



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DO REATOR PARA
FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES
EM EFLUENTE PETROQUÍMICO**

ANDRESSA MICHAELSEN

RIO GRANDE – RS

Agosto/2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CONSTRUÇÃO E OPERAÇÃO DO REATOR PARA
FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS PRESENTES
EM EFLUENTE PETROQUÍMICO**

ANDRESSA MICHAELSEN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande, como requisito para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Christiane Saraiva Ogrodowski

RIO GRANDE – RS

Agosto/2019

Ficha catalográfica

M621c Michaelsen, Andressa.

Construção e operação do reator para fotodegradação de compostos fenólicos presentes em efluente petroquímico / Andressa Michaelsen. – 2019.

66 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio Grande/RS, 2019.

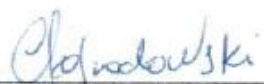
Orientadora: Dra. Christiane Saraiva Ogradowski.

1. Contaminantes Orgânicos 2. Tratamento Hídrico 3. Reator de Fotodegradação 4. Catalisador de Fonte Natural I. Ogradowski, Christiane Saraiva II. Título.

CDU 665.65

APROVAÇÃO

Dissertação defendida por Andressa Michaelson e aprovada em 28 de agosto de 2019, pela Comissão Examinadora constituída pelos professores:



Profa. Dra. Christiane Saraiva Ogradowski – FURG



Profa. Dra. Vanessa Bongalhardo Mortola – FURG



Prof. Dr. Bruno Meira Soares – FURG



Dr. Vitor Badiale Furlong – UFSCar

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Profa. Dra. Christiane Ogrodowski pelo apoio, ensinamentos e orientações que me levaram à apresentação desta dissertação. Certamente ao longo deste trabalho foi uma grande amiga que sempre esteve pronta para ajudar e resolver os obstáculos da melhor maneira.

A todos os Professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande pelo conhecimento transmitido e também pela ajuda no trabalho.

À banca avaliadora pelas contribuições e auxílio no desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório de Controle Ambiental (LCA), à Escola de Química e Alimentos (EQA) e à Universidade Federal do Rio Grande por serem minha segunda casa durante esses anos, oferecendo ferramentas para pesquisa e realização das práticas laboratoriais.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Aos colegas de mestrado por toda a ajuda e companheirismo.

Ao aluno de iniciação científica Patrick pela ajuda no trabalho e à pós-doutoranda Dra. Taiana pelos ensinamentos e apoio. Às técnicas do LCA, Helen e Lorena, pela disposição em agilizar os materiais para a realização da parte experimental do trabalho e pela ajuda.

À Minha Família, em especial ao meu pai Elemar Michaelson e minha mãe Lisiane Marcia Michaelson por todo o carinho, apoio e dedicação que firmemente me oferecem. Ao meu irmão Anderson Michaelson, aos meus avós Nelci, Oto, Ely (*in memoriam*) e Magnus e aos meus tios Viviane e Adriano pela ajuda, apoio e carinho. Um enorme obrigado a todos por acreditarem em mim e me fortalecerem para chegar ao fim de mais uma etapa.

Ao meu namorado Rodrigo Ferretto, um agradecimento pelo apoio, carinho e pelo otimismo que deposita em minhas expectativas.

Aos meus amigos sou grata do carinho, do apoio e da torcida pelo sucesso desta etapa.

*"Viver é isto: ficar se equilibrando, o tempo todo,
entre escolhas e consequências." - Jean-Paul Sartre*

RESUMO

Os processos industriais geram grandes quantidades de águas residuais com complexidade cada vez maior. Para que estas sejam lançadas no meio ambiente, necessitam da remoção de compostos que possam ser contaminantes ao meio em que são dispostos. No processamento do petróleo, por exemplo, uma gama de componentes de difícil degradação é gerada. Entre estes, os fenóis vêm despertando interesse na comunidade científica por serem classificados como poluentes orgânicos prioritários por sua toxicidade ao homem e a biota. Devido a necessidade de degradar e determinar compostos fenólicos, o presente trabalho tem por objetivos construir e operar um fotorreator; empregar a fotodegradação na redução e/ou mineralização completa de compostos fenólicos; coletar areia com potencial presença de partículas catalisadoras do município de São José do Norte, separar, caracterizar suas frações e identificar os elementos presentes; utilizar a fração de maior concentração de catalisador natural e avaliar a degradação dos compostos fenólicos com e sem o seu uso. Para a execução do trabalho, o fotorreator foi projetado e construído em aço inox, na forma cilíndrica, com capacidade volumétrica útil de 0,8 L - capacidade 60% maior do que estudos encontrados na literatura para fotodegradação. O reator é composto por sistema de resfriamento através da circulação de água e sistema elétrico contendo lâmpada germicida UVC de 95 W encamisada com tubo de quartzo, como fonte de radiação. Os experimentos foram conduzidos segundo planejamento fatorial 2^3 com triplicata do ponto central e os resultados analisados estatisticamente para definição das variáveis de operação do reator. As condições operacionais para reação de degradação de fenol de 89,2% ($\pm 0,7$) do efluente bruto em reator de 0,8 L em 30 min foram de pH 7, 4 g de areia com fração de 24% de titânio (Ti) e 22 mg L⁻¹ de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). A degradação de fenol foi de 89,4% ($\pm 0,9$) para 44 mg L⁻¹ de H₂O₂ sem uso da areia (sem catalisador). O uso do catalisador diminui o volume de H₂O₂ pela metade.

Palavras-chaves: contaminantes orgânicos, tratamento hídrico, reator de fotodegradação e catalisador de fonte natural.

ABSTRACT

Industrial processes produce large amounts of wastewater with increasing complexity. In order to be released into the environment it is required the removal of the compounds that may be contaminants in the environment in which they are disposed. In petroleum processing, for example, a range of hard to break down components is produced. Among these components, phenols are arousing interest in the scientific community because they are classified as priority organic pollutants for their toxicity to humans and biota. Due to the need to degrade and determine phenolic compounds, the present work aims to build and operate a photoreactor; employ photodegradation in the reduction and/or complete mineralization of phenolic compounds; collect sand with potential presence of catalysts from São José do Norte County, separate, characterize their fractions and identify the elements present; use a fraction of the highest concentration of natural catalyst and evaluate the degradation of phenolic compounds with and without their use. To do this work, the photoreactor was designed and constructed in cylindrical stainless steel, with useful volumetric capacity of 0.8 L - capacity 60% larger in volume than studies found in the literature for photodegradation. The reactor consists of cooling system through water circulation and electrical system containing 95W jacketed UVC germicidal lamp. The experiments were conducted according to factorial design 2^3 with triplicate of the central point and the results statistically analyzed to define reactor operation variables. The operational conditions for phenol degradation reaction of 89.2% (± 0.7) of the crude effluent in 0.8 L reactor, in 30 minutes were pH 7,4 g of sand with 24% titanium fraction (Ti) and 22 mg L⁻¹ of hydrogen peroxide (H₂O₂). Phenol degradation was 89.4% (± 0.9) with 22 mg L⁻¹ of H₂O₂, without sand (without catalyst). Using the catalyst halves the volume of H₂O₂.

Keywords: organic contaminants, water treatment, photodegradation reactor and catalyst of natural material.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do fenol (a), <i>o</i> -cresol (b), <i>o</i> -nitrofenol (c) e <i>o</i> -clorofenol (d).....	16
Figura 2 - Diagrama esquemático de tratamento de efluentes em refinaria.....	19
Figura 3 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	21
Figura 4 - Mecanismo de ativação de uma partícula de TiO ₂ em solução.	23
Figura 5 - Projeto do reator. Vista superior, corte transversal.	33
Figura 6 - Ilustração do sistema fotocatalítico construído no Laboratório de Controle Ambiental.....	34
Figura 7 - Local de amostragem do efluente, saída do Flotador a Ar Dissolvido (FAD) da Refinaria de Petróleo Riograndense.....	34
Figura 8 - Imagem aérea do local de amostragem da areia em Bojuru – São José do Norte/RS.....	36
Figura 9 - Sistema de destilação simples com condensador de tubo reto.	38
Figura 10 - Fluxograma das etapas de realização do trabalho.	41
Figura 11 - Imagens do sistema de fotodegradação: a) reator cilíndrico, b) fonte de radiação e tubo de quartzo, c) vedação e sistema elétrico e de circulação de água, d) sistema vertical.	43
Figura 12 - Imagem do perfil do solo no ponto de coleta de Bojuru/SJN.....	45
Figura 13 - Imagens do MEV para frações de areia ampliadas 30X. a) 0,161 mm; b) 0,126 mm; c) 0,100 mm; d) 0,092 mm; e) 0,088 mm; f) fundo.....	48
Figura 14 - Espectro EDS para as frações de areia. a) 0,161 mm; b) 0,126 mm; c) 0,100 mm; d) 0,092 mm; e) 0,088 mm; f) fundo.	49
Figura 15 - Imagem de MEV do catalisador ampliada a) 100X e b) 500X.	50
Figura 16 - Espectro EDS para a areia com diâmetro $\leq 0,092$ mm.....	50
Figura 17 - Análise de DRX da areia com diâmetro $\leq 0,092$ mm.....	51
Figura 18 - Gráfico de Pareto de efeitos padronizados.	54
Figura 19 - Superfícies de resposta para degradação de fenol (%) em função da concentração de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹) e do pH com 4 g de areia.....	55
Figura 20 - Etapa de pré-tratamento no tratamento convencional de efluente petroquímico.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Toxicidade de fenóis para seres humanos e peixes.	17
Tabela 2 - Aplicações da fotodegradação.	30
Tabela 3 - Caracterização físico-química do efluente na saída do Flotador a Ar Dissolvido da Refinaria de Petróleo Riograndense.	35
Tabela 4 - Matriz do planejamento experimental fatorial 2^3 com três pontos centrais, valores codificados e reais das variáveis.	39
Tabela 5 - Distribuição granulométrica da areia da Localidade de Bojuru/RS.	46
Tabela 6 - Diâmetro médio das partículas e características visuais das frações de areia da localidade de Bojuru/RS.	47
Tabela 7 - Resultados dos ensaios do planejamento experimental fatorial 2^3 quanto ao teor total de fenol (mg L^{-1}) e degradação (%) de fenol em relação ao efluente bruto.	53
Tabela 8 - Efeitos estimados das variáveis e parâmetros da análise estatística com índice de determinação (R^2) de 0,99.	54
Tabela 9 - Variação do tempo de reação na degradação total de fenol (%).	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC: Banda de condução

BV: Banda de valência

C_{am}: Concentração de fenol total na amostra após reação

C_b: Concentração de fenol total no efluente bruto

CEME-SUL: Centro de Microscopia Eletrônica do Sul

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

D (%): Porcentagem de degradação de fenol total

DQO: Demanda Química de Oxigênio

DRX: Difractometria de Raios-X

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

ETE: Estação de Tratamento de Efluente

FAD: Flotador a ar dissolvido

I₀: Intensidade luminosa inicial

K_a: Constante de adsorção

K_{ap}: Constante cinética aparente de 1ª ordem

K_r: Constante de reação

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

PCZ: Ponto de Carga Zero

POA: Processo Oxidativo Avançado

POP: Poluente Orgânico Prioritário

r: taxa de reação

RIMA: Relatório de Impacto Ambiental

S: Concentração de substrato

S₀: Concentração de substrato inicial

US-EPA: *United States Environmental Protection Agency*

UV: ultravioleta

λ: Comprimento de onda

SUMÁRIO

RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	5
LISTA DE FIGURAS.....	6
LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	8
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO.....	14
3.2 GERAÇÃO DE EFLUENTES EM REFINARIAS	15
3.3 COMPOSTOS FENÓLICOS EM EFLUENTES PETROQUÍMICOS.....	16
3.4 LEGISLAÇÃO	18
3.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES EM REFINARIAS	18
3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA’S).....	20
3.6.1 Sistemas de POA’s	22
3.6.1.1 Fotocatálise Heterogênea.....	22
3.6.1.2 Fotocatálise Homogênea.....	24
3.6.2 Alguns fatores que afetam a fotodegradação	25
3.6.2.1 pH do meio	25
3.6.2.2 Tipo de catalisador.....	26
3.6.2.3 Massa de catalisador	27
3.6.2.4 Uso de oxidantes.....	27
3.6.2.5 Outros fatores que afetam as reações de fotodegradação	28
3.6.3 Fotorreatores na degradação.....	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	31
4.2 REAGENTES, SOLVENTES E MATERIAIS	31

4.3 PROJETO E INSTALAÇÕES DO REATOR.....	32
4.3.1 Projeto do reator.....	32
4.3.2 Instalações do sistema de fotodegradação	33
4.4 EFLUENTE PETROQUÍMICO	34
4.4.1. Coleta do efluente	34
4.4.2. Caracterização do efluente	35
4.5.1 Coleta	35
4.5.2 Caracterização	36
4.6 TEOR TOTAL DE FENOL.....	37
4.6.1 Extração do fenol do efluente	37
4.6.2 Quantificação do fenol do efluente.....	38
4.6.2.1 Curva de calibração	39
4.7 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO FOTORREATOR	39
4.7.1 Avaliação do tempo de reação	40
4.8 TRATAMENTO DOS DADOS	40
4.9 FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DO TRABALHO.....	41
5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	42
5.1 CONSTRUÇÃO DO REATOR (MODO E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO)	42
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE	44
5.3 CARACTERIZAÇÃO DA AREIA	45
5.3.1 Perfil do solo e distribuição granulométrica	45
5.3.2 Propriedades morfológicas e estruturais.....	48
5.3.3 Avaliação do DRX	51
5.4 TEOR TOTAL DE FENOL.....	52
5.5 APLICAÇÃO DAS VARIÁVEIS ESTABELICIDAS E AVALIAÇÃO DO TEMPO REACIONAL	57
5.6 EXTRAPOLAÇÃO DA ESCALA	58
6 CONCLUSÃO.....	60
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61
REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

A produção industrial quando realizada de modo insustentável, aliada ao crescimento populacional, causa sérias consequências ao meio ambiente, com geração e descarte de grandes quantidades de resíduos e com estruturas químicas cada vez mais complexas (FERREIRA; DANIEL, 2005). Os processos industriais, por exemplo, podem gerar grandes quantidades de águas residuais que para serem lançadas ao ambiente necessitam da remoção dos contaminantes. Objetivando a preservação dos recursos naturais, da saúde humana, do equilíbrio dos ambientes aquáticos e ao cumprimento das normas vigentes, vários tipos de tratamento de efluentes são desenvolvidos e aperfeiçoados com a intenção de amenizar a poluição causada por esses compostos quando alastrados em corpos d'água receptores (BARROS et al., 2013; EIROA et al., 2008).

Por ser um dos setores da indústria mais demandado globalmente e com considerável parcela de componentes tóxicos, o processamento do petróleo tem por urgência o enquadramento a essas normas ambientais. Dentre esses componentes provenientes de efluentes petroquímicos e de difícil degradação, destacam-se nitrogênio amoniacal, óleos e graxas, cianetos, sulfetos e os aromáticos mono e polinucleares: benzeno, compostos fenólicos, tolueno, xileno, acenaftaleno, naftaleno e nitrobenzeno (BEZZERRA, 2007). As substâncias contendo fenol são cancerígenas, mutagênicas e levam a defeitos teratogênicos, além de serem potencialmente tóxicas para os seres vivos. O fenol é considerado pela US-EPA (*United States Environmental Protection Agency*) um Poluente Orgânico Prioritário (POP) desde 1976 (KHAKSAR, 2017), sendo estabelecido pela Legislação Federal, um padrão de emissão direta ou indireta em corpo receptor no limite de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA nº430/2011).

O método de tratamento biológico constitui um dos processos mais econômico de tratamento secundário de efluente hídrico. É também um exemplo clássico de aplicação com bom desempenho em grande escala na área de biotecnologia, resultante da aplicação de conhecimentos coordenados da engenharia e da microbiologia (SANTIAGO, 1985; SPANJERS et al., 1996). Contudo, o tratamento biológico de resíduos petroquímicos é bem mais complexo do que o tratamento de resíduos domésticos e outros resíduos industriais. Apesar de bactérias adaptadas apresentarem boa capacidade de biodegradação de compostos fenólicos, compostos fenólicos têm um efeito inibitório do crescimento celular. Quando em

elevada concentração acarreta a diminuição drástica na capacidade de degradação da biomassa (BEZZERRA, 2007).

Neste contexto surgem os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que consistem em oxidar grande variedade de compostos orgânicos complexos, transformando-os em produtos de mais fácil degradação por via biológica (FERREIRA; DANIEL, 2005). Nas últimas décadas, esse tratamento, com relação ao fenol, foi considerado por muitos pesquisadores e desenvolvedores de plantas de tratamento muito eficiente, pois se destacam por sua alta capacidade destrutiva de moléculas orgânicas, pela formação de compostos intermediários de menor toxicidade ou pela completa mineralização com formação de dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (KHAKSAR, 2017; MÉNDEZ, 2015). De acordo com FUJISHIMA (2010) esse processo consiste em gerar radicais hidroxilas livres através de reações envolvendo fortes oxidantes como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores como os óxidos de metal de transição (TiO_2 , ZnO , BiO_3 e outros) e radiação ultravioleta (UV). Os POAs podem ser classificados como homogêneo ou heterogêneo (FERREIRA; DANIEL, 2005).

O dióxido de titânio (TiO_2) é o fotocatalisador mais ativo e mais utilizado para a degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes. Esse catalisador forma um sistema heterogêneo por ser sólido e insolúvel em água, tem baixo custo, não é tóxico e é estável em ampla faixa de pH (SAGGIORO, 2014). Em certas regiões o TiO_2 pode ser encontrado em abundância conforme relatório de Impacto Ambiental (RIMA, 2014), o município de São José do Norte/RS apresenta esse potencial. A utilização da matéria de forma natural tem grande importância ambiental por não passar por tratamentos com uso de substâncias químicas e processos que apresentam grande gasto energético. Desta forma, foi projetado e construído um reator para promover a reação de fotodegradação, utilizando areia rica em TiO_2 (catalisador) como material alternativo, na presença de H_2O_2 para aumentar a concentração inicial de radicais hidroxilas, com radiação a partir de lâmpada UV. O projeto do reator contempla material refletivo e resistente, auxiliando na dispersão dos raios de luz sem que o meio externo seja atingido. A lâmpada instalada de forma concêntrica permite o maior aproveitamento da radiação. Desta forma, o fotorreator confere uma alternativa para a degradação de compostos orgânicos e consequente diminuição da toxicidade do efluente petroquímico para posterior tratamento biológico convencional.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Construir um reator de bancada e avaliar as variáveis de operação para a fotodegradação de compostos fenólicos presentes em efluentes oriundos da indústria petroquímica, usando areia com catalisador natural (TiO_2) e fonte de radiação UV.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar areia contendo frações de dióxido de titânio (TiO_2) do município de São José do Norte/RS;
- Caracterizar a areia quanto as suas propriedades físicas e químicas;
- Coletar e analisar o efluente petroquímico;
- Confeccionar o reator com lâmpada UV;
- Definir as variáveis operacionais de reação como temperatura, pH, tempo de reação, modo de operação, concentração de oxidante, massa de areia com catalisador e fonte de radiação;
- Avaliar estatisticamente a influência das variáveis selecionadas no tratamento de compostos fenólicos a partir da fotodegradação com e sem o uso da areia.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO

Há inúmeras teorias sobre o surgimento do petróleo, sendo que a mais aceita é que ele seja formado através da decomposição de material orgânico provindo de restos de animais e vegetais depositados no fundo de lagos e mares, além de sedimentos de argila e areia, que sofrem transformação química ao longo de milhares de anos. Trata-se de uma substância inflamável com estado físico oleoso, a composição química é basicamente hidrogênio (10-14%) e carbono (83-87%), o restante são elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e compostos orgânicos metálicos (VARJANI; THAKER; UPASANI, 2014). Contudo, a composição varia de acordo com a formação geológica, da idade e de outros fatores, dando características distintas aos óleos brutos extraídos.

Mesmo que haja grande esforço para que os combustíveis fósseis sejam substituídos por fontes renováveis e de menor impacto ao ambiente, o petróleo bruto continua sendo a principal matéria-prima para produção de energia, entre outras finalidades. A indústria de petróleo movimenta cerca de 3,5 bilhões de toneladas de petróleo e seus derivados todo o ano. O processamento do petróleo bruto, também conhecido como refino, é composto por etapas e operações que dependem das propriedades físico-químicas do óleo cru e dos produtos desejados (LEFFLER, 2008). Contudo, o refino envolve três processos principais, sendo esses a destilação, a conversão e os tratamentos (PETROBRAS, 2018).

O processo de destilação se dá pela separação dos derivados do petróleo. Há aquecimento a altas temperaturas até a evaporação. O vapor volta ao estado líquido conforme resfriamento em diferentes níveis dentro da torre de destilação. Em cada nível existe um recipiente para a coleta do respectivo subproduto (PETROBRAS, 2018).

Na conversão, realizada de forma simultânea à separação, ocorre a transformação das partes mais pesadas e de menor valor do petróleo em moléculas menores, originando derivados mais nobres além de aumentar o aproveitamento do petróleo bruto. Esse processo pode ocorrer via reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular (HAYDER et al., 2014).

Os tratamentos realizados servem para adequar os subprodutos às características exigidas pelo mercado. Esse processo engloba a retirada das impurezas para garantir a

estabilidade química do produto acabado. Um exemplo de tratamento é a remoção do enxofre (VARJANI et al., 2017).

Como não existem petróleos iguais, as refinarias variam em seus processos de acordo com o que querem produzir e de forma a atender as especificações e qualidade exigidas pelo mercado local. Nesse âmbito é que se define o processo de refino como sendo dinâmico a médio e longo prazo, precisando que as refinarias se adaptem a partir do planejamento da produção com foco na rentabilidade dos processos e no baixo custo de operação.

3.2 GERAÇÃO DE EFLUENTES EM REFINARIAS

É imprescindível que uma refinaria tenha certo grau de flexibilidade operacional para atingir o objetivo de transformar petróleo bruto em diversos produtos e para que se tenha sucesso financeiro de longo prazo (PACHECO, 2014). Qualquer que seja a configuração da indústria de refino, o fluxo de resíduos final gerado é dado pelo somatório das águas de lavagens de máquinas, tubulações e pisos, águas de geradores de vapor e de resfriamento, águas das etapas do processo ou incorporadas aos produtos, entre outras.

A quantidade total de água utilizada em uma refinaria pode ser estimada em uma média de 247 a 342 litros de água por barril de óleo cru processado (PACHECO, 2014). Assim, com base no rendimento atual de 84 milhões de barris de petróleo bruto processado diariamente (PETROBRAS, 2018), estima-se a geração global de aproximadamente 20.750 milhões de litros de efluente todo o dia. Os efluentes petroquímicos requerem tratamento antes do reuso ou descarte. A regulamentação e o controle das descargas de efluentes têm sido cada vez mais restritos. O volume de efluente pode variar com a configuração da refinaria e com as características da matéria bruta a ser processada (PACHECO, 2014).

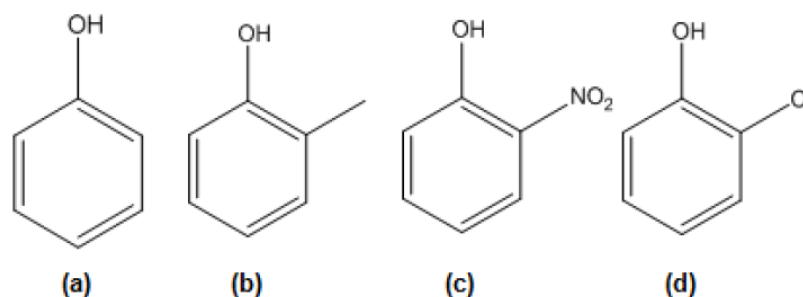
Os efluentes gerados em refinarias contêm hidrocarbonetos, sulfeto de hidrogênio, amônia, fenóis, benzenos, cianetos e outros contaminantes que aumentam principalmente a demanda de oxigênio do efluente a ser tratado. Geralmente são tratados em instalações de águas residuais e depois descartados em corpos d'água. Essas estações são comumente chamadas de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). O tratamento se dá pela alteração da composição física e/ou química até que se tenha uma composição permitida pela legislação ambiental para que se descarte (BRASIL; ARAÚJO; DE SOUZA, 2012).

Neste sentido, a Refinaria de Petróleo Riograndense situada no Município de Rio Grande/RS, gera uma quantidade aproximada de 350 m³/dia de efluente. Os efluentes que seguem para a estação de tratamento da planta apresentam uma ampla gama de compostos tóxicos em concentrações variadas.

3.3 COMPOSTOS FENÓLICOS EM EFLUENTES PETROQUÍMICOS

O fenol é uma função orgânica caracterizada por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático. Os fenóis mais simples são líquidos ou sólidos com baixo ponto de fusão (41 °C) e presença de ligações intermoleculares faz com que esses compostos tenham o ponto de ebulição bastante elevado. Os fenóis são incluídos na lista de contaminantes prioritários elaborada pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (US-EPA); os cresóis, nitrofenóis, clorofenóis e outros fenóis complexos são considerados nocivos para o homem e a biota. A Figura 1 apresenta a estrutura química de alguns compostos fenólicos.

Figura 1 - Estrutura química do fenol (a), *o*-cresol (b), *o*-nitrofenol (c) e *o*-clorofenol (d).



Esses compostos podem ser produzidos em diferentes etapas do processamento do petróleo, como no craqueamento catalítico e na pirólise. No craqueamento, o objetivo é transformar os hidrocarbonetos em produtos com maior valor comercial; contudo, são gerados também uma série de fenóis (SILVA; MELO; MARQUES, 2017).

A lavagem dos produtos utilizando soda cáustica, adicionada no dessalinizador a fim de neutralizar o ácido e reduzir os compostos corrosivos, também acaba gerando alguns compostos fenólicos. Os fenóis conferem problemas quanto o gosto e odor em águas potáveis, mesmo em baixas concentrações. A água contendo 0,008 mg L⁻¹ de fenol, em combinação

com o cloro, apresenta um sabor desagradável e cheiro característico de clorofenol. Os fenóis constituem padrão de potabilidade para a água, sendo imposto o limite máximo de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004).

A toxicidade desses compostos está associada a diferentes características como pKa, acidez, formação de radicais livres, entre outras. A posição de substituição e o tipo de substituinte no anel aromático também influenciam no grau de toxicidade (JÁUREGUI; GALCERAN, 2001). A Tabela 1 mostra exemplos de toxicidade de fenóis tanto para os seres humanos quanto para os peixes.

Tabela 1 - Toxicidade de fenóis para seres humanos e peixes.

Composto	Homem (dose letal)	Peixes (LD₅₀)*
2,4-dinitrofenol	14-35 mg kg ⁻¹ de peso corporal	8 mg L ⁻¹
4-cloro,3-metilfenol	50-500 mg kg ⁻¹ de peso corporal	7,2 mg L ⁻¹

* Dose letal mediana: quantidade necessária para matar 50% de uma dada população de teste.

A contaminação da água potável por fenóis pode causar sérios danos à saúde pública. Doses abaixo da letal podem acarretar sérios descontroles no sistema nervoso central, fígado e rins. São rapidamente absorvidos, quando ingeridos causam queimaduras. Também podem ser absorvidos pela pele e por vias respiratórias. É conferido ao fenol propriedades cancerígenas mesmo em concentrações muito baixas (ABDOLLAHI; HASSANI; DERAKHSHANI, 2014).

Os fenóis são tóxicos a ambientes aquáticos, podendo ocasionar a morte de peixes em concentrações de 1 mg L^{-1} (ABDOLLAHI; HASSANI; DERAKHSHANI, 2014). Além de ser tóxico para bactérias presentes nos lodos ativados de estações de tratamento de efluentes. Apesar de bactérias, quando adaptadas, apresentarem boa capacidade de biodegradação deste composto, o fenol tem um efeito inibitório do crescimento celular. Quando está presente em elevada concentração acarreta uma diminuição drástica na capacidade de degradação dos compostos orgânicos por parte da biomassa (BEZERRA, 2007).

3.4 LEGISLAÇÃO

A redução da qualidade da água através de descargas de diversos tipos de efluentes e a busca de um ambiente mais limpo causada pelo aumento da conscientização dos perigos relacionados a composição desses efluentes resultaram em vários tipos de medidas de proteção ambiental que estabelecem limites máximos para cada componente (DIYA'UDDEEN; DAUD; AZIZ, 2011). A Resolução 430/2011 do CONAMA define que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser depositados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às condições de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis totais (CONAMA, 2011).

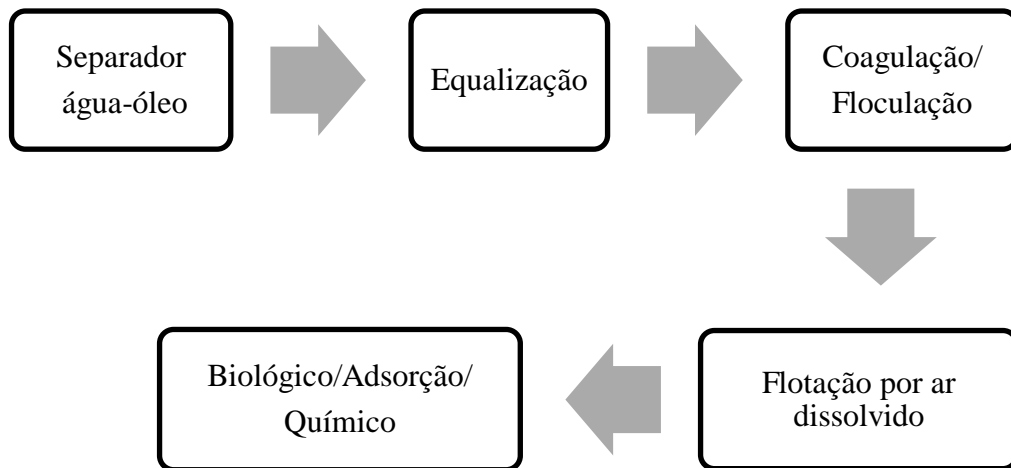
Para determinação destes compostos, o CONAMA utiliza o método colorimétrico (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) de determinação de fenóis totais da ABNT - NBR 10740 (Agência Brasileira de Normas Técnicas). De acordo com a ABNT, entende-se por fenóis totais os seguintes compostos: fenol, fenóis *o*, *m*, e *p*-substituídos, nos quais os substituintes são os grupos carboxila, haletos, metoxila ou sulfônico. Contudo, o método não determina os compostos fenólicos *p*-substituídos.

3.5 PROCESSOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES EM REFINARIAS

No processo de refino milhões de litros de efluente são gerados diariamente e para serem alastrados em corpos d'água necessitam de tratamento. Inúmeros tipos de tratamento são aplicados para a remediação de efluentes contendo poluentes orgânicos persistentes (POP), que são substâncias que mesmo em concentrações baixas podem apresentar periculosidade aos organismos da biota e ao homem (SAGGIORO, 2014).

A Figura 2 apresenta o diagrama genérico de tratamento de efluentes em refinaria de petróleo (DIYA'UDDEEN; DUAD; AZIZ, 2011). O tratamento mecânico é essencial para que se removam conteúdos heterogêneos do efluente, como sólidos em suspensão, líquidos imiscíveis e partículas sólidas. Após é realizado o tratamento físico-químico que tem por objetivo diminuir a concentração de metais pesados e aglomerar partículas menores de sólidos em suspensão para serem removidos por filtração, por exemplo.

Figura 2 - Diagrama esquemático de tratamento de efluentes em refinaria.



Fonte: adaptado de DIYA'UDDEEN; DUAD; AZIZ, 2011.

No segundo estágio o tratamento empregado na maioria das vezes é o tratamento biológico. Neste o efluente tem seus contaminantes (matéria orgânica e fenóis) reduzidos para a adequação a limites permitidos para serem lançados em corpos d'água. O tratamento consiste em diminuir a carga de carbono orgânico total, porém esse método apresenta desvantagem como a saturação dos micro-organismos pela alta concentração de contaminantes, fazendo com que apenas parte dos componentes tóxicos sejam degradados de forma adequada ou até mesmo formando subprodutos de maior toxicidade (KHAN; NAJEEB; TUIYEBAYEVA, 2015).

Nesse contexto, torna-se imprescindível a aplicação de tratamentos eficientes que eliminem completamente os compostos orgânicos. Assim, os Processos Oxidativos Avançados vêm sendo aplicados para o tratamento de ambientes contaminados. Esses processos visam a oxidação química para degradar a matéria orgânica biorrecalcitrante (SAGGIORO, 2014). Os POA's consistem em oxidar grande variedade de compostos orgânicos complexos, transformando-os em produtos de mais fácil degradação por via biológica (FERREIRA; DANIEL, 2005). Nas últimas décadas, esses tratamentos, com relação ao fenol, foram considerados por muitos pesquisadores e desenvolvedores de plantas de tratamento muito eficientes, pois se destacam por sua alta capacidade destrutiva de moléculas orgânicas, pela formação de compostos intermediários de menor toxicidade ou pela completa

mineralização com formação de dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (KHAKSAR et al., 2017).

3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA'S)

Os POA's são tecnologias consolidadas e efetivas de tratamento de água e efluentes para a remoção de compostos orgânicos não tratáveis por técnicas convencionais devido a sua elevada estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade. Esses tipos de processos fazem usos de vários sistemas reacionais, contudo todos eles têm uma característica química em comum que é a geração de radicais hidroxilas. O radical hidroxila é um efetivo agente oxidante tanto em soluções aquosas quanto no ar, são altamente reativos e capazes de destruir moléculas orgânicas que normalmente não são oxidadas por oxidantes comuns (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

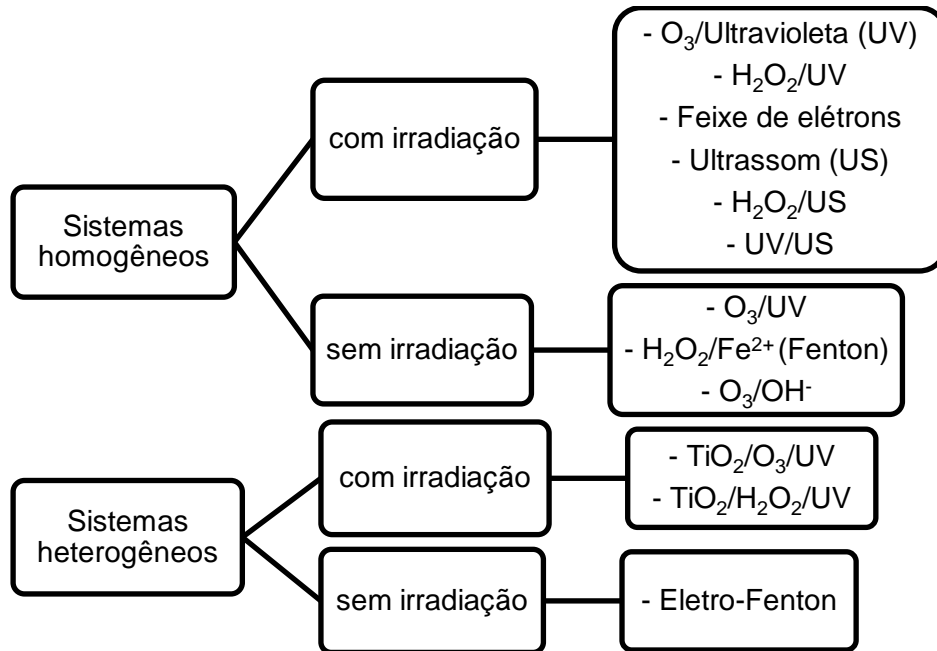
Os radicais podem ser gerados em reações que envolvem fortes oxidantes (ozônio, peróxido de hidrogênio), material semiconductor (dióxido de titânio, óxido de zinco) e luz ultravioleta (FUJISHIMA; RAO; TRYK, 2000). O radical hidroxila consegue dar início a uma série de reações de oxidação que podem conduzir a mineralização completa do composto de partida e dos seus produtos de degradação. Reage com todas as classes e grupos de compostos, principalmente por reações de abstração de hidrogênio (1), adição eletrofílica (2), transferência de elétrons (3) e reações entre radicais hidroxilas (4) (SAGGIORO, 2014).



O radical hidroxila é pouco seletivo e isso que o torna efetivo para o uso em efluentes de estruturas químicas complexas. Os POA's podem ser classificados como sendo heterogêneos ou homogêneos. Os processos heterogêneos apresentam o semiconductor na fase

sólida e a reação ocorre na interface das fases e a velocidade de reação é proporcional à superfície de contato, já os homogêneos apresentam o semicondutor na mesma fase (OLIVEIRA, 2008). A Figura 3 apresenta os típicos sistemas de POA's.

Figura 3 - Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.



Fonte: adaptado de SAGGIORO (2014).

Esse grupo de tratamentos difere dos clássicos por degradar poluentes até níveis muito baixos, em vez de transferir o contaminante para outra fase ou diminuir a concentração destes de forma pouco significativa. Os processos com irradiação se destacam, pois apresentam vantagens por mineralizarem uma vasta gama de compostos orgânicos e a luz solar pode ser empregada para ativar o catalisador nos casos dos processos heterogêneos (FERREIRA; DANIEL, 2005).

3.6.1 Sistemas de POA's

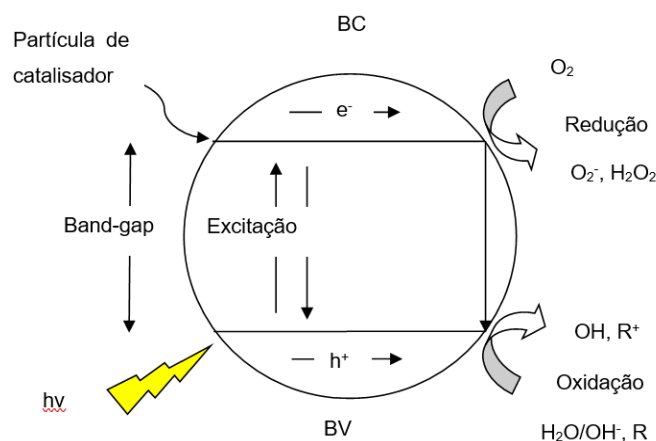
3.6.1.1 Fotocatálise Heterogênea

A fotocatalise heterogênea é altamente eficiente para mineralização de compostos orgânicos por promover a degradação de contaminantes sem formação de subprodutos, aumentando a biodegradabilidade de efluentes contaminados e permitindo seu correto descarte no ambiente. Esse processo se dá pela ativação do catalisador na fase sólida pela luz solar ou artificial para a geração de radicais hidroxilas e degradação dos contaminantes via reações de oxidação e redução. Existem muitos catalisadores que podem ser utilizados nesse tipo de reação, tais como: sulfeto de cádmio (II) (CdS), óxido de zinco (ZnO), óxido de ferro (III) (Fe₂O₃), entre outros. Contudo, o dióxido de titânio (TiO₂) é o semiconductor mais ativo e mais utilizado para a degradação de compostos orgânicos presentes em efluentes. Esse catalisador tem baixo custo, não é tóxico, é insolúvel em água e estável em ampla faixa de pH (SAGGIORO, 2014).

Os catalisadores semicondutores apresentam bandas de valência (BV) e banda de condução (BC) separadas por uma diferença finita de energia, chamada energia de *bandgap* (E_{bg}). A BV corresponde a região eletronicamente ocupada, enquanto a BC corresponde a região deficiente de elétrons. Sob incidência de energia igual ou maior a E_{bg} , elétrons da BV podem ser deslocados para a BC gerando uma lacuna (h^+) na BV. Desta forma, o elétron e a lacuna podem recombinar-se, liberando energia na forma de calor. O que, por sua vez, acaba reduzindo a eficiência fotocatalítica do catalisador, ou pode gerar transferência de elétrons com outras espécies em solução. Deste modo, a eficiência fotocatalítica depende da competição entre os pares e^-/h^+ na superfície do catalisador, a recombinação desses pares e seu reaproveitamento em reações redox (AHMAD et al., 2016).

O TiO₂ pode apresentar-se sob três formas cristalinas: anatase, rutilo e brokite, sendo as formas mais comuns a anatase e rutilo, ambas tetragonais. A anatase é considerada a forma fotoativa, e possui um *bandgap* - energia mínima necessária para promover a excitação de um elétron para que ele salte da camada de valência para a camada de condução, de 3,2 eV (MITSIONIS; VAIMAKIS, 2009). A Figura 4 apresenta esquematicamente o processo de ativação do TiO₂.

Figura 4 - Mecanismo de ativação de uma partícula de TiO₂ em solução.



Fonte: adaptado de SAGGIORO (2014).

Denomina-se fotocatalise direta, quando os contaminantes orgânicos são diretamente oxidados na superfície do catalisador pelas cargas positivas presente na BV, e fotocatalise indireta quando a degradação do contaminante ocorre por meio de agentes oxidantes, como radical hidroxila, formado através de reações na superfície do catalisador. A partir da fotoativação do semiconductor ocorrem as reações simultâneas entre a superfície do material irradiada e o composto orgânico a ser degradado. Esse processo resulta na formação do par elétron/lacuna (5), sucessivamente iniciam-se as reações de oxirredução (6) (SAGGIORO, 2014).

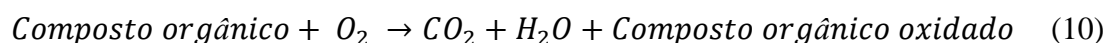


Quando esse processo ocorre em meio aquoso, as lacunas fotogeradas na superfície do TiO₂ reagem com água (7) ou íon hidroxila (8) adsorvidos, produzindo o radical hidroxila altamente reativo. Os compostos orgânicos (RX) presentes no meio também podem ser oxidados diretamente pela lacuna (9).





A Equação 10 representa de forma geral a mineralização de um contaminante orgânico.



Em suma, as reações fotocatalíticas podem ser fundamentadas nas seguintes etapas (FAGAN, 2016):

- transferência de massa do contaminante orgânico na fase líquida para a superfície do catalisador;
- adsorção do contaminante orgânico na superfície do catalisador ativado;
- reações fotocatalíticas para a fase adsorvida na superfície do catalisador;
- dessorção do intermediário na superfície do catalisador.

3.6.1.2 Fotocatálise Homogênea

A fotocatalise homogênea também é eficiente para mineralização de compostos orgânicos, não apresenta formação de subprodutos, o que acaba por aumentar a biodegradabilidade de efluentes com carga tóxica. Após a redução até limites adequados para o descarte ou a degradação completa dos contaminantes, os efluentes podem ser alastrados em corpos receptores sem prejuízos ao ambiente aquático. Esse processo é comumente utilizado, no entanto são aplicados muitas vezes somente no tratamento terciário (FERREIRA; DANIEL, 2005).

Na fotocatalise H_2O_2/UV a radiação emitida por lâmpadas UV com comprimento de onda abaixo de 400 nm é capaz de fotolizar moléculas de peróxido de hidrogênio, que é um oxidante com potencial de oxidação de 1,8 eV. O mecanismo de reação é a clivagem da molécula por fótons produzindo dois radicais hidroxila, conforme a equação 11.



O peróxido de hidrogênio pode reagir com o radical hidroxila gerado, produzindo o radical hidroxiperoxila (12), que por sua vez reage com o peróxido de hidrogênio, gerando novamente o radical hidroxila, água e oxigênio (13), como mostrado nas reações.



Uma alta concentração de peróxido de hidrogênio pode levar a recombinação das hidroxilas formando novamente o peróxido de hidrogênio. O processo H_2O_2/UV tem sido aplicado com êxito para a redução de contaminantes presentes em águas e efluentes industriais (SAGGIORO, 2014).

3.6.2 Alguns fatores que afetam a fotodegradação

Parâmetros como pH do meio, uso e tipo de catalisador, massa de catalisador, o uso e tipo de oxidante forte e o tempo de exposição a luz UV são importantes para que se tenha degradação satisfatória. Esse tipo de variáveis afetam a atividade fotocatalítica, interferindo no rendimento dos processos, por isso devem ser otimizadas.

3.6.2.1 pH do meio

A superfície do catalisador pode assumir diferentes estados de ionização e isso afetar a extensão da adsorção. O pH da água residual afeta a superfície do catalisador por protonação ou desprotonação.

O pH da amostra tem influência significativa, pois afeta na interação das moléculas orgânicas com o catalisador e no tipo de radicais ou intermediários formados durante as reações fotocatalíticas. Dessa forma, tem relação com a adsorção dos contaminantes com a superfície do catalisador, influenciando na taxa de degradação do material orgânico. A carga superficial e a transferência de elétrons também se relacionam com o pH, uma vez que a

distribuição de cargas moleculares pode afetar a quebra de ligações durante o processo (HASSAN; ZHAO, 2016).

O pH do meio também irá depender do tipo de composto, e do ponto de carga zero (PCZ) do semicondutor, que é a interação eletrostática da superfície do catalisador com o contaminante. O PZC é uma condição em que a carga superficial do semicondutor é neutra e se encontra na faixa de pH entre 4,5 – 7, dependendo do catalisador utilizado. Como exemplo, no PCZ de um semicondutor a interação entre as partículas do fotocatalisador e contaminante é mínima, devido à ausência de qualquer força eletrostática, desfavorecendo a ocorrência de sítios ativos reativos na superfície do semicondutor e, conseqüentemente, a ocorrência das reações de oxidação/redução (CHONG et al., 2009).

Quando em qualidades ácidas ($\text{pH} < \text{PCZ}$), a carga superficial do catalisador torna-se carregada positivamente e exerce gradualmente uma força de atração eletrostática em relação aos compostos carregados negativamente. Essas atrações entre o semicondutor e os compostos orgânicos aniônicos carregados podem intensificar a adsorção sobre a superfície do semicondutor ativada por fótons para reações fotocatalíticas seguintes (CHONG et al., 2009).

Já em condições básicas ($\text{pH} > \text{PZC}$), a superfície do catalisador será carregada negativamente causando repulsão dos compostos aniônicos, ou seja, a adsorção dos compostos carregados positivamente é favorecida. O pH das reações fotocatalíticas vem sendo analisado em degradações de fármacos em solução aquosa, corantes em efluentes, fenóis em efluentes, e se nota nesses estudos uma variação entre 4 – 11 nos valores de pH (HASSAN; ZHAO, 2016).

3.6.2.2 Tipo de catalisador

Escolher o tipo de catalisador é importante não só por controlar a conversão dos contaminantes, mas também para selecionar a rota de reação evitando a formação de subprodutos indesejáveis. O catalisador deve apresentar uma capacidade de conversão total elevada, estabilidade química e física e resistência a venenos (WANG et al., 2009). O tipo de catalisador que define se o processo é homogêneo ou heterogêneo, nesse último, geralmente o catalisador se encontra na fase sólida. A eficiência de catalisadores sólidos é afetada por sua área superficial, uma vez que as reações de oxidação ocorrem na superfície desses materiais.

Os sítios ativos do catalisador sólido podem ficar saturados por depósito de matéria orgânica ou inorgânica presente no efluente tratado.

3.6.2.3 Massa de catalisador

A massa de catalisador no sistema tem um efeito significativo. Com uma maior massa de catalisador, pode se ter uma maior taxa de degradação, pois há um aumento no número de sítios ativos na superfície do semicondutor e conseqüentemente, uma maior geração de íons hidroxilas (WANG et al., 2009). Contudo, acima de um nível de saturação, quando se ocasiona turbidez no sistema, a adsorção de fótons de luz diminui significativamente e a taxa de degradação pode voltar a cair.

3.6.2.4 Uso de oxidantes

O uso de peróxidos inorgânicos como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o peroximonossulfato (HSO_5^-) e o peroxidissulfato ($S_2O_8^{2-}$), tem evidenciado excelentes resultados no aumento das taxas de degradação fotocatalítica de vários tipos de contaminantes orgânicos, por serem melhores receptores de elétrons que o oxigênio molecular. Isso diminui o tempo de residência, permitindo o tratamento de um maior volume de efluente (FERREIRA; DANIEL, 2005).

O uso de oxidantes, também é apropriado para os casos em que o catalisador semicondutor pode apresentar um problema prático como a recombinação da lacuna de elétron na falta de receptores apropriados. A estratégia pode ser adicionar outro receptor de elétrons que os aceite de forma irreversível. Para isso, esse novo receptor deve se dissociar em subprodutos inofensivos e levar a formação de radicais hidroxilas ou outros agentes oxidantes (FERREIRA; DANIEL, 2005). O peróxido de hidrogênio é a escolha mais viável, além do oxigênio, para aumentar a taxa de mineralização dos contaminantes orgânicos.

3.6.2.5 Outros fatores que afetam as reações de fotodegradação

Além dos fatores citados anteriormente, a temperatura, a estrutura química do contaminante, presença de espécies iônicas, turbidez do sistema e O_2 dissolvido também podem afetar a eficiência de um processo fotodegradação (FAGAN et al., 2016). A taxa de degradação aumenta com o aumento da temperatura, contudo, não é um fator muito significativo em reações fotocatalíticas. Usualmente, a temperatura do sistema para esse tipo de reação é de 20 - 80 °C, pois acima disso desfavorece a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador e causam uma redução na mineralização dos contaminantes (FERREIRA; DANIEL, 2005).

A estrutura química do contaminante também influencia na eficiência do processo, uma vez que compostos recalcitrantes são difíceis de serem oxidados. Cada substrato orgânico tem um efeito no tempo de irradiação. Outro fator que pode influenciar negativamente é a presença de determinadas espécies inorgânicas como fosfatos, sulfatos, cloretos, carbonatos e nitratos. Tais substâncias são adsorvidas na superfície do semicondutor prejudicando sua atividade catalítica (FERREIRA; DANIEL, 2005).

O oxigênio dissolvido é importante nas reações fotocatalíticas, pois participa da estequiometria da reação e não ocorrerá fotodegradação sem sua presença no meio reacional. Também, o oxigênio é empregado como receptor de elétrons, auxiliando a prevenir a recombinação do par elétron/lacuna (FAGAN et al., 2016).

3.6.3 Fotorreatores na degradação

Um dos primeiros estudos sobre a fotodegradação foi feito por Pruden e Ollis (1983). Esse estudo mostrou a completa degradação de tricloroetileno até gás carbônico, espécies inorgânicas e íon cloreto. Em 1986, Matthews estudou a degradação de 21 compostos orgânicos considerados poluentes altamente resistentes à oxidação, utilizando dióxido de titânio como catalisador. Inci e Tezcanli (1999) estudaram vários processos oxidativos avançados para degradação de diferentes compostos orgânicos. Para um corante reativo obtiveram uma remoção de 90% a partir do sistema homogêneo H_2O_2/UV com um reator de 4 lâmpadas de 15 W.

Nas últimas décadas, surgiram algumas modificações nos POA's como a oxidação eletroquímica, processo de oxidação assistido por ultrassom, oxidação por ar úmido, reatores com membranas e outros (NIKOKAVOURA; TRAPALIS, 2017). Todos esses, assim como os POA's clássicos, são baseados na oxidação da matéria orgânica por radicais hidroxilas. Com o objetivo de degradar diferentes compostos em diferentes tipos de matriz, para a realização das reações são construídos fotorreatores das mais diversos formatos e volumes.

Ferreira e Daniel (2005) propuseram um reator horizontal com fonte de radiação solar, em que o efluente passava sobre uma placa com TiO_2 para a desinfecção de microorganismos presentes em esgoto sanitário. Mohammadi e Sabbaghi (2014) utilizaram um reator cilíndrico de 250 mL para a degradação de 93% do 2,4-Diclorofenol em 2 horas de reação.

Moslehyani et al. (2015) obtiveram 90% de degradação do carbono orgânico total em 200 mL de efluente de refinaria em fotorreator retangular. Khaksar et al. (2017) construíram um fotorreator em cascata, o efluente petroquímico passava sobre placas transparentes e a radiação ocorria por fonte artificial na parte inferior da cascata.

Algumas outras aplicações da fotodegradação são apresentadas na Tabela 2. Pode-se notar que na maioria dos trabalhos é empregada a temperatura ambiente, e o catalisador mais utilizado é o TiO_2 .

Tabela 2 - Aplicações da fotodegradação.

Matriz	Composto	Catalisador	Volume (mL)	pH	Temperatura (°C)	Fonte de irradiação	Tempo de reação (horas)	Degradação (%)	Referência
Solução aquosa	Acetaminofen	K ₃ [Fe(CN) ⁻⁶]/TiO ₂ 1000 mg	500	8,3	30	UVA 365 nm	9	60	GOTOSTOS & DE LUNA (2014)
Efluente	2,4-Diclorofenol	TiO ₂ 150 mg	250	11	Temperatura ambiente	UVC 8 W	2	93	MOHAMMADI & SABBAGHI (2014)
Efluente de refinaria	DQO	H ₂ O ₂ 816 mg L ⁻¹	-	7	Temperatura ambiente	UVC 65 W	3	91	ARAÚJO (2002)
Efluente de refinaria	Carbono orgânico total	TiO ₂ 200 mg	200		Temperatura ambiente	UVC 8 W	6	90	MOSLEHYANI et al. (2015)
Solução aquosa	Fenol	BiOI/ZnO 20 mg	50	7	Temperatura ambiente	UVA 500 W	2	99	JIANG et al. (2017)
Efluente de refinaria	Fenol, nitrofenóis, cresóis, clorofenóis	Areia natural 1 g	200	7	Temperatura ambiente	UVC 95 W	0,5	65	SALCEDO (2017)

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

- Balança analítica de precisão Gehaka – AG220S;
- Difratorômetro de Raios X com câmara para temperaturas criogênicas, D8 Advance;
- Espectrofotômetro ultravioleta Shimadzu UV-1800;
- Estufa de secagem Nova Ética;
- Lâmpada UV OSRAM GERMICIDA 2G11 95 W
- Micropipetadores automáticos com capacidade variável;
- Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol, JSM- 661-LV;
- Peneiras da Série Tyler de 0,175 mm a 0,088 mm com mesa agitadora;
- pHmetro LS Logen Scientific;
- Reator fotocatalítico;
- Reostato eletrônico para lâmpada GERMICIDA 95 W;
- Sistema de destilação simples com condensador de tubo reto;
- Sistema de Energia Dispersivo Thermo Scientific, USA;
- Sistema de purificação de água Millipore Simplicity UV;

4.2 REAGENTES, SOLVENTES E MATERIAIS

- 4-Aminoantipirina P.A. Sigma SLBW6281;
- Ácido clorídrico P.A. Synth 191680.
- Ácido fosfórico P.A. 85%;
- Ácido salicílico P.A.;
- Água destilada;
- Água ultrapura;
- Amido solúvel P.A.;
- Bicarbonato de sódio P.A. Química Moderna 01671;
- Bifitalato de potássio P.A. Synth 187565;

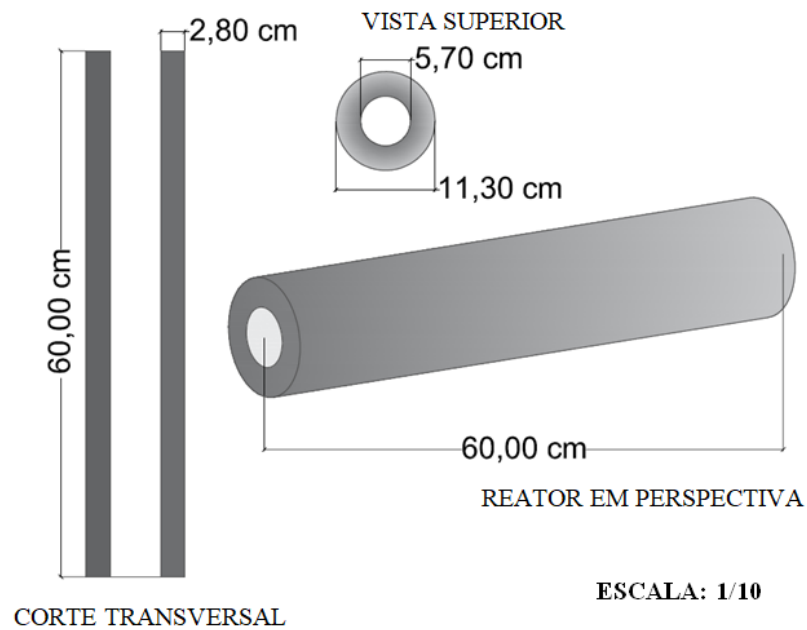
- Bromato de potássio P.A;
- Brometo de potássio P.A. Química Moderna 02324;
- Carbonato de sódio P.A.;
- Fenol P.A. Synth;
- Ferricianeto de potássio P.A. Vetec DCBC8390V;
- Fosfato de sódio dibásico P.A. Synth 210785;
- Fosfato de sódio monobásico P.A. Synth 147944;
- Hidróxido de amônio P.A. Synth 218670;
- Iodeto de potássio P.A. RPE ACS 02675;
- Peróxido de hidrogênio 35% P/V Dinâmica 96323;
- Tiosulfato de sódio P.A. Synth 33973.

4.3 PROJETO E INSTALAÇÕES DO REATOR

4.3.1 Projeto do reator

O projeto do fotorreator foi elaborado em geometria cilíndrica com dois tubos concêntricos, comprimento de 60 cm e diâmetros externo de 11,3 cm e interno de 5,7 cm. A distância entre os cilindros é de 2,8 cm, nessa cavidade circula água para manter a temperatura de 20 °C, conforme corte transversal, vista lateral e vista superior apresentados na Figura 5 em escala 1:10.

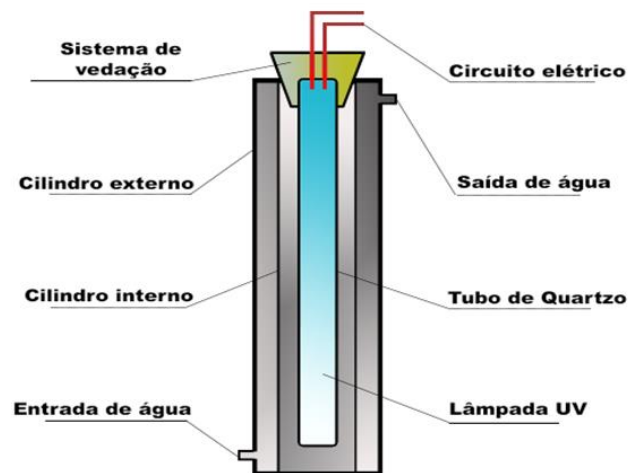
Figura 5 - Projeto do reator. Vista superior, corte transversal.



4.3.2 Instalações do sistema de fotodegradação

O sistema de fotodegradação foi formado pelas câmaras de reação e de resfriamento com circulação de água. O circuito elétrico foi composto por reator eletrônico, lâmpada e fiação de cobre. A lâmpada encamisada com tubo de quartzo para garantir a segurança no isolamento do circuito com o efluente. A vedação da entrada do reator foi desenvolvida a fim de não permitir que a radiação UV atinja o meio externo. A Figura 6 apresenta o sistema fotocatalítico construído.

Figura 6 - Ilustração do sistema fotocatalítico construído no Laboratório de Controle Ambiental.



4.4 EFLUENTE PETROQUÍMICO

4.4.1. Coleta do efluente

As amostras de efluente petroquímico utilizadas foram coletadas na saída do Flotador a Ar Dissolvido (FAD) da Refinaria de Petróleo Riograndense (Rio Grande/RS), conforme demonstrado na Figura 7. As amostras foram armazenadas em frascos âmbar sob refrigeração à 4°C por aproximadamente 60 dias.

Figura 7 - Local de amostragem do efluente, saída do Flotador a Ar Dissolvido (FAD) da Refinaria de Petróleo Riograndense.



4.4.2. Caracterização do efluente

A caracterização físico-química do efluente coletado na saída do FAD, média de um período de 150 dias foi fornecida pela Refinaria de Petróleo Riograndense e está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Caracterização físico-química do efluente na saída do Flotador a Ar Dissolvido da Refinaria de Petróleo Riograndense.

Composição físico-química	Concentração média \pm desvio médio*
DQO	390,12 \pm 63,67 mg O ₂ L ⁻¹
Fenol	12,59 \pm 2,58 mg L ⁻¹
Nitrato	0,21 \pm 0,94 mg L ⁻¹
Nitrito	0,0011 \pm 0,0009 mg L ⁻¹
Nitrogênio Amoniacal	13,58 \pm 2,57 mg L ⁻¹
Óleos e Graxas Minerais	0,3 \pm 0,06 mg L ⁻¹
Surfactantes	0,43 \pm 0,11 mg L ⁻¹
pH	7,38 \pm 0,51

* Média dos dados referentes ao período de 09/2018 a 01/2019.

4.5 AREIA

4.5.1 Coleta

A areia foi obtida no município de São José do Norte/RS na localidade de Bojuru apresentada na imagem aérea da Figura 8, sob as coordenadas geográficas de latitude - 31.364589° e longitude -51.185855°. As amostras foram armazenadas em recipientes plásticos por 60 dias à temperatura ambiente.

Figura 8 - – Imagem aérea do local de amostragem da areia em Bojuru – São José do Norte/RS.



Fonte: Google Earth acesso em NOV/2017.

4.5.2 Caracterização

A areia foi homogeneizada manualmente e seca em estufa a 50 °C até massa constante para garantir a retirada da umidade sem alterar a estrutura molecular dos componentes presentes na amostra.

4.5.2.1 Peneiramento – separação e classificação da areia

Para separação e classificação da areia foi utilizada a série de peneiras padronizadas de Tyler no intervalo de abertura de 0,175 mm; 0,147 mm; 0,104 mm; 0,096 mm; 0,088 mm e fundo em mesa vibratória por 10 min com frequência de 10 Hz. O peneiramento foi realizado com massa inicial de 300 g de areia e as frações separadas foram caracterizadas pelo diâmetro médio das peneiras passante e retida. As frações de diferentes granulometrias foram encaminhadas para as análises de DRX, MEV e EDS.

4.5.2.2 Determinação da estrutura cristalina por DRX

Foi utilizado um difratômetro de Raio-X, Bruker (DRX), D8 Advance, utilizando radiação Cu K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram coletados entre $2\theta = 10^\circ$ e 90° , com incremento de $0,05^\circ$ e um tempo de integração de 2 segundos por passo. Essa análise possibilita identificar as espécies de acordo com sua posição característica de acordo com a angulação 2θ .

4.5.2.3 Obtenção das micrografias superficiais por MEV e EDS

As amostras de areia foram colocadas em *stub* através de uma fita adesiva dupla face e recobertas com carbono. Para o recobrimento foi utilizada um equipamento da Dentun Vacuum, onde as amostras ficaram expostas por 120 segundos a uma corrente de 50 mA. As amostras foram visualizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Jeol, JSM- 661-LV) com microsonda de energia dispersiva (EDS) (Thermo Scientific, USA) a 15 kV e com magnitude de 30 X.

4.6 TEOR TOTAL DE FENOL

O teor total de fenol foi extraído e quantificado de acordo com o método descrito por APHA (2012), conforme as etapas descritas abaixo. Os ensaios foram feitos em duplicata.

4.6.1 Extração do fenol do efluente

Foi tomada uma alíquota de 500 mL do efluente e o pH ajustado para $4,0\pm 0,2$ com ácido fosfórico 85% e água destilada na proporção 1:9 (v/v). O volume total foi transferido para o balão do sistema de destilação simples. Foram destiladas 450 mL de amostra, o sistema foi desligado e adicionou-se 50 mL de água destilada quando cessada a ebulição. A destilação foi reestabelecida até que se completou 500 mL do destilado. A Figura 9 apresenta o sistema de destilação simples montado no Laboratório de Controle Ambiental e de Processos

Químicos e Biotecnológicos, com sistema de aquecimento (chapa com controle de temperatura), balão de destilação de 2000 mL, condensador reto, sistema de recirculação de água e coletor de destilado de 500 mL.

Figura 9 - Sistema de destilação simples com condensador de tubo reto.



4.6.2 Quantificação do fenol do efluente

O destilado foi homogeneizado com bastão de vidro e uma alíquota de 100 mL foi transferida para um béquer e foram acrescentados 2,5 mL de hidróxido de amônio 0,5 N e tampão fosfato pH 6,8 até a solução atingir pH $7,90 \pm 0,01$. Adicionou-se 1 mL da solução de 4-aminoantipirina $0,02 \text{ g mL}^{-1}$ e 1 mL da solução de ferricianeto de potássio $0,08 \text{ g mL}^{-1}$. As amostras foram mantidas a temperatura ambiente ($\pm 20^\circ\text{C}$) e local escuro por 15 min e posteriormente foram submetidas à leitura da absorbância a 510 nm em espectrofotômetro.

4.6.2.1 Curva de calibração

A curva de calibração foi preparada com soluções de fenol P.A. variando as concentrações entre 3 e 7 mg L⁻¹. Essa série de padrões e o branco foram preparados nas mesmas condições das amostras. Posteriormente, as absorbâncias das soluções foram lidas a 510 nm em espectrofotômetro. A equação linear obtida com R²=0,99 foi:

$$y = 0,0879x - 0,0612 \quad (13)$$

4.7 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO FOTORREATOR

Foi elaborado um planejamento experimental fatorial 2³ com três pontos centrais a fim de avaliar a influência das variáveis independentes: massa de areia com catalisador (D_P ≤ 0,096 mm), concentração do oxidante H₂O₂ e pH da amostra, na variável dependente degradação total de fenol (%), totalizando 11 ensaios. A Tabela 4 apresenta a matriz do planejamento experimental com os valores codificados e reais das variáveis.

Tabela 4 - Matriz do planejamento experimental fatorial 2³ com três pontos centrais, valores codificados e reais das variáveis.

Ensaio	Massa de areia (g)	Concentração de H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	pH
1	-1 (0)	-1 (0)	-1 (4)
2	+1 (8)	-1 (0)	-1 (4)
3	-1 (0)	+1 (44)	-1 (4)
4	+1 (8)	+1 (44)	-1 (4)
5	-1 (0)	-1 (0)	+1 (10)
6	+1 (8)	-1 (0)	+1 (10)
7	-1 (0)	+1 (44)	+1 (10)
8	+1 (8)	+1 (44)	+1 (10)
9	0 (4)	0 (22)	0 (7)
10	0 (4)	0 (22)	0 (7)
11	0 (4)	0 (22)	0 (7)

Todos os ensaios foram conduzidos por 60 min no fotorreator. Após as amostras foram preparadas para extração e quantificação do teor total de fenol pelo método descrito nos itens 4.6.1 e 4.6.2, tendo a degradação calculada pela Equação 14.

$$D(\%) = 100 - \left(\frac{C_{am} * 100}{C_b} \right) \quad (14)$$

Em que:

$D(\%)$: porcentagem degradada de fenol total

C_{am} : concentração de fenol total na amostra após reação de fotodegradação

C_b : concentração de fenol total no efluente bruto

4.7.1 Avaliação do tempo de reação

A redução do tempo de reação de degradação de fenol, no fotorreator construído, foi avaliado alterando de 60 min para 30 min na melhor condição estabelecida no planejamento. A degradação de fenol foi calculada pela Equação 14 e amostras preparadas e quantificadas conforme descrito nos itens 4.6.1 e 4.6.2.

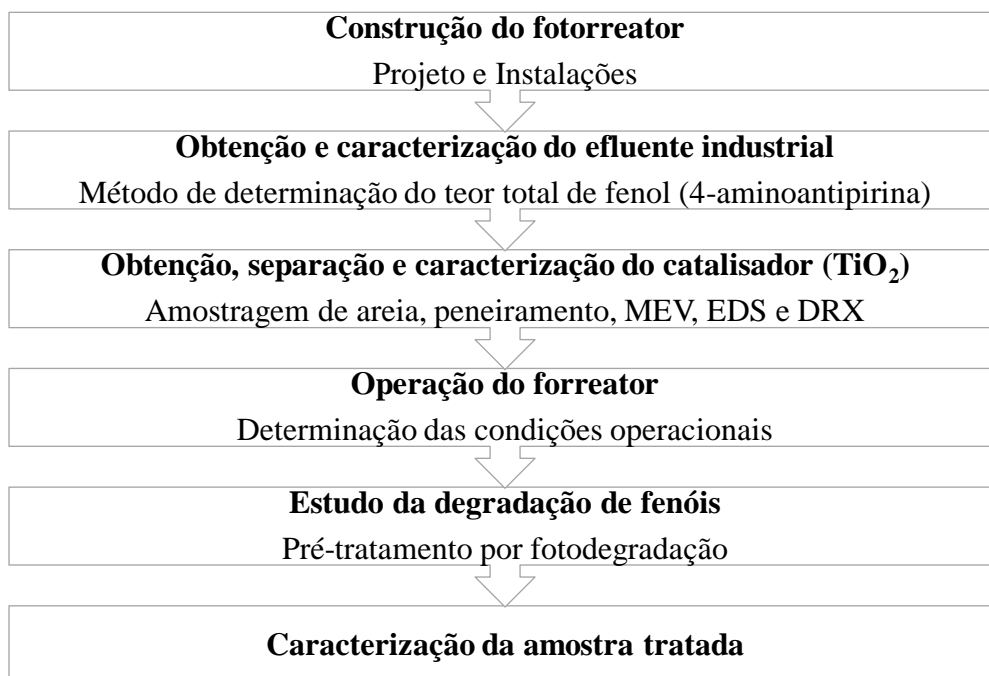
4.8 TRATAMENTO DOS DADOS

Para a realização da curva padrão e processamento dos dados de teor total de fenol foi utilizado o *Software Microsoft Excel 2019*. O estudo estatístico dos resultados, realizado por análises de variância (ANOVA), com teste de *post-hoc* de Tuckey ($p < 0,05$), e para gerar gráficos de Pareto e de superfície de resposta foi utilizado o *Software Statistica 7*.

4.9 FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DO TRABALHO

O fluxograma ilustrado na Figura 10 apresenta a sequência de etapas realizadas neste trabalho. As etapas foram descritas nos itens 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7.

Figura 10 - Fluxograma das etapas de realização do trabalho.



5 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 CONSTRUÇÃO DO REATOR (MODO E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO)

O sistema de fotodegradação construído seguindo as especificações descritas no item 4.3, contendo circuito elétrico formado pela lâmpada germicida UVC de vapor de mercúrio de 95 W e comprimento de onda de 253 nm, reator eletrônico 95 W e soquete para 4 pinos; vedação com rolha de silicone e câmara de circulação de água para manutenção da temperatura através de conectores e mangueiras de silicone apresentado na Figura 11.

O volume útil do reator, calculado após o acoplamento da lâmpada envolta pelo tubo de quartzo para as reações de fotodegradação, é de 800 mL, conforme Figura 10b. A vazão de circulação da água no encamisamento do fotorreator foi mantida em 78 mL s^{-1} , e velocidade de entrada da água nesse espaço é de $2,76 \text{ m s}^{-1}$ para manutenção da temperatura de reação próxima a temperatura ambiente ($\approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 11 - Imagens do sistema de fotodegradação: a) reator cilíndrico, b) fonte de radiação e tubo de quartzo, c) vedação e sistema elétrico e de circulação de água, d) sistema vertical.



O reator foi construído e sua configuração projetada para operar na posição vertical sem recirculação do efluente, caracterizando o modo de operação em batelada, assim o projeto do reator em formato cilíndrico foi proposto para que a fonte artificial de luz ficasse centralizada e imersa no sistema reacional e assim aumentar a área de contato do efluente e da fonte de radiação favorecendo a formação de radicais hidroxilas (Figura 10c). Dessa forma, a área de contato do tubo com o efluente é de $728,5 \text{ cm}^2$ e isso garante um maior aproveitamento da energia proveniente da lâmpada utilizada no sistema. Segundo Fujishima; Rao e Tryk (2000) os radicais podem ser gerados em reações que envolvem fortes oxidantes (ozônio, peróxido de hidrogênio), material semiconductor (dióxido de titânio, óxido de zinco) e luz ultravioleta. O

radical hidroxila formado é pouco seletivo e isso que o torna efetivo para o uso em efluentes de estruturas químicas complexas. (OLIVEIRA, 2008).

O reator foi construído em aço inox 316, optou-se por este material que além de resistente a corrosão, apresenta propriedades que permitem refletir os feixes de luz e assim contribui para o aproveitamento da energia. O material inoxidável tem maior resistência à oxidação.

O reator de 0,8 L construído tem capacidade 60% maior do que proposto por Gotostos e De Luna (2014) de 500 mL e 300% maior do que sugerido por Moslehyani et al. (2015) de 200 mL para emprego de reações de fotodegradação, também é o único que apresenta a lâmpada submersa no efluente a ser tratado, pois normalmente a configuração é com a lâmpada suspensa sob o efluente. Mohammadi e Sabbaghi (2014) utilizaram um fotorreator com volume de 250 mL de configuração cilíndrica para degradar 2,4-Dinitrofenol de efluente petroquímico, obtiveram 93% de degradação em 2 horas de reação.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE

As características dos efluentes petroquímicos variam dependendo do tipo de processamento do óleo, configuração da planta ou procedimentos operacionais (VARJANI; THAKER; UPASANI, 2014). Efluentes de refinaria são compostos por óleo e graxas além de compostos orgânicos e metais.

O teor total de fenol no efluente coletado na saída do FAD analisado no Laboratório da Refinaria Riograndense, através do método da 4-aminoantipirina descrito no item 4.6 apresentou $12,82 \text{ mg L}^{-1}$, conforme dado apresentado na Tabela 3. A fim de comparar os resultados e aferir o método de análise utilizada para determinação do teor total de fenol a mesma análise foi realizada no Laboratório de Controle Ambiental (LCA) da FURG e o resultado foi de $12,44 \text{ mg L}^{-1}$. O desvio de 3,1% demonstra reprodutibilidade dos resultados, sendo assim, o método da 4-aminoantipirina foi utilizado para quantificação do teor total de fenol neste trabalho.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DA AREIA

5.3.1 Perfil do solo e distribuição granulométrica

O perfil do solo no ponto de coleta é apresentado na Figura 12 onde se observa a diferença de coloração entre as camadas de areia (branca) e as camadas de depósito de minerais pesados como minérios de titânio (cinza). A coloração cinza do titânio se dá por este estar associado a outros materiais e pela natureza da sua estrutura (MITSIONIS; VAIMAKIS, 2009). O perfil do solo encontrado é característico das regiões onde ocorre a extração do dióxido de titânio, sendo que, a localidade de Bojuru apresenta característica principalmente de minérios de titânio e de zircônio (CUNHA, 1996).

Figura 12 - Imagem do perfil do solo no ponto de coleta de Bojuru/SJN.




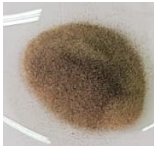




A areia foi peneirada com a finalidade de separar as frações com diferentes diâmetros. As frações de areia por abertura de malha (mm) e os diâmetros médios correspondentes estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Distribuição granulométrica da areia da Localidade de Bojuru/RS.

Abertura de malha (mm)	Diâmetro médio das partículas (mm)	Fração mássica (%)
- 0,175 + 0,147	0,161	30,26
- 0,147 + 0,104	0,126	4,73
- 0,104 + 0,096	0,100	17,18
- 0,096 + 0,088	0,092	4,42
- 0,088 + fundo	0,088	8,45
Fundo	< 0,088	34,95

De acordo com a NBR 7211/83 a areia é caracterizada como granulometricamente fina quando apresenta diâmetros de partícula entre 0,06 mm e 0,2 mm. Quanto aos metais presentes na amostra que podem auxiliar na fotodegradação, estes podem se apresentar de forma bem heterogênea, dependendo da formação geológica do solo. As frações classificadas pelo diâmetro médio das partículas também foram caracterizadas visualmente e a descrição está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Diâmetro médio das partículas e características visuais das frações de areia da localidade de Bojuru/RS.

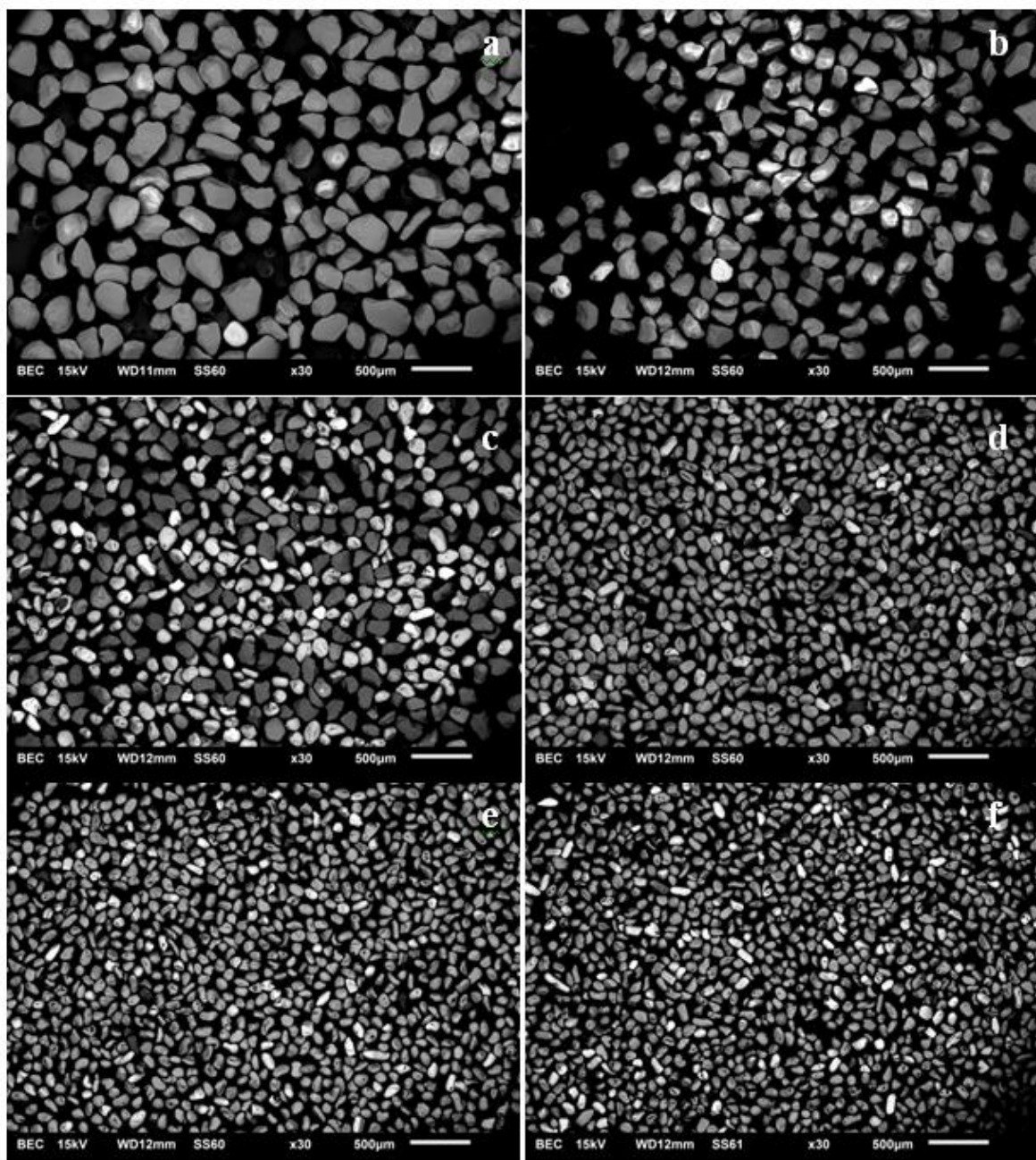
Diâmetro médio das partículas (mm)	Fotos das frações	Descrição visual
0,161		Aspecto claro, homogêneo, poucas partículas de coloração escura.
0,126		Areia com aparência amarelada, poucas partículas escuras.
0,100		Aparência amarelada com presença de partículas escuras.
0,092		Areia cor de grafite pela presença de muitas partículas escuras.
0,088		Cor de grafite com muitas partículas escuras.
Fundo		Cor de grafite com muitas partículas escuras.

A coloração de aspecto claro na areia tem como principal integrante o quartzo (SiO_2). Segundo RIMA (2014), a cor mais escura pode se dar pela presença de minérios como ilmenita (FeO.TiO_2 , de 45-65% TiO_2), rutilo (TiO_2 , de 94-98% TiO_2), leucóxeno (FeO.TiO_2 , 68% TiO_2) e anatásio (TiO_2 , de 90-95% TiO_2). A zirconita (ZrSiO_4) pode se apresentar de forma natural com pigmentação incolor, amarela e marrom. Esses minerais possivelmente estão presentes na amostra, uma vez que a região foi identificada com potencial de jazida desses minérios em estudos realizados desde os anos 90 (EIA, 1999).

5.3.2 Propriedades morfológicas e estruturais

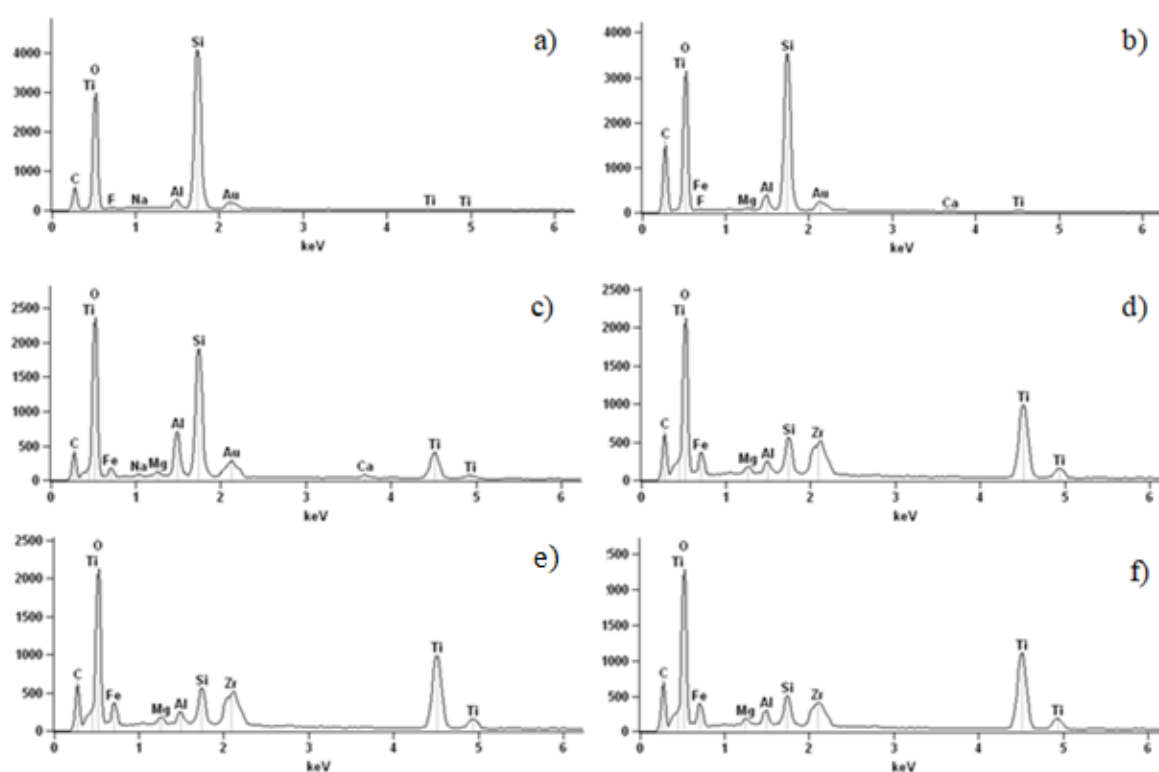
Para a caracterização do material foram utilizadas técnicas que permitem analisar as propriedades morfológicas e estruturais da areia. Com a análise de MEV e EDS pode-se observar que a areia apresenta morfologia irregular e heterogênea. A Figura 13 apresenta as imagens do MEV para as frações observadas, ampliadas em 30X.

Figura 13 - Imagens do MEV para frações de areia ampliadas 30X. a) 0,161 mm; b) 0,126 mm; c) 0,100 mm; d) 0,092 mm; e) 0,088 mm; f) fundo.



Nota-se a diminuição no tamanho das partículas em conformidade com a mudança de tamanho de abertura de malha das peneiras utilizadas. Os elétrons retroespalhados emitidos pelo MEV permitem a formação do contraste em função do número atômico dos elementos químicos presentes na areia (partículas claras). Juntamente com a microanálise elementar (EDS) é possível também o registro de espectros composicionais da região observada. Esses mapas estão apresentados na Figura 14 para as diferentes frações de areia.

Figura 14 - Espectro EDS para as frações de areia. a) 0,161 mm; b) 0,126 mm; c) 0,100 mm; d) 0,092 mm; e) 0,088 mm; f) fundo.



O melhor resultado nas técnicas de MEV e EDS para a areia em relação a maior porcentagem de Ti na amostra foram as partículas de diâmetro menores/igual a 0,092 mm. A Figura 15a mostra a estrutura ampliada em 100X da mistura de areia com diâmetro $\leq 0,092$ mm, cuja soma totaliza um percentual de 47,82% do perfil granulométrico e a Figura 15b trata da imagem de uma partícula do material catalisador ampliada em 500X. A Figura 16 apresenta o espectro da areia; sendo que, as espécies predominantes são o titânio (Ti), cerca de 24%, e oxigênio (O), cerca de 37%. Ainda se observa a presença de espécies como o

carbono (C), ferro (Fe), magnésio (Mg), alumínio (Al), silício (Si) e zircônio (Zr), elementos frequentemente encontrados neste tipo de solo (CUNHA, 1996).

Figura 15 - Imagem de MEV do catalisador ampliada a) 100X e b) 500X.

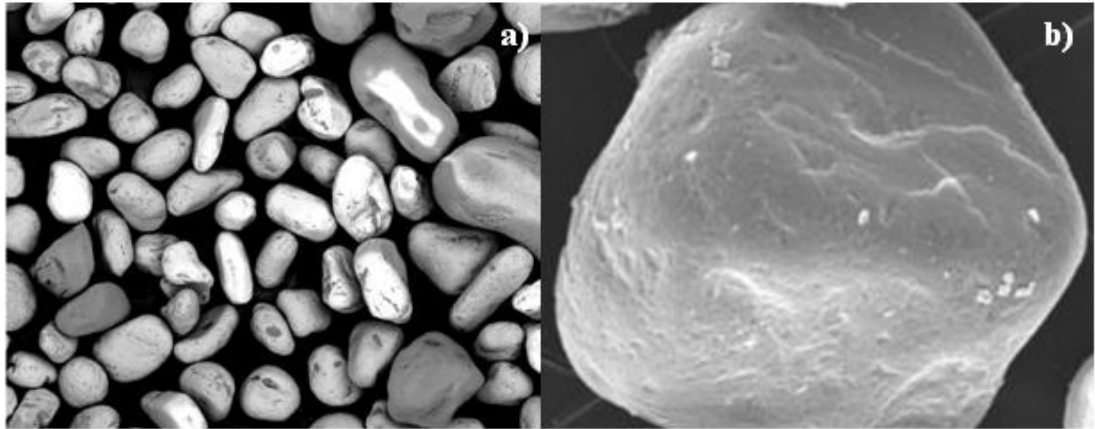
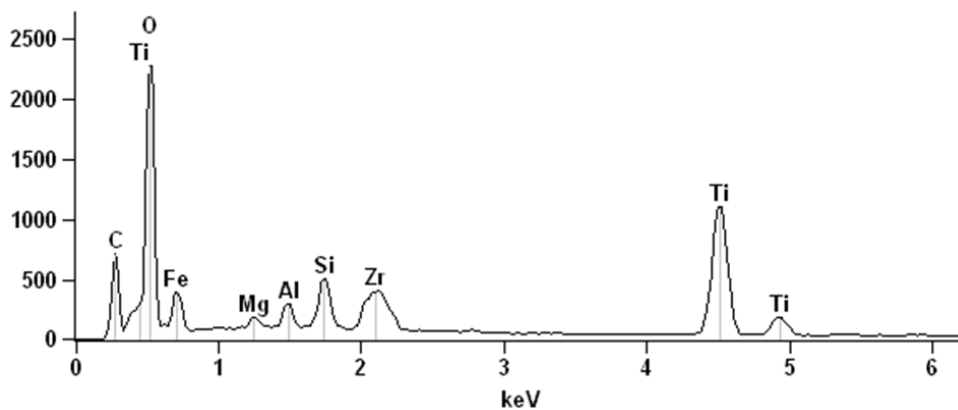


Figura 16 - Espectro EDS para a areia com diâmetro $\leq 0,092$ mm.

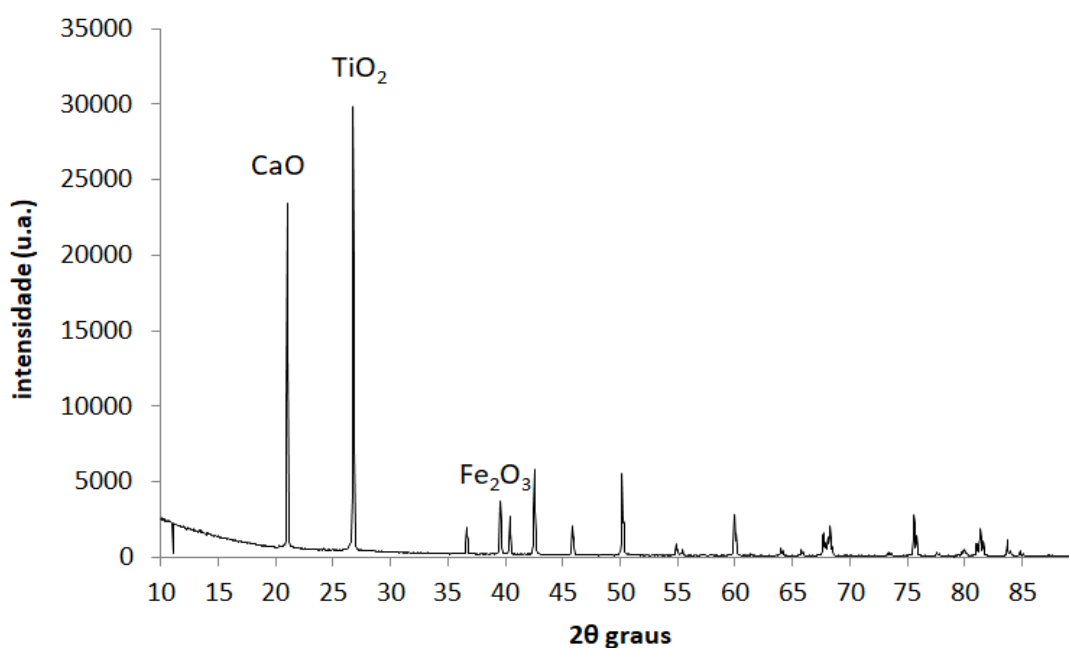


O espectro de EDS, apresentado na Figura 16, destaca a predominância do titânio na areia coletada na Localidade de Bojuru/RS. Segundo Wang et al. (2009), o titânio vem sendo aplicado em reações fotocatalíticas devido seu alto poder de geração de radicais hidroxilas a partir da geração do par elétron-lacuna frente a radiação UV ou solar, alto potencial de oxidação (3,2 V) e estabilidade química. Ainda, óxidos de titânio possuem área superficial relativamente alta, o que proporciona maior porosidade e maior número de sítios ativos para a ocorrência das reações superficiais (WANG et al., 2009), pois auxilia na formação de radicais hidroxilas pelo aumento no número de sítios ativos na superfície do semiconductor.

5.3.3 Avaliação do DRX

A técnica de Difração de Raio X foi utilizada para avaliar a estrutura cristalina da amostra de areia (Figura 17). Pode-se observar a presença de estruturas cristalinas em posições características de óxidos CaO, TiO₂ e Fe₂O₃ (DU et al., 2016; ELBATAL et al., 2016; OZAWA et al., 2016). Essas estruturas são importantes para a eficiência do processo de fotodegradação, pois a fotoatividade desses materiais é atribuída à transferência de elétrons da banda de valência do semicondutor a uma banda de condução, auxiliando a separação das cargas fotogeradas (GUPTA, 2016).

Figura 17 - Análise de DRX da areia com diâmetro $\leq 0,092$ mm.



Os compostos foram identificados tendo base na angulação característica. O TiO₂ pode ser encontrado em três formas cristalinas, anatase, rutilo e *brookita*. A angulação característica do TiO₂ presente na análise de DRX é da anatase. Sendo essa a única forma fotoativa do TiO₂.

Pela presença predominante de dióxido de titânio definiu-se que não seria realizada nenhuma etapa de preparação da areia para aplicá-la como fonte de catalisador na reação de fotodegradação no reator construído; sendo assim, eliminando a necessidade de lavagem com solvente ou qualquer outra etapa de síntese do catalisador.

A análise elementar da areia, de localidade próxima à deste estudo, por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) proposto por Salcedo (2017) apresentou diversos metais presentes na amostra, destacando-se o Ti ($114008 \mu\text{g g}^{-1}$) e o Fe ($112715 \mu\text{g g}^{-1}$). Outros metais de transição como Ag, Cd, Co, Ni, Zr e Zn também foram apresentados nos resultados. De acordo com Mitsionis e Vaimakis (2009), esses metais auxiliam na separação elétron-lacuna por realçar a excitação eletrônica e ampliar a faixa de comprimento de onda para UV-vis.

Segundo De Barros et al. (2008) quando a amostra apresenta diversidade de elementos se deve a explicações geográficas como formação oriunda de rochas metamórficas e basálticas, formação sedimentar, coberturas vulcânicas de idade paleozoica e mesozoica e também transportes por correntes costeiras. Isso justifica os altos desvios obtidos na análise, pois a areia se apresenta de forma bem heterogênea.

Como dito anteriormente, o titânio vem sendo aplicado para as reações de fotodegradação por ter um alto poder de geração de radicais hidroxilas e boa estabilidade química. Quando na forma de óxidos possui uma maior área superficial se comparado com partículas do titânio elementar, o que proporciona maior porosidade e maior número de sítios ativos para reações superficiais (TRAN et al., 2017).

Como dito, a amostra também apresentou uma parcela de óxido férrico (Fe_2O_3) na sua composição. O ferro ou óxidos de ferro podem servir como catalisador para a degradação de compostos orgânicos na presença de oxigênio, água e/ou radiação UV, por oxidação direta do contaminante orgânico ou via radical hidroxila, a partir de reações de transferência de elétrons (TANG, 2016).

5.4 TEOR TOTAL DE FENOL

O planejamento experimental fatorial permite avaliar simultaneamente o efeito de diferentes variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais (CUNICO et al., 2008). Dessa forma, foi realizado um planejamento 2^3 com 3 pontos centrais para verificar a influência das variáveis independentes: massa de areia (catalisador), concentração de oxidante (H_2O_2) e pH, na degradação total de fenol no efluente (variável dependente), os ensaios foram feitos em duplicata, com exceção do ponto central (triplicata), e os resultados obtidos com seus respectivos desvios estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados dos ensaios do planejamento experimental fatorial 2^3 quanto ao teor total de fenol (mg L^{-1}) e degradação (%) de fenol em relação ao efluente bruto.

Ensaio	Massa de areia (g)	Concentração de H_2O_2 (mg L^{-1})	pH	Teor total de fenol (mg L^{-1})	Degradação \pm desvio (%)
1	0	0	4	5,74	$53,9 \pm 0,25$
2	8	0	4	6,08	$51,1 \pm 0,98$
3	0	44	4	0,93	$92,5 \pm 0,13$
4	8	44	4	0,96	$92,3 \pm 0,07$
5	0	0	10	5,97	$52,0 \pm 0,89$
6	8	0	10	6,96	$44,1 \pm 1,04$
7	0	44	10	2,93	$76,5 \pm 0,45$
8	8	44	10	1,25	$90,0 \pm 0,22$
9	4	22	7	1,45	88,3*
10	4	22	7	2,00	89,8*
11	4	22	7	1,14	90,8*

*Média ponto central: $89,6 (\pm 0,9)$.

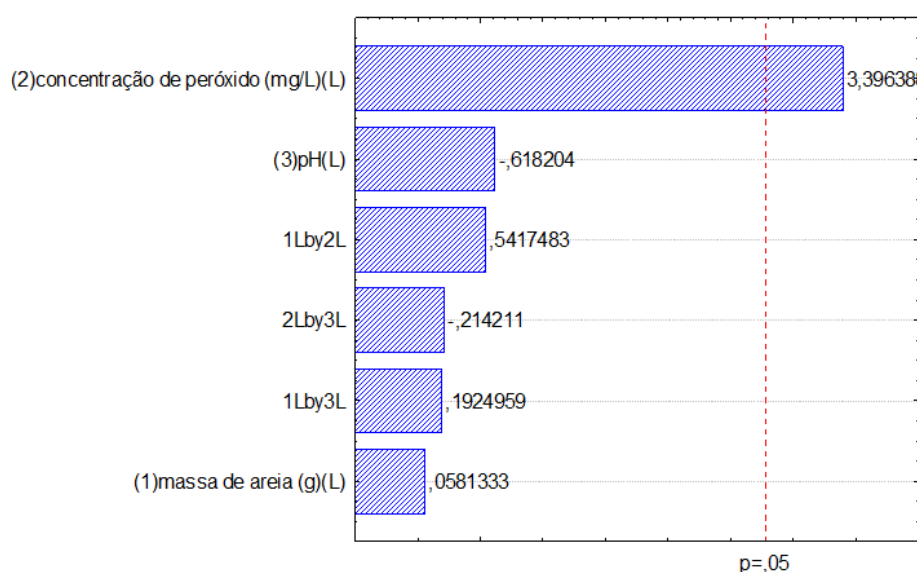
O tratamento dos dados está apresentado na Tabela 8. O coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,99. A variável independente concentração de H_2O_2 no sistema reacional tem efeito no nível positivo, significativo e linear, determinando que mudanças nessa variável está associada à variável de resposta de forma linear.

Tabela 8 - Efeitos estimados das variáveis e parâmetros da análise estatística com índice de determinação (R^2) de 0,99.

Variáveis	Efeito estimado	Erro padrão	t- student	p	Nível de significância (-95%)	Nível de significância (+95%)
(1) Massa de areia (g) (L)	0,64	11,05	0,06	0,954	-30,04	31,33
(2) Concentração de H_2O_2 (mg L⁻¹) (L)	37,54	11,05	3,40	0,027	6,85	68,22
(3) pH (L)	-6,83	11,05	-0,62	0,570	-37,52	23,85
1L x 2L	5,99	11,05	0,54	0,617	-24,70	36,67
1L x 3L	2,13	11,05	0,19	0,857	-28,56	32,81
2L x 3L	-2,37	11,05	-0,21	0,841	-33,05	28,32

Na Figura 18, o gráfico de Pareto facilita a interpretação dos efeitos significativos das variáveis independentes na variável dependente (degradação de fenol).

Figura 18 - Gráfico de Pareto de efeitos padronizados.

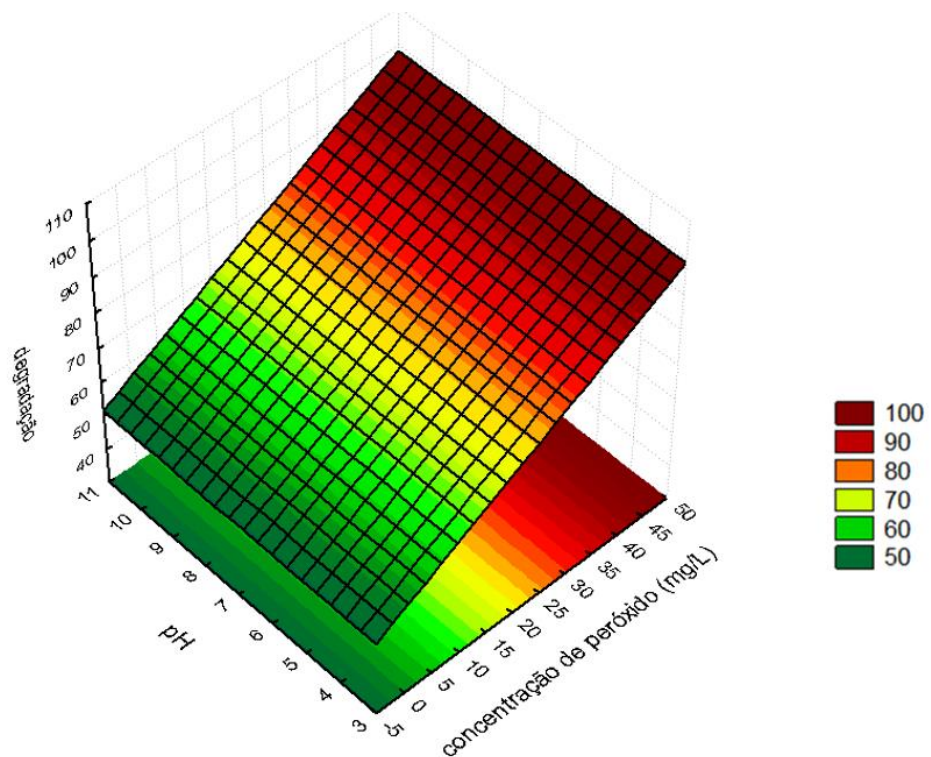


Observamos que mesmo sem o emprego de catalisador ou oxidante, ensaios 1 e 5, a degradação de fenol é de 53,9% e 52,0%, respectivamente, demonstrando a eficiência da fotodegradação provocada pela lâmpada UVC de 95 W. Jiang et al. (2017) demonstram que a

radiação ultravioleta é capaz de degradar compostos orgânicos mesmo sem catalisador ou oxidantes.

Os ensaios 4, 8 e os pontos centrais utilizam areia e oxidante em pH 4, 7 e 10 e apresentaram degradação de 92,3% (0,07); 90,0% (0,22); e 89,6% ($\pm 0,9$), respectivamente, demonstrando que para faixa de pH estudado não há diferença significativa na degradação de fenol total. O modelo utilizado serve para a análise das respostas referentes ao planejamento empregado no estudo, podendo se notar que as degradações mais elevadas para toda a faixa de pH avaliada estão na maior concentração de H_2O_2 , conforme pode ser notado na superfície de resposta na Figura 19.

Figura 19 - Superfícies de resposta para degradação de fenol (%) em função da concentração de H_2O_2 (mg L^{-1}) e do pH com 4 g de areia.



Alguns autores salientam que o pH da amostra pode afetar a geração de radicais hidroxilas na superfície do catalisador, sendo que os valores de pHs neutros ou alcalinos geram principalmente radicais hidroxilas, enquanto o pH ácido gera lacunas positivas que provocam as reações de oxidação (AHMAD, 2016; CHONG, 2009; HASSAN, 2016), essa variável não apresentou influência no estudo.

Barndök et al. (2016) avaliaram o efeito do pH entre 5 e 7 na degradação de 1,4-dioxano em efluente industrial por fotocatalise utilizando TiO_2 como catalisador e concluíram que para esta faixa de pH não houve diferença na degradação do composto (média de 90%). Santos et al. (2006) verificaram a faixa de pH entre 3,5 e 9,0 para a degradação de fenol em efluente petroquímico utilizando TiO_2 e ZnO como catalisadores e encontraram a maior taxa de degradação (90%) com TiO_2 e pH 6,3. Ambos os estudos corroboram com os resultados obtidos em nosso estudo.

Khan et al. (2015) avaliaram a degradação de fenol em efluente petroquímico por fotocatalise, variando a massa de TiO_2 entre 0 e 2,5 g em 120 min de reação. A melhor condição foi obtida utilizando 1,2 g de catalisador, com valores de 41% de degradação. Mohammadi e Sabbaghi (2014) avaliaram diferentes massas de TiO_2 puro (0,05 e 0,25 g) para degradação de 2,4-diclorofenol em amostra aquosa, sendo que em 0,15 g de catalisador foi obtida a maior degradação do composto (93%) em 60 min de reação.

Através de uma proporção do percentual de titânio na amostra de areia e o titânio presente em estudos anteriores, foram avaliadas as condições de 0 g, 4 g e 8 g de areia. A areia não apresentou efeito significativo para o tempo de reação dos ensaios (60 min). Porém, a presença da areia, contendo TiO_2 , diminui a necessidade de alta concentração de H_2O_2 , conforme dados dos ensaios no ponto central onde se observa que com 4 g de areia e metade da concentração de H_2O_2 (22 mg L^{-1}) a degradação é de 89,6% ($\pm 0,9$) valor 0,9% diferente ao obtido para as condições do ensaio 7 sem massa de areia e máxima concentração de peróxido.

Para os ensaios com 4 g de areia e com 8 g de areia, não há diferença relevante na degradação, o que pode ser explicado pelo fato de não ter sido avaliada uma condição com o sistema sob agitação, ocasionando provável sedimentação das partículas, o que dificultaria a luz incidida sobre elas para a formação dos sítios ativos. Outra hipótese é a saturação do sistema quanto ao uso de catalisador sólido, pois o meio pode se tornar opaco e dificultar a passagem da luz.

Saggioro et al. (2014) estudaram o efeito do H_2O_2 de $0,3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para a degradação de corantes azos e obtiveram a degradação de 96% da mistura de dois corantes,

utilizando TiO_2 como catalisador em um tempo de 120 min. Os principais agentes oxidantes gerados durante as reações de degradação dos compostos em estudo são os radicais hidroxilas e com a superfície do catalisador carregada negativamente, em condições alcalinas ou neutras, a adsorção de contaminantes carregados positivamente é facilitada (FERREIRA; DANIEL, 2005). Isto pode ser evidenciado nos ensaios 1, 2, 5 e 6 onde não ocorre o uso do oxidante e apresentam percentuais de degradação inferiores aos demais, demonstrando a importância do peróxido de hidrogênio na reação de degradação.

O H_2O_2 assume o papel de acelerar a fotocatalise, diminuindo, muitas vezes o tempo de reação, uma vez que o oxidante aumenta a concentração inicial de radicais hidroxilas (FERREIRA; DANIEL, 2005). Com base nos resultados, podemos verificar que a utilização deste aumenta 41% a degradação dos fenóis quando em pH 4 e 46% em pH 10, considerando as mesmas condições sem o uso do oxidante.

A análise estatística composto central foi utilizada para avaliar estatisticamente a influências das variáveis na degradação de fenol a partir do SS residual, com nível de 95% de significância. Pelo teste “F” de análise de variância, da tabela ANOVA gerada no *Software Statistica*, foi determinado o F tabelado 5,117 e o F calculado foi de 21,802, ou seja, 4,26X maior do que o F tabelado.

5.5 APLICAÇÃO DAS VARIÁVEIS ESTABELICIDAS E AVALIAÇÃO DO TEMPO REACIONAL

O pH neutro é a condição do efluente natural, não necessitando de etapa de alcalinização ou acidificação, a resposta para degradação de fenóis foi de 89,6% ($\pm 0,9$) utilizando 22 mg L^{-1} de H_2O_2 e 4 g de areia. Neste pH também foi avaliada a condição com e sem areia (4 g) na concentração 44 mg L^{-1} de H_2O_2 . O tempo de reação foi de 60 min.

O resultado da degradação do teor total de fenol nas condições com areia foi de 89,0% ($\pm 0,8$) e sem areia de 88,4% ($\pm 0,8$). Como não foi observada diferença na degradação nos ensaios com e sem areia em 60 min de reação, foram realizados novos ensaios com o tempo de 30 min. A avaliação do tempo de reação na degradação total de fenol (%) foi realizada nas condições de 4 g de areia e 44 mg L^{-1} de H_2O_2 , 4 g de areia e 22 mg L^{-1} de H_2O_2 e com 44 mg L^{-1} de H_2O_2 (sem areia), conforme apresentado na Tabela 9.

Tabela 9 - Variação do tempo de reação na degradação total de fenol (%).

Tempo (min)	Degradação \pm desvio (%)		
	4 g de areia/44 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	4 g de areia/22 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂	44 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂
30	89,3 \pm 0,1	89,2 \pm 0,7	89,4 \pm 0,9
60	89,0 \pm 0,8	89,6 \pm 0,9	88,4 \pm 0,8

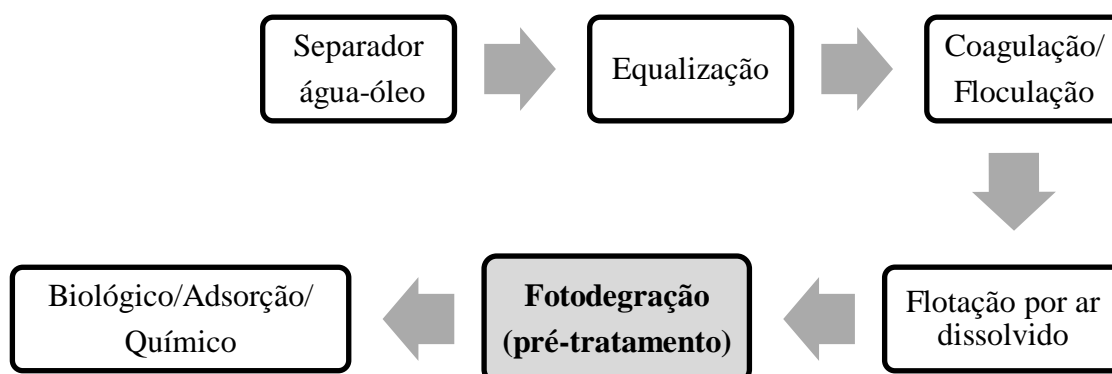
Com os resultados da Tabela 9 observa-se que para o tempo de 30 min a degradação com areia (4 g) foi de 89,3% (\pm 0,1) e sem areia foi de 89,4% (\pm 0,9) com 44 mg L⁻¹ H₂O₂ e 89,2 (\pm 0,7) com areia (4 g) e 22 mg L⁻¹ H₂O₂ não apresentando notória diferença nas mesmas condições para o tempo de reação de 60 min. Para as três reações, o tempo de reação foi diminuído pela metade, o que significa uma grande economia energética e de processo.

O uso da areia também não apresentou efeito significativo no tempo de 30 min. Portanto, é possível notar, que o uso de areia diminui pela metade a necessidade de H₂O₂, o que permite a utilização de um material natural em vez de uma grande quantidade de um produto químico. Para que seja utilizado como pré-tratamento, o estudo se mostra eficiente, pois garante uma degradação de aproximadamente 90% do teor total de fenol em 30 min de reação utilizando 4 g de areia e 22 mg L⁻¹ H₂O₂ ou apenas o uso de oxidante em uma concentração de 44 mg L⁻¹ de H₂O₂ ou para tratar uma amostra de 800 mL de efluente petroquímico, a pH 7.

5.6 EXTRAPOLAÇÃO DA ESCALA

O estudo sugerido como pré-tratamento teria sua inserção no processo de tratamento de efluente petroquímico após a etapa de flotação a ar dissolvido, conforme indicado na Figura 20.

Figura 20 - Etapa de pré-tratamento no tratamento convencional de efluente petroquímico.



Seguindo os resultados do trabalho a degradação próxima a 90 % do teor total de fenol de 0,8 L de efluente petroquímico, foi alcançada com a utilização de uma lâmpada UVC de 95 W, com oxidante, H_2O_2 , na concentração de 44 mg L^{-1} , em reator de bancada com área de contato do efluente com a fonte de radiação de $0,073 \text{ m}^2$, temperatura ambiente, tempo de reação de 30 min e pH mantido na condição do processo, sem a necessidade de acidificar ou alcalinizar o efluente. Para as mesmas condições de área de contato, pH, temperatura, tempo e energia luminosa, porém, utilizando 4 g de areia e concentração de oxidante, H_2O_2 , de 22 mg L^{-1} atingiu-se a mesma degradação de 90%. O teor de fenol total restante após a fotodegradação foi de $\pm 1,2 \text{ mg L}^{-1}$, podendo o efluente seguir para tratamento biológico com carga compostos fenólicos menor.

Atualmente, a Refinaria de Petróleo Riograndense gera cerca de $350 \text{ m}^3/\text{dia}$ de efluente. Considerando que o pré-tratamento, deste efluente, com fotodegradação, seja realizada durante 8 h/dia (o tempo de meia vida para as lâmpadas UVC é de 3 anos para uso médio de 8 horas diárias), para esta vazão de efluente estima-se que a área de contato entre fonte de radiação e o efluente a ser tratado deve ser aproximadamente de 2.000 m^2 , para degradar 90% de fenol a concentração do oxidante, H_2O_2 35% P/V, deve ser de 44 mg L^{-1} o que corresponde à adição diária de 437,5 L. O uso de 1.750 kg de areia com material catalisador reduz o volume de H_2O_2 para 218,75 L/dia e a areia pode ser reaproveitada. Uma alternativa para aplicar a fotodegradação com menor custo é a implantação de placas solares para que a demanda de energia seja suprida por fonte de radiação natural.

6 CONCLUSÃO

O reator foi projetado e construído para processar 0,8 L de efluente petroquímico em modo de operação batelada simples. O reator foi construído em geometria cilíndrica com aço inox 316, com fonte artificial de radiação concêntrica por lâmpada UCV germicida de 95 W. O sistema de circulação de água foi projetado para manter a temperatura próxima a do ambiente. A área de contato entre a fonte de radiação e o efluente foi de 728,5 cm².

A estrutura cilíndrica e disposição concêntrica da lâmpada favoreceram a degradação do fenol mesmo sem o uso de catalisador e oxidante, atingindo redução em torno de 50% do teor total de fenol.

O catalizador da reação de fotodegradação foi obtido de fonte natural a partir da areia coletada na Localidade de Bojuru, situada no município de São José do Norte/ RS. O titânio (Ti) representa aproximadamente 24% em massa da amostra de areia, para as frações de areia com diâmetro médio de partícula $\leq 0,092$ mm.

A variável massa de areia, contendo titânio, não apresentou efeito significativo estatisticamente, mas verificou-se que a concentração de H₂O₂ pode ser diminuída pela metade quando seu uso é feito. Nas fotodegradações homogênea (44 mg L⁻¹ H₂O₂, sem areia) e heterogênea (22 mg L⁻¹ H₂O₂ e 4 g de areia) as degradações alcançaram $\approx 90\%$, em 30 min, a pH 7.

A condição de pH 7 é a do efluente bruto, o que evita a etapa de acidificação ou alcalinização. O pH não teve influência significativa estatisticamente na faixa avaliada (4 – 10).

As reações de fotodegradação empregadas apresentaram diminuição de 44,1% ($\pm 1,04$) a 92,5% ($\pm 0,13$) dos contaminantes presentes em efluentes petroquímicos. O efluente fornecido pela Refinaria de Petróleo Riograndense com cerca de 12,44 mg L⁻¹ de teor total de fenol foi reduzido a $\pm 1,2$ mg L⁻¹ na melhor condição de operação do fotoreator.

Assim, o processo de fotocatalise se mostrou rápido e eficiente nestas condições de operação. O estudo se mostrou ambientalmente correto por empregar baixa concentração de H₂O₂ e por utilizar nas reações heterogêneas como catalisador a areia natural contendo TiO₂.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar o sistema fotocatalítico quanto ao modo de operação, intensidade luminosa, emprego de diferentes catalisadores e oxidantes.
- Avaliar o efeito do emprego da fotodegradação como pré-tratamento do efluente para posterior tratamento microbiológico.
- Avaliar a energia solar como fonte de ativação do catalisador natural (areia).
- Aplicar o sistema de fotodegradação desenvolvido em diferentes tipos de efluentes.

REFERÊNCIAS

ABDOLLAHI, M.; HASSANI, S.; DERAKHSHANI, M. Phenol A2 - Wexler, Philip. In: (Ed.). **Encyclopedia of Toxicology** (Third Edition). Oxford: Academic Press, 2014. p.871-873. ISBN 978-0-12-386455-0.

AHMAD, R. AHMAD, Z., KHAN, A. U., MASTOI, N. R., ASLAM, M., KIM, J. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, Part A, p. 4143-4164, 2016.

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **Standard Methods**, 2012.

ARAÚJO, R. N. **Degradação do corante azul reativo 19 usando H₂O₂/UV Fenton e Foto Fenton**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas. SP, 2002.

BARNDÖK, H. HERMOSILLA, D., HAN, C., DIONYSIOU, D. D., NEGRO, C., BLANCO, Á. Degradation of 1,4-dioxane from industrial wastewater by solar photocatalysis using immobilized NF-TiO₂ composite with monodisperse TiO₂ nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 44-52, 2016.

BARROS, L. et al. Phenol Removal of Wastewater from Oil Refinery. **rUnPetro**. Rio Grande do Norte, 2013.

BEZERRA, Márcio S. **Caracterização e Adaptação de Efluentes de Refinaria de Petróleo em Sistemas de Lodos Ativados**. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, 2007.

BRASIL, P. N. 518/2004, do Ministério da Saúde. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigência de qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, v. 13, 2004.

BRASIL, N. L., ARAÚJO, M. A., & DE SOUZA, E. C. **Processamento de Petróleo e Gás - Petróleo e seus derivados / Processamento Primário / Processos de Refino / Petroquímica / Meio Ambiente**. LTC. Páginas 1-7; 23-24; 48-58, 2012.

BRAVOLUZ: Disponível em < <https://bravoluz.com.br/shop/> >. Acesso em 23/11/2018.

CHONG, M. N. LEI, S., JIN, B., SAINT, C., CHOW, C. W. Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 3, p. 355-363, 2009.

CUNHA, Noel Gomes. **Caracterização dos solos de São José do Norte, Tavares e Mostardas – RS**. EMBRAPA, 1996.

DIYA'UDDEEN, B; DUAD, W; AZIZ, A. R. Treatment Technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection** 89, p. 95–105, 2011.

DE BARROS, C. E. NARDI, L. V., DILLENBURG, S. R., BAITELLI, R., DEHNHARDT, B. A. **Distribuição e origem dos minerais detríticos pesados das areias praias holocênicas do litoral norte do Rio Grande do Sul.** Revista Brasileira de Geociências, v. 38, n. 2, p. 319-335, 2008.

DU, H. ZHU, H., CHEN, X., DONG, W., LU, W., LUO, W., DING, Y. Study on CaO-promoted Co/AC catalysts for synthesis of higher alcohols from syngas. **Fuel**, v. 182, p. 42-49, 2016.

EIA. **Estudo de Impacto Ambiental.** Volume 1. Magna Engenharia Ltda. Complexo industrial, distrito industrial de Rio Grande, 1999.

EIROA, M. et al. Effect of phenol on the biological treatment of wastewaters from a resin producing industry. **Bioresource Technology** 99, p. 3507-3512, 2008.

ELBATAL, F. H.; OUIS, M. A.; ELBATAL, H. A. Comparative studies on the bioactivity of some borate glasses and glass-ceramics from the two systems: $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ and $\text{NaF}-\text{CaF}_2-\text{B}_2\text{O}_3$. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8247-8256, 2016.

EPA, U.S.E.P.A. Documents for SBAR Panel: Effluent Guidelines and Standards for the Centralized Waste Treatment Industry. 2001. Disponível em: < <https://www.epa.gov/reg-flex/documents-sbar-panel-effluent-guidelines-and-standards-centralized-waste-treatment-industry> >.

FAGAN, R. MCCORMACK, D. E., DIONYSIOU, D. D., PILLAI, S. C. A review of solar and visible light active TiO_2 photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 2-14, 2016.

FERREIRA, I.; DANIEL, L. A. **Fotocatálise Heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** Universidade Federal de São Carlos. São Carlos/SP, 2005.

FUJISHIMA A., HONDA K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature** 238 (5359): 37-8, 1972.

FUJISHIMA A., RAO T. N., TRYK D. A. Titanium dioxide photocatalysis. **J. Photoch. Photobio. C: Photoch. Rev.**, 2000: 1-21.

GHASEMI, Z.; YOUNESI, H.; ZINATIZADEH, A. A. Kinetics and thermodynamics of photocatalytic degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater over nano- TiO_2 supported on Fe-ZSM-5. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 357-366, 2016.

GOTOSTOS, M. J. N. SU, C. C., DE LUNA, M. D. G., LU, M. C. Kinetic study of acetaminophen degradation by visible light photocatalysis. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 49, n. 8, p. 892-899, 2014.

GUPTA, N. M. Factors affecting the efficiency of a water splitting photocatalyst: A perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2016.

HASSAN, M.; ZHAO, Y.; XIE, B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264-275, 2016.

HAYDER, G. RAMLI, M. Z., MALEK, M. A., KHAMIS, A., & HILMIN, N. M. Prediction model development for petroleum refinery wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 1-5, 2014.

HERNÁNDEZ-FRANCISCO, E; PERAL, J.; BLANCO-JEREZ, L. M. Removal of phenolic compounds from oil refinery wastewater by electrocoagulation and Fenton/photo-Fenton processes. **Journal of Water Process Engineering** 19, p. 96–100, 2017.

HOUAS, A et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 31, n.2, p. 145-57. May, 2001.

HUSSAIN, A.; DUBEY, S. K.; KUMAR, V. Kinetic study for aerobic treatment of phenolic wastewater. **Water Resources and Industry** 11, p. 81–90, 2015.

INCE, N. H., TEZCANLI, G. (1999). Treatability of textile dye-bath effluents by advanced oxidation: Preparation for reuse. **Water Science and Technology**, 40 (1), 183-190.

JÁUREGUI, O.; GALCERAN, M. T. Phenols. **Handbook of Analytical Separations**, v. 3, p. 175-236, 2001.

JIANG, J. WANG, H., CHEN, X., LI, S., XIE, T., WANG, D., LIN, Y. Enhanced photocatalytic degradation of phenol and photogenerated charges transfer property over BiOI-loaded ZnO composites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 494, p. 130-138, 2017.

KHAKSAR, Amir et al. Treatment of phenol in petrochemical wastewater considering turbidity factor by backlight cascade photocatalytic reactor. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 348, p. 161–167, 2017.

KHAN, W.; NAJEEB, I.; TUIYEBAYEVA, M. Refinery wastewater degradation with titaniumdioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photocatalytic reactor. **Process Safety and Environmental Protection** 94, p. 479–486, 2015.

LEFFLER, W. L. Petroleum refining in nontechnical language. **PennWell Books**, ISBN 1593701586, 2008.

LEVCHUK, I. RUEDA-MÁRQUEZ, J. J., SUIHKONEN, S., MANZANO, M. A., SILLANPÄÄ, M. Application of UVA-LED based photocatalysis for plywood mill wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 143, p. 1-5, 2015.

MÉNDEZ, J. A. Ortega et al. Detoxification of waters contaminated with phenol, formaldehyde and phenol–formaldehyde mixtures using a combination of biological treatments and advanced oxidation techniques. **Applied Catalysis B: Environmental** 163, p. 63–73, 2015.

MITSIONIS A. I., VAIMAKIS T. C. The effect of thermal treatment in TiO₂ photocatalytic activity. **J. Appl. Polym. Sci.**, 112(2):579-93, 2009.

MOHAMMADI, M.; SABBAGHI, S. Photo-catalytic degradation of 2,4-DCP wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite activated by UV and solar light. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, v. 1–2, p. 24-29, 2014.

MOREIRA, Francisca et al. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 202, p. 217–261, 2017.

MOSLEHYANI, A. ISMAIL, A. F., OTHMAN, M. H. D., MATSUURA, T. Design and performance study of hybrid photocatalytic reactor-PVDF/MWCNT nanocomposite membrane system for treatment of petroleum refinery wastewater. *Desalination*, v. 363, p. 99-111, 2015.

NIKOKAVOURA, A.; TRAPALIS, C. Alternative photocatalysts to TiO₂ for the photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Surface Science*, v. 391, Part B, p. 149-174, 2017.

OLIVEIRA, Haroldo. **Tratamento de efluentes por energia solar: fotocátalise heterogênea eletro-assistida utilizando eletrodos de TiO₂ nanocristalino e células.** Universidade Federal de Campinas. São Paulo, 2008.

OZAWA, K. YAMAMOTO, S., YUKAWA, R., AKIKUBO, K., EMORI, M., SAKAMA, H., MATSUDA, I. Capturing transiently charged states at the C₆₀/TiO₂ (110) interface by time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy. *Organic Electronics*, v. 31, p. 98-103, 2016.

PACHECO, Leandro de Carvalho. **Síntese da rede de água e do sistema de tratamento distribuído em efluentes de refinaria.** Dissertação de Mestrado. UFRJ. Rio de Janeiro, 2014.

PETROBRAS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/>>. Acesso em março de 2018.

RIMA – Relatório de Impacto Ambiental Rio Grande Mineradora do município de São José do Norte, Abril, 2014. Disponível em <http://rgminer.com.br/wp-content/uploads/2014/09/rgm-2014-07-03-BAIXA.pdf>

SAGGIORO, Enrico. **Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos.** Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, 2014.

SALCEDO, Gabriela. **Degradação de fenóis presentes em efluentes de refinaria por fotocátalise heterogênea utilizando areia como catalisador alternativo.** Universidade Federal do Rio Grande. Rio Grande/RS, 2017.

SALCEDO, G. et al. Determination of fifteen phenols in wastewater from petroleum refinery samples using a dispersive liquid—liquid microextraction and liquid chromatography with a photodiode array detector. *Microchemical Journal*. V. 146, p. 722-728, 2019.

SANTOS, A. YUSTOS, P., QUINTANILLA, A., RUIZ, G., GARCIA-OCHOA, F. Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: causes and effects. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 61, n. 3, p. 323-333, 2005.

SANTIAGO, V. M. **Tratamento biológico em efluente de refinaria. Estudo em escala piloto.** Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 30p, Maceió, 1985.

SILVA, D. SILVA, A. A., MELO, C. F., MARQUES, M. R. C. Production of oil with potential energetic use by catalytic co-pyrolysis of oil sludge from offshore petroleum industry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 124, p. 290-297, 2017.

SPANJERS, Henri et al. Respirometry in Control of the Activated Sludge Process. **Wat. Sci. Tech.** Vol. 34, N° 3-4, p.17-126, 1996.

SURYAMAN, D.; HASEGAWA, K.; KAGAYA, S. Combined biological and photocatalytic treatment for the mineralization of phenol in water. **Chemosphere** 65, p. 2502–2506, 2006.

TANG, W. Z. **Physicochemical treatment of hazardous wastes.** ISBN 0203506219, 2016.

TRAN, H. T. T., KOSSLICK, H., IBAD, M. F., FISCHER, C., BENTRUP, U., VUONG, T. H., SCHULZ, A. Photocatalytic Performance of Highly Active Brookite in the Degradation of Hazardous Organic Compounds Compared to Anatase and Rutile. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 647-658, 2017.

TOPALOV, A.; MOLNÁR-GÁBOR, D.; CSANÁDI, J. Photocatalytic oxidation of the fungicide Metalaxyl dissolved in water over TiO₂. **Water Research**, v. 33, n. 6, p. 1371-76, 1999.

VARJANI, S.; THAKER, M.; UPASANI, V. Optimization of growth conditions of native hydrocarbon utilizing bacterial consortium “HUBC ” obtained from petroleum pollutant contaminated sites. **Indian J. Appl. Res.**, v. 4, n. 10, p. 474-476, 2014.

VARJANI, Sunita et al. Comprehensive review on toxicity of persistent organic pollutants from petroleum refinery waste and their degradation by microorganisms. **Chemosphere** 188, p. 280-291, 2017.

WANG, K-W et al. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 21, n. 1, p. 1-8. May, 1999.

WANG, Y. HUANG, Y., HO, W., ZHANG, L., ZOU, Z., LEE, S. Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation. **Journal of Hazardous materials**, v. 169, n. 1, p. 77-87, 2009.