

JOSÉ FLÁVIO MOREIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE IBUPROFENO COM
PLASMA OBTIDO POR ELETRÓLISE DE ALTA TENSÃO
E BAIXA CORRENTE USANDO CELA MULTIELETRODOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2014

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

Moreira, José Flávio, 1986-

M838e
2014

Estudo da degradação de ibuprofeno com plasma obtido por eletrólise de alta tensão e baixa corrente usando cela multieletrodos / José Flávio Moreira. – Viçosa, MG, 2014.
xiv, 49f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Efraim Lázaro Reis.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Química orgânica. 2. Compostos orgânicos. 3. Plasma.
4. Degradação. 5. Fármaco. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-graduação em
Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 547

JOSÉ FLÁVIO MOREIRA

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE IBUPROFENO COM
PLASMA OBTIDO POR ELETRÓLISE DE ALTA TENSÃO
E BAIXA CORRENTE USANDO CELA MULTIELETRODOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Aprovada: 28 de julho de 2014.

Renata Pereira Lopes Moreira

Paulo Henrique Fidêncio

Efraim Lazaro Reis

(Orientador)

*À minha mãe, Terezinha Margarida Moreira, por estar sempre ao meu lado, me dando
carinho, força e incentivo,*

*Ao meu pai, Anibal Vitor Moreira, pelo apoio e por se esforçar ao máximo para me ajudar
sempre que necessário,*

Ao meu irmão Vitor e minha irmã Cristina, pela ajuda, compreensão e por me apoiar sempre,

*À minha namorada Sara pelo amor, dedicação, confiança, e a sua família, pois me acolheram
como um membro da família e me deram todo apoio,*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ser o grande responsável por tudo de bom na minha vida.

Ao Professor Dr. Efraim Lázaro Reis, pela orientação, apoio e confiança durante o projeto.

Aos meus coorientadores, Dr. César Reis e Dr. Reinaldo Francisco Teófilo, pelo aconselhamento, ajuda e atenção.

Ao Professor José Neri Custódio, meu professor no ensino médio, e um dos responsáveis pela minha escolha.

À técnica Odilaine, por todo apoio, dedicação e carinho.

À aluna de iniciação científica deste projeto, Aline que auxiliou na condução deste trabalho.

Ao professor mestre João José, da escola EICON, que me auxiliou quando precisei.

Aos meus amigos do LINQ, Amanda, Denílson, Edmundo, Fabiola, Isaac, Marília, Mateus, Moises, Thállisson, Ricardo e Wesley pela amizade e aconselhamento.

Aos meus amigos do DEQ, Danilo de Castro, Gabriel Max, Guilherme Max, José Neto, Lucas Gusmão, Ricardo Natalino, Tiago e Wagner Luiz.

Aos funcionários Irani, Jorge, Camila e Vivianne pela ajuda e atenção, ao Eduardo e José Luiz do Departamento de Química, pelo apoio, profissionalismo e amizade.

Ao Chiquito, funcionário da UFV, que foi sempre muito prestativo me ajudando quando necessário.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química, por contribuírem para minha formação acadêmica.

A Capes, pela bolsa de estudos concedida.

BIOGRAFIA

JOSÉ FLÁVIO MOREIRA, filho de Aníbal Vitor Moreira e Terezinha Margarida Moreira, nasceu em Cipotânea, estado de Minas Gerais, no dia 03 de setembro de 1986.

Cursou o ensino fundamental e médio na Escola Estadual José Dias Pedrosa, localizada em Cipotânea.

Em maio de 2006 iniciou o curso de Química na Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, Minas Gerais, concluindo o curso de Licenciatura em julho de 2011.

Durante este período foi estagiário por um ano e sete meses no SAAE, onde atuou com análises relacionadas à qualidade da água. Posteriormente trabalhou com Iniciação Científica por dois anos, orientado por Daniele Cristina Menezes, trabalhando na área de Química Inorgânica.

Em agosto de 2011, iniciou o Curso de Mestrado em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa defendendo a dissertação em 29 de julho de 2014.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações	vi
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1. <i>Plasma</i>	6
2.1.1. Utilidades do plasma	6
2.2. <i>Processos Oxidativos Avançados (POA)</i>	6
2.3. <i>Reatores fotoquímicos</i>	7
2.4. <i>Descarga Elétrica</i>	8
2.5. <i>Corantes</i>	8
2.6. <i>Tratamento de efluentes</i>	10
2.7. <i>Fármacos</i>	10
2.8. <i>Métodos utilizados para avaliar a degradação</i>	12
2.8.1. Espectroscopia de absorção molecular na região do Uv - vis	12
2.8.2. Carbono Orgânico Total	13
3. MATERIAL E MÉTODOS	15
3.1. <i>Sistema Eletroquímico</i>	15
3.2. <i>Preparo das soluções</i>	15
3.2.1. Solução de sulfato de sódio	15
3.2.2. Solução de ácido sulfúrico 0,05 mol L ⁻¹	15
3.2.3. Solução de permanganato de potássio 0,02 mol L ⁻¹	15
3.2.4. Preparo da Solução de Peróxido de Hidrogênio	16
3.2.5. Preparo da solução de ibuprofeno	16
3.3. <i>Determinação de peróxido de hidrogênio</i>	16
3.4. <i>Planejamento fatorial</i>	17
3.5. <i>Medidas de pH</i>	17
3.6. <i>Medidas de temperatura</i>	18
3.7. <i>Medidas de voltagem e corrente</i>	18
3.8. <i>Medidas espectrofotométricas</i>	18
3.9. <i>Sequência Operacional para Aplicação do Plasma</i>	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
4.1. MONTAGEM DO SISTEMA ELETROQUÍMICO	21
4.2. <i>Formação do plasma</i>	24
4.3. <i>Análise da produção de peróxido de hidrogênio</i>	26
4.4. <i>Degradação do Ibuprofeno</i>	28
4.5. <i>Variação dos valores de pH durante a degradação</i>	40
5. CONCLUSÕES.....	43
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

IBU – Ibuprofeno

COT – Carbono Orgânico Total

CT – Carbono Total

CI – Carbono Inorgânico

pH – Potencial Hidrogeniônico

Abs – Absorbância

UV – Ultravioleta

POA – Processos Oxidativos Avançados

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Fórmula estrutural do ibuprofeno .	11
FIGURA 2. Esquema apresentando a fonte, o banho termostatizador e a cela sobre o agitador magnético.	21
FIGURA 3. Cela de parede dupla montada com os eletrodos, agitador magnético e tubulação para circulação de água do banho termostático.	22
FIGURA 4. Tampa de acrílico com o cátodo e os seis ânodos, entre os ânodos estão localizados os orifícios para retirada de alíquotas e medição de temperatura.	22
FIGURA 5. Micro-eletrodo de platina, utilizado como ânodo.	23
FIGURA 6. Eletrodo de grafite, utilizado como cátodo.	23
FIGURA 7 A). Sistema eletroquímico em funcionamento com 1 ânodo ligado.	24
FIGURA 7 B). Sistema eletroquímico em funcionamento com 2 ânodos ligados.	25
FIGURA 8. Gráfico de corrente versus diferença de potencial para um a seis ânodos.	26
FIGURA 9. Gráfico de absorbância versus $[H_2O_2]$.	27
FIGURA 10. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 6 ânodos, Na_2SO_4 a $2,0\text{ g L}^{-1}$ e diferença de potencial de 650 V	29
FIGURA 11. Espectros de absorção molecular Uv-visível de ibuprofeno em diferente tempos de contato com o plasma para 4 ânodos, Na_2SO_4 a $3,5\text{ g L}^{-1}$ e 625 V.	29
FIGURA 12. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 6 anodos, Na_2SO_4 a $2,0\text{ g L}^{-1}$ e 600 V.	30
FIGURA 13. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 4 anodos, Na_2SO_4 a $3,5\text{ g L}^{-1}$ e 625 V.	30
FIGURA 14. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 2 anodos, Na_2SO_4 a $5,0\text{ g L}^{-1}$ e 650 V.	31
FIGURA 15. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 2 anodos, Na_2SO_4 a $2,0\text{ g L}^{-1}$ e 600 V.	31

FIGURA 16. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 4 anodos, Na ₂ SO ₄ a 3,5 g L ⁻¹ e 625 V.....	32
FIGURA 17. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 6 anodos, Na ₂ SO ₄ a 5,0 g L ⁻¹ e 600 V.....	32
FIGURA 18. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 2 anodos, Na ₂ SO ₄ a 5,0 g L ⁻¹ e 600 V.....	33
FIGURA 19. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 4 anodos, Na ₂ SO ₄ a 3,5 g L ⁻¹ e 625 V.....	33
FIGURA 20. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 6 anodos, Na ₂ SO ₄ a 5,0 g L ⁻¹ e 650 V.....	34
FIGURA 21. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 2 anodos, Na ₂ SO ₄ a 2,0 g L ⁻¹ e 650 V.....	34
FIGURA 22. Gráfico representando os valores de pH antes e depois do contato com o plasma.	41

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Potencial de Alguns Agentes Oxidantes.	7
TABELA 2. Planejamento fatorial, mostrando os níveis e as variáveis.	17
TABELA 3. Valores de H ₂ O ₂ referente ao número de eletrodos utilizados.	28
TABELA 4. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 1.	35
TABELA 5. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 9.	35
TABELA 6. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 5.	36
TABELA 7. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 11.	36
TABELA 8. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 4.	36
TABELA 9. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 7.	36
TABELA 10. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 10.	37
TABELA 11. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 6.	37
TABELA 12. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 8.	37
TABELA 13. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 12.	37
TABELA 14. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 2.	38
TABELA 15. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 3.	38

TABELA 16. Resultados das análises de TOC para os diferentes níveis avaliados de acordo com o planejamento fatorial.....**39**

TABELA 17. Valores de pH das amostras antes e após a degradação do Ibuprofeno.**40**

RESUMO

MOREIRA, José Flávio. M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, Julho de 2014. **Estudo da degradação de ibuprofeno, com plasma obtido por eletrólise de alta tensão e baixa corrente usando cela multieletrodos.** Orientador: Efraim Lázaro Reis. Co-orientadores: César Reis e Reinaldo Francisco Teófilo.

Nos últimos anos, vários estudos estão sendo feitos com a finalidade de encontrar novas tecnologias que possam contribuir para a degradação de compostos orgânicos em efluentes. Neste trabalho, têm-se como meta principal a construção de um sistema que possa degradar substâncias orgânicas, através da utilização de plasma, obtido na eletrólise com alta tensão e baixa corrente. Esta é uma das técnicas denominadas de *Processos Oxidativos Avançados* (POA), caracterizadas pela formação de espécies altamente oxidantes, tendo como principal espécie o radical *hidroxila* ($\text{OH}\cdot$), além de outra espécie não menos importante, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Para a realização do trabalho, montou-se um sistema constituído por uma fonte de alimentação de alta tensão de corrente contínua, uma cela termostaticada e sete eletrodos, onde se formará o plasma. O cátodo é um eletrodo de grafite enquanto os ânodos são eletrodos de platina, selado em tubos de cerâmica, o que deixa a platina exposta formando um micro-eletrodo que ficará em contato com a solução. Para isso, foi necessário que o trabalho se realizasse em duas partes distintas: na primeira, utilizou-se o sistema para medir a produção de peróxido de hidrogênio com um até cinco eletrodos ligados, aplicando-se uma diferença de potencial de aproximadamente 600 volts durante um tempo máximo de uma hora. Notou-se que a produção de peróxido de hidrogênio teve um aumento significativo à medida que aumentava o tempo de contato da solução com o plasma e o número de ânodos ligados. Na segunda parte, foi empregado o composto orgânico Ibuprofeno (IBU), sendo feito um planejamento, que está mostrado na tabela 2, variando a diferença de potencial aplicada, o número de ânodos utilizados e a concentração de eletrólitos na solução, com a finalidade de analisar a capacidade de degradação do sistema. Esta degradação do IBU foi acompanhada através de medidas espectrais na região do UV-visível, entre 200 e 700 nm, em alíquotas retiradas no tempo zero, em 30 e 60 minutos. Observou-se que a intensidade do pico da solução após os 60 minutos de contato com o plasma caiu muito, e a porcentagem de remoção chegou a 94,5%. Realizou-se também a medida do pH das alíquotas retiradas nestes tempos. Após o tempo de 60 minutos, observou-se que o composto foi consideravelmente degradado e o

pH ficou em aproximadamente 7 em todos os experimentos. Pode-se notar que com os seis ânodos ligados, a degradação foi mais produtiva, e que a variação da diferença de potencial não alterou muito, assim como a variação da concentração do eletrólito sulfato de sódio. Após as análises dos resultados, chegou-se à conclusão que o plasma é uma técnica com grande potencial para a degradação de compostos orgânicos, tendo em vista que praticamente o único reagente utilizado é o elétron.

ABSTRACT

MOREIRA, José Flávio. M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July 2014. **Study on the degradation of ibuprofen, with plasma obtained by electrolysis of high voltage and low current using multi-electrode cell.** Adviser: Efraim Lázaro Reis. Co-advisers: César Reis and Reinaldo Francisco Teófilo.

In the last years, several studies are being done with the aim of find new technologies that can contribute to the degradation of dyes. In this study, it was have as ultimate goal the construction of a system that can degrade these substances by using the plasma that emerges with the application of electrolysis high voltage and low current. This is one of the techniques denominated by Advanced Oxidation Processes (AOP), that work with the formation of highly oxidizing species, whose main species hydroxyl radical ($\text{OH}\cdot$). In addition to other no less important species, hydrogen peroxide (H_2O_2). To accomplishment the study, it was set up a system consisting of a power supply high voltage direct current, electrode thermostated cell and seven electrodes, which will form the plasma. The cathode is created by a graphite electrode whereas the anode are configured by a platinum electrode sealed through a ceramic tube, leaving the tip exposed to form a small electrode will have little contact with the solution. For such a, it was necessary that the study should take place in two distinct parts: in the first part, the system was used to compare the difference in the production of hydrogen peroxide with one to six electrodes connected, applying a potential difference of approximately 600 volts for one hour. It was noted that the production of hydrogen peroxide increased significantly with increasing the contact time of the solution with the plasma and the number of anodes connected. In the second part, it was used the compound known as Ibuprofen (IBU), for which we made a plan, varying the voltage applied, the number of used anodes and electrolyte concentration in the solution, with the aim of examine the ability degradation of the system. This IBU degradation was studied by spectra performed in the region 200-700 nm, in aliquots taken at time zero, 30 and 60 minutes of the formation of plasma. It was observed that the peak intensity of the solution after 60 minutes of contact with the plasma fell much, and the percentage removal reached 94.5%. It was also performed analyze of the pH of these aliquots. Having completed the study result, it was observed that the compound was significantly degraded, and the pH was approximately 7. One can notice that with six anodes related degradation was more productive, and the variation of the difference of the potential does not change much, as well as varying the concentration of electrolyte sodium

sulphate. After analyzing the results, it was concluded that the plasma is a technique with great potential for degradation of organic compounds.

Introdução

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas que deve surgir nos próximos anos é a poluição das águas, pois já é fato que em várias regiões do mundo falta água potável e as indústrias são grandes responsáveis pela poluição das águas, devido à dificuldade que encontram para tratar seus resíduos que aumentam cada vez mais com o crescimento da produção [1].

Tendo em vista que as atividades industriais cresceram muito nos últimos anos e novos problemas apareceram devido à eliminação de rejeitos tóxicos, provenientes de subprodutos gerados pela indústria. A eliminação desses produtos indesejáveis é atualmente um dos mais importantes assuntos em controle de poluição, o que tem levado os pesquisadores a buscar novas técnicas mais avançadas e com uma boa relação custo/benefício para diminuir ou eliminar a toxicidade dos compostos a serem descartados, formados em seus distintos processos. E para isso é necessário seguir as regulamentações e legislações voltadas à proteção ambiental [2].

Como é de conhecimento, a poluição de corpos d'água provoca não só a poluição visual, como também alterações nos ciclos biológicos afetando principalmente mecanismos fotossintéticos de algas no leito dos rios. Além disso, tem o agravante de ser uma atividade que gera rejeitos de composição extremamente variável. Isto apresenta um alto potencial de choque aos microrganismos empregados no tratamento dos efluentes e também ao corpo receptor que geralmente é um rio [3].

Alguns destes compostos que são muito produzidos são os corantes, que podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscosa e poliamida. Representam uma grande parte dos corantes comerciais (têxtil, papel, alimentos e cosméticos). São corantes de difícil biodegradabilidade. Os corantes azos constituem a maior e mais importante classe de corantes orgânicos sintéticos usados na indústria têxtil [4].

Por outro lado, existe também a necessidade do tratamento de drogas lícitas, como fármacos, e vários outros compostos que são de difícil degradação.

Entre as técnicas aplicáveis ao tratamento de compostos orgânicos, uma variedade de métodos físicos, químicos e biológicos, com o intuito da conversão da matéria orgânica, pode ser utilizada. O tratamento biológico é, sem dúvida, o mais utilizado e comprovado ser economicamente viável. Entretanto muitos compostos são apenas

adsorvidos no lodo e não são degradados, o que só transfere o problema, pois num futuro próximo estes compostos deverão ser tratados [5].

Métodos físicos tais como troca iônica e adsorção, entre outros, são também ineficientes em alguns compostos que não são realmente adsorvidos ou volatilizam, e tem uma desvantagem de que eles apenas transferem os poluentes para outra fase tendo que ser tratado posteriormente. Isto também ocorre quando se utiliza a adsorção com o carvão ativado, pois é um processo eficiente durante a remoção de resíduos, mas que não trata estes resíduos, apenas diminui o volume a ser tratado [6].

Utilizam-se muito os Processos Oxidativos Avançados (POA), que são tratamentos que funcionam com a finalidade de não gerar resíduos, pois esta técnica tem a finalidade de degradar os compostos além de ser uma possível solução para os problemas dos compostos a serem descartados.

Dentre estes Processos Oxidativos Avançados, destacam-se os processos que utilizam o peróxido de hidrogênio, um importante oxidante químico. Estes processos incluem, em alguns casos, radiação ultravioleta, com a finalidade de produzir radicais hidroxila livres, pois estes radicais são ainda mais oxidantes [7].

De acordo com a necessidade de tratamentos para compostos orgânicos, sejam sólidos, líquidos ou gasosos, procura-se utilizar métodos mais simples, que sejam menos poluentes e mais eficazes, com um baixo custo, pois estes processos tem que ser viáveis para indústrias.

Devido a essa preocupação com o impacto ambiental, têm surgido vários estudos para a degradação de compostos orgânicos presentes nos resíduos de indústrias, porém, sem gerar novos resíduos.

Estudos da degradação fotocatalítica de compostos têm sido realizados, evidenciando a influencia da velocidade de degradação de sistemas aquosos, tais como: efeito do pH, quantidade de oxigênio dissolvido e quantidade de fotocatalisador adicionado em soluções aquosas. Poucos estudos relatam o uso de semicondutores na fotomineralização de corantes fotoestáveis [8].

Diante desses problemas, os objetivos deste trabalho são:

- Criar um sistema onde se possa gerar o plasma sob eletrólise de alta tensão, com eficiência e segurança;
- Acompanhar a produção de peróxido de hidrogênio, com diferentes números de ânodos ativos;

- Monitorar a degradação do Ibuprofeno (IBU), por plasma de eletrólise de alta tensão;
- Analisar as interferências geradas no processo de degradação, relacionadas aos valores de pH das soluções;
- Analisar se o trabalho é viável energeticamente, em termos de tratamento de efluentes aquosos.

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Plasma

O plasma é o nome que se dá a um gás ionizado composto por elétrons livres, íons positivos e negativos, também considerado, com ressalvas, por alguns como sendo o quarto estado da matéria.

O plasma é produzido através de descarga elétrica e pode ser dividido em duas categorias. O plasma térmico, que apresenta alta densidade de energia e temperatura próxima de 550 V que é aproximadamente a mesma para todas as espécies no plasma. O outro tipo de plasma é considerado plasma frio, caracterizado por baixa densidade de energia em relação ao plasma térmico, e apresenta grandes diferenças de temperaturas entre as espécies do plasma. [9]

Os diferentes tipos de plasma citados acima possuem características bem definidas. Mas por um todo o plasma sempre será considerado neutro, pois a quantidade de partículas eletricamente carregadas positivas e negativas é igual.

2.1.1. Utilidades do plasma

O plasma térmico vem sendo muito útil, principalmente nos últimos anos para auxiliar na degradação de resíduos de difícil tratamento, levando à degradação total ou produzindo compostos menos prejudiciais que possam ser descartados.

O plasma frio também é utilizado em indústrias em várias situações, entre elas limpeza de superfícies. Este plasma propicia a criação de espécies reativas, diminuindo a temperatura do processo em relação a outros métodos.

No plasma ocorrem várias reações, no caso deste trabalho o principal fator é a produção de espécies oxidantes como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Mas podemos citar também reações de ionização, excitação, dissociação, dentre outras [10].

2.2. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Estes POA vêm sendo utilizados por muitos anos, principalmente no tratamento de águas, sendo o primeiro trabalho relatado em 1886. No entanto, o termo Tecnologias de

Oxidação Avançada só foi empregado em 1973, em um Simpósio Internacional para Tratamento de Águas e Efluentes. Por um bom tempo, aproximadamente 20 anos, pouco se publicou sobre estes processos, apenas na década de 90 surgiu uma preocupação maior em relação ao meio ambiente, e desta forma estes procedimentos foram mais implementados [11].

Esses processos utilizam muitas vezes o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como um dos principais agentes oxidantes (Tabela 1). E destacam-se por conseguirem transformar resíduos orgânicos em dióxido de carbono, água entre outros ânions orgânicos utilizando reações de degradação. São considerados processos limpos, porém não seletivos [9].Dentre estes processos podemos destacar o processo eletroquímico, já que este processo produz uma grande quantidade de radical hidroxila que é diretamente transferida para a solução a ser degradada [12].

Tabela 1. Potencial de redução de alguns agentes oxidantes.

Espécie	Potencial de Redução (V)
Flúor	3,03
Radical Hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de Hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,52

2.3.Reatores fotoquímicos

A utilização de reatores fotocatalíticos ainda é um assunto muito complexo de se tratar em função da grande variedade desses sistemas que são apresentados na literatura.

Em estudos em escala de bancada, nem sempre a configuração do reator é tratada em termos dos resultados de degradação obtidos. As variações estão relacionadas à

disparidade existente entre a geometria, volume do reator e as potências de lâmpadas utilizadas. Em alguns trabalhos, lâmpadas de radiação ultravioleta (UV) de 12 e 15 watts são usadas em reatores com capacidade de 200 a 2000 mL [13]; ou ainda, reatores com capacidade para 25 ml de solução são iluminadas com uma lâmpada de 500 watts [14]. Não é de surpreender o fato de resultados conflitantes serem frequentemente obtidos. Entretanto, esse assunto ainda não tem sido estudado com profundidade e deverá ser um dos aspectos fundamentais a serem desenvolvidos para a aplicação eficiente e econômica de foto-catálise no tratamento de efluentes industriais.

2.4. Descarga Elétrica

Descarga elétrica caracteriza-se pela passagem da corrente elétrica num fluido ou num dielétrico, normalmente isolante, o qual, submetido à ação de um campo elétrico intenso, ioniza-se e se torna condutor [15].

A descarga mais simples, a descarga disruptiva, manifesta-se pela passagem abrupta de corrente através de um meio isolante, quando este perde localmente suas propriedades de isolamento. Esta degenerescência pode ter causas diversas, como o envelhecimento do material, a presença de defeitos na superfície, modificações da configuração geométrica tais que, localmente, determinam um valor de campo elétrico devido à diferença de potencial aplicada, superior ao gradiente crítico contingente. Quando o arco é escorvado (desencadeado), o dielétrico é geralmente destruído pela descarga, a não ser que o dielétrico seja um gás [15].

2.5. Corantes

Estas substâncias são utilizadas em soluções, e se fixam em diversos materiais, sejam papéis, tecido, couro entre outros. Uma importante característica destes corantes é o fato de serem estáveis à luz e aos processos de lavagem, pelo fato de serem utilizados em diversos materiais. Existem algumas formas para dar cor a um determinado material, pode-se cobri-lo com uma substância de cor desejada, ou proporcionar um ataque por um composto que altere sua composição [16].

Os corantes têxteis são compostos que tem a função de dar cor à fibra do tecido, sob condições que forem necessárias. Estes corantes tem a capacidade de fixar-se às

fibras do tecido, reagindo ou não com o mesmo, durante o tingimento. As fibras têxteis são responsáveis pelos mecanismos de fixação da molécula cromófora ao substrato, logo, para uma determinada fibra, têm-se um corante específico, sendo assim cada fibra é tratada com um determinado corante [17].

No início, os corantes eram derivados apenas de produtos naturais, como folhas, alguns frutos e até substâncias extraídas de animais. Com o aumento da necessidade de corantes, surgiram indústrias de corantes, que teve início no século XVI na Europa, sendo o primeiro corante sintético desenvolvido em 1856 por William Henry Perkin na Inglaterra [18].

Observou-se que os corantes naturais apresentavam dificuldades de fixação em relação a alguns processos de tingimento, juntamente com a dificuldade de uma maior demanda, surgiu a busca por corantes sintéticos, produzidos de acordo com a necessidade de cada um e o mais próximo possível das propriedades necessárias. Com isso, os corantes naturais ficaram inviáveis, pois rapidamente surgiram descobertas de corantes sintéticos que eram mais eficientes, e no início do século XX os corantes naturais foram quase completamente substituídos pelos corantes sintéticos. Atualmente quase não encontramos corantes que não sejam sintéticos, e todos os dias novos corantes são produzidos, de acordo com a necessidade [18].

Hoje se sabe que existem inúmeras estruturas de corantes, que são divididas em várias classes estruturais, das quais se podem destacar os corantes azo. É a classe mais importante de corantes, pois são muito versáteis devido à facilidade como podem ser sintetizados, por apresentarem boa capacidade de fixação e serem de custo acessível.

Várias indústrias utilizam corantes, e de acordo com a necessidade de cada uma, seja a indústria têxtil, alimentícia, de tintas, dentre várias outras. O fator comum é que todas possuem uma taxa de desperdício, e é a partir daí que surge a necessidade de um tratamento viável para estas substâncias com a intenção de diminuir os problemas ambientais [16].

Uma das principais indústrias é a indústria têxtil, que utiliza uma quantidade enorme de corantes e pigmentos, aproximadamente dez mil tipos, sendo a produção destes corantes de cerca de $7,00 \times 10^5$ toneladas por ano, 50% são corantes azo, sendo alguns altamente perigosos, por isso a necessidade de técnicas para tratamento dos mesmos antes de serem descartados [17].

Normalmente os corantes possuem duas partes distintas, o grupo cromóforo que é responsável pela cor que absorve luz e o grupo funcional que permite a fixação [19].

2.6. Tratamento de efluentes

O tratamento de efluentes tem sido considerado uma das importantes categorias de controle da poluição das águas. São caracterizados pelo grande volume e extrema variação na composição, o qual pode incluir corantes não biodegradáveis e substâncias tóxicas. A variabilidade surge devido à diversidade no tipo de tratamento [20].

Muitos são os métodos utilizados no tratamento de efluentes e estes podem ser divididos em três categorias: químicos, físicos e biológicos. Os químicos são baseados na reação das substâncias com algo que as converta em uma substância menos prejudicial ambientalmente. Os físicos procuram a remoção por meio de retenção em algum meio adsorvente ou filtrante. Por último, os biológicos utilizam oxidação através de bactérias em condições aeróbias ou anaeróbias. [21]

Durante as últimas décadas, os custos para o tratamento de águas residuárias tem tido um aumento constante devido às regulamentações mais rigorosas e às vantagens econômicas. As indústrias tendem a investir cada vez mais tempo e dinheiro no reuso, recuperação e reciclagem de efluentes. Estes fatos desencadearam o desenvolvimento de processos integrados que ajudam a minimizar sistematicamente, sobretudo, a taxa de fluxo de águas residuárias de várias plantas que usam água em suas atividades [21].

Os maiores problemas são que os métodos existentes geram resíduos, são de alto custo, não eliminam os produtos químicos e não há remoção de cor. A técnica mais utilizada apesar do seu alto custo é a ozonização, porém, há o inconveniente de muitas vezes ocorrer à formação de subprodutos na reação com alto grau de toxicidade tornando-se necessário o acompanhamento do processo por testes de toxicidade [22].

2.7. Fármacos

Os fármacos são substâncias importantes e que são imprescindíveis na vida moderna, seja na prevenção ou no tratamento de doenças. A produção destes fármacos aumenta consideravelmente, acompanhando o aumento da população, e com isso tem-se uma maior preocupação com a necessidade de não descartar sem antes proceder a um

tratamento destas substâncias, para que estes resíduos não prejudiquem o meio ambiente. [23]

Sabe-se também que estes fármacos não são de uso exclusivo para seres humanos, sendo utilizados também em animais e plantas, em vários sentidos. [24]

Devido a grande escala de produção destes fármacos, verifica-se a presença desses resíduos e seus metabólitos no meio ambiente, encontrados em diferentes locais, sendo a principal preocupação o fato desses resíduos estarem chegando até em águas subterrâneas. Devido a estes acontecimentos os resíduos destes fármacos são considerados contaminantes emergentes. [25]

Neste trabalho, o composto a ser degradado é o Ibuprofeno, que é um fármaco do grupo dos anti-inflamatórios, e é também analgésico e antitérmico, tendo utilidade em vários sentidos e para diferentes sintomas. O Ibuprofeno possui um grupo carbonila e um anel aromático, como mostra a Figura 1. E o seu nome segundo a IUPAC é ácido 2 – (4-isobutilfenil) propanóico.

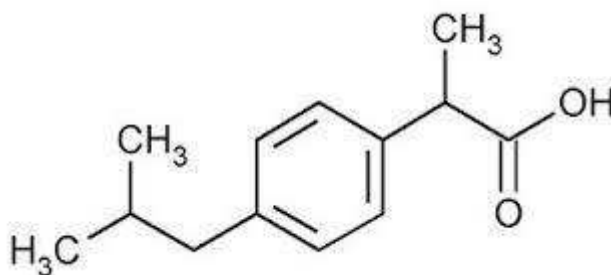


Figura 1. Fórmula estrutural do Ibuprofeno.

Sabe-se que este fármaco não é de fácil degradação utilizando apenas os tratamentos biológicos normalmente presente em estações de tratamento de água, com isso várias técnicas avançadas estão sendo estudadas com a intenção de diminuir a presença deste composto no meio ambiente, entre eles os processos oxidativos avançados eletroquímicos [26].

2.8. Métodos utilizados para avaliar a degradação

2.8.1. Espectroscopia de absorção molecular na região do Uv - vis

Na espectrometria, as interações que mais se destacam apresentam transições entre diferentes níveis energéticos das espécies químicas. A faixa de absorção da espectrometria UV-visível se situa entre 180 a 780 nm, com o intervalo entre 180 a 380 nm correspondente à região do ultravioleta e o intervalo entre 380 a 780 nm correspondente à região da luz visível. Essas regiões do espectro são as responsáveis pela absorção da radiação que gera transições de níveis eletrônicos do estado fundamental para um estado excitado, ou seja, do nível de menor energia para o nível de maior energia. Apesar de termos um espectro aparentemente contínuo, o que realmente acontece é que as transições são múltiplas e discretas, devido ao fato de os níveis energéticos vibracionais e rotacionais aumentarem a possibilidade de transições.

Na região do ultravioleta e do visível, normalmente a transição vai do orbital mais alto ocupado para o orbital mais baixo ocupado, sendo assim a diferença de energia entre os dois níveis corresponde exatamente à energia absorvida durante a transição. Logo quando o analito retorna ao seu estado fundamental, conseguimos obter informações sobre ele e sobre a energia absorvida durante a mudança de nível energético [27].

Se tratando de absorção, deve-se citar a lei de Beer-Lambert, que mostra como a perda da intensidade da luz depende da concentração das moléculas adsorventes e do tamanho do caminho no qual existe a absorção. De acordo que a luz atravessa um meio que possui um absorvente, nota-se que a intensidade da luz diminui na mesma proporção que o analito é excitado. Estas propriedades podem ser utilizadas em soluções contendo mais de um absorvente, desde que não haja interação entre os absorventes presentes, a absorção total será a soma das absorbâncias de cada absorvente separado.

De maneira geral os vários instrumentos espectroscópicos que fazem varredura de 180 a 780 nm utilizam uma fonte de energia radiante, um aparato monocromador para selecionar o comprimento de onda, um compartimento para a amostra, um conversor da energia radiante para um sinal elétrico e um circuito eletrônico ou um computador para processar os sinais analíticos.

2.8.2. Carbono Orgânico Total

O carbono pode ser encontrado em duas formas na natureza, na forma de carbono orgânico e na forma de carbono inorgânico, este último pode ser encontrado na forma de dióxido de carbono, monóxido de carbono e ácido carbônico, entre outras formas dissociadas destes compostos. Por outro lado o carbono orgânico constitui-se de todos os compostos orgânicos.

Ao se realizar análises de carbono total em amostras, analisa-se a variação dos teores de carbono orgânico e inorgânico; estas análises são realizadas pela combustão catalítica em um tubo de combustão a uma temperatura de aproximadamente 680 °C contendo platina suportada em alumina, com isso ocorre a formação de dióxido de carbono. O gás é resfriado, desumidificado e carregado por um purificador de halogênio e assim é detectado por um detector de infravermelho. O sinal gerado apresenta uma área de acordo com a detecção do dióxido de carbono, esta área é proporcional à concentração de carbono total presente na amostra. Logo, para determinar a quantidade de carbono inorgânico sugere-se que todo carbono presente esteja na forma de carbono inorgânico, com isso uma reação com ácido produz o dióxido de carbono, que é detectado por um detector de infravermelho. Por outro a quantidade de carbono orgânico total é obtido através da diferença entre carbono total e carbono inorgânico [28].

Material e Métodos

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Sistema Eletroquímico

O sistema eletroquímico montado é composto de uma cela de vidro de parede dupla para a termostatização onde foram adaptados os seis microeletrodos de platina (ânodos) e o cátodo de grafite. Foi utilizada uma fonte de alimentação de alta tensão e baixa corrente, interfaceada a um computador e gerenciada através de software próprio. A solução a ser degradada foi agitada através de um agitador magnético da marca BIOTHEC e mantida em temperatura controlada por um banho termostático, dividido em duas partes, uma responsável por resfriar a água, da marca FRIGOMIX B, e a outra parte responsável por controlar a temperatura e circular a água através da cela, da marca THERMOMIX BM.

3.2. Preparo das soluções

3.2.1. Solução de sulfato de sódio

Foram preparadas três soluções de sulfato de sódio nas concentrações de $2,0 \text{ gL}^{-1}$; $3,5 \text{ gL}^{-1}$, $5,0 \text{ gL}^{-1}$. Para tanto foram pesadas respectivamente 2,0008 g, 3,5011 g, 5,0015 g de Na_2SO_4 (Merck), as massas foram transferidas para balões de 1000 mL e os volumes aferidos com água destilada. Estas soluções foram utilizadas como eletrólito na cela.

3.2.2. Solução de ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

A solução de ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada por dissolução de 3,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (Vetec), em um volume prévio de água destilada e em seguida após resfriamento, transferido para um balão de 1000 mL, completando-se o volume com água destilada.

3.2.3. Solução de permanganato de potássio $0,02 \text{ mol L}^{-1}$

Pesou-se uma massa de 0,7970 g de KMnO_4 (Merck) que foi dissolvida em água destilada e o volume elevado para 100 mL em béquer. A solução foi fervida por 20

minutos, esfriada e filtrada em funil com placa de vidro sinterizado. Posteriormente, a solução foi transferida para balão volumétrico de 250 mL. A solução foi padronizada periodicamente com oxalato de sódio, conforme procedimento padrão.

3.2.4. Preparo da Solução de Peróxido de Hidrogênio

Para a determinação de peróxido de hidrogênio produzido pelo plasma na solução de eletrólito sulfato de sódio, foi preparada uma solução padrão na concentração de 0,0147 mol L⁻¹ de peróxido de hidrogênio. Esta solução foi padronizada por titulação com solução padrão de permanganato de potássio.

3.2.5. Preparo da solução de ibuprofeno

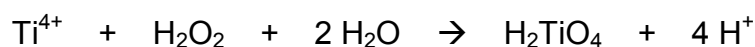
O composto ibuprofeno (IBU), medicamento de difícil degradação, foi utilizado como composto modelo para verificação da capacidade de degradação do plasma.

Este composto foi preparado na concentração de 50 mg L⁻¹, no eletrólito sulfato de sódio em várias concentrações.

3.3. Determinação de peróxido de hidrogênio

Para avaliar a produção de Peróxido de Hidrogênio fez-se primeiro a digestão de 1,000 g de TiO₂ em 100 mL de ácido sulfúrico concentrado a uma temperatura de aproximadamente 150 °C por um período de 16 horas, para obtenção do íon Ti⁴⁺, este íon em contato com o peróxido de hidrogênio produzia uma solução de cor amarela, que absorvia luz na região do UV – Vis, e com isso avaliava-se a produção de peróxido de hidrogênio.

Para a curva analítica foram preparadas soluções de peróxido de hidrogênio, cuja solução estoque foi previamente padronizada por titulação com solução padronizada de permanganato de potássio. Procedeu-se a reação de alíquotas dessas soluções com sulfato de titânio(IV), gerando o ácido pertitânico, conforme equação representada abaixo:



Posteriormente foram feitas as leituras espectrofotométricas, no comprimento de onda de 390 nm, para confecção da curva analítica utilizada para avaliar a produção de

peróxido de hidrogênio com a solução do eletrólito sulfato de sódio, em contato com o plasma [15].

Para avaliar a produção de peróxido de hidrogênio, utilizou-se uma fonte Gibco BRL, modelo 500 High Current, com esta fonte pode-se ligar um número máximo de cinco ânodos simultaneamente.

3.4. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial foi feito para avaliar a influência de três variáveis, concentração do eletrólito, diferença de potencial aplicada e número de ânodos, de acordo com a tabela 2, lembrando que os experimentos foram feitos de forma aleatória.

Tabela 2. Planejamento fatorial, mostrando os 12 níveis e as variáveis utilizadas.

Nível	Níveis aleatórios		
	Na ₂ SO ₄ (mg L ⁻¹)	Ânodos (Número)	Diferença de Potencial (Volts)
1	2	6	650
2	5	6	650
3	2	2	650
4	5	2	650
5	2	6	600
6	5	6	600
7	2	2	600
8	5	2	600
9	3,5	4	625
10	3,5	4	625
11	3,5	4	625
12	3,5	4	625

3.5. Medidas de pH

Os valores de pH das soluções sob degradação foram medidos em um aparelho HANNA Instruments 8519, com a padronização do eletrodo sendo feita com soluções tampão com valores de pH iguais a 4,00 e 7,00.

3.6. Medidas de temperatura

Para realizar as medidas de temperatura, utilizou-se um termômetro de mercúrio, colocado diretamente na solução, distante dos ânodos onde se gera o plasma em função da alta temperatura.

3.7. Medidas de voltagem e corrente

Todo o controle de voltagem e corrente foi feito digitalmente através de software próprio de gerenciamento da fonte de alta tensão, modelo DC POWER SOURCE, da SUPPLIER.

3.8. Medidas espectrofotométricas

A degradação do ibuprofeno foi acompanhada por varredura espectral na faixa de 200 a 700 nm, em três alíquotas retiradas nos tempos zero, 30 e 60 minutos após a ignição do plasma. Foi utilizado um espectrofotômetro Hitachi, modelo U-2000 e celas de quartzo de 10,0 mm de trajeto ótico.

3.9. Sequência Operacional para Aplicação do Plasma

Para avaliar a degradação do ibuprofeno, mediu-se um volume de 15 mL, para avaliar a solução antes do contato com o plasma, e mediu-se um volume de 150 mL que foi transferido para a cela, logo em seguida tampou-se a cela com a tampa de acrílico com os eletrodos sendo colocados em contato com a solução a ser degradada, o termômetro foi colocado em um orifício e um tubo capilar em outro orifício, para a retirada das alíquotas.

Em seguida a fonte foi programada aplicando-se a diferença de potencial desejada, variando-se o potencial de 0 a 650 volts, a corrente também variou de acordo com a

variação da diferença de potencial aplicada. Todo o procedimento de aplicação da diferença de potencial em um tempo máximo de 60 minutos foi feito com agitação magnética constante, retirando-se alíquotas aos 30 e aos 60 minutos, com o auxílio de bomba peristáltica. Estas alíquotas foram utilizadas para as medidas de pH, para as varreduras espectrais e também para as medidas de Carbono Orgânico Total utilizando o instrumento Shimadzu TOC 5000A Analyser, que utiliza o método de combustão e análise por infravermelho não dispersivo.

Antes de se iniciar os experimentos, observava-se qual era a temperatura do banho, que deve ser próximo de 10 °C, para manter a temperatura dentro da cela entre 50 e 85 °C, de acordo com o número de ânodos que estavam ligados.

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Montagem do Sistema Eletroquímico

Foi montado um sistema com uma cela de vidro de parede dupla para a termostatização onde foram adaptados os seis microeletrodos de platina (ânodos) e o cátodo de grafite. Foi utilizada uma fonte de alimentação de alta tensão e baixa corrente, interfaceada a um computador e gerenciada através de software próprio. A solução a ser degradada foi agitada através de um agitador magnético da marca BIOTHEC e mantida em temperatura controlada por um banho termostático, dividido em duas partes, uma responsável por resfriar a água, da marca FRIGOMIX B, e a outra parte responsável por controlar a temperatura e circular a água através da cela, da marca THERMOMIX BM (Figura 2).



Figura 2. Foto apresentando a fonte, o banho termostático e a cela sobre o agitador magnético.

A cela foi montada com dois béqueres de vidro, o menor com volume de 250 ml e o maior com volume de 500 ml, montando assim um recipiente com parede dupla, mantendo-se desta forma a solução a ser degradada no béquer interno, mantendo-se a temperatura por circulação da água do banho termostático.



Figura 3. Cella de parede dupla montada com os eletrodos, agitador magnético e tubulação para circulação de água do banho termostático.

Os eletrodos foram suportados em uma tampa de acrílico sobre a cela reacional, com seis furos concêntricos para os ânodos de platina, um furo central para o cátodo de grafite, um furo para amostragem com bomba peristáltica e um furo para o termômetro (Figura 3 e 4).



Figura 4. Tampa de acrílico com o cátodo e os seis ânodos, entre os ânodos estão localizados os orifícios para retirada de alíquotas e medição de temperatura.

O cátodo utilizado é um eletrodo de grafite com aproximadamente 5 mm de diâmetro e 4 cm de comprimento, envolto por um tubo de plástico com furos na lateral para a saída de hidrogênio que é produzido quando ocorre a eletrólise sob plasma, e os seis ânodos foram feitos utilizando fio de platina de 0,5 mm de diâmetro, soldados aos condutores de cobre com solda de prata, os fios de platina destes eletrodos foram colocados sob pressão em tubos de cerâmica e vedado com gesso, para impedir que a solução tivesse contato com a parte superior dos ânodos. O fio de platina ficou com 1 mm exposto na solução. O corpo dos eletrodos acima dos tubos de cerâmica foram aproveitados de eletrodos potenciométricos desativados (eletrodos de pH), formando assim um eletrodo compacto e seguro (Figuras 5 e 6).

Na geração do plasma, foram feitos vários testes, variando o número de ânodos de um a seis, mantendo sempre um cátodo.



Figura 5. Micro-eletrodo de platina, utilizado como ânodo.



Figura 6. Eletrodo de grafite, utilizado como cátodo.

Todos os eletrodos foram ligados paralelamente à fonte de alimentação de alta tensão e baixa corrente, de corrente contínua, utilizando-se uma diferença de potencial até 650 volts e corrente até 2 ampères.

A retirada das alíquotas para realização das análises foi feita com capilares de polietileno e uma bomba peristáltica MINIPULS 3, modelo três MP com tubos de tygon® para bombeamento de soluções. A utilização da bomba peristáltica para retirada tem razões de segurança, evitando-se o contato direto de pipetas com a solução do plasma.

4.2. Formação do plasma

Para avaliarmos a formação do plasma, montamos o esquema da cela com o catodo e seis ânodos, ligou-se o banho termostático, esperou-se resfriar a solução da cela, contendo a solução de sulfato de sódio ($C = 2,0 \text{ g L}^{-1}$), e ligou-se a fonte e o agitador.



Figura 7 a). Sistema eletroquímico em funcionamento com 1 ânodo ligado.



Figura 7 b). Sistema eletroquímico em funcionamento com 2 ânodos ligados.

A Figura 8 apresenta um gráfico de corrente versus diferença de potencial, para seis situações diferentes, usando um, dois até seis ânodos ligados simultaneamente, onde se pode notar que ao se aumentar o número de ânodos em uma mesma diferença de potencial a corrente aumenta, este aumento de corrente não é linear tendo em vista a diferença no tamanho dos ânodos.

Pode-se notar que à medida que aumenta - se o valor da diferença de potencial, aumenta também o valor da corrente, isso até um valor aproximado de 0 a 350 volts. Este fato está de acordo com a Lei de Ohm. A partir deste valor entre 350 e 500 volts, tem início pequenas descargas elétricas na superfície do eletrodo, aumentando-se a temperatura o que provoca a formação de vapor, que não é condutor e isola os ânodos da solução, desta forma o valor da corrente começa a diminuir, pois o plasma ainda não se formou. Na sequência, com o aumento da diferença de potencial ocorre a ignição do plasma gerando espécies iônicas e não iônicas no ambiente gasoso em volta dos ânodos, como este ambiente é condutor a corrente volta a subir. Manteve-se a diferença de potencial em 560 volts em que a corrente é mínima e o plasma se mantém estável.

Nota-se que com o aumento do número de ânodos, aumenta-se o valor máximo de corrente, logo, quanto maior o número de ânodos maior a dificuldade em formar o plasma.

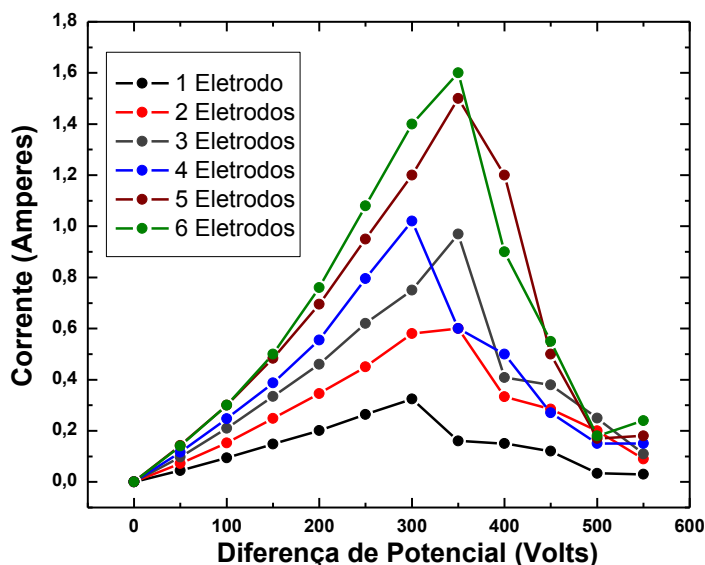


Figura 8. Gráfico de corrente versus diferença de potencial para seis situações diferentes, onde tem – se um, dois até seis ânodos simultaneamente.

Construiu – se o gráfico analisando valores ate uma diferença de potencial máxima de 550 V, para avaliar a formação do plasma.

A partir de 550 volts com o plasma formado, notou – se que ao continuar com o aumento da diferença de potencial, aumenta-se a intensidade do plasma e com isso a capacidade de degradação do composto de interesse, por outro lado aumenta-se também o valor da intensidade de corrente, o que não é desejado.

Em testes executados verificou-se a partir de 560 volts, a corrente aumenta consideravelmente e os ânodos de platina chegam a fundir-se. Esta foi uma condição para trabalhar com no máximo 560 volts.

4.3. Análise da produção de peróxido de hidrogênio

Para realizar as análises fez-se a montagem do sistema do plasma mostrado na Figura 2, preparou-se a solução apenas com eletrólito e após ligar o plasma retirou-se uma alíquota de 3 ml a cada 10 minutos até completar 60 minutos com o plasma ligado. Este procedimento foi repetido com um, dois até cinco anodos para acompanhar a variação da produção de peróxido de hidrogênio em relação ao número de anodos. Para

realização deste experimento, utilizou – se a fonte Gibco BRL, modelo 500 High Current, com esta fonte o número máximo de ânodos ligados simultaneamente eram de cinco.

As alíquotas retiradas foram colocadas em contato com 0,3 ml da solução de TiO_2 , previamente convertido a Ti^{4+} , e o volume completado para 10 ml com água, logo após foi levado ao espectrofotômetro para realizar a leitura e utilizar o valor de absorbância medido para encontrar a concentração de peróxido de hidrogênio.

Para encontrar os valores de concentração de peróxido de hidrogênio utilizou-se a curva analítica presente na Figura 9.

Os valores da concentração de peróxido de hidrogênio produzida pelo plasma estão dispostos na Tabela 3.

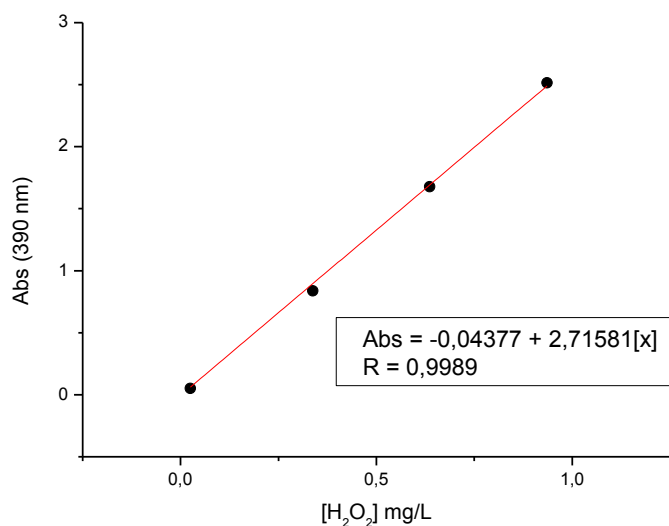


Figura 9. Gráfico de absorbância versus $[\text{H}_2\text{O}_2]$ para análises realizadas em um comprimento de onda de 390 nm.

Tabela 3. Valores de [H₂O₂] referente ao aumento do tempo de contato da solução com o plasma e ao aumento do número de ânodos ligados simultaneamente.

Tempo	[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹				
	1 ânodo	2 ânodos	3 ânodos	4 ânodos	5 ânodos
0	0,021	0,021	0,021	0,021	0,021
10	0,084	0,088	0,102	0,198	0,204
20	0,126	0,137	0,144	0,233	0,236
30	0,126	0,196	0,204	0,242	0,263
40	0,120	0,231	0,239	0,251	0,303
50	0,110	0,243	0,253	0,262	0,327
60	0,095	0,245	0,267	0,264	0,322

De acordo com os valores de concentração obtidos pode-se observar que o número de ânodo tem influência sobre a produção de peróxido de hidrogênio pelo plasma, quanto mais ânodos são incorporados, maior é a produção de peróxido de hidrogênio. A relação não é linear tendo em vista as diferenças nos tamanhos dos eletrodos expostos na solução.

4.4. Degradação do Ibuprofeno

Antes de se começar a degradação foi feito um planejamento fatorial, onde foram utilizados três variáveis, que foram voltagem, concentração do eletrólito e número de anodos. O planejamento realizado foi feito em doze níveis descritos na Tabela 2, presente em materiais e métodos (página 17).

Com o auxílio do planejamento fez-se doze degradações com duração máxima de 60 minutos cada, e em cada degradação foram retiradas três alíquotas de 15 mL nos tempo 0, 30 e 60 minutos, para realizar as medidas de pH, varreduras espectrais e as análises de Carbono Orgânico Total. As leituras espectrais foram feitas no intervalo de 200 a 700 nm, utilizando-se como branco a solução do eletrólito sulfato de sódio.

Pode-se observar nas figuras 10 a 21 os espectros referentes às degradações conforme o planejamento fatorial, onde temos os gráficos de Absorbância (A) em função do comprimento de onda (λ).

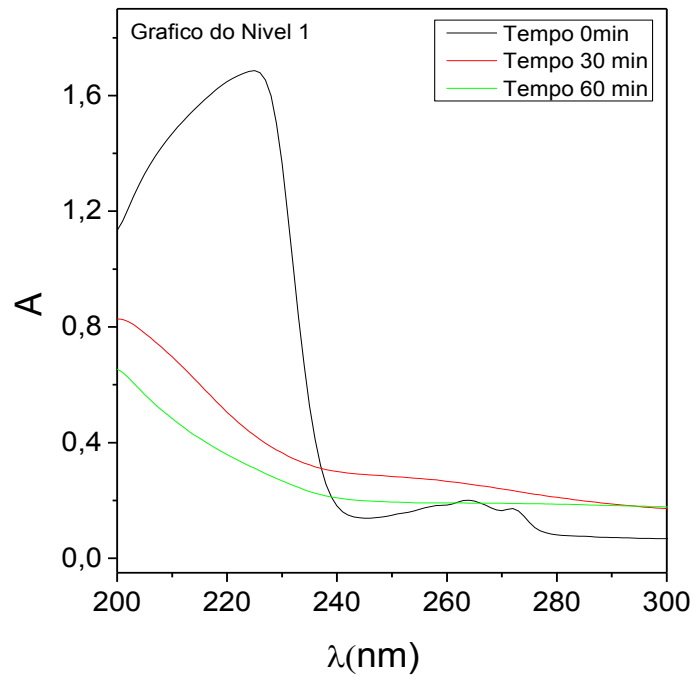


Figura 10. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 6 ânodos, Na_2SO_4 a $2,0 \text{ g L}^{-1}$ e 650 V.

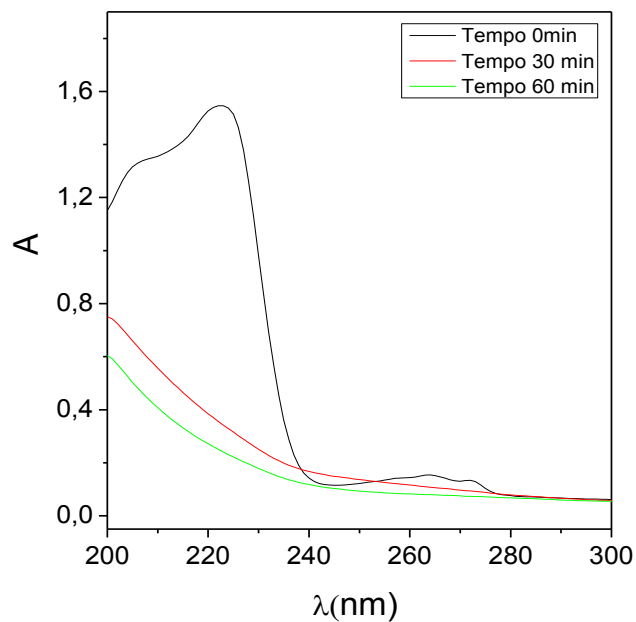


Figura 11. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 4 anodos, Na_2SO_4 a $3,5 \text{ g L}^{-1}$ e 625 V.

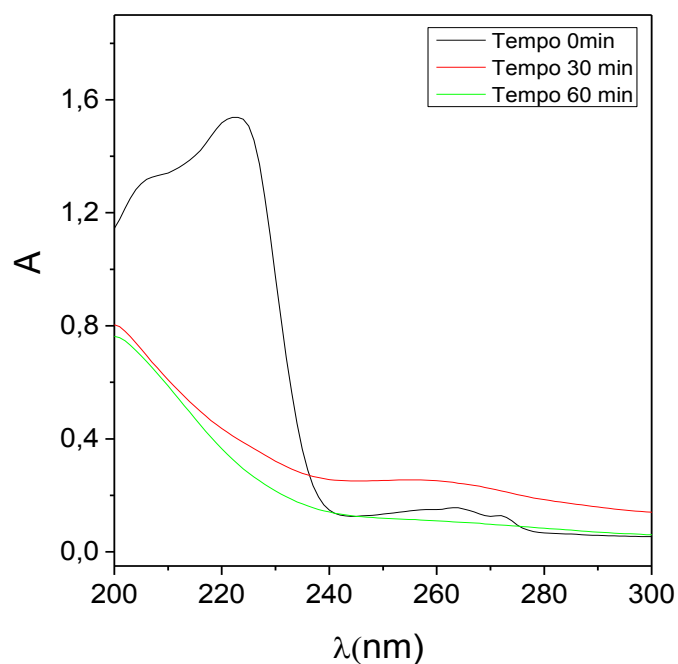


Figura 12. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 6 anodos, Na_2SO_4 a $2,0 \text{ g L}^{-1}$ e 600 V.

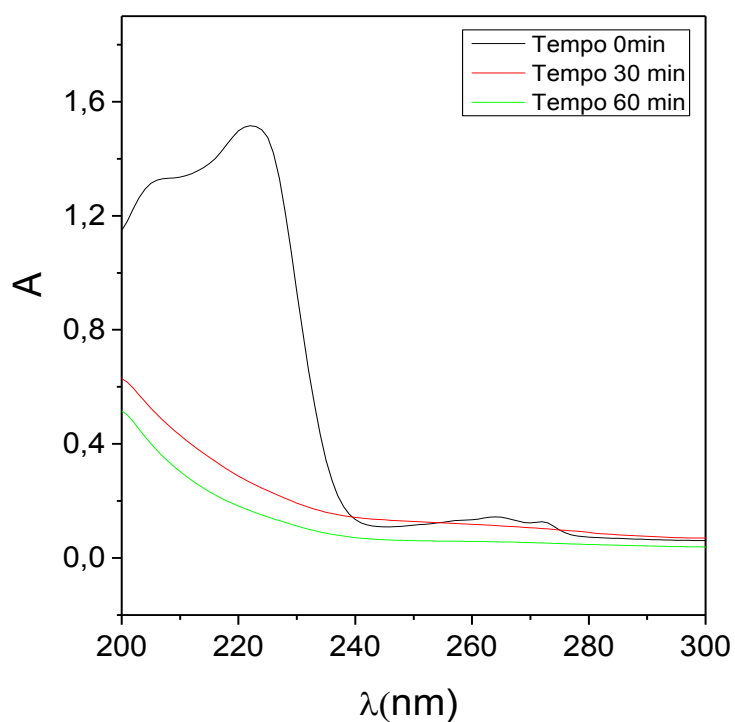


Figura 13. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 4 anodos, Na_2SO_4 a $3,5 \text{ g L}^{-1}$ e 625 V.

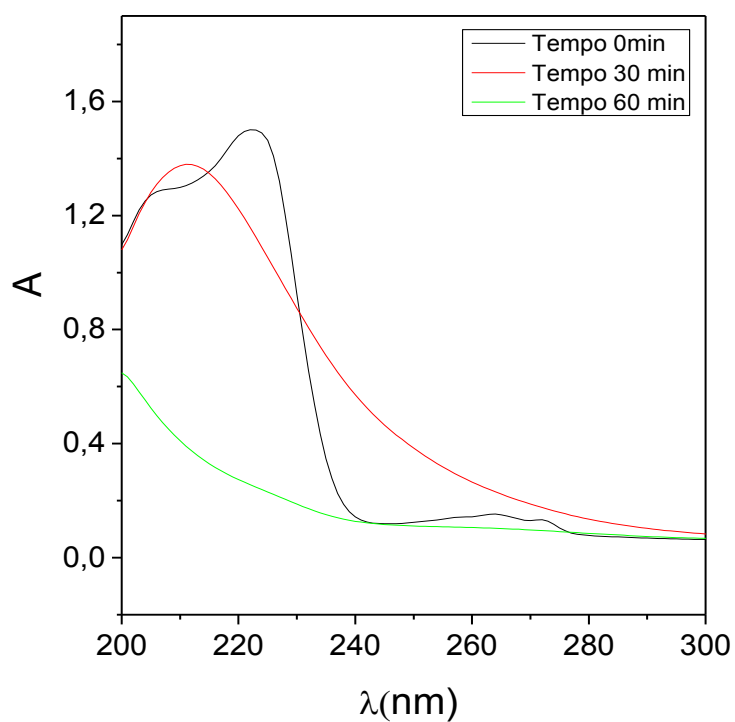


Figura 14. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 2 anodos, Na_2SO_4 a $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e 650 V.

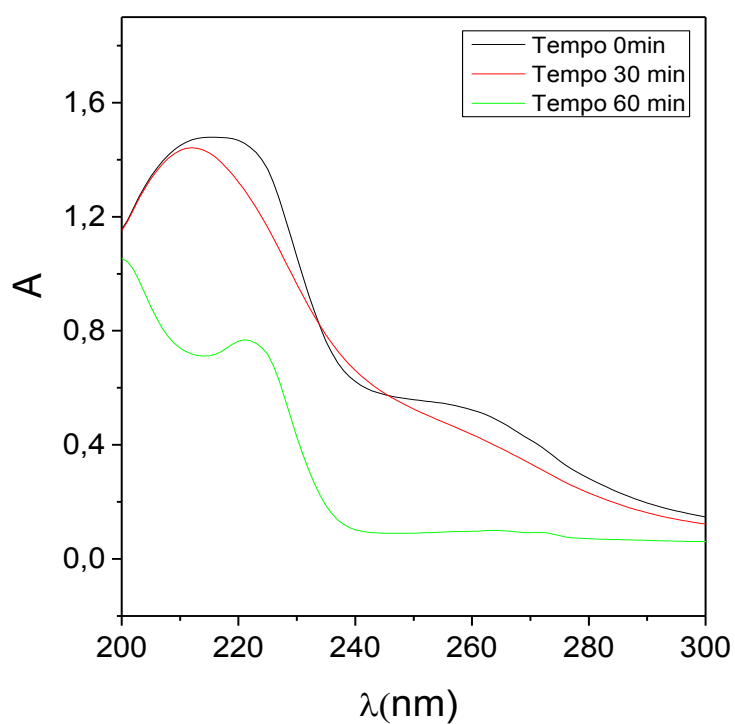


Figura 15. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 2 anodos, Na_2SO_4 a $2,0 \text{ g L}^{-1}$ e 600 V.

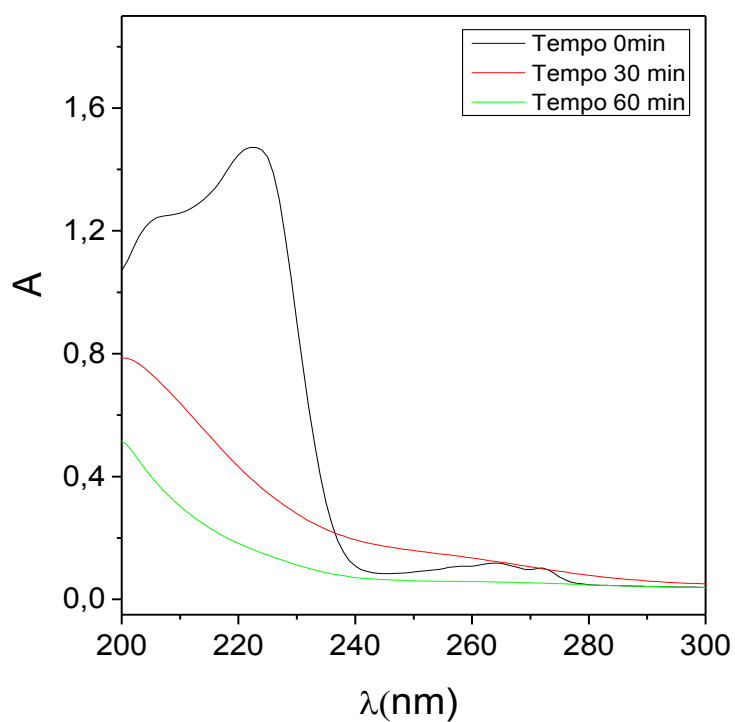


Figura 16. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 4 anodos, Na_2SO_4 a $3,5 \text{ g L}^{-1}$ e 625 V.

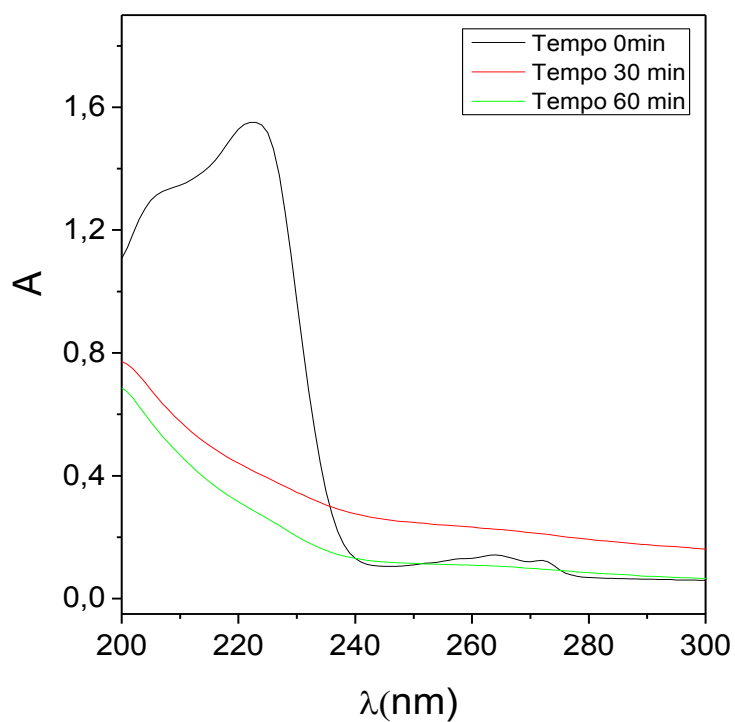


Figura 17. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 6 anodos, Na_2SO_4 a $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e 600 V.

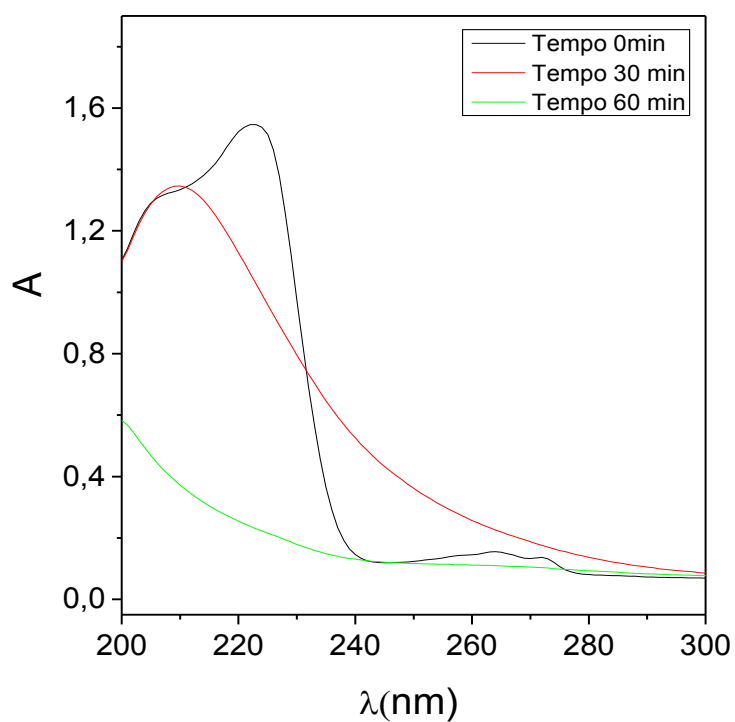


Figura 18. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 2 anodos, Na_2SO_4 a $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e 600 V.

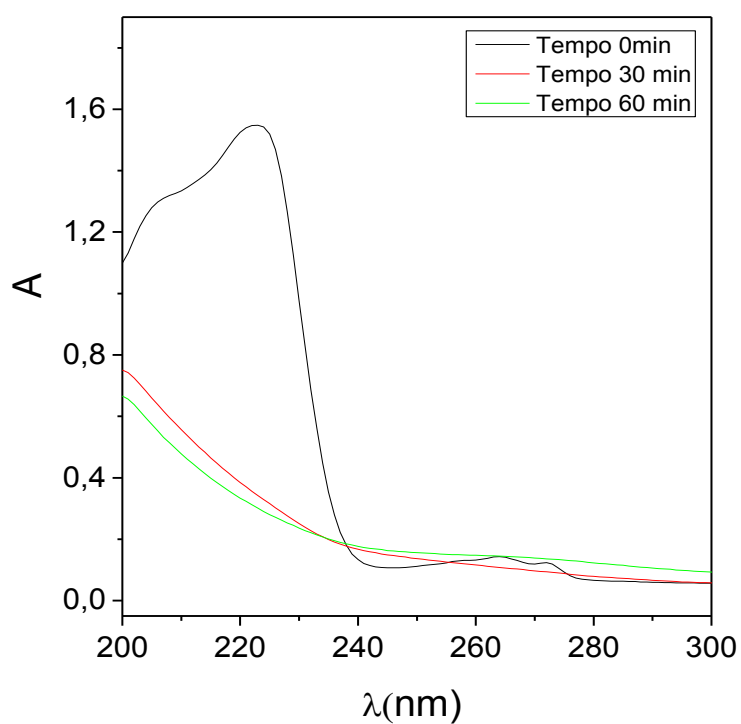


Figura 19. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 4 anodos, Na_2SO_4 a $3,5 \text{ g L}^{-1}$ e 625 V.

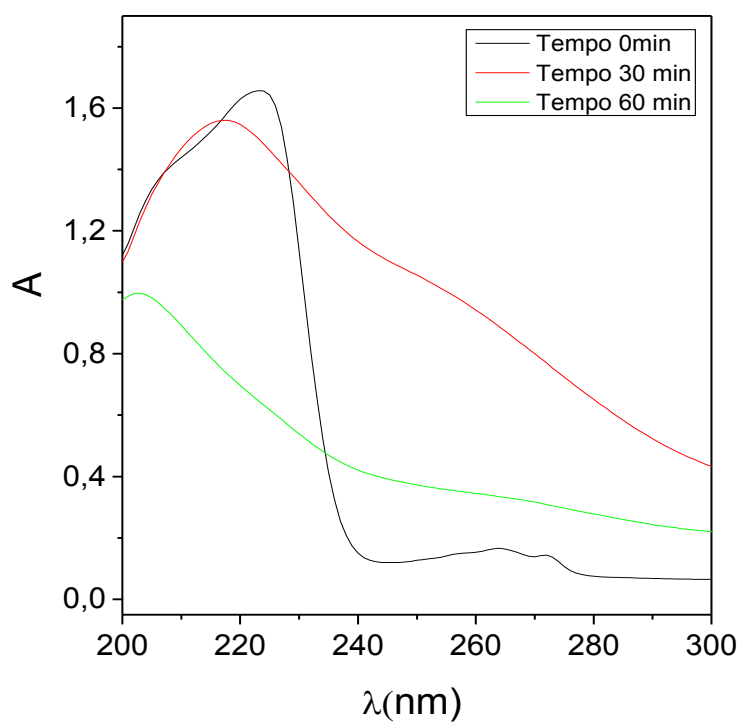


Figura 20. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 6 anodos, Na_2SO_4 a $5,0 \text{ g L}^{-1}$ e 650 V.

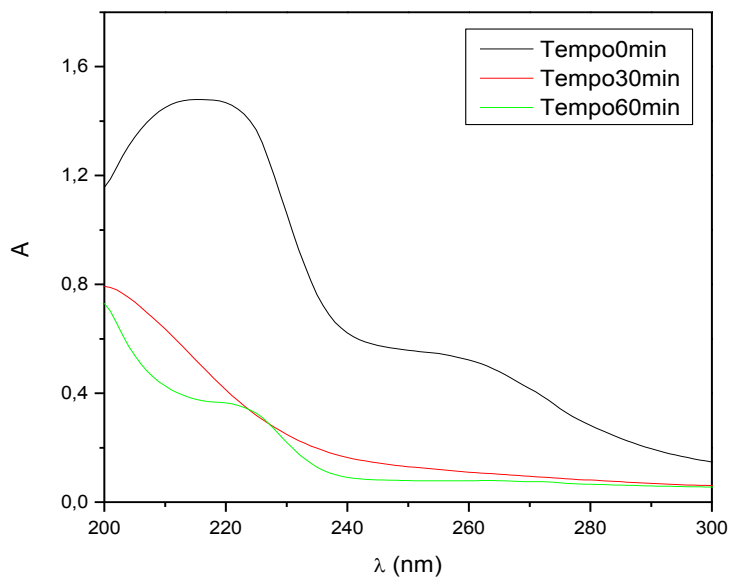


Figura 21. Espectros de absorção molecular UV-visível de ibuprofeno em diferentes tempos de contato com o plasma para 2 anodos, Na_2SO_4 a $2,0 \text{ g L}^{-1}$ e 650 V.

Observou-se que em todos os experimentos avaliados houve uma queda considerável da absorbância no comprimento de onda máximo de absorção do ibuprofeno, esta queda se deve ao fato de a molécula de ibuprofeno possuir um anel aromático, onde se podem obter transições eletrônicas nos orbitais π e π^* , e ainda átomos de oxigênio, onde se podem obter transições eletrônicas em orbitais não ligantes. Isso indica que a degradação deste composto orgânico está ocorrendo, mas não se pode afirmar que a degradação é completa e que os produtos apresentam apenas carbono inorgânico.

A degradação também foi acompanhada realizando as medidas de temperatura, corrente e voltagem, os valores de corrente e voltagem foram diretamente obtidos na fonte de tensão e corrente. Os valores referentes aos níveis do planejamento fatorial estão dispostos nas tabelas de 4 à 15.

Tabela 4. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 1.

Nível 1 - 6 ânodos, 650 V e concentração de 2,0 g L ⁻¹ de eletrólito			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	80	82	81
Corrente (A)	0,55	0,57	0,60
Voltagem (V)	630	639	644

Tabela 5. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 9.

Nível 9 - 4 ânodos, 625 V e concentração de 3,5 g L ⁻¹ de eletrólito			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	78	82	84
Corrente (A)	0,59	0,59	0,58
Voltagem (V)	636	638	640

Tabela 6. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 5.

Nível 5 - 6 ânodos, 600 V e concentração de 2,0 g L ⁻¹ de eletrólito.			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	65	78	72
Corrente (A)	0,50	0,52	0,53
Voltagem (V)	602	608	610

Tabela 7. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 11.

Nível 11 - 4 ânodos, 625 V e concentração de 3,5 g L ⁻¹ de eletrólito.			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	77	74	77
Corrente (A)	0,53	0,54	0,52
Voltagem (V)	637	638	639

Tabela 8. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 4.

Nível 4 - 2 ânodos, 650 V e concentração de 5,0 g L ⁻¹ de eletrólito.			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	68	73	60
Corrente (A)	0,47	0,45	0,33
Voltagem (V)	660	662	665

Tabela 9. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 7.

Nível 7 - 2 ânodos, 600 V e concentração de 2,0 g L ⁻¹ de eletrólito.			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	32	35	36
Corrente (A)	0,17	0,18	0,19
Voltagem (V)	611	612	612

Tabela 10. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 10.

Nível 10 - 4 ânodos, 625 V e concentração de 3,5 g L ⁻¹ de eletrólito.			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	69	69	71
Corrente (A)	0,48	0,46	0,46
Voltagem (V)	634	636	638

Tabela 11. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 6.

Nível 6 - 6 ânodos, 600 V e concentração de 5,0 g L ⁻¹ de eletrólito.			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	72	75	78
Corrente (A)	0,65	0,63	0,66
Voltagem (V)	608	609	608

Tabela 12. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 8.

Nível 8 - 2 ânodos, 600 V e concentração de 5,0 g L ⁻¹ de eletrólito.			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	54	55	57
Corrente (A)	0,33	0,36	0,37
Voltagem (V)	610	610	612

Tabela 13. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 12.

Nível 12 - 4 ânodos, 625 V e concentração de 3,5 g L ⁻¹ de eletrólito.			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	79	80	76
Corrente (A)	0,53	0,54	0,52
Voltagem (V)	636	637	638

Tabela 14. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 2.

Nível 2 - 6 ânodos, 650 V e concentração de 5,0 g L ⁻¹ de eletrólito.			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	83	84	82
Corrente (A)	0,66	0,63	0,64
Voltagem (V)	636	640	637

Tabela 15. Análise referentes à temperatura, corrente e voltagem das alíquotas retiradas no nível 3.

Nível 3 - 2 ânodos, 650 V e concentração de 2,0 g L ⁻¹ de eletrólito.			
Tempo (min)	15	30	60
Temperatura (°C)	54	53	55
Corrente (A)	0,31	0,30	0,32
Voltagem (V)	659	660	660

Em relação aos valores observados acima, pode-se notar que à medida que se aumenta o número de ânodos e ou a voltagem, o valor da temperatura do sistema aumenta, e também o valor da corrente. Entretanto todos os valores estão dentro do limite considerado seguro para o uso da fonte e para o trabalho com soluções aquosas.

Pode-se notar que as variações são pequenas, mas consideráveis, pois quando se utilizou dois ânodos, a temperatura da solução foi menor, e os valores de corrente também foram menores, o que indica um menor consumo de energia. Por outro lado, não se pode analisar apenas com estes valores, têm-se que levar em conta o principal fator que é a taxa de degradação, pois é o que realmente interessa.

Finalmente foram realizadas as análises de Carbono Orgânico Total (COT), os valores encontrados durante as análises estão apresentados na Tabela 16.

Para encontrar os valores de Carbono Orgânico Total (COT), foram feitas as análises de Carbono Total (CT) e as análises de Carbono Inorgânico (CI) e através da diferença entre CT e CI, encontrou-se os valores que estão apresentados.

Já em relação à porcentagem de mineralização, foi feito o cálculo utilizando-se a quantidade de TOC antes do contato com o plasma, menos a quantidade de TOC após uma hora de contato com o plasma, encontrando-se desta forma a porcentagem de mineralização.

Tabela 16. Resultados das análises de TOC para os diferentes níveis avaliados de acordo com o planejamento fatorial.

Nível	Tempo (min)	Carbono Total	Carbono Inorgânico	Carbono Orgânico	% Remoção
1	0	66,17	0,4346	65,73	93,00
	30	9,757	2,0590	7,70	
	60	9,475	4,8810	4,59	
2	0	43,08	2,8450	40,24	41,70
	30	39,42	0,6107	38,81	
	60	27,63	4,1820	23,45	
3	0	5,747	1,4770	4,27	49,90
	30	2,717	0,4346	2,28	
	60	2,576	0,4346	2,14	
4	0	32,53	0,4346	32,1	73,00
	30	12,29	0,4346	11,86	
	60	9,091	0,4346	8,66	
5	0	40,06	0,6470	39,42	65,70
	30	17,06	3,1340	13,93	
	60	15,45	1,9400	13,51	
6	0	39,42	0,6107	38,81	67,40
	30	33,68	1,0890	32,59	
	60	15,85	3,1830	12,67	
7	0	38,93	0,4346	38,5	61,40
	30	30,41	0,4346	29,98	
	60	15,32	0,4346	14,88	
8	0	38,17	1,6290	36,54	68,90
	30	14,29	0,4346	13,86	
	60	14,99	3,6060	11,38	
9	0	46,29	1,835	44,45	83,50
	30	11,71	0,4346	11,27	
	60	8,626	1,2870	7,339	
10	0	35,9	1,7380	34,16	73,40
	30	13,00	0,4346	12,57	
	60	10,49	1,4030	9,086	
11	0	40,07	2,4310	37,64	73,50
	30	12,38	2,0860	10,29	
	60	15,16	5,1940	9,97	
12	0	38,00	2,3940	35,60	94,50
	30	16,48	5,3100	11,17	
	60	13,04	11,0900	1,95	

A idéia inicial era utilizar o planejamento fatorial para otimizar a degradação, analisando-se quais variáveis são mais significativas, em relação à concentração do eletrólito, qual o número ideal de ânodos a serem utilizados e qual a melhor diferença de potencial, no entanto diante dos resultados chegou-se à conclusão que todos os níveis apresentaram alto índice de mineralização, acima de 40%.

4.5. Variação dos valores de pH durante a degradação

Foram medidos também os valores de pH antes e após a degradação das soluções, para acompanhar as alterações sofridas pela solução, estes valores estão dispostos na Tabela 17.

Tabela 17. Valores de pH das amostras antes e após a degradação do Ibuprofeno.

Nível	Tempo 0	Tempo 60
9	6,21	7,02
5	5,96	7,01
11	6,27	7,60
1	6,11	8,60
4	6,26	8,10
7	6,21	7,80
10	6,30	8,30
6	6,26	7,20
8	6,30	8,70
12	7,08	8,80
2	6,30	7,90
3	6,11	5,97

A variação mostrada na Tabela 17 é melhor expressa na Figura 22.

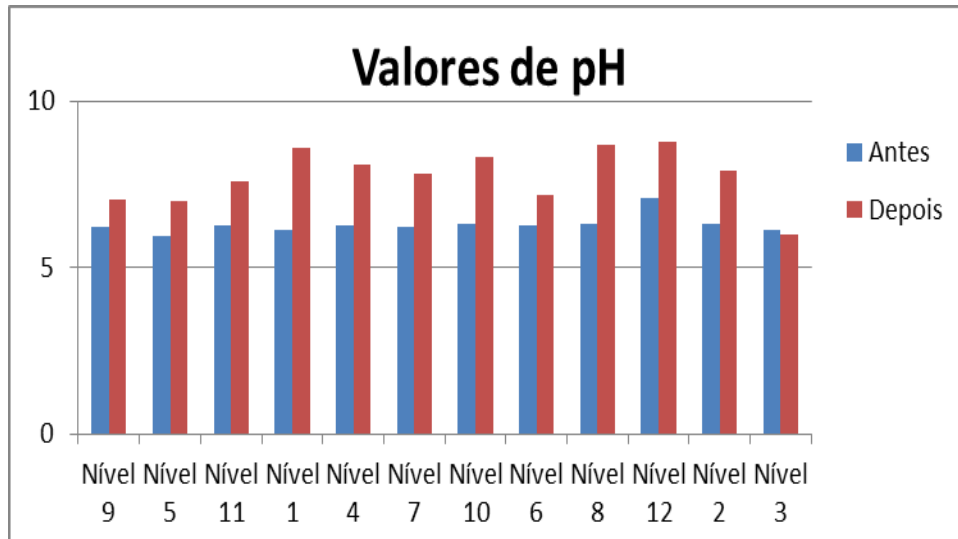


Figura 22. Gráfico representando os valores de pH antes e depois do contato com o plasma.

A variação do valor de pH foi praticamente a mesma em todas as degradações, e o meio que era um pouco ácido se tornou neutro ou levemente básico. Isto provavelmente se deve à eletrólise da água no cátodo ocorrendo liberação de hidrogênio e formação do íon hidroxila.

Conclusões

5. CONCLUSÕES

O trabalho foi realizado com a finalidade de analisar a capacidade de produção de peróxido de hidrogênio e de degradação do plasma, tentando avaliar também quais seriam as melhores condições em relação à voltagem, eletrólito e número de ânodos, utilizando eletrólise de alta tensão e baixa corrente.

Ao analisar a produção de peróxido de hidrogênio chega-se à conclusão que se for utilizado uma maior quantidade de eletrodo consegue-se uma concentração maior de peróxido de hidrogênio.

Em relação aos espectros realizados pode-se notar que em todos os casos utilizados a degradação foi muito eficiente, observando a diferença entre as varreduras feitas antes do contato da solução com o plasma e após trinta e sessenta minutos de contato com o plasma, mesmo para diferentes condições.

Através das análises de Carbono Orgânico Total, pode-se notar que nas condições de quatro ânodos, concentração de sulfato de sódio igual a $3,5 \text{ g L}^{-1}$ e uma voltagem de 625 V, a porcentagem de mineralização foi de 94,5%, tornando o trabalho eficiente, e os resultados satisfatórios.

Em relação aos valores de pH chegou-se à conclusão que não houve interferência, pois em todos os casos as variações foram semelhantes e pequenas.

Diante destes resultados chegou-se à conclusão que a técnica de eletrolise utilizando descarga elétrica através de uma fonte de alta tensão e baixa corrente para produzir o plasma e com isso realizar a degradação de compostos orgânicos é muito eficiente, e pode com isso contribuir para minimizar problemas com o descarte destes compostos.

Referências Bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KUNZ, A.; PERALTA, P.; MORAES S. G. e DURÁN, N. **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. Quím. Nova, 25, 1, 2002.
- [2] PEREIRA, A. R. B.; FREITAS, D. A. F. **Uso de microorganismos para a biorremediação de ambientes impactados**. Rev. Elet. Em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental (2012)
- [3] TAVARES, S. R. de L.; MELO, A. da S.; ANDRADE, A. G.; et.al. **Curso de recuperação de áreas degradadas**. Empresa brasileira de pesquisa agropecuária (2008).
- [4] PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. **Corantes têxteis: Uma revisão**. HOLOS (2013)
- [5] BRITTO, J. M.; RANGEL, M. do C. **Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais**. Química Nova (2008).
- [6] CUNHA, F. S.; AGUIAR, A. P. **Métodos para remoção de derivados fenólicos de efluentes aquosos**. Rev. Virtual de Química (2014)
- [7] BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. **Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental**. Rev. Eletrônica de Engenharia Civil (2012).
- [8] CUNHA, A. Q. **Estudo da fotocatalise como alternativa para o tratamento de efluente têxtil**. Monografia, Universidade Federal de Santa Catarina (2001).
- [9] ALVES, C. J. **Nitreção a plasma – fundamentos e aplicações**. EdUFRN, 2001
- [10] YANG, H., MATSUMOTO, Y., TEZUKA, M. **Exhaustive breakdown of aqueous monochlorophenols by contact glow discharge electrolysis**. Journal of Environmental Sciences Supplement (2009)

- [11] GÁLVEZ, E. R. J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E. e BANDALA, S. G. T. L.; **Purificação de águas por fotocátalisis heterogénea**: Estado del arte, in *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 51-76, 2001.
- [12] CHEN, G. H.; **Electrochemical technologies in wastewater treatment**, *Sep. Purif. Technol.*, 38, 1, 11–41, 2004.
- [13] POULIOS, I. and AETOPOULOU, Z.; **Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions**. *Environmental Technology*, 20, 479-487, 1999.
- [14] TANAKA K.; PADERMPOLE K and HISANAGA T.; **Photocatalytic degradation of commercial azo dyes**. *Water Research*, 34, 1, 237-333, 2000.
- [15] ALEIXO. L. M., **Voltametria: conceitos e técnicas**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, CP 6154, São Paulo - Brasil
- [16] SALES; P. T. F. e OLIVEIRA. M. B.; **Tratamento de corantes dispersivos por processo fotocatalítico com TiO₂**. III Fórum de estudos contábeis (2003).
- [17] KIMURA I. Y.; **Adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana**. Exame de qualificação. UFSC (1998).
- [18] SOARES, J. L.; **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação de mestrado. UFSC
- [19] PERUZZO, L. C.; **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Monografia, Universidade Federal de Santa Catarina (2003).
- [20] KUNZ. A.; PERALTA. P.; MORAES S. G. e DURÁN, N.; **Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis**. *Quím. Nova*, 25, 1, 2002.

- [21] PERUZZO, L. C.; **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. Monografia, Universidade Federal de Santa Catarina (2003).
- [22] SCHRANK, S. G.; **Tratamento anaeróbio de águas residuárias da indústria têxtil**. Dissertação de Mestrado. UFSC (2000).
- [23] INGERSLEV, F.; TORANG, L.; LOKE, M. L.; HALLING-SORENSEN, B. and NYHOLM, N.; **Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems**. Chemosphere 2001, 44, (4), 865-872.
- [24] KHACHATOURIANS, G. G.; **Agriculture use of antibiotics and the evolution and transfer of antibiotic-resistant bacteria**. Canadian Medical Association Journal 1998, 159, (9), 1129-1136.
- [25] ESPLUGAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T. and DEZOTTI, M.; **Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents**. Journal of Hazardous Materials, 149, 3, 631-642, 2007.
- [26] CIRÍACO, L.; ANJO, C.; CORREIA, J.; PACHECO, M. J.; LOPES, A., **Electrochemical degradation of Ibuprofen on Ti/Pt/PbO₂ and Si/BDD electrodes**. Electrochimica Acta 2009, 54, (5), 1464-1472.
- [27] SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. and CROUCH, S. R.; **Fundamentals of Analytical Chemistry**, THOMSON, 2004.
- [28] FONSECA, J. C. L.; SILVA, M. R. A.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. e MARCHI, M. R. R.; **Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT)**. Eclética Química, 31, 47–52, 2006.

- [29] KHACHATOURIANS, G. G.; **Agriculture use of antibiotics and the evolution and transfer of antibiotic-resistant bacteria**. Canadian Medical Association Journal 1998, 159, (9), 1129-1136.
- [30] ESPLUGAS, S.; BILA, D. M.; KRAUSE, L. G. T. and DEZOTTI, M.; **Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents**. Journal of Hazardous Materials, 149, 3, 631-642, 2007.
- [31] GÁLVEZ, E. R. J. B.; RODRÍGUEZ, S. M.; GASCA, C. A. E. e BANDALA, S. G. T. L.; **Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: Estado del artell**, in Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea, 51-76, 2001.
- [32] HUANG, C. P.; DONG, C. and TANG, Z.; **Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment**, *Waste Manag.* 13, 5–7, 361–377, 1993.
- [33] CHEN, G. H.; **Electrochemical technologies in wastewater treatment**, *Sep. Purif. Technol.*, 38, 1, 11–41, 2004.
- [34] POULIOS, I. and AETOPOULOU, Z.; **Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions**. Environmental Technology, 20, 479-487, 1999.
- [35] TANAKA K.; PADERMPOLE K and HISANAGA T.; **Photocatalytic degradation of commercial azo dyes**. Water Research, 34, 1, 237-333, 2000.
- [37] EISENBERG, G. M.; **Colorimetric determination of hydrogen peroxide. Industrial and Engineering Chemistry**, Industrial & Engineering Chemistry, 18, 5, 327-328, 1943.
- [38] CUNHA, A. Q.; **Estudo da fotocátalise como alternativa para o tratamento de efluente têxtil**. Monografia, Universidade Federal de Santa Catarina (2001).

- [39] HERRMANN, J. M.; VAUTIER, M. and GUILLARD, C.; **Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of indigo and of indigo carmine**. Journal of Catalysis, 201, 46-59, 2001.
- [40] LAKSHMI, S.; RENGANATHAN, R. and FUJITA S.; **Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue**. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 88, 163-167, 1995.
- [41] NIGAM, P.; ROBINSON, T.; MCMULLAN, G. and MARCHANT, R.; **Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative**. Bioresource Technology, 77, 247-255, 2001.
- [42] PARMON, V. N.; **Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology**. Catalysis Today, 39, 3, 137-144, 1997.
- [43] SANCHEZ, B.; CORDONA, A. e ROMERO, M.; **Tratamento fotocatalítico de compostos orgânicos voláteis em fase gás**, 2000.
- [44] DOUGLAS, A.; SKOOG, F.; HOLLER, J e TIMOTHY, A.; **Princípios de análise Instrumental**. 5^a ed., Porto Alegre, BOOKMAN, 566p, 2002.
- [46] REIS, F. P; RIBEIRO, J. I. J. e SANTOS, N. T.; **Apostila de Estatística Experimental**. Viçosa, UFV, 138p, 2003.