação por H₂O₂/UV utilizando fotorreator com lâmpada de 95 W, foi realizado apenas um ensaio, e paralelamente a este, foi conduzido um ensaio branco, sem passagem pelo fotorreator.

Neste ensaio, o volume reacional foi aumentado, devido a maior capacidade volumétrica do fotorreator (700 mL), entretanto a proporção dos reagentes foi mantida.

O peróxido de hidrogênio foi adicionado diretamente no efluente e a mistura foi circulada pelo reator. Deste modo, 285 mL de H₂O₂ 9% (v/v) foram adicionados a 1000 mL de efluente e só então bombeados à 100 mL.min⁻¹ para o fotorreator. Após 2 horas, a circulação foi pausada, e o fotorreator desligado, o efluente permaneceu em repouso por 20 horas e após a pausa, o circuito voltou a ser acionado e o fotorreator ligado por mais 3 horas, encerrando assim o ensaio. Após 3 horas de exposição ao fotorreator (1 hora após a circulação ser reativada), foram adicionados à mistura, 70 mL de H₂O₂ 9% (v/v). A Figura 11 ilustra a montagem deste ensaio.

Figura 11 - Montagem do ensaio utilizando fotorreator de alta potência.



3.4 Análises para avaliação da degradação

3.4.1 Fotorreator de baixa potência

Os ensaios de H₂O₂/UV foram amostrados nos tempos 0, 24 e 48 horas de experimento, sendo monitorados quanto à absorção de luz no comprimento de onda de 200 a 800 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Scientific modelo GENESYS 10S); o pH utilizando um pHmetro digital de bancada (Del Lab modelo DLA-

PH); a condutividade utilizando um condutímetro de bancada (Metrohm modelo 856); e o teor de fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu modificado (ROESLER *et al.*, 2007) no qual a reação foi montada no escuro, em tubos de ensaio contendo 800 µL de carbonato de sódio 7,5% (m/v), 200 µL de amostra e 1000 µL de Folin-Ciocalteu 10% (v/v), sendo a mistura incubada em banho termostático à 40°C por 5 minutos e em seguida submetida a banho de gelo, posteriormente, a absorbância foi mensurada no espectrofotômetro a 760 nm, usando-se ensaio cuja amostra foi substituída por água destilada (branco) como referência e uma curva padrão de ácido gálico para cálculo do teor de fenólicos expresso em ácido gálico equivalente. As análises foram realizadas em triplicata.

3.4.2 Fotorreator de alta potência

O ensaio utilizando fotorreator de 95 W foi amostrado nos tempos 0, 2 e 5 horas de experimento, sendo monitorados quanto à absorção de luz no comprimento de onda de 200 a 800 nm utilizando um espectrofotômetro UV-VIS (Thermo Scientific modelo GENESYS 10S). Foram monitorados também, nos tempos 0 e 5 horas o pH, utilizando um pHmetro digital de bancada (Del Lab modelo DLA-PH); a condutividade, utilizando um condutímetro de bancada (Metrohm modelo 856); e o teor de fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu conforme descrito na seção anterior. As análises foram realizadas em triplicata.

3.4.3 Ensaios subsequentes ao POA

Após a análise dos resultados e considerando o ensaio com resultado mais relevante quanto a simplicidade de manipulação e redução dos compostos desejados nos reatores de baixa potência, foram repetidas duas vezes o ensaio 4, sendo coletadas amostras para análise de carbono orgânico total e condutividade das amostras.

3.4.3.1 Análise de carbono orgânico total (TOC)

O efluente, após 48 horas de degradação conforme ensaio 4, foi amostrado e a amostra foi encaminhada ao laboratório de química do IFSP – campus Capivari, para

análise de carbono orgânico total (TOC) e nitrogênio total, visando a obtenção do grau de mineralização obtido no procedimento desenvolvido.

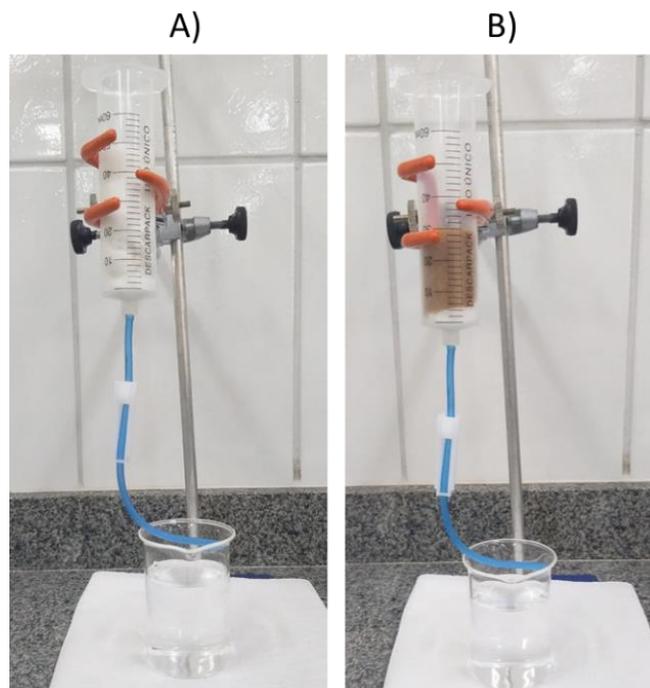
A análise de TOC foi realizada de acordo com o método de oxidação catalisada por combustão sob atmosfera de O₂, de acordo com Silva *et al.* (2022) utilizando um detector infravermelho não dispersivo (NDIR). Utilizando um medidor de nitrogênio total (TNM-L) acoplado ao analisador de carbono orgânico total (TOC-L) (Shimadzu, Kyoto, Japão), foi realizada, também, a análise de nitrogênio total nas amostras.

3.4.3.1 Ensaio de redução de condutividade

Após os ensaios realizados, notou-se que a condutividade do efluente tratado permanecia elevada, desse modo, as amostras foram passadas por dois materiais adsorventes: resina mista de troca iônica e biomaterial formulado a partir da matriz polimérica de SCOBY (cultura simbiótica de bactérias e leveduras) de kombucha.

As colunas foram montadas com seringas de 50 mL, sendo compostas por filtro de algodão na extremidade inferior interna e adicionadas dos materiais adsorventes. Na coluna 1, foram inseridos 4 gramas de kombucha inativada por tratamento térmico a 80°C por 20 minutos, liofilizadas e trituradas, e na coluna 2 foram inseridos 16 gramas de resina mista 40% catiônica e 60% aniônica (Purolite ® MB400). As colunas foram estabilizadas em solução com pH 3,0 e os testes de redução de condutividade foram realizados em duplicata, sendo 100 mL de amostra passados 3 vezes nas respectivas colunas. A Figura 12, ilustra a montagem das colunas.

Figura 12 – Colunas montadas para passagem de efluente, compostas por: A) resina mista, e B) kombucha.



Os resultados foram avaliados quanto a condutividade, pH e absorção de luz no comprimento de onda de 200 a 800 nm, antes e após as corridas de adsorção nas colunas.

3.5 Análise estatística

Os resultados foram comparados através da análise de variância (ANOVA) e teste de comparação de médias (Tukey) com 95% de confiança, utilizando o software R versão 4.1.0 (<https://www.r-project.org/>).

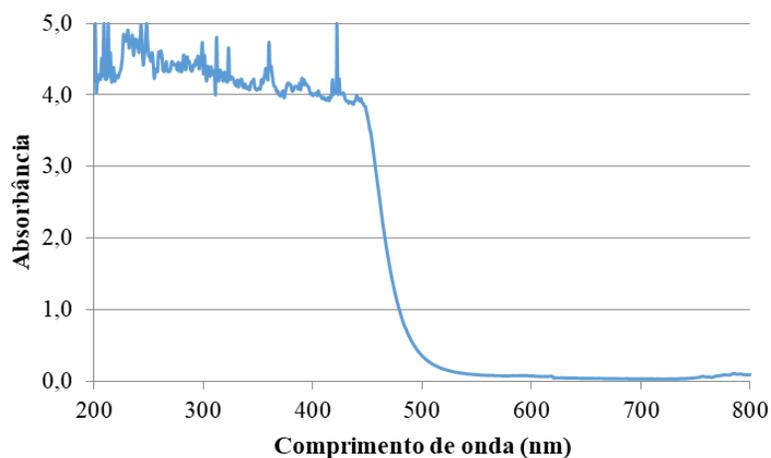
4 RESULTADOS

4.1 Caracterização do efluente

O lote de efluente utilizado para todos os ensaios propostos apresentou valor médio de pH e condutividade, na caracterização inicial, de 7,85 e 5448,04 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectivamente, além de varredura espectrofotométrica (200 a 800 nm), conforme a

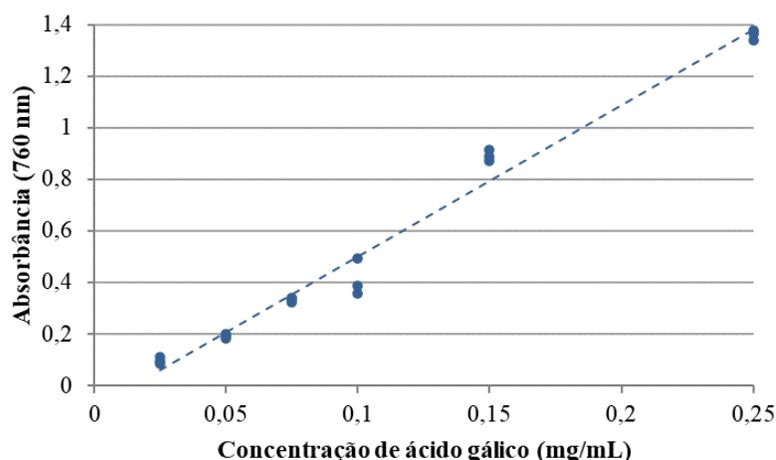
Figura 13. Os compostos formados na reação entre açúcares redutores e o DNS apresentam absorvância máxima em 540 nm. O DNS em si apresenta absorvância máxima em 345 nm.

Figura 13 - Média de absorvância das amostras sem tratamento no comprimento de onda de 200 a 800 nm.



Para realização das análises do teor de fenólicos totais pelo método de Folin-Ciocalteu modificado (ROESLER *et al.*, 2007), foi necessária a construção de uma curva padrão preparada com ácido gálico (Figura 14), para obtenção da Equação I, que relaciona a absorvância do meio reacional a 760 nm com a concentração de ácido gálico presente, sendo possível assim, quantificar a quantidade de fenólicos totais presentes nas amostras expressando-os em equivalentes de ácido gálico.

Figura 14 - Curva-padrão para análises fenólicas, preparada com ácido gálico.



$$\text{Teor de fenólicos totais} = \frac{(\text{Absorvância a } 760 \text{ nm}) + 0,09}{5,88} \quad (\text{Equação I})$$

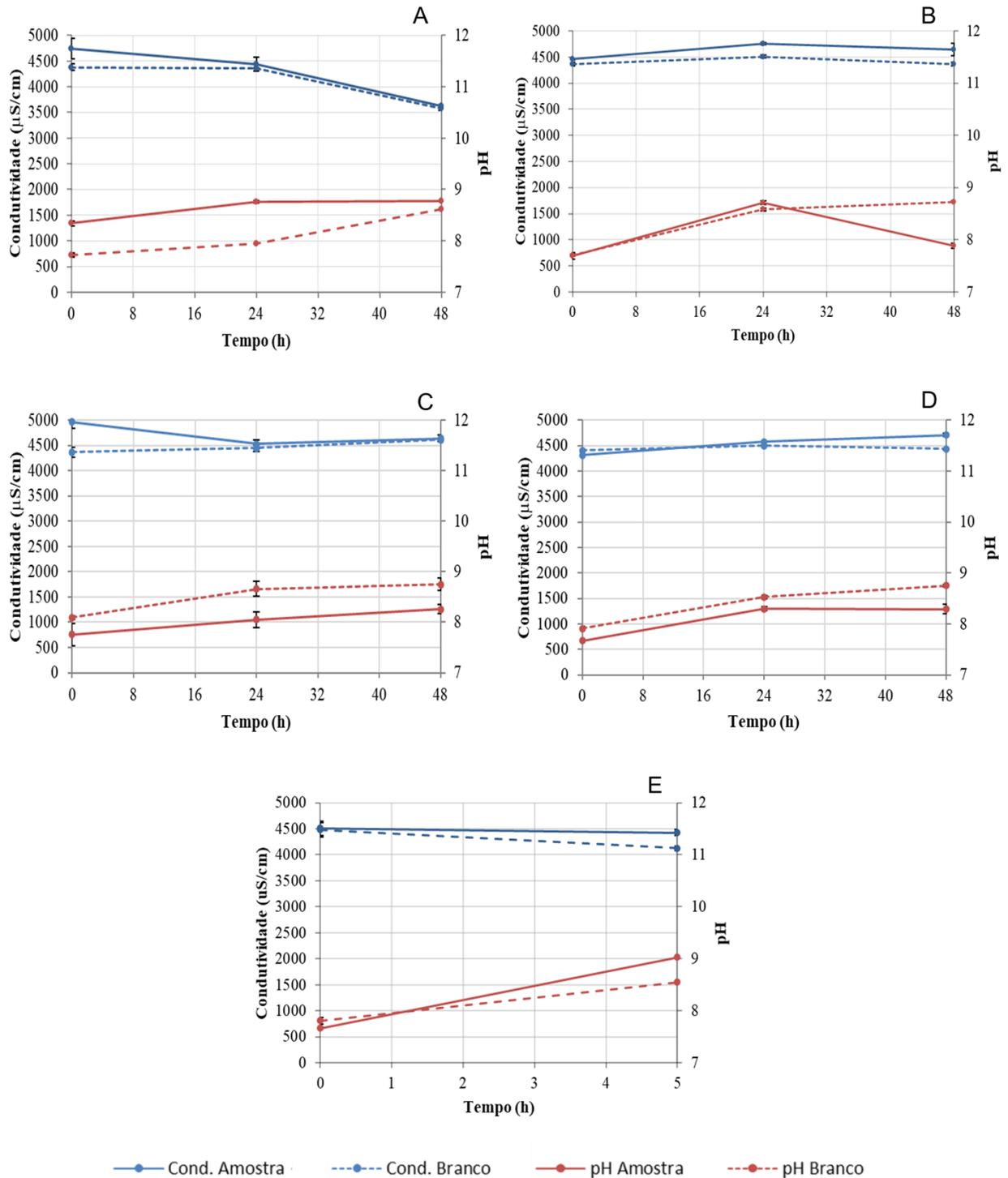
No entanto, esta metodologia apresenta um limite inferior de detecção de fenólicos superior ao indicado pela legislação, sendo o ideal a detecção de valores inferiores a 5 mg.L⁻¹ de fenólicos.

4.2 Avaliação dos ensaios de degradação

4.2.1 Fotorreator de baixa potência

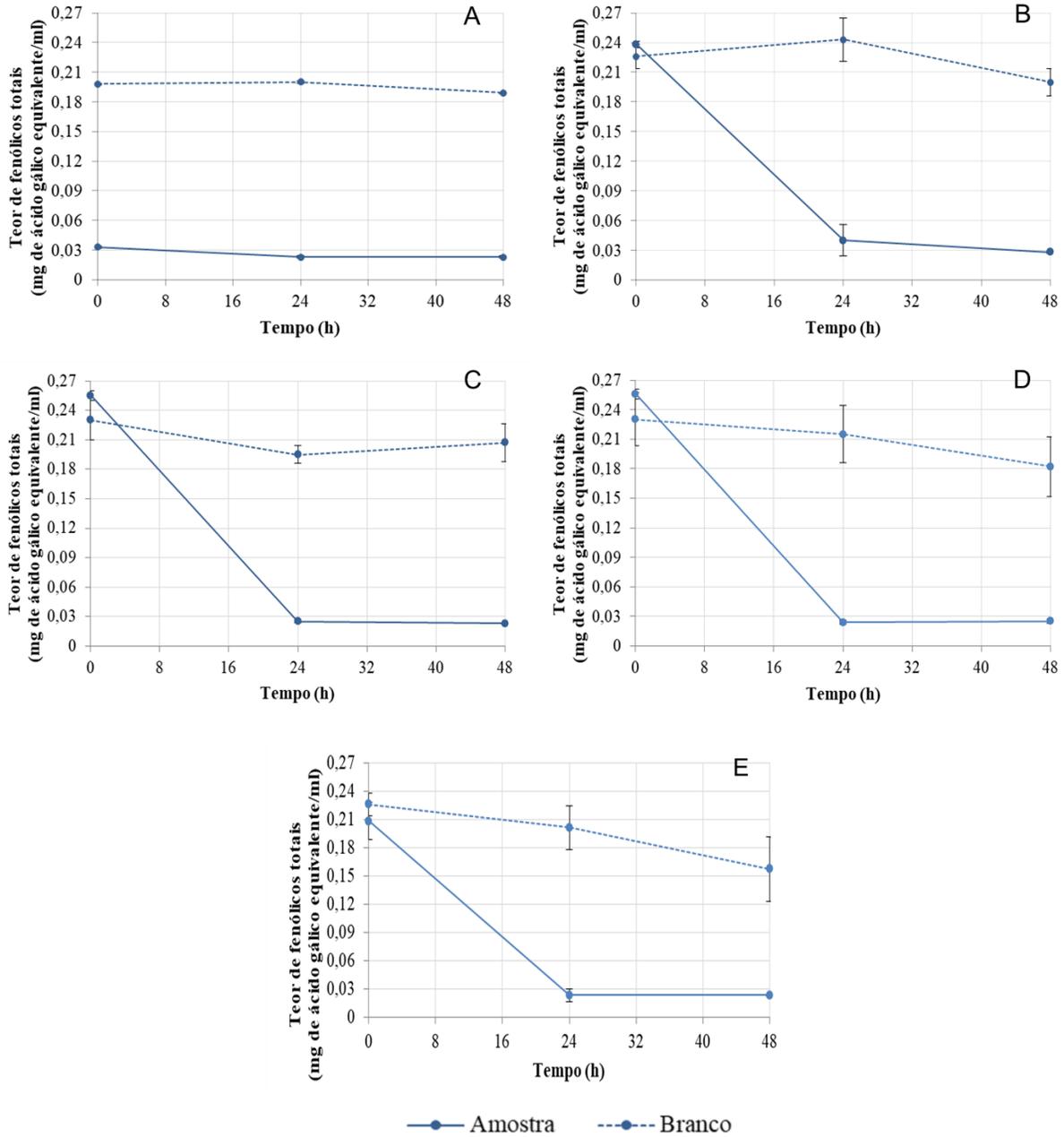
As amostras coletadas ao decorrer dos cinco ensaios de fotorreação utilizando fotorreator de baixa potência, apresentaram resultados de pH e condutividade dispostos na Figura 15, tais resultados indicam que ambos estão elevados e devem ser ajustados antes do descarte do efluente.

Figura 15 – Valores médios de pH e condutividade coletados em A) Ensaio 1; B) Ensaio 2; C) Ensaio 3; D) Ensaio 4; E) Ensaio 5.



O teor de fenólicos totais adquiridos durante os ensaios estão expressos na Figura 16.

Figura 16 – Teor médio de fenólicos totais obtidas dos A) Ensaio 1; B) Ensaio 2; C) Ensaio 3; D) Ensaio 4; E) Ensaio 5.

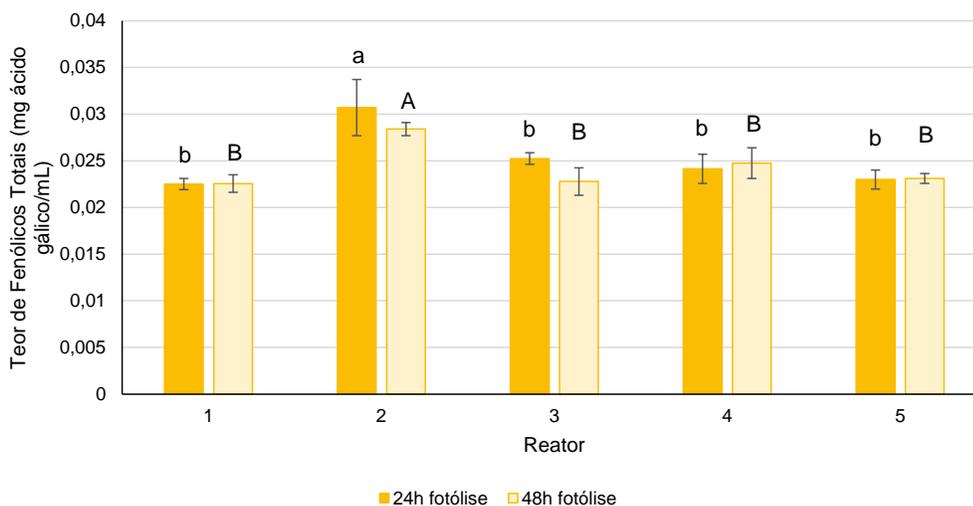


A análise de variância (ANOVA) e de comparação de médias (teste de Tukey com 95% de confiança) indicaram diferença significativa em relação aos brancos e os testes com 24 h e 48 h para todos os ensaios.

A discrepância nos valores iniciais de fenólicos para o ensaio 1 quando relacionado ao demais ensaios, se deve a análise de teor de fenólicos totais para o pré-teste não ter sido realizada imediatamente após a coleta da amostra, especificamente neste ensaio a amostra foi armazenada a aproximadamente -8°C por 24 horas e ao realizar a análise, notou-se que a amostra apresentou alterações de cor. Desse modo, nota-se que este tempo de repouso apresentou alterações nos resultados obtidos para este parâmetro indicando que esta análise deve ser realizada imediatamente após a coleta de amostras, e por isso, a partir de então, o teor de fenólicos totais foram avaliados imediatamente após a coleta nos ensaios seguintes.

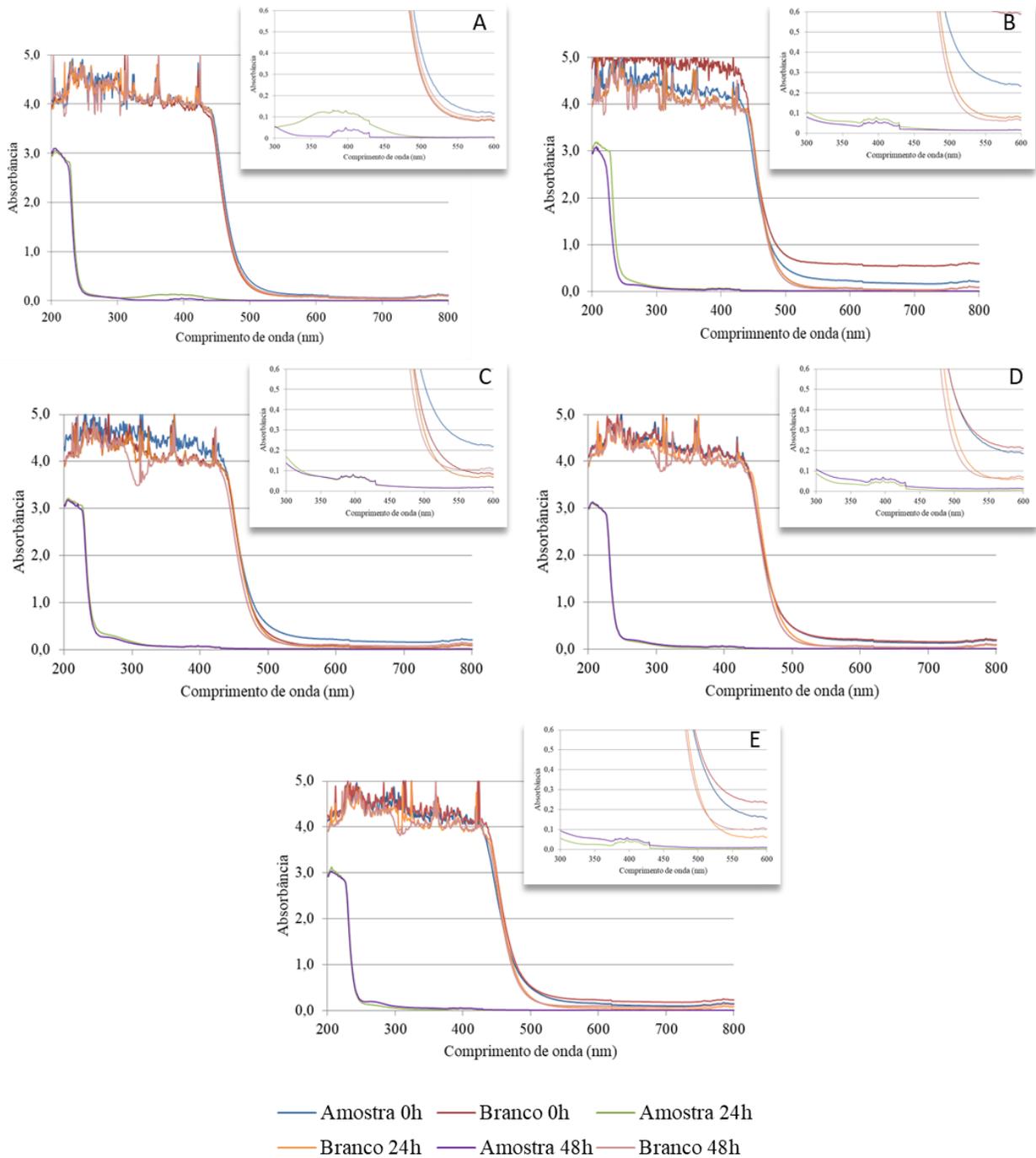
A Figura 17 apresenta a comparação do teor de fenólicos após 24 h e após 48 h de fotólise para os diferentes reatores. Observa-se que o reator 2 foi o que apresentou a menor redução da quantidade de fenólicos.

Figura 17 – Teor médio de fenólicos totais, obtidas após 24 h e 48 h de fotólise em cada reator. Médias que compartilham letras iguais correspondem a diferença não significativa no teste Tukey a 5% de significância. Letras minúsculas referem-se a 24 horas de fotólise e maiúsculas a 48 horas de fotólise.



A média das leituras de absorvância no comprimento de onda entre 200 a 800 nm das amostras dos ensaios de fotólise estão apresentadas na Figura 18.

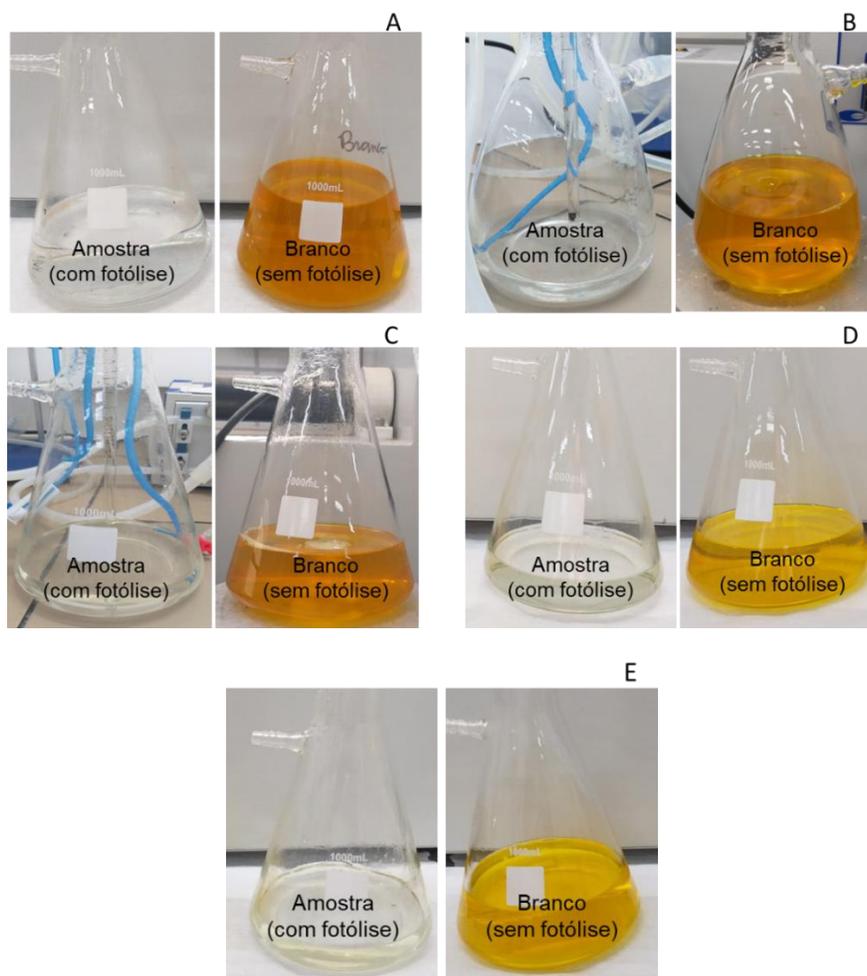
Figura 18 - Absorvância média das amostras no comprimento de onda de 200 a 800 nm para A) Ensaio 1; B) Ensaio 2; C) Ensaio 3; D) Ensaio 4; E) Ensaio 5; com ampliação na região de 300 a 600 nm.



De acordo com a Figura 18, é possível notar acentuada redução da absorvância entre os comprimentos de onda de 300 nm e 600 nm, região esta de maior absorção do DNS e do produto da reação entre ele e açúcares redutores, componentes majoritários do efluente analisado.

A redução de compostos que absorvem luz visível pode ser evidenciada pela Figura 19, sendo que a coloração do efluente que passou pelo fotorreator com lâmpada UV-C de 25 W, apresentou-se incolor, enquanto o teste que não sofreu fotólise manteve a coloração da inicial praticamente intacta, indicando que o uso do peróxido de hidrogênio sozinho não é capaz de oxidar os compostos alvo.

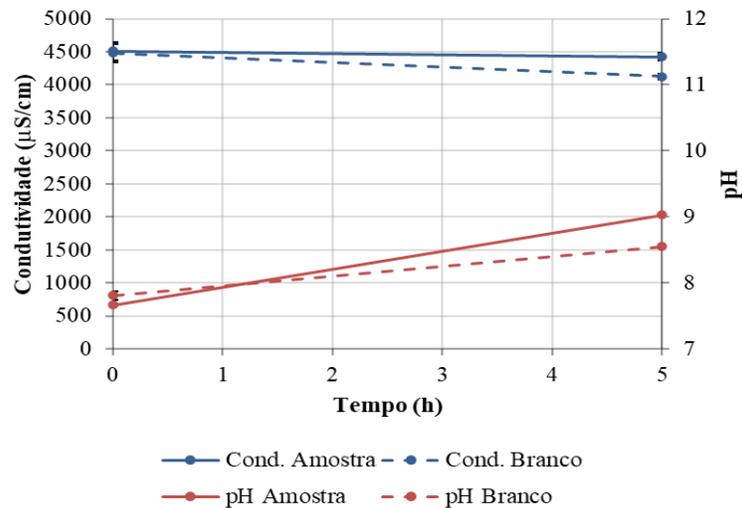
Figura 19 - Efluente com e sem passagem pelo fotorreator comercial, após 48 horas de experimento para A) Ensaio 1; B) Ensaio 2; C) Ensaio 3; D) Ensaio 4; E) Ensaio 5.



4.2.2 Fotorreator de alta potência

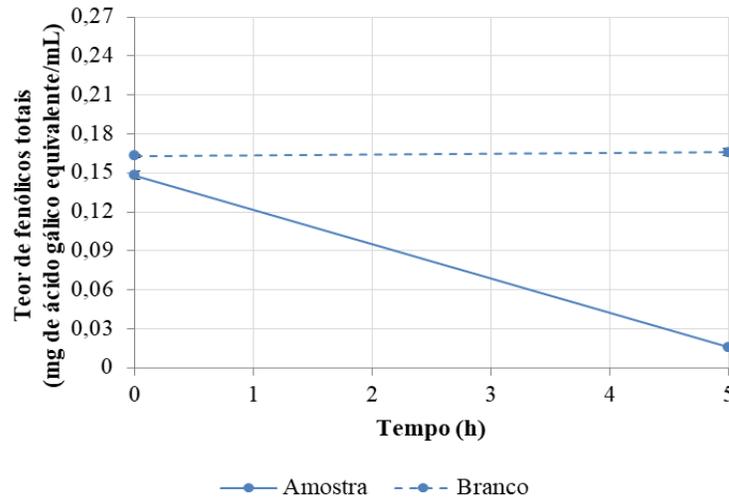
As amostras coletadas ao decorrer do ensaio de fotorreação utilizando fotorreator com lâmpada de 95 W, apresentou resultados de pH e condutividade dispostos na Figura 20. Tais valores foram similares aos apresentados para os ensaios anteriores e indicam que ambos estão elevados e devem ser ajustados antes do descarte do efluente.

Figura 20 - Média dos valores de pH e condutividade, coletados no início e ao fim do ensaio de fotorreação.



A Figura 21 apresenta os valores do teor de fenólicos totais expresso em ácido gálico equivalente. Nota-se que o teor de fenólico da amostra se apresentou mais baixo que o valor do branco desde o início do ensaio, sendo significativa essa diferença no tempo 5 horas.

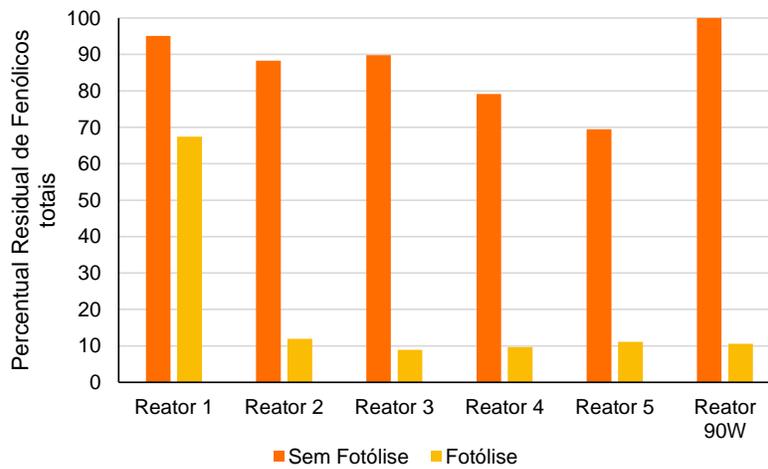
Figura 21 - Média do teor de fenólicos totais para as reações de degradação e seus respectivos brancos, para o ensaio com fotorreator de 95 W.



O teor de fenólicos totais residuais após o tratamento nos fotorreatores (por 48 h para o que utilizou lâmpada de 25 W e 5 h para o que utilizou lâmpada de 95 W) pode ser observado na Figura 22. Nota-se que para todos os reatores, exceto o 1 que foi o pré-teste, o teor de fenólicos totais foi reduzido para, em média, 10,4% do valor inicial, sendo importante salientar que para o ensaio conduzido no reator com lâmpada de 95 W, o ensaio foi conduzido por 5 h de fotólise, contra 48 h para os demais. Outro ponto importante de ressaltar é que os teores de fenólicos totais obtidos após o POA estavam no limite inferior da curva analítica empregada, o que nos leva a sugerir que uma análise com nível de detecção inferior seja aplicada.

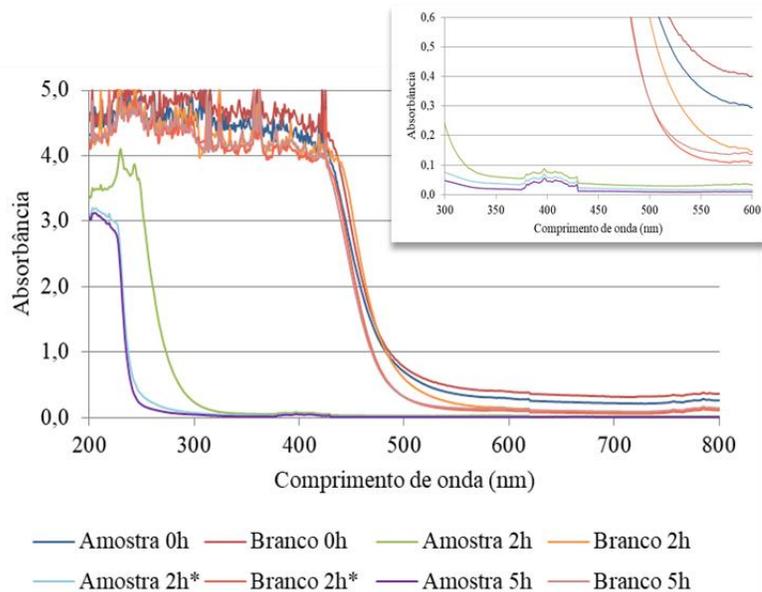
Para o atendimento à resolução nº 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2005), para lançamento direto em corpo receptor o efluente deveria conter no máximo $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de compostos fenólicos reagentes com 4-aminoantipirina. Convém ressaltar que os efluentes gerados nos laboratórios de pesquisa ainda passarão por tratamento na estação de tratamento de esgoto local.

Figura 22 - Porcentagem de redução do teor de fenólicos após o processo de fotólise em presença de peróxido de hidrogênio.



A Figura 23 apresenta o comportamento do efluente e seus respectivos brancos em relação à absorvância (de 200 a 800 nm) durante o ensaio de degradação.

Figura 23 - Absorvância média das amostras no comprimento de onda de 200 a 800 nm, com ampliação na região de 300 a 600 nm.

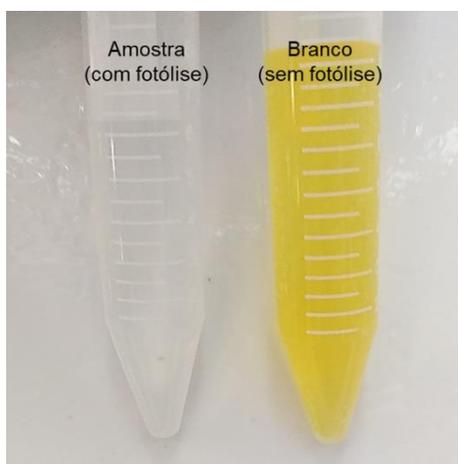


De acordo com a Figura 23, é possível notar acentuada redução da absorvância entre os comprimentos de onda de 300 nm e 600 nm, região de maior absorção do DNS e do produto da reação. Nota-se que mesmo com o reator de maior potência não foi

possível reduzir mais a absorbância das amostras abaixo de 260 nm, sendo que compostos orgânicos podem absorver neste comprimento de onda.

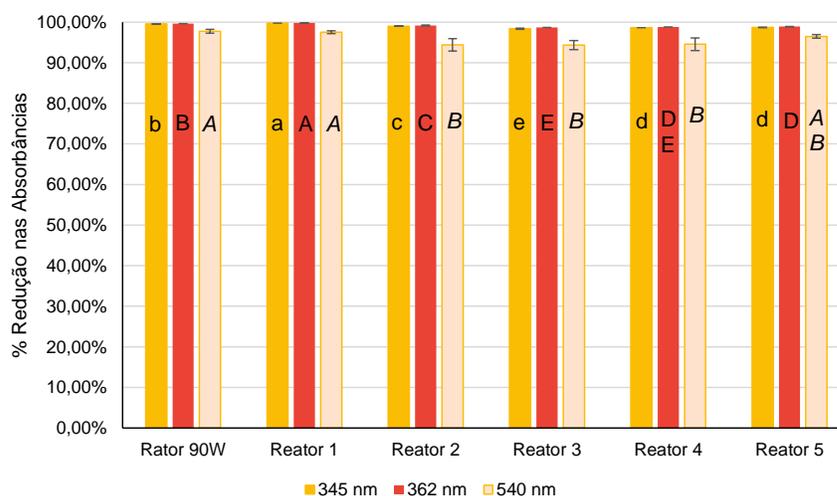
A redução de compostos que absorvem luz visível pode ser evidenciada pela Figura 24, sendo que a coloração do efluente que passou pelo fotorreator com lâmpada UV-C de 95 W, apresentou-se incolor, enquanto o teste que não sofreu fotólise manteve a coloração da inicial praticamente inalterada.

Figura 24 - Efluente com e sem passagem pelo fotorreator caseiro, após 5 horas de exposição à lâmpada de 95 W.



Destacando-se os comprimentos de onda de 345 nm (comprimento de máxima absorção do DNS), 540 nm (comprimento de máxima absorção do produto da reação do DNS com açúcares redutores) e 362 nm (máxima absorbância do fenol) podemos observar que a redução de absorbância em todos os ensaios que passaram pela fotólise, conforme ilustrado no gráfico da Figura 25.

Figura 25 - Redução dos valores de absorvância nos comprimentos de onda de 345 nm, 540 nm e 362 nm. Médias que compartilham letras iguais correspondem a diferença não significativa no teste Tukey a 5% de significância. Letras minúsculas referem-se ao comprimento de onda de 345 nm, letras maiúsculas ao comprimento de onda de 362 nm e letras maiúsculas em itálico ao comprimento de onda de 540 nm.



Observa-se que os resultados do “Reator 1” e “Reator 95 W” foram os que apresentaram as maiores reduções para os 3 comprimentos de onda.

4.2.3 Avaliação de carbono e nitrogênio orgânico total

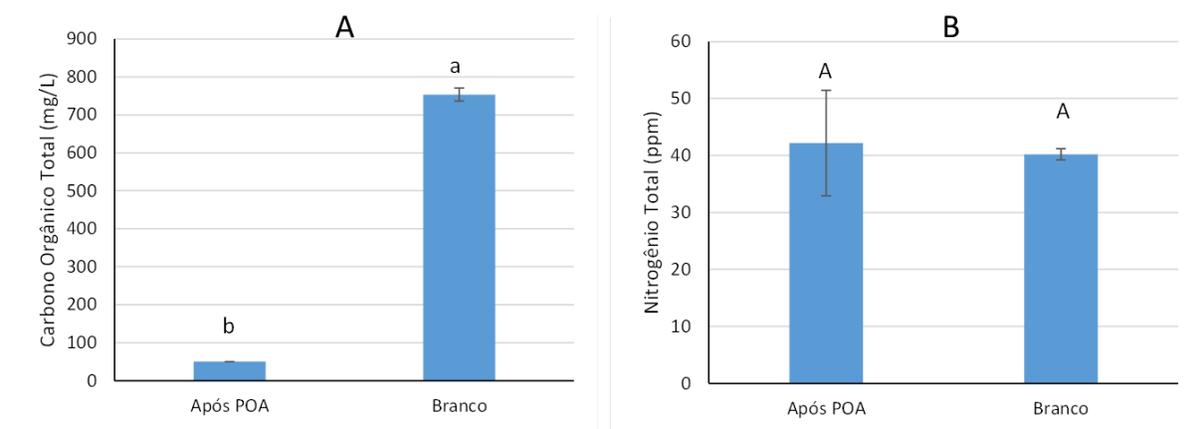
A Figura 26 apresenta o teor de carbono orgânico total nas amostras após o POA e do Branco obtidos na condição do ensaio 4, bem como o teor de nitrogênio total. Observa-se que a amostra após o tratamento proposto apresentou redução significativa no TOC quando comparado ao branco, indicando que realmente o processo degradou intensamente os compostos presentes na amostra, no entanto ainda resta, em média, 50 mg.L⁻¹ de TOC no efluente.

Águas salobras podem conter até 10 mg.L⁻¹ de carbono orgânico total (CONAMA, 2005), mas não consta na resolução valores para efluentes. O Guia para águas de reuso da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (Guidelines for Water Reuse,

2012) estabelece para água de reuso indireto com fins potáveis (com tratamento de esgotos e diluição controlada nos corpos hídricos) valores inferiores a 2 mg.L⁻¹.

O nitrogênio total detectável nas amostras foi baixo, estando em média em 42,2 ppm e não sendo significativamente diferente do branco.

Figura 26 – Resultados obtidos para amostras após 48h de fotólise: A) Carbono Orgânico Total (TOC); B) Nitrogênio Total. Médias que não compartilham letras iguais são significativamente diferentes com 95% de confiança

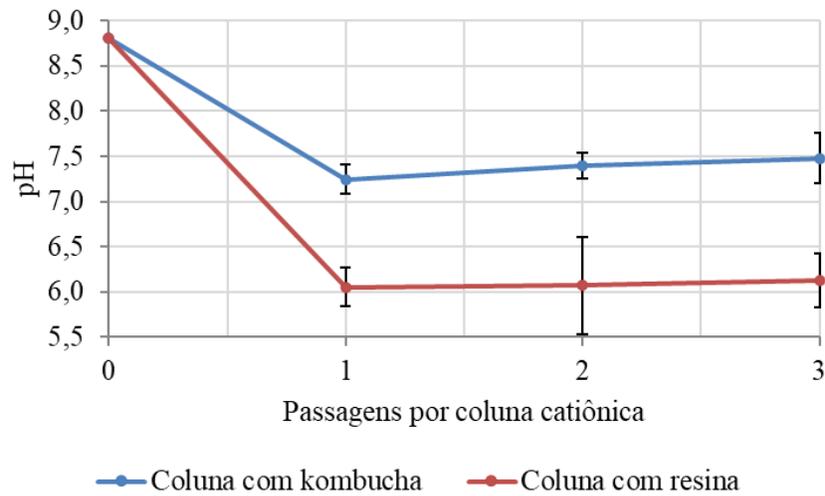


4.2.4 Avaliação da redução de pH e condutividade

Os resultados de pH e condutividade dos ensaios de degradação realizados, apresentaram-se elevados, considerando a resolução n°2 do COEMA (2017), para o lançamento de efluentes, o resíduo deve apresentar condutividade elétrica de até 3000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ e pH entre 6,0 e 8,5. Desse modo, tornou-se necessária a utilização de tratamento adicional para redução desses parâmetros.

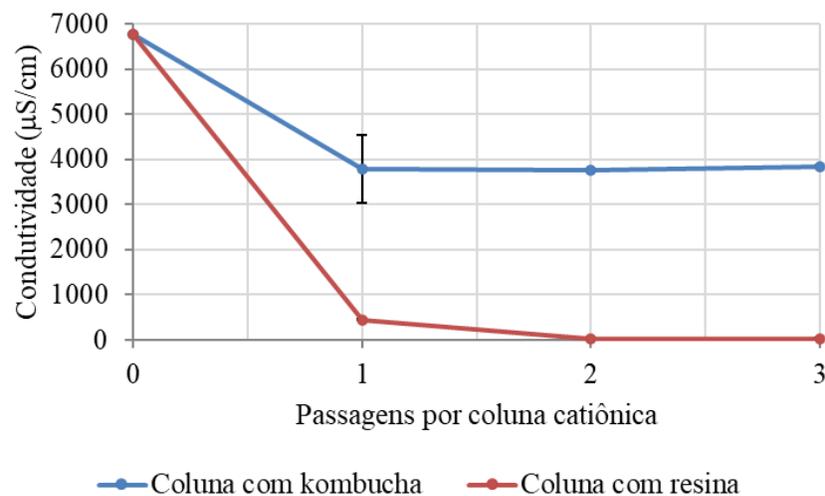
A Figura 27 apresenta a redução do pH após passagem pelas colunas de adsorção contendo kombucha ou resina. Ao fim do ensaio, houve redução de 15,10% e 30,53% no pH do composto para as colunas montadas com kombucha e resina, respectivamente.

Figura 27 - Redução do pH ao longo da passagem do efluente por coluna de adsorção.



A Figura 28 apresenta a diminuição da condutividade durante as passagens pelas colunas de adsorção contendo kombucha ou resina. Nota-se que em ambos os ensaios houve redução significativa na condutividade logo após a primeira passagem pela coluna. Ao fim do ensaio, houve redução de 43,3% e 99,7% na condutividade do composto para as colunas montadas com kombucha e resina, respectivamente.

Figura 28 - Redução da condutividade ao longo da passagem do efluente por coluna de troca catiônica.



5 CONCLUSÃO

Em síntese, os ensaios de fotorreação utilizando reator de baixa potência (25W) e reator caseiro de 95 W, exibiram grande redução da absorvância nos comprimentos de onda de 250 nm a 500 nm, e mostram-se eficientes para a redução de teor de fenólicos e carbono orgânico total. Portanto, a utilização de fotólise em presença de peróxido de hidrogênio para degradação do efluente da análise de açúcares redutores pelo método do DNS é promissora, sendo que na utilização de reator de baixa potência é necessário maior tempo de exposição à radiação UV (48h) e na utilização de reator de maior potência menor tempo de exposição à radiação UV (5h). A velocidade de recirculação, embora interfira no tempo de residência do efluente em contato com a radiação, não conduziu a diferenças consideráveis entre os ensaios em termos da quantidade final de compostos fenólicos degradados. Ainda, a análise de fenólicos residuais pode ser aprimorada, aplicando-se metodologia analítica que permita a detecção de valores próximos a 0,5 mg.L⁻¹. O pH e a condutividade dos resíduos foi reduzida passando o mesmo por resina mista ou em matriz celulósica de kombucha, atingindo os níveis indicados para o lançamento de efluentes na rede de esgoto.

6 REFERÊNCIAS

AMOR, Carlos; MARCHÃO, Leonilde; LUCAS, Marco Sousa; PERES, José Alcides. Application of Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Recalcitrant Agro-Industrial Wastewater: A Review. **Water**, v. 11, p. 205, jan. 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004: Resíduos sólidos: Classificação**. 71p. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9800: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário**. 3p. Rio de Janeiro, abr. 1987.

ASTM D7573-18AE1; Standard Test Method for Total Carbon and Organic Carbon in Water by High Temperature Catalytic Combustion and Infrared Detection. ASTM Int.: West Conshohocken, PA, USA, 2013.

BARROS, Marília Reginato. **Estudo da adsorção de 4-nitrofenol utilizando um silsesquioxano como material adsorvente.** 94 p. Dissertação (mestrado) – Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/198645/PQMC0871-D.pdf?sequence=-1>>. Acesso em 14 out. 2022.

BOTTON, Salimara Rampelotto. **Destinação dos resíduos químicos de um laboratório de análises clínicas: uma proposta de modelo de gestão.** 88p. Dissertação (mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/8203/BOTTON%2C%20SALIMARA%20RAMPELOTTO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 12 out. 2022.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Gabinete do Ministro. **Portaria nº 1.122, de 19 de março de 2020.** 3p. Brasília, 2020.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Gabinete do Ministro. **Portaria nº 1.329, de 27 de março de 2020.** 1p. Brasília, 2020.

BRESOLIN, Joana Dias; DIAS, Verônica Regina; SILVA, Wilson Tadeu Lopes da; HUBINGER, Silviane Zanni; SIMÕES, Marcelo Luiz. Programa de gerenciamento de resíduos de laboratórios da Embrapa instrumentação. 14p. **Embrapa** - Comunicado Técnico 116, São Carlos, nov. 2014. ISSN 1517-4786.

BRITO, Núbia Natália de; SILVA, Victor Borges Marinho. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil (REEC)**, Goiás, v. 1, n. 3, p. 36-47, abr. 2012.

BRITTO, Jaildes Marques; RANGEL, Maria do Carmo. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p.114-122, jan. 2008.

CAVALCANTE, Paula Romyne de Moraes. **Remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica**. 90p. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/21046/1/PaulaRomyneDeMoraesCavalcante DISSERT.pdf>>. Acesso em: 14 out. 2022.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n° 2**: Dispõe sobre padrões e condições para lançamento de efluentes líquidos gerados por fontes poluidoras. Ceará, fev. 2017.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n° 357**: 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. 27p. Brasília, mar. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução n° 430**: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357 do CONAMA. 8p. Brasília, mai. 2011.

DORNEMANN, Guilherme Moraes. **Comparação de métodos para determinação de açúcares redutores e não-redutores**. 47p. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Química. Universidade federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, jul. 2016. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/143940/000998082.pdf?seq>>. Acesso em: 15 out. 2022.

EPA - U.S. Environmental Protection Agency. **Guidelines for Water Reuse**. 643p. **U.S. Agency for International Development**, Washington, D.C., September, 2012.

FELDKIRCHER, Tiago. **Avaliação de um sistema de tratamento de efluentes de laboratório de análises físico-químicas e microbiológicas**. 77p. Trabalho de Conclusão de Curso - Engenharia Ambiental. Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, 2010. Disponível em: <<https://www.univates.br/bduserver/api/core/bitstreams/a9deaded-cbec-4e6b-bf93-3b3fdf953a02/content>>. Acesso em: 12 out. 2022.

Fenóis: Introdução. Casa da Química, **Kimyaevi**. Disponível em: <<http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8DF7C92FCA5B4D054A822CD24F30817F>>. Acesso em: 30 nov. 2022.

FERREIRA, Leandro Rosa; ROSOLINO, Rodrigo Mattiazo; SILVA, Wilson Tadeu Lopes; BRESOLIN, Joana Dias. Tratamento de resíduos de ácido 3,5 dinitrosalicílico por fotodegradação. **Anais da II Jornada Científica - Embrapa São Carlos**. Embrapa, São Carlos, set. 2010.

FIOREZE, Marlene; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental (REGET)**, Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91, abr. 2014.

JARDIM, Wilson de Figueiredo. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 5, p. 671-673, set./out. 1998. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/qn/a/Z46dkYrT5zpVmFYtYLyhYjh/?format=pdf&lang=pt>>. Acesso em: 26 out. 2021.

LOPES, Erisson Paulo Borges. **Desenvolvimento de protocolo de tratamento de resíduos de DNS**. 41p. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

MALDONADE, Iriani R.; CARVALHO, Patrícia G. B.; FERREIRA, Nathalie A. Protocolo para determinação de açúcares totais em hortaliças pelo método de DNS. Comunicado técnico 85 – **Embrapa**. Mar. 2013. ISSN 1414.9850.

MARTINS, Alisson S.; FERREIRA, Tanare C. R.; CARNEIRO, Renato L.; LANZA, Marcos R. V. Simultaneous Degradation of Hexazinone and Diuron Herbicides by H₂O₂/UV and Toxicity Assessment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 25, n. 11, p. 2000-2006, nov. 2014. DOI: <<http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20140184>>.

MARTINS, Sônia Daniela Vaz. **Remoção de Nitrofenóis de uma corrente de efluente rico**. 51p. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Química. Universidade do Porto, Porto, fev. 2008.

MILLER, Gail Lorenz. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 3, p. 426-428, 1959.

ONU BR - NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **A Agenda 2030**: Objetivos de desenvolvimento sustentável. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>>. Acesso em: 22 de novembro de 2022.

PAGNO, Vanessa; SALAPATA, André; SCHMITZ, Ednéia Paula Sartori; CABRERA, Liziara da Costa. Levantamento de resíduos de laboratórios, propostas de atividades experimentais e ações com foco em Química Verde. **ACTIO**, Curitiba, v. 2, n. 2, p. 80-96, jul./set. 2017. ISSN: 2525-8923.

PENATTI, Fábio Eduardo; LIMA-GUIMARÃES, Solange Terezinha de. Avaliação dos riscos e problemas ambientais causados pela disposição incorreta de resíduos de laboratórios. **Geografia Ensino; Pesquisa**, v. 15, n. 1, jan./abr. 2011. ISSN: 2236-4994.

RAMOS, J. L.; GODOY, G. B.; MONTEIRO, J. O. F.; GODOI, I. R. G.; BEGA, B. S.; AMÂNCIO, I. S.; PEREIRA, A. B. P.; DIAS, P. H.; SOUZA, D. S. S.; GABRIEL, L.; DIAS, A. B.; PIRES, A. M. R.; DANIELI, B. C.; OLIVEIRA, G. T.; ALVES, I. A.; CASTELLUCCI, M. M.; ANDRADE, T. S.; COSTA, V. H.; PELEGRINI, R. T. Processos oxidativos avançados no tratamento de águas residuárias: possibilidades mecanísticas na degradação de poluentes. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, Tupã, v. 14, n. 4, p. 372-388, dec. 2020. DOI: <<https://doi.org/10.18011/bioeng2020v14n4p372-388>>.

ROESLER, Roberta; MALTA, Luciana Gomes; CARRASCO, Luciana Cristina; HOLANDA, Roseane Barata; SOUSA, Clélia Alves Socorro; PASTORE, Glaucia Maria. Atividade antioxidante de frutas do cerrado. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 1, p. 53-60, 2007.

SANTOS, Angela Alves dos; DEOTI, Junior Romeo; MULLER, Gabriela; DÁRIO, Marcelo Goulart; STAMBUK, Boris Ugarte; ALVES JUNIOR, Sérgio Luiz. Dosagem de açúcares redutores com o reativo DNS em microplaca. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 20, e2015113, 2017. DOI: <<http://dx.doi.org/10.1590/1981-6723.11315>>. ISSN:1981-6723.

SIGMA-ALDRICH. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos: Ácido 3,5-dinitrosalicílico**. São Paulo, versão 5.4, dez. 2016. Disponível em: <<https://www.icb.ufmg.br/institucional/administracao-central/gerencias/residuos/fispq-fic-has-de-informacoes-de-seguranca-de-produtos-quimicos/601-acido-3-5-dinitrosalicilico/file>>. Acesso em: 14 out. 2022.

SILVA, Beatriz Santos; RIBEIRO, Mariana Cardoso Barros; RAMOS, Bruna; PEIXOTO, André Luís de Castro. Removal of Amoxicillin from Processing Wastewater by Ozonation and UV-Aided Ozonation: Kinetic and Economic Comparative Study. **Water**, v. 14, october 2022. DOI:<<https://doi.org/10.3390/w14203198>>.

SILVA, Roberto do Nascimento; MONTEIRO, Valdirene Neves; ALCANFOR, Joana D'arc Ximenes; ASSIS, Elaine Meire; ASQUIERI, Eduardo Ramirez. Comparação de métodos para a determinação de açúcares redutores e totais em mel. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 3, p. 337-341, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0101-20612003000300007>>. Acesso em: 26 out. 2021.

SOUZA, Fernanda Batista de. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção**. 132p. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, fev. 2009. Disponível em:

<<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/92437/262207.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 14 out. 2022.

VASCONCELOS, Natália Moura de; PINTO, Gustavo Adolfo Saavedra; ARAGÃO, Fernando Antônio de Souza. Determinação de açúcares redutores pelo ácido 3,5-dinitrosalicílico: histórico do desenvolvimento do método e estabelecimento de um protocolo para o laboratório de bioprocessos. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 88 – **Embrapa**. Fortaleza, dez. 2013.

ANEXO

Protocolo de tratamento para o efluente da análise de açúcares redutores pelo método do DNS (MILLER, 1959).

