



**FURG**

**Tese de Doutorado**

**DEGRADAÇÃO DE FENÓIS PRESENTES EM  
EFLUENTES DE REFINARIA POR FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA UTILIZANDO AREIA COMO  
CATALISADOR ALTERNATIVO**

---

**Gabriela Marquetotti Salcedo**

**PPGQTA**

**Rio Grande, RS - Brasil  
2017**

# **DEGRADAÇÃO DE FENÓIS PRESENTES EM EFLUENTES DE REFINARIA POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO AREIA COMO CATALISADOR ALTERNATIVO**

por

Gabriela Marquetotti Salcedo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de DOUTOR EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2017

Universidade Federal do Rio Grande - FURG  
Escola de Química e Alimentos  
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Tese de Doutorado

**Degradação de fenóis presentes em efluentes de refinaria  
por fotocatalise heterogênea utilizando areia como  
catalisador alternativo**

elaborada por

**Gabriela Marquetotti Salcedo**

Como requisito parcial para a obtenção do título de  
**Doutor em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel (Universidade Federal do Rio Grande - RS)

---

Dra. Larine Kupski (Universidade Federal do Rio Grande – RS)

---

Prof. Dr. Rogério Vescia Lourega (Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS)

---

Profa. Dra. Andreia Neves Fernandes (Universidade Federal do Rio Grande do Sul - RS)

---

Prof. Dr. Bruno Meira Soares (Universidade Federal do Rio Grande - RS)

Rio Grande, Outubro de 2017

## Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. **Ednei Gilberto Primel** pela excelente orientação, pelo exemplo de profissional, por toda ajuda e ensinamentos prestados durante a realização deste trabalho!

A minha co-orientadora e amiga Dr<sup>a</sup>. **Larine Kupki** por toda orientação, dedicação e constante incentivo à realização este trabalho, mas principalmente pela amizade e momentos de alegria compartilhados!

Ao meu amigo Prof. Dr. **Bruno Meira**, pela participação no exame de qualificação e na banca de defesa. Obrigada por todos os ensinamentos e toda ajuda durante a execução deste trabalho, mas principalmente obrigada pela confiança e amizade! Ti admiro muito!

A prof. Dr<sup>a</sup>. **Andreia Neves Fernandes** pela participação no exame de qualificação e na banca de defesa, por suas sugestões e contribuições, essenciais para o final deste trabalho.

A prof. Dr<sup>a</sup>. **Cristina Benincá**, pela participação no exame de qualificação e pelas grandiosas sugestões e ensinamentos que muito contribuíram para este estudo.

Ao prof. Dr. **Rogério Vescia Lourega** pela participação na banca de defesa e pelas sugestões e contribuições para o final deste estudo.

A **FURG** pela oportunidade e pelo ensino gratuito e de qualidade.

A **CAPES e ao PPGQTA**, pelas bolsas de estudo.

Aos **professores do Programa de Química Tecnológica e Ambiental** pelos ensinamentos e por me proporcionarem uma formação de qualidade.

Aos meus pais **Heliete e Ricardo**, por serem os maiores incentivadores deste trabalho. Obrigada pela confiança, por toda dedicação e amor. Obrigada pela minha vida. Amo vocês!

Ao meu namorado **Rodrigo Pereira Rezende**, obrigada pelo incentivo e pelas palavras de carinho. Obrigada por tornar meus dias mais leves e floridos. Te amo!

A minha irmã, **Angélica** por ser minha maior inspiração, pelo exemplo de profissional, de irmã e de mãe. Obrigada existir na minha vida. Te amo!

Ao meu cunhado, **Marcelo** por todos os conselhos e ensinamentos. Obrigada pela confiança e pela amizade. Que eu possa compartilhar muito da alegria e diversão que é estar ao teu lado. Ti admiro muito!

As minhas amigas **Carol, Débora, Lara e Ju**, obrigada por estarem sempre presentes, por tornarem meus dias mais alegres. Obrigada por existirem na minha vida!

As minhas colegas e amigas **Lizi, Maris, Sergi e Elisane**, por toda ajuda durante a execução deste trabalho, mas principalmente pela amizade, pelos momentos compartilhados e pela confiança. Obrigada por tornarem meus dias mais alegres!

A minha amiga **Karina**, pela confiança e incentivo. Obrigada pelos momentos de alegrias e conversas desesperadas sobre um futuro que sabe-se lá onde vai parar. Obrigada pelas risadas, por compartilhar tua vida comigo, pela tua amizade. Tua companhia deixou meus dias mais leves!

Aos colegas de laboratório os quais tenho um grande carinho, **Jean, Alisson, Júlia, Natiele, Carolzinha, Carol Rocha, Lucas, Laísa, Jahir, Sônia, Larissa, Zé, Ana, Cassiane e Duane**. Obrigada por contribuírem de diversas formas para a construção deste trabalho. Por todos os momentos compartilhados e principalmente pela amizade construída.

## SUMÁRIO

---

LISTA DE FIGURAS .....	ix
LISTA DE TABELAS .....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xiii
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT .....	xviii
1. INTRODUÇÃO .....	19
2. OBJETIVO.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	23
3.1 INDÚSTRIA E REFINO DE PETRÓLEO.....	23
3.2 GERAÇÃO DE EFLUENTES NO PROCESSO DE REFINO .....	26
3.3 FENÓIS .....	27
3.4 LEGISLAÇÃO .....	31
3.5 PROCESSO ANALÍTICO DE PREPARO DE AMOSTRA .....	32
3.5.1 Teoria e Fundamentos da DLLME .....	34
3.6 PRINCIPAIS TRATAMENTOS DE EFLUENTES UTILIZADOS EM REFINARIAS .....	41
3.6.1 Processos Oxidativos Avançados (POA's).....	43
3.6.1.1 Fotocatálise heterogênea .....	47
3.6.1.1.1 Reações fotocatalíticas .....	49
3.6.1.1.2 Principais fatores que afetam a atividade fotocatalítica.....	50
3.6.1.2 Mecanismos reacionais envolvendo fotocatalise e contaminantes fenólicos....	57
3.6.1.3 Aplicações de fotocatalise heterogênea .....	59
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
4.1 INSTRUMENTAÇÃO.....	63
4.2 REAGENTES, SOLVENTES E MATERIAIS.....	65
4.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES ANALÍTICAS.....	65
4.4 SELEÇÃO DOS ANALITOS .....	65
4.5 AMOSTRAS DE EFLUENTE.....	71
4.6 OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA CROMATOGRÁFICO HPLC-DAD PARA DETERMINAÇÃO DE FENÓIS EM AMOSTRAS DE EFLUENTE DE REFINO DE PETRÓLEO.....	71
4.6.1 Preparo da fase móvel.....	72

4.6.2	Escolha da composição, vazão da fase móvel e modo de eluição .....	72
4.6.3	Determinação do comprimento de onda de máxima absorção .....	72
4.7	AVALIAÇÃO DA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA POR HPLC-DAD .....	73
4.7.1	Robustez.....	74
4.8	OTIMIZAÇÃO DA TÉCNICA DE DLLME PARA EXTRAÇÃO DOS FENÓIS EM AMOSTRA DE EFLUENTE.....	74
4.8.1	pH.....	74
4.8.2	Solvente extrator e dispersor .....	75
4.8.3	Escolha do volume de solvente extrator e dispersor .....	75
4.9	VALIDAÇÃO DO MÉTODO .....	75
4.9.1	Limite de Detecção e Quantificação .....	76
4.9.2	Curva analítica, curva trabalho e faixa linear de trabalho .....	76
4.9.3	Exatidão.....	77
4.9.4	Precisão.....	77
4.10	APLICABILIDADE DO MÉTODO.....	78
4.11	DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA FOTOCATALÍTICO PARA DEGRADAÇÃO DE FENÓIS PRESENTES EM EFLUENTE DO REFINO DE PETRÓLEO .....	78
4.11.1	Coleta do Catalisador .....	80
4.11.1.1	Caracterização da areia .....	80
4.11.2	Otimização do sistema fotocatalítico para degradação de fenóis .....	82
4.11.2.1	Avaliação do modo de operação do reator.....	82
4.11.2.2	Efeito da intensidade luminosa.....	82
4.11.2.3	Efeito do pH.....	83
4.11.2.4	Efeito da massa de catalisador .....	83
4.12	TESTE DE ADSORÇÃO .....	83
4.13	CINÉTICA E TEMPO DE MEIA VIDA .....	84
4.14	ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) .....	85
4.15	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS .....	86
5.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	87
5.1	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS OTIMIZADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE FENÓIS POR HPLC-DAD .....	87
5.1.1	Composição da fase móvel.....	87
5.1.2	Robustez.....	93
5.1.3	Determinação do comprimento de onda de máxima absorção.....	97

5.2	DLLME .....	99
5.2.1	pH .....	99
5.2.2	Escolha dos solventes extratores e dispersores .....	100
5.2.3	Otimização do volume de solvente extrator e dispersor. ....	101
5.2.4	Condições otimizadas da DLLME .....	104
5.3	VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO .....	105
5.3.1	Limite de detecção e quantificação .....	105
5.3.2	Curva analítica e faixa linear de trabalho .....	107
5.3.3	Exatidão e precisão .....	109
5.4	APLICABILIDADE .....	111
5.5	COMPARAÇÃO DA DLLME PROPOSTA COM OUTROS MÉTODOS EMPREGADOS PARA EXTRAÇÃO DE FENÓIS DE AMOSTRAS DE EFLUENTE COM DETERMINAÇÃO POR HPLC-DAD E COM OS MÉTODOS PREVISTOS NA LEGISLAÇÃO .....	111
5.6	DEGRADAÇÃO DOS FENÓIS VIA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. ....	114
5.6.1	Caracterização do catalisador (areia de Bojuru) .....	115
5.6.2	Otimização do sistema fotocatalítico para degradação de fenóis .....	119
5.6.2.1	Construção e modo operacional do fotorreator .....	120
5.6.2.2	Intensidade luminosa .....	122
5.6.2.3	pH .....	124
5.6.2.4	Massa de catalisador .....	126
5.6.1	Teste de adsorção .....	129
5.6.2	Cinética de degradação de fenóis .....	130
5.6.3	COT .....	132
5.6.4	Comparação do método proposto com outros métodos para degradação de efluentes contaminados via Fotocatálise heterogênea .....	133
6.	CONCLUSÕES .....	135
7.	DISPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS .....	136
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	137
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	138



## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1. Atividades gerais da indústria de petróleo.....	24
Figura 2. Estrutura química do fenol (a), <i>o</i> -cresol (b), <i>o</i> -nitrofenol (c) e <i>o</i> -clorofenol (d). .....	27
Figura 3. Etapas envolvidas da DLLME .....	34
Figura 4. Diagrama esquemático genérico de tratamento de efluente de refinaria. ....	41
Figura 5. Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.....	48
Figura 6. Reator fotocatalítico, (a) perspectiva do reator sem recirculação, (b) corte do reator sem recirculação, (c) perspectiva do reator com recirculação (com bomba de recirculação e tanque de solução), (d) corte do reator com recirculação (com bomba de recirculação e tanque de solução).....	79
Figura 7. Imagem aérea da localização do distrito de Bojuru (a), local da amostragem (b) e amostra coletada (c) .....	80
Figura 8. Otimização da separação cromatográfica dos analitos em estudo .....	89
Figura 9. Cromatograma obtido por HPLC-DAD a 280 nm a partir de uma solução analítica 10 mg L <sup>-1</sup> de (1) PH, (2)4NP, (3) <i>p+m</i> -CRE, (4) <i>o</i> -CRE, (5)2CP, (6)24DNP, (7)2NP, (8)24DMP, (9)26DCP, (10) 4Cl3MP, (11) 24DCP, (12)DNOC, (13)246TCP, (14)245TCP, no solvente (a) e no extrato (b).....	91
Figura 10. Cromatograma obtido por HPLC-DAD Waters (a) e Shimadzu (b) a 280 nm a partir de uma solução analítica 10 mg L <sup>-1</sup> de (1) PH, (2)4NP, (3) <i>p+m</i> -CRE, (4) <i>o</i> -CRE, (5)2CP, (6)24DNP, (7)2NP, (8)24DMP, (9)26DCP, (10) 4Cl3MP, (11) 24DCP, (12)DNOC, (13)246TCP, (14)245TCP, (15) DINOSEB.....	95
Figura 11. Espectros de absorção característicos de cada analito. (1) PH, (2)4NP, (3) <i>p+m</i> -CRE, (4) <i>o</i> -CRE, (5)2CP, (6)24DNP, (7)2NP, (8)24DMP, (9)26DCP, (10) 4Cl3MP, (11) 24DCP, (12)DNOC, (13)246TCP, (14)245TCP, (15) DINOSEB.....	98
Figura 12. Gráfico de pareto para otimização de extração dos fenóis por DLLME .....	103
Figura 13. Etapas envolvidas no processo de extração por DLLME. 10 mL da amostra fortificada, seguida da rápida injeção da mistura dos solventes extrator (250 µL de 1-octanol) e dispersor (1000 µL de acetona), centrifugação para formação da fase sedimentada, retirada da gota orgânica e análise cromatográfica. ....	105
Figura 14. Imagem de MEV do catalisador ampliada 100 x (a) e 500 x (b).....	116
Figura 15. Espectro EDS do catalisador .....	116

Figura 16. Análise de DRX para areia.....	117
Figura 17. Reator fotocatalítico, (a) com lâmpada e (b) sem lâmpada.....	120

## LISTA DE TABELAS

---

---

Tabela 1. Exemplos da toxicidade de fenóis para homem e peixes .....	29
Tabela 2. Trabalhos empregando DLLME para extração de fenóis .....	38
Tabela 3. Fotocatálise heterogênea aplicada para diferentes matrizes e fenóis .....	60
Tabela 4. Valores de coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ), solubilidade em água, $pK_a$ , número CAS dos fenóis em estudo .....	67
Tabela 5. Matriz do delineamento composto central $2^2$ .....	75
Tabela 6. Condições empregadas para determinação de metais por ICP OES .....	81
Tabela 7. Condições otimizadas do gradiente de separação cromatográfico .....	90
Tabela 8. Parâmetros cromatográficos fator de retenção ( $k$ ), resolução ( $R_s$ ) e fator de separação ( $\alpha$ ) .....	92
Tabela 9. Tempo de retenção ( $t_r$ ) para o método de detecção de fenóis em HPLC-DAD .....	94
Tabela 10. Parâmetros cromatográficos fator de retenção ( $k$ ), resolução ( $R_s$ ) e fator de separação ( $\alpha$ ) referentes ao equipamento Shimadzu .....	97
Tabela 11. Condições cromatográfica otimizadas para o HPLC-DAD .....	99
Tabela 12. Matrix do Delineamento Composto Central (DCC) (valores codificados e valores reais) e suas respectivas respostas em termos de recuperação .....	102
Tabela 13. Limite de detecção instrumental ( $LOD_i$ ), Limite de Quantificação instrumental ( $LOQ_i$ ), limite de detecção do método ( $LOD_m$ ) e limite de quantificação do método ( $LOQ_m$ ) .....	106
Tabela 14. Faixa linear, curva analítica e curva trabalho para o efluente bruto .....	108
Tabela 15. Recuperações e desvio padrão relativo (RSD) para as amostras de efluente bruto fortificadas em diferentes níveis .....	110
Tabela 16: aplicabilidade do método para efluente bruto e tratado .....	111
Tabela 17. Comparação da DLLME proposta com outros métodos empregados para extração de fenóis com determinação por HPLC-DAD .....	113
Tabela 18. Caracterização físico-química do efluente bruto. Média dos dados referentes aos meses 03-07/2017 .....	115
Tabela 19. Resultados obtidos para o catalisador após decomposição e determinação no ICP OES .....	118
Tabela 20. Eficiência de degradação para diferentes modos operacionais do reator ..	121
Tabela 21. Efeito da intensidade luminosa na degradação dos fenóis .....	123

Tabela 22. Efeito do pH na degradação dos fenóis.....	125
Tabela 23. Efeito da degradação dos fenóis frente a diferentes massas de catalisador .....	127
Tabela 24. Adsorção dos analitos no catalisador .....	130
Tabela 25. Cinética de degradação e $t_{1/2}$ para os analitos .....	131
Tabela 26. Comparação do método proposto com outros métodos para degradação de efluentes contaminados via Fotocatálise heterogênea.....	134

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

---

- 245TCP - 2,4,5-Triclorofenol, do inglês *2,4,5-Trichlorophenol*
- 246TCP - 2,4,6-Triclorofenol, do inglês *2,4,6-Trichlorophenol*
- 24DCP - 2,4-Diclorofenol, do inglês *2,4-Dichlorophenol*
- 26DCP - 2,6-Diclorofenol, do inglês *2,6-Dichlorophenol*
- 24DMP - 2,4-Dimetilfenol, do inglês *2,4-Dimethylphenol*
- 24DCP - 2,4-Diclorofenol, do inglês *2,4-Dichlorophenol*
- 24DNP - 2,4-Dinitrofenol, do inglês *2,4-Dinitrophenol*
- 2CP - 2-Clorofenol, do inglês *2-Chlorophenol*
- 2MP - 2-Metilfenol, do inglês *2-Methylphenol*
- 2M46DNP - 2-Metil-4,6-Dinitrofenol, do inglês *2-Methyl-4,6-Dinitrophenol*
- 2NP - 2-Nitrofenol, do inglês *2-Nitrophenol*
- 3MP - 3-Metilfenol, do inglês *3-Methylphenol*
- 4Cl3MP - 4-Cloro-3-Metilfenol, do inglês *4-Chloro-3-Methylphenol*
- 4MP - 4-Metilfenol, do inglês *4-Methylphenol*
- 4NP - 4-Nitrofenol, do inglês *4-Nitrophenol*
- 6DNP - 6-Dinitrofenol, do inglês *6-Dinitrophenol*
- ABNT - Agência Brasileira de Normas Técnicas
- ATP - Adenosina trifosfato
- BC - banda de condução
- BV - bandas de valência
- C<sub>18</sub> - Sílica modificada com hidrocarboneto linear C<sub>18</sub>, octadecilsilano
- CE-DAD - Eletroforese capilar - detector de matriz de diodos, do inglês *Capillary Electrophoresis With Diode Array Detector*
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
- Csed - Concentração do analito na fase sedimentada
- COT - Carbono orgânico total
- DBO - Demanda bioquímica de oxigênio
- DCC - Delineamento composto central
- DINOSEB - 2-secbutil-4,6-dinitrofenol, do inglês *2-secbuthyl-4,6-dinitrophenol*
- DLLME - Microextração Líquido-Líquido Dispersiva, do inglês *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*

DLLME-SFO - Microextração Líquido-Líquido Dispersiva com Solidificação da Gota Orgânica Flutuante, do inglês *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Based on Solidification of Floating Organic Drop*

DNOC - 2-metil-3,5-dinitrofenol, do inglês *2-methyl-3,5-dinitrophenol*

DRX - Difratômetro de Raios X

DSPE - Extração Dispersiva em Fase Sólida, do inglês *Dispersive Solid Phase Extraction*

DQO - Demanda química de oxigênio

$E_{bg}$  - energia de *bandgap*

$e^-/h^+$  - elétron/lacuna

EDS – Sistema de Energia Dispersiva, do inglês *Dispersive Energy Spectroscopy*

FAD - Flotador a ar dissolvido

FE - Fase Estacionária

GC-MS, cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massas, do inglês *Gas Chromatography with Mass Spectrometry Detector*

GLP – Gás liquefeito do petróleo

$h^+$  - lacuna +

HF-LPME - Microextração em Fase Líquida Suportada em Fibra, do inglês *Microextraction in Liquid Phase Supported in Fiber*.

HPLC-DAD – Cromatografia Líquida com Detecção de Arranjos de Diodos, do inglês *High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection*

HPLC–FLD – Cromatografia Líquida com Detecção por Fluorescência, do inglês *High Performance Liquid Chromatography With Fluorescence Detection*

HPLC-UV - Cromatografia Líquida com Detecção UV, do inglês *High Performance Liquid Chromatography With Ultraviolet Detector*

$HO^\cdot$  - Radical hidroxila

ICP OES - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente, do inglês *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*

IL-DLLME - Microextração Líquido-Líquido Dispersiva com Líquido Iônico, do inglês *Ionic Liquid Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

ILVALLME - Microextração Líquido-Líquido Dispersiva com Líquido Iônico Assistida por Vórtex, do inglês *Liquid-Liquid Dispersion Microextraction With Vortex-Assisted Ionic Liquid*

k - fator de retenção

$K_{OW}$ - Coeficiente de partição octanol-água

LC-MS/MS, Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas em Série, do inglês *Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry*

LLE – Extração Líquido-Líquido, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*

LOD - Limite de Detecção, do inglês *Limit of Detection*

LOQ - Limite de Quantificação, do inglês *Limit of Quantification*

$m^3/d$  - metros cúbicos por dia

M16 – mistura dos 16 fenóis

mbpb - milhões de barris por dia de petróleo bruto

*m*-CRE – *meta*-Cresol

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

n – número de replicatas

NMP – número máximo permitido

*o*-CRE – *orto*-Cresol

*p*-CRE- *para*-Cresol

PCP – Pentaclorofenol, do inglês *Pentachlorophenol*

PCZs - ponto de carga zero

PF- fator de pré concentração

PH – Fenol, do inglês *phenol*

$pK_a$ - Potencial de dissociação ácida

POAs - Processos Oxidativos Avançados

r – Coeficiente de correlação linear

$R_s$  - resolução

RSD – Desvio Padrão Relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*

SPE - Extração em Fase Sólida, do inglês *Solid Phase Extraction*

SMS-LLME - Microextração Líquido-Líquido com Solvente Supramolecular, do inglês *Liquid-Liquid Microextraction With Supramolecular Solvent*

$t_{1/2}$  – tempo de meia vida

$t_R$  – tempo de retenção

TFA – Ácido trifluoracético, do inglês *trifluoroacetic acid*

US-EPA – Agência de Proteção Ambiental Norte Americana, do inglês *United States Environmental Protection Agency*

UV – Ultravioleta

v/v - volume por volume

W – Watts

$\alpha$  - fator de separação

$\lambda$  – comprimento de onda



## RESUMO

---

---

### **Título: Degradação de fenóis presentes em efluentes de refinaria por fotocatalise heterogênea utilizando areia como catalisador alternativo**

Autor: Gabriela Marquetotti Salcedo

Orientador: Prof.Dr. Ednei Gilberto Primel

Co-orientadora: Dra. Larine Kupski

A presença de fenóis em matrizes ambientais tem despertado interesse na comunidade científica nas últimas décadas, uma vez que estes compostos vêm sendo classificados como contaminantes prioritários devido a sua toxicidade ao homem e meio ambiente. Estes compostos são oriundos das várias atividades antrópicas como a partir de descartes de efluentes contaminados de plantas industriais, os quais causam prejuízos a biota. Devido a necessidade de desenvolver métodos de detecção destes compostos, bem como sua degradação a fim de reduzir seus níveis no ambiente, este trabalho tem por objetivos: separação cromatográfica de 16 fenóis por Cromatografia Líquida Acoplada a Detector de Arranjo de Diodos (HPLC-DAD); aplicar um método analítico verde para determinação de 16 fenóis provenientes de efluente de refinaria de petróleo, empregando a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) e determinação HPLC-DAD; e degradar os fenóis oriundos de efluente de refinaria de petróleo por fotocatalise heterogênea utilizando material natural como catalisador. Nas condições selecionadas para a DLLME (10 mL de amostra pH 2,0; 250 µL de 1-octanol, 1000 µL de acetona) os valores de recuperação ficaram entre 69 e 128%, com RSD <18%. Os limites de quantificação (LOQ) do método variaram entre 0,75 a 3,33 µg L<sup>-1</sup>. Para aplicabilidade do método, dos 16 compostos determinados, fenol, *p+m*-cresol, *o*-cresol e 2,4-dimetilfenol foram detectados em concentrações entre 0,015 – 0,078 mg L<sup>-1</sup> na amostra de efluente tratado, e fenol, *p+m*-cresol, *o*-cresol e 2,4-dimetilfenol foram detectados em concentrações entre 0,6 e 2,2 mg L<sup>-1</sup> na amostra de efluente bruto. As condições otimizadas para as degradações dos fenóis em efluente de refinaria de petróleo por fotocatalise heterogênea foram: reator sem recirculação, 1 g de catalisador (areia do Bojuru), pH 7 e lâmpada UV 95 W. Nestas condições foram alcançadas 65% de degradação e mineralização do efluente de 41%. Os métodos propostos apresentaram as vantagens de serem rápidos, de baixo custo e ambientalmente corretos, além do caráter inovador, como por exemplo, a utilização de areia como catalisador.

**Palavras-chaves:** fenóis, fotocatalise, catalisador alternativo, DLLME, HPLC-DAD

## ABSTRACT

---

---

**Title: Degradation of phenols from petroleum refinery effluents by heterogeneous photo catalysis using sand as alternative catalyst**

Author: Gabriela Marquetotti Salcedo, M.Sc

Advisor: Prof. Dr. Ednei Gilberto Primel, Ph.D.

Co-advisor: Dr. Larine Kupski, Ph.D.

The presence of phenols in environmental matrices has aroused interest in the scientific community in recent decades, since these compounds have been classified as priority contaminants due to their toxicity to human and the environment. These compounds can be originate from the anthropic activity from discards of contaminated wastewater from industrial plants, which cause biota damages. Due to the need to develop methods to detect these compounds, as well as methods to reduce their levels in the environment, this work has as objectives: to apply a green analytical method for the determination of 16 phenols from petroleum refinery wastewater, using the Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) and determination by Liquid Chromatography with Diodes Array Detector (HPLC-DAD); to degrade phenols from petroleum refinery wastewater by heterogeneous photo catalysis using natural material as a catalyst. Under the optimized conditions for the DLLME (10 mL of sample at pH 2.0, 250  $\mu\text{L}$  of 1-octanol, 1000  $\mu\text{L}$  of acetone) recovery values were between 68.9e 128%, com RSD <18,7%. The limits of quantification (LOQ) for the method ranged from 0.75 to 3.33  $\mu\text{g L}^{-1}$ . For the applicability, among the 16 compounds evaluated it was detected in treated wastewater sample: phenol, *p+m*-cresol, *o*-cresol e 2,4-dimethylphenol, at concentrations ranging between 0.015 – 0.078  $\text{mg L}^{-1}$ ; in crude wastewater sample were detected phenol, *p+m*-cresol, *o*-cresol e 2,4-dimethylphenol at concentrations ranging between 0.6 – 2.2  $\text{mg L}^{-1}$ . The optimized conditions for degradation of phenols in oil refinery effluent by heterogeneous photocatalysis were reactor without recycle, 1 g of Bojuru sand, pH 7 and UV lamp 95 W. At this conditions it was reached 65% of degradation and 41% of wastewater mineralization. The proposed methods presented the advantages of being fast, low cost and environmentally correct, as well as being innovative, for example, the use of Bojuru sand as catalyst.

**Keywords:** phenols, photo catalysis, alternative catalyst, DLLME, HPLC-DAD.

## 1. INTRODUÇÃO

---

---

Ao longo dos anos o petróleo foi considerado como uma das principais fontes de energia e matérias-primas disponíveis ao homem e seu papel na economia mundial é indiscutivelmente importante. Contudo, o desenvolvimento e crescimento da indústria petrolífera trouxe o aumento da emissão de poluentes e contaminantes ao ambiente, tanto durante o processo de refino, bem como no uso de produtos oriundos do petróleo. Neste sentido, uma das principais questões ambientais enfrentadas pelas refinarias de petróleo é na geração de resíduos ricos em contaminantes orgânicos (El-Naas *et al.* (2014); Jafarinejad, 2017c).

As águas residuárias oriundas do refino de petróleo contêm diversos contaminantes como hidrocarbonetos, metais, compostos nitrogenados e sulfurados, entre outros. Dentre estes, os fenóis são compostos gerados no processo de refino do óleo e são considerados contaminantes prioritários podendo causar sérios danos tanto a saúde humana como a biota (Diya'uddeen *et al.*, 2015). Estudos apontam que os fenóis podem causar sérios problemas a saúde (em concentrações na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) tais como afetar o sistema nervoso, reduzir o crescimento de células sanguíneas, induzir a produção de células cancerígenas, entre outros (Abdollahi *et al.*, 2014; Abussaud *et al.*, 2016). Os fenóis estão presentes no ambiente principalmente através do descarte de efluentes industriais nos recursos hídricos, podendo estes alcançar a água potável (Khunphonoi e Gridanurak, 2016). Assim, as leis ambientais vêm contribuindo muito para redução dos níveis destes compostos no ambiente, restringindo cada vez mais seus níveis de descarte. O CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelece como limite máximo de descarte de fenóis totais no ambiente o valor de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (Conama, 2011).

Neste sentido, estratégias para reduzir a toxicidade de efluentes a fim de que estes possam ser lançados no ambiente sem causar danos a biota são de extrema importância. As técnicas usualmente adotadas para minimizar a contaminação por efluentes petroquímicos consistem em métodos de separação de fase e/ou adsorção em materiais ativos em suspensão, além de processos biológicos. Contudo, estas técnicas muitas vezes não permitem a mineralização completa dos contaminantes orgânicos das águas (Jiang *et al.*, 2017). Sendo assim, tecnologias mais efetivas

devem ser aplicadas, tais como os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Estes processos são baseados na oxidação de compostos orgânicos via radical hidroxila ( $\text{HO}^\cdot$ ) e vêm sendo amplamente utilizados para remediação de meios contaminados uma vez que são extremamente eficientes para completa mineralização de contaminantes orgânicos como fármacos, agrotóxicos, fenóis, entre outros (Cruz *et al.*, 2017; Jiang *et al.*, 2017; Tran *et al.*, 2017).

Entre os POA'S, a fotocatalise heterogênea é uma tecnologia promissora para mineralização de contaminantes e tratamento de águas contaminadas (Borges *et al.*, 2016). Na fotocatalise, reações de oxidação e redução são desencadeadas pela irradiação de catalisadores sólidos, os quais geram radicais hidroxilas que promovem a oxidação de contaminantes (Ahmad *et al.*, 2016). Este processo apresenta algumas vantagens como a rápida velocidade das reações, devido ao uso de catalisadores; processo não seletivo, capaz de mineralizar subprodutos formados durante as reações; possibilidade do uso da energia solar para ativação do catalisador reduzindo os gastos com o sistema; possibilidade de tratamentos *in situ* (Ahmad *et al.*, 2016; Tran *et al.*, 2017), bem como a possibilidade de catalisadores de origem natural.

Além da importância de reduzir a concentração destes fenóis em efluentes e nos recursos hídricos, também há a necessidade de técnicas que determinem esses compostos em matrizes ambientais, como efluentes, a fim de avaliar a qualidade do ambiente. Entretanto devido às baixas concentrações e a complexidade das amostras que estes fenóis são encontrados, é necessário o uso de técnicas de extração e pré-concentração para sua detecção (Chisvert *et al.*, 2017).

Algumas técnicas clássicas de extração como a Extração Líquido-Líquido (LLE, do inglês *Liquid-Liquid Extraction*) ou a Extração em Fase Sólida (SPE, do inglês *Solid-Phase Extraction*) foram amplamente utilizadas para extração de compostos orgânicos. Porém, essas técnicas se tornaram obsoletas por serem trabalhosas e exigirem grande quantidade de solventes (Albero *et al.*, 2015; Herrero-Latorre *et al.*, 2015).

Neste sentido, novas técnicas vêm sendo adotadas, como a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME, do inglês *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*), introduzida por Rezaee *et al.* (2006). Esta técnica baseia-se em um sistema ternário de solventes (solvente extrator e dispersor) os quais são injetados rapidamente na amostra aquosa, resultando na formação de uma solução turva. Por se tratar de uma técnica miniaturizada, a DLLME apresenta algumas vantagens quando comparada com

as técnicas clássicas de extração, como rapidez, baixo custo, baixo consumo de solventes orgânicos e simplicidade de operação (Farajzadeh *et al.*, 2016).

## 2. OBJETIVO

---

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver e otimizar um sistema fotocatalítico para degradação de fenóis provenientes de efluente de refinaria de petróleo, empregando areia como catalisador alternativo. Para o desenvolvimento do trabalho foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Coletar o catalisador (areia)
- Caracterizar o catalisador por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Sistema de Energia Dispersivo (EDS), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Absorção Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) a fim de avaliar suas propriedades morfológicas e estruturais;
- Selecionar os analitos para estudo, considerando a diversidade de propriedades físico-químicas e a ocorrência em efluentes da refinaria de petróleo;
- Otimizar os parâmetros instrumentais para detecção de fenóis por Cromatografia Líquida Acoplada a Detector de Arranjo de Diodos (HPLC-DAD);
- Estudar as condições de extração da Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) com enfoque no efeito de alguns parâmetros como o volume de solvente extrator e dispersor para extração dos fenóis;
- Desenvolver um fotorreator para degradação de fenóis por processo fotocatalítico;
- Otimizar o sistema fotocatalítico empregando areia como catalisador alternativo;
- Avaliar a cinética de degradação e o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) dos analitos em estudo;
- Avaliar a toxicidade do efluente tratado por carbono orgânico total a fim de estimar a eficiência da fotocatalise.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

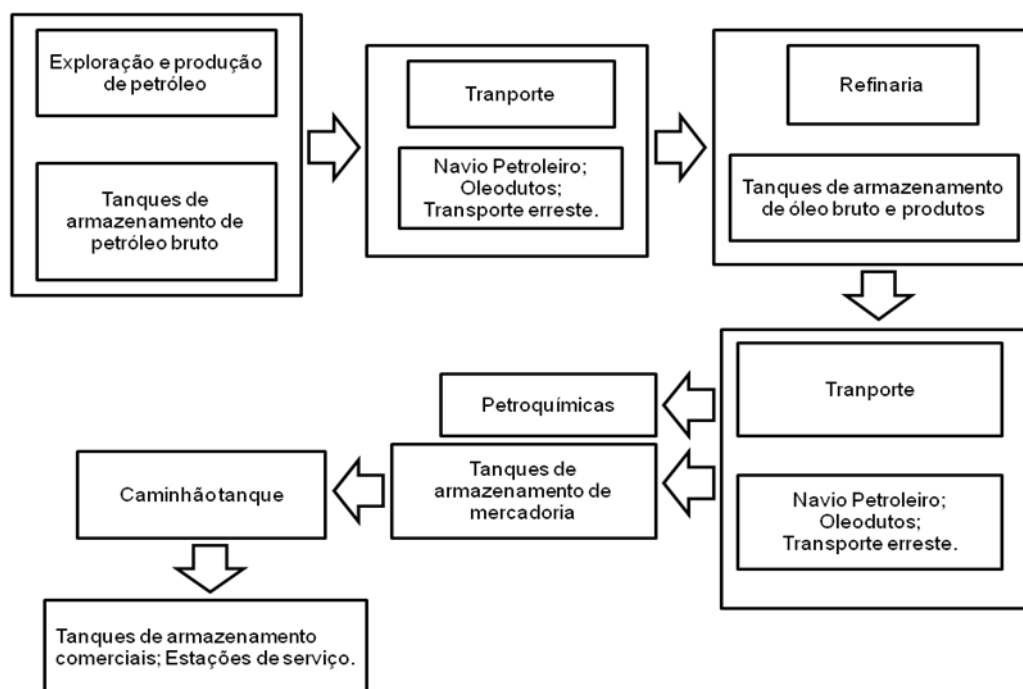
---

#### 3.1 Indústria e refino de petróleo

O petróleo é formado a partir da decomposição de plantas e animais marinhos, além de sedimentos de argilas ou areia, sendo resultado da transformação destes por meio de mudanças climáticas, sob a superfície da terra. Ele consiste em uma mistura líquida complexa, contendo majoritariamente hidrogênio (10-14%) e carbono (83-87%) e em menores proporções elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e compostos orgânicos metálicos (Chandra *et al.*, 2013; Varjani *et al.*, 2014). Contudo o petróleo bruto não é um material uniforme e sua composição pode variar de acordo com sua formação geológica, localização e idade do campo petrolífero, sendo que óleos brutos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo apresentarão características distintas (Jafarinejad, 2016).

Embora muitos esforços tenham sido realizados para substituir os combustíveis fósseis, o petróleo bruto continua sendo uma das principais matérias-primas para produção de energia, entre outros fins. Assim, a indústria do petróleo inclui os processos globais de exploração, extração, refino, transporte e comercialização de produtos petrolíferos, movimentando cerca de 3,5 bilhões de toneladas de petróleo bruto e seus derivados por ano (Jafarinejad, 2017b). Na Figura 1 podem ser observadas as atividades gerais da indústria do petróleo.

**Figura 1.** Atividades gerais da indústria de petróleo.



Fonte: Adaptado de Jafarinejad (2017a)

Com o objetivo de extrair petróleo de poços a serem explorados, são realizados estudos geoquímicos para se obter características do óleo cru. Após, este óleo passa por tratamentos primários a fim de separar óleo, gás e água (gerada naturalmente no reservatório) (Spigolon *et al.*, 2015). Assim, o óleo obtido, contendo baixos níveis de água (abaixo de 1%), é encaminhado para refinarias para obtenção de seus derivados (Szklo *et al.*, 2012; Jafarinejad, 2017a).

A partir do processo de extração, o petróleo é refinado a fim de se obter derivados com elevada pureza, alto valor comercial e menor custo operacional, tais como combustíveis, reagentes químicos, solventes, entre outros (Guerrero *et al.*, 2013; Jafarinejad, 2014; Jafarinejad, 2017a). Este processo de refino é composto por etapas e operações que dependerão das propriedades físico-químicas do óleo a ser processado e do produto desejado. Contudo, pode-se dizer que o processo de refino é dividido, basicamente, em separação (dessalgação e destilação), conversão e tratamento (Leffler, 2008).

Os processos de separação são de natureza física, e tem por objetivo fracionar o petróleo para remoção de um grupo específico de compostos. Como exemplos de processos de separação pode-se citar a dessalgação e a destilação. A dessalgação



tem como objetivo a remoção de água e impurezas como sais, metais e sólidos suspensos, a fim de evitar corrosão nos equipamentos e contaminação no óleo (Valencia *et al.*, 2012). O processo de destilação (atmosférica e a vácuo) consiste no aquecimento do petróleo em temperaturas elevadas (300 – 400 °C). A destilação é realizada em destiladores compostos com pratos de fracionamento que permitem a separação dos derivados do óleo em diversos produtos como gases combustíveis, gasolina, etc (Jafarinejad, 2017a).

Os processos de conversão e tratamento são realizados simultaneamente ao processo de separação, a fim de otimizar a obtenção dos produtos desejados. Este processo pode ser realizado via reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular como, por exemplo, craqueamento (térmico e catalítico), hidrocraqueamento e alquilação (Hayder *et al.*, 2014).

Os processos de tratamento têm por finalidade eliminar as impurezas para garantir a estabilidade química do produto acabado. Dentre as impurezas, os compostos de enxofre e nitrogênio, por exemplo, conferem às frações propriedades indesejáveis, tais como, corrosividade, acidez, odor desagradável, formação de compostos poluentes, alteração de cor, etc (Valencia *et al.*, 2012). Contudo, as quantidades e os tipos de impurezas presentes nos produtos irão variar de acordo com o óleo processado (Varjani, 2017).

Uma vez que não existem petróleos iguais e que suas características ponderarão os produtos a serem refinados, os esquemas das refinarias irão variar de acordo com o que se pretende produzir, assim como com a demanda do mercado local, sempre se adequando a evolução tecnológica. Assim, as refinarias precisam adaptar seus esquemas de refino a fim de suprir o mercado no que se refere a quantidade e qualidade de seus produtos, a partir do planejamento da produção, bem como ter máxima rentabilidade e baixos custos de operações. Ou seja, os processos de refino não são estáticos e definitivos, e sim dinâmicos num âmbito de médio e longo prazo (Jafarinejad, 2017a).

### 3.2 Geração de efluentes no processo de refino

Existem inúmeras configurações de refinarias e cada uma delas é projetada para atingir o objetivo específico de transformar o petróleo bruto em diversos produtos. Independentemente da configuração, o fluxo de resíduos final gerado é a contribuição das unidades envolvidas com o processamento do petróleo bruto como lavagens de máquinas, tubulações e pisos, águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor, águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial ou incorporadas aos produtos, esgotos sanitários dos funcionários, entre outros (Al Zarooni e Elshorbagy, 2006; Jafarinejad, 2017b).

Os efluentes das refinarias de petróleo são originados principalmente do processo de refino do óleo bruto, sendo este uma importante fonte de contaminação ambiental. Estes efluentes podem variar dependendo do tipo de processamento do óleo, configuração da planta ou procedimentos operacionais para refino do óleo (El-Naas *et al.*, 2016). Estes efluentes são compostos por óleo e graxa além de diversos compostos orgânicos. O volume de efluente gerado durante o processo de refino é de 0,4 – 1,6 vezes a quantidade de petróleo bruto processado (Mizzouri e Shaaban, 2013). Assim, com base no rendimento atual de 84 milhões de barris por dia de petróleo bruto (mbpb), um total de 33,6 barris de efluente é gerado globalmente (cerca de 5340 litros). Estima-se que a demanda mundial de petróleo aumente para 107 mbpd nas próximas duas décadas e que o petróleo represente 32% da oferta mundial de energia até 2030 (Diya'uddeen *et al.*, 2015).

Neste sentido, a Refinaria de Petróleo Riograndense, localizada no município de Rio Grande (RS-Brasil), tem capacidade de processamento de 17 mil barris por dia de petróleo, cerca de 2,7 mil m<sup>3</sup>/d (metros cúbicos por dia), distribuídos em diversos produtos como gasolina, óleo diesel, solventes entre outros (Riograndense, 2016). Portanto, considerando que o volume de efluente gerado é 0,4 – 1,6 vezes a quantidade de petróleo bruto processado, estima-se que a Refinaria Riograndense gere em torno de 1,1 – 4,3 mil litros de efluente por dia.

Os efluentes de refinaria de petróleo apresentam uma ampla gama de contaminantes em concentrações variadas que, geralmente, são prejudiciais ao homem e a biota, sendo que suas características são relacionadas a composição das matérias primas, das águas de abastecimento e do processo industrial (Mrayyan e Battikhi,

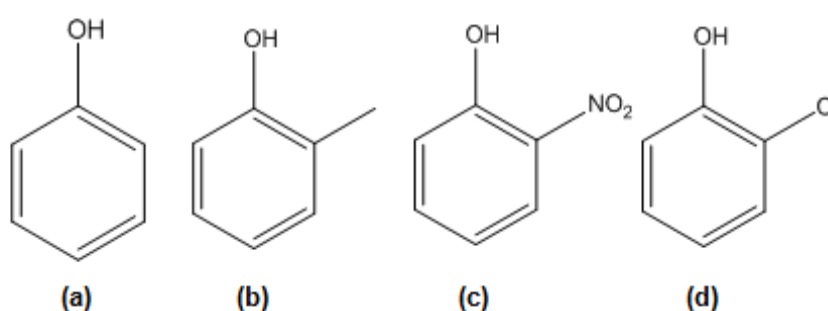
2005; Diya'uddeen *et al.*, 2015). Dentre estes compostos, uma classe de contaminantes que vem se destacando são os fenóis. Estes compostos são considerados contaminantes prioritários, ou seja, são substâncias tóxicas que mesmo em baixas concentrações podem apresentar periculosidade aos organismos e ao homem (Diya'uddeen *et al.*, 2015).

### 3.3 Fenóis

Os fenóis estão incluídos na lista de contaminantes prioritários elaborada pela Agencia de Proteção Ambiental Norte Americana (United States Environmental Protection Agency – US-EPA), e, além disso, são considerados nocivos os cresóis, nitrofenóis, clorofenóis e outros fenóis complexos (EPA, 2001).

O fenol é um composto orgânico caracterizado por uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático. Os fenóis mais simples são líquidos ou sólidos de baixo ponto de fusão (41 °C) e a presença de ligações de hidrogênio intermoleculares faz com que estes apresentem pontos de ebulição bastante elevados. Na Figura 2 podem ser observadas as estruturas básicas do fenol, bem como exemplos de cresol (*o*-cresol), nitrofenol (*o*-nitrofenol) e clorofenol (*o*-clorofenol).

**Figura 2.** Estrutura química do fenol (a), *o*-cresol (b), *o*-nitrofenol (c) e *o*-clorofenol (d).



Estes compostos podem ser produzidos em diferentes etapas do refino do petróleo, como por exemplo, o craqueamento catalítico e a pirólise (Jafarinejad, 2017b). O craqueamento transforma algumas frações de petróleo de baixo valor

comercial em derivados de maior interesse. Nesse processo há modificação na estrutura das moléculas dos hidrocarbonetos, por meio de quebra ou rearranjo molecular. Para que ocorra a quebra de macromoléculas em moléculas de hidrocarbonetos menores, é empregado calor, pressão e catalisador, com o objetivo de produzir, por exemplo, óleo leve e pesado, gás liquefeito do petróleo (GLP) e nafta. Contudo, além deste processo gerar os produtos de interesse, ele também gera fenóis em concentrações na faixa de 50 - 185 mg L<sup>-1</sup> (Al Hashemi *et al.*, 2015). A pirólise consiste na decomposição de um composto sob a ação do calor, sendo uma das reações mais importantes nas indústrias de refino. Este processo também gera fenóis, sendo a decomposição pirolítica de hidrocarbonetos uma das mais complexas reações químicas destes compostos. A elevada temperatura do sistema reacional, a presença de compostos intermediários instáveis e a ocorrência de reações parciais paralelas e consecutivas constituem os principais fatores que conferem complexidade deste sistema reacional (Silva *et al.*, 2017).

Além destes, os processos de lavagem dos produtos utilizando soda cáustica, adicionada no dessalinizador a fim de neutralizar ácido e reduzir a quantidade de compostos corrosivos, também podem gerar fenóis (Nawi e Nawawi, 2013).

Devido a sua volatilidade e solubilidade em água, os fenóis conferem problemas de gosto e odor em águas potáveis, mesmo em baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ). Águas contendo 0,008 mg L<sup>-1</sup> de fenol, em combinação com o cloro, apresentam um sabor reconhecidamente desagradável de clorofenol. Por provocar cheiro e sabor desagradáveis na água potável, em concentrações mínimas de 50 - 100  $\mu\text{g L}^{-1}$ , os fenóis constituem padrão de potabilidade, sendo imposto o limite máximo de 1  $\mu\text{g L}^{-1}$  pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (Brasil, 2004).

A toxicidade dos fenóis e seus derivados está associada a diferentes características tais como, hidrofobicidade, formação de radicais livres, acidez e pKa. O aumento da hidrofobicidade além de diminuir o pKa resulta em maior penetração na célula e provavelmente maior toxicidade. Além disso, a posição do substituinte do anel e os tipos de substituintes também influenciarão seu grau de toxicidade (Jáuregui e Galceran, 2001). Alguns exemplos da potencial toxicidade destes compostos tanto para o homem quanto para biota podem ser vistos na Tabela 1.

**Tabela 1.** Exemplos da toxicidade de fenóis para homem e peixes

<b>Composto</b>	<b>Homem (Dose letal)</b>	<b>Peixes (LD<sub>50</sub>)</b>
Fenol	1 g L <sup>-1</sup>	250 mg L <sup>-1</sup>
2,4-dinitrofenol	14-35 mg kg <sup>-1</sup> *	8 mg L <sup>-1</sup>
4-cloro,3-metilfenol	50-500 mg kg <sup>-1</sup> *	7,2 mg L <sup>-1</sup>

\* mg kg<sup>-1</sup> por peso corporal

A contaminação por fenóis na água potável pode causar sérios problemas a saúde pública. Sua ingestão em doses subletais pode afetar o sistema nervoso e circulatório com redução do crescimento de células sanguínea. Eles também são rapidamente absorvidos e distribuídos pelos tecidos como mucosas gastrointestinais, rins, fígado, olhos, além de serem considerados cancerígenos, apresentando periculosidade mesmo que em concentrações na faixa de µg L<sup>-1</sup> (László *et al.*, 2006; Beker *et al.*, 2010). Por exemplo, estudos apontam que uma dose de 1 g de fenol pode ser letal para um homem adulto. Ainda, a exposição crônica ao fenol pode causar anorexia, perda de peso corporal, fraqueza, dor de cabeça, dor muscular e icterícia (Abdollahi *et al.*, 2014)

Os fenóis são resistentes a biodegradação e, conseqüentemente, tóxicos ao meio ambiente aquático podendo provocar morte de peixes, em concentrações na faixa de 1 mg L<sup>-1</sup>. Além disso, elevadas concentrações de fenóis podem ser tóxicas a bactérias utilizadas nos lodos ativados em unidades de tratamento de efluentes (Busca *et al.*, 2008).

Os cresóis (ou metilfenóis) são comumente encontrados no ambiente em concentrações de µg L<sup>-1</sup> a mg L<sup>-1</sup>. As principais fontes de contaminação ambiental destes compostos são antrópicas, provenientes da produção de agrotóxicos, resinas, corantes, fármacos, desinfetantes, combustão do carvão e gasolina e indústria petroquímica. Estes compostos não apresentam riscos significativos à população em geral, contudo apresentam potenciais efeitos adversos a saúde de populações expostas à regiões industrializadas e à fumantes, sendo que a incineração de um

cigarro conduz à inalação de 75  $\mu\text{g}$  de *p*-cresol (Michałowicz e Duda, 2007; Wang, Y. *et al.*, 2017). Ainda, estudos apontam que os cresóis podem causar inflamações graves em mucosas além de lesões hepáticas, podendo levar a morte em concentrações na faixa de  $\text{mg L}^{-1}$  (Paiva *et al.*, 2016).

De acordo com a EPA, os nitrofenóis também são considerados contaminantes prioritários uma vez que são tóxicos e persistentes no ambiente. Estes compostos são oriundos principalmente de fontes antrópicas como indústria química, agrícola, explosivos, pigmentos, farmacêutica entre outras, além de processos naturais (Yin *et al.*, 2016). Os nitrofenóis estão presentes tanto na água quanto no ar atmosférico em baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$  –  $\text{ng L}^{-1}$ ). Porém ambientes com alta poluição industrial ocasionam um aumento na concentração destes compostos (Michałowicz e Duda, 2007). Estimasse que o aumento da exposição da população à nitrofenóis esteja relacionada a água e ar contaminados, assim como por inalação e contato via produção e aplicação de agrotóxicos (Michałowicz e Duda, 2007). Os nitrofenóis podem causar efeitos mutagênicos e carcinogênicos ao homem, bem como causar alterações endócrinas em animais. Estes compostos também podem causar danos ao sistema nervoso central, rins e fígado em concentrações de  $\text{mg L}^{-1}$ . Por exemplo, uma dose de 14-35  $\text{mg}$  de 2,4-dinitrofenol por peso corporal pode ser letal ao homem (Kumar *et al.*, 2016; Yin *et al.*, 2016).

Os clorofenóis são formados no ambiente por cloração de compostos mono e poliaromáticos presentes no solo e na água. Também são encontrados naturalmente em oceanos, na faixa de 5 - 10  $\text{ng L}^{-1}$ , não mostrando toxicidade a vida marinha nestas concentrações (Michałowicz e Duda, 2007; Xie *et al.*, 2015). Eles também podem estar presentes na água potável devido à substituição de átomos de Cl na matéria orgânica e compostos de baixa massa molecular com átomos de cloro derivados de compostos inorgânicos (Nezamzadeh-Ejhiéh e Ghanbari-Mobarakeh, 2015). Porém, a maior fonte de contaminação destes compostos no ambiente são as indústrias petroquímicas ou produção de agrotóxicos, fármacos, produtos de limpeza, petroquímicas, entre outras (Karci, 2014). Devido às suas propriedades lipofílicas, os clorofenóis tendem a absorver em materiais sólidos e se acumular em amostras de solos, sedimentos, lamas e cinzas. Dependendo do tipo de solo e fonte poluidora sua concentração varia entre  $\text{ng g}^{-1}$  -  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Morales *et al.*, 2005; De Moraes *et al.*, 2012; Mohammadi e Sabbaghi, 2014). Além disso, suas propriedades físicas (como  $\text{pK}_a$  e  $\text{K}_{ow}$ ) variam muito, dependendo do

número de átomos de cloro e da sua posição em relação ao grupo OH, o que pode variar sua toxicidade no ambiente. Ou seja, o aumento da hidrofobia dos clorofenóis está relacionado com o número crescente de átomos de cloro que aumenta a toxicidade do composto individual (De Moraes *et al.*, 2012). Além disso, sua toxicidade também será afetada pela localização do substituinte. Por exemplo, um átomo de cloro substituído na posição *orto* em molécula de fenol diminui a sua toxicidade, já a substituição meta aumenta a ação tóxica do composto (Michałowicz e Duda, 2007).

Alguns clorofenóis foram incluídos na lista de contaminantes prioritários de acordo com a US-EPA (EPA, 2001). Estes compostos possuem alta toxicidade devido a seus efeitos estrogênicos, mutagênicos, carcinogênicos além de interferir na fosforilação oxidativa e inibindo a síntese de ATP. Além disso, esses compostos são precursores de dioxinas e furanos extremamente tóxicos. A exposição à estes compostos pode ocorrer por ingestão, inalação ou absorção dérmica (Quintana *et al.*, 2007; De Moraes *et al.*, 2012). Acredita-se que a população esteja exposta à clorofenóis principalmente pela ingestão de alimentos, água potável e exposição por produtos de limpeza em geral (Nezamzadeh-Ejhieh e Ghanbari-Mobarakeh, 2015). Por exemplo, o 2,4-diclorofenol pode causar sintomas patológicos e mudanças nos sistemas endócrinos humanos, sendo seu modo de exposição através da pele e sistema gastrointestinal (Jia *et al.*, 2012).

### 3.4 Legislação

Diante do exposto e dos inúmeros danos que os fenóis podem causar tanto ao homem quanto a biota, as leis ambientais vêm se tornando cada vez mais rígidas no que diz respeito ao descarte de efluente.

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 as condições de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de fenóis totais (CONAMA, 2011). Ainda, 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. O método não determina os fenóis *p*-substituídos onde a substituição é um substituinte alquila, arila, nitro, benzoíla ou aldeído (também considerados tóxicos) (ABNT, 1987). Além disso, este método faz uso de diversos solventes, entre eles solventes clorados tóxicos como o clorofórmio para extração dos fenóis.

A EPA estabelece como limite máximo para o descarte de fenóis no ambiente o valor de 3,7 mg L<sup>-1</sup>. Os fenóis determinados por este método são fenol (PH); 2-clorofenol (2CP); *o*-cresol (*o*-CRE); 2-nitrofenol (2NP); 2,4-dimetilfenol (24DMP); 2,4-diclorofenol (24DCP); 2,4,6-triclorofenol (246TCP); 2,4-dinitrofenol (24DNP); 4-nitrofenol (4NP); 2-metil-4,6-dinitrofenol (2M46DNP); 4Cloro,3-metilfenol (4Cl3MP) e pentaclorofenol (PCP). O método de extração de fenóis da US-EPA é a Extração em Fase Sólida (SPE, do inglês, *Solid-Phase Extraction*), contudo esse método exige muitas etapas e faz uso de solventes tóxicos como cloreto de metileno (EPA, 2001).

O limite relativamente alto imposto pela EPA, quando comparado ao CONAMA, no que diz respeito ao descarte de fenóis totais no ambiente, é provavelmente devido a maior quantidade de compostos os quais abrangem a legislação americana em relação a brasileira.

Assim, se faz necessário o desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de preparo de amostra que atendam os limites impostos pela legislação e que sejam mais rápidas, baratas, menos tóxicas e venham a consumir menor quantidade de solventes. Para este fim, uma técnica que apresenta estas vantagens é a DLLME, que vem sendo amplamente empregada para extração de fenóis em diversas matrizes como mel, urina, efluente urbano, entre outros (Jorfi *et al.*, 2016; Rocha *et al.*, 2016; Mirparizi *et al.*, 2017).

### **3.5 Processo analítico de preparo de amostra**

O preparo de amostra é uma das etapas críticas do processo analítico para análises qualitativas e quantitativas, sendo considerada uma etapa crucial para se obter resultados adequados em termos de rapidez, confiabilidade, precisão e sensibilidade. Portanto, a seleção e a otimização adequada da etapa de preparo de amostra são aspectos fundamentais para o sucesso do método analítico podendo



afetar significativamente a confiabilidade dos resultados (Farajzadeh *et al.*, 2017). Considerando os principais objetivos do preparo da amostra como, o enriquecimento e a extração dos analitos e remoção de interferentes da amostra, fica evidente a importância desta etapa no tempo total do processo analítico assim como na qualidade dos resultados obtidos (Xu *et al.*, 2016).

Com os avanços na instrumentação analítica, os quais proporcionam uma excelente detectabilidade e seletividade, a etapa de preparo de amostra vem se aprimorando cada vez mais na busca de métodos exatos e rápidos para a determinação de diferentes analitos em concentrações na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$  em matrizes complexas (Fumes *et al.*, 2015).

Os processos clássicos de preparo de amostra como a Extração Líquido-Líquido -LLE (do inglês, *Liquid-liquid Extraction*) e a Extração em Fase Sólida - SPE (do inglês, *Solid Phase Extraction*) embora necessitem de várias etapas, ainda são amplamente empregados. A LLE baseia-se em extrações exaustivas dos analitos com porções de solventes orgânicos sendo um processo demorado e trabalhoso, acarretando em uma longa exposição do analista a solventes orgânicos. Além disso, existe o risco de perda do analito ou de contaminação da amostra devido às extrações sucessivas (Spietelun *et al.*, 2014; Płotka-Wasyłka *et al.*, 2015; Jain e Singh, 2016). A SPE, uma técnica de separação líquido-sólido, se baseia nos mecanismos de separação da cromatografia líquida de baixa pressão. Nesta técnica, a amostra aquosa é percolada por um cartucho recheado contendo sorvente como C18, por exemplo, onde os analitos são retidos para posterior eluição com solvente orgânico. Contudo, esta técnica demanda de grande quantidade de solventes orgânicos além da possível perda dos analitos no processo de extração devido a retenção nos cartuchos (Fumes *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2015; Yavuz *et al.*, 2016).

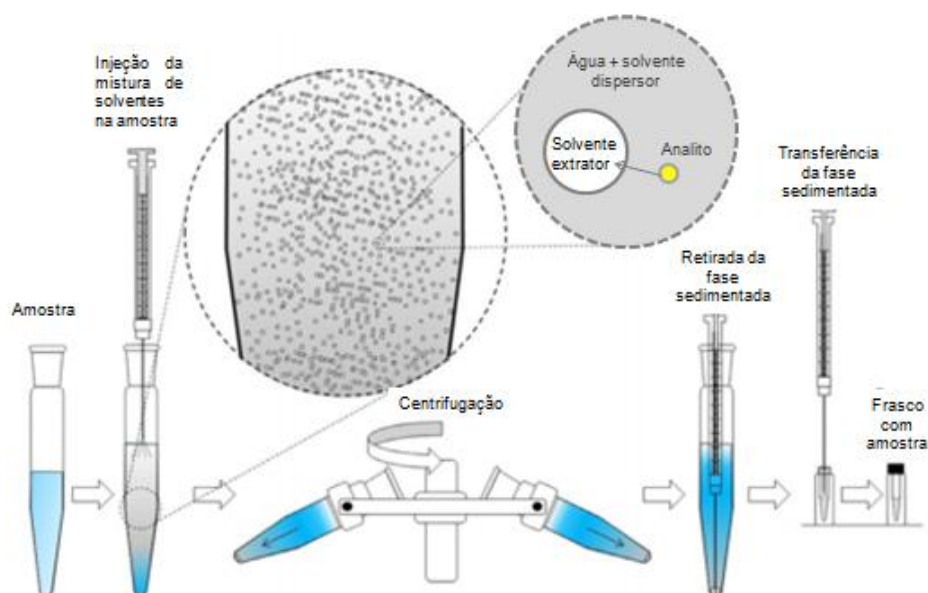
A fim de minimizar estes problemas, diferentes métodos que sejam rápidos, eficientes e ambientalmente corretos têm sido propostos. Neste sentido, os métodos de microextração vêm sendo desenvolvidos visando reduzir o volume do solvente orgânico, diminuir a geração de resíduos e substituir solventes tóxicos por solventes menos tóxicos ou atóxicos, diminuindo assim os efeitos negativos para o meio ambiente e saúde do analista (Armenta *et al.*, 2015). Dentre estes, pode-se citar a Microextração Líquido-Líquido Dispersiva – DLLME (do inglês, *Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*) que foi introduzida pela primeira vez no ano de 2006 por Rezaee e

colaboradores. Esta técnica vem sendo amplamente utilizada para a extração de diferentes tipos de analitos em diferentes matrizes, tais como água, fluidos biológicos, matrizes alimentares, efluentes, entre outros (Rezaee *et al.*, 2006; Jain e Singh, 2016).

### 3.5.1 Teoria e Fundamentos da DLLME

A DLLME baseia-se em um sistema ternário de solventes envolvendo solvente dispersor, solvente extrator e a amostra aquosa contendo os analitos. A mistura com os solventes apropriados é injetada rapidamente na amostra, com auxílio de uma seringa. Após leve agitação, uma solução turva com microgotas é formada. As microgotas consistem do solvente extrator enriquecido com os analitos já extraídos. Devido a alta área superficial entre o solvente extrator e amostra aquosa, o equilíbrio é atingido rapidamente e a extração independe do tempo. Após centrifugação ocorre a sedimentação das microgotas, formando uma fase sedimentada, a qual é retirada com o auxílio de uma seringa (Figura 3) (Ahmad, W. *et al.*, 2015) e após, é efetuada a quantificação dos analitos pelo método mais adequado (Rezaee *et al.*, 2006; Sharifi *et al.*, 2016).

**Figura 3.** Etapas envolvidas da DLLME



Fonte: Adaptado de Caldas *et al.* (2011)

Na DLLME, os principais fatores que afetam a eficiência de extração são a seleção do solvente extrator e dispersor adequados, os volumes de solvente extrator e dispersor, pH e volume de amostra. Ainda, a relação entre o volume do solvente extrator e dispersor deve ser levada em consideração já que o volume da fase sedimentada é significativamente influenciado pelo volume de ambos (Arain *et al.*, 2016).

A seleção do solvente extrator é o principal parâmetro extração. Solventes orgânicos são escolhidos baseados na sua maior densidade que a água, capacidade de extração dos analitos e comportamento cromatográfico (Viñas *et al.*, 2015). Originalmente, eram empregados solventes extratores clorados, como clorofórmio, diclorometano e clorobenzeno. Contudo, atendendo a um dos princípios da química analítica verde (redução da toxicidade do resíduo gerado na técnica), o uso de líquidos iônicos e solventes orgânicos menos tóxicos vem sendo empregado (Chou *et al.*, 2009; Wu *et al.*, 2009; Primel *et al.*, 2017).

Além disso, o volume do solvente extrator também deve ser avaliado já que seu aumento à fase orgânica final, obtida após a centrifugação, diminuirá o fator de concentração e enriquecimento. Assim, o solvente extrator ideal deve garantir uma eficiência de extração, um alto fator de concentração e um volume suficiente de fase sedimentada para análise (Ahmad, W. *et al.*, 2015).

O solvente dispersor é escolhido baseado na sua miscibilidade no solvente extrator e na fase aquosa, a fim de particionar uniformemente o solvente extrator na amostra aquosa, sendo usualmente empregados acetona, metanol ou acetonitrila. O volume de solvente dispersor afeta diretamente na formação da solução turva (água, solvente dispersor e solvente extrator), no fator de dispersão do solvente extrator na fase aquosa e, por consequência, na eficiência de extração. Na DLLME, os parâmetros importantes que afetam o volume de fase sedimentada são a solubilidade do solvente extrator na água, o volume de amostra, de solvente dispersor e de solvente extrator (Viñas *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2016).

Na DLLME, a extração é realizada rapidamente devido a grande área superficial entre o solvente extrator e a fase aquosa, sendo o tempo de extração definido como o intervalo entre a injeção da mistura dos solventes dispersor e extrator, e a centrifugação. Em resumo, a transferência dos analitos para a fase aquosa é rápida,

consequentemente, o estágio de equilíbrio também será atingido rapidamente (Sharifi *et al.*, 2016).

Outros parâmetros como pH e concentração de sal na amostra também podem afetar a eficiência de extração. O pH é otimizado em função da acidez ou basicidade de alguns compostos, pois permite que alguns analitos permaneçam na forma neutra, facilitando sua partição nas microgotas do solvente extrator. A concentração de sal na amostra pode influenciar a força iônica do meio e a separação das fases, de acordo com as características de cada analito. Assim, os analitos que apresentam mais afinidade com a água ficam livres, facilitando sua partição para o solvente orgânico, efeito chamado de *salting out*. O aumento na concentração de sal aumenta o volume de fase sedimentada, devido à diminuição da solubilidade do solvente extrator na presença de um sal. Em contrapartida, os íons do sal adicionados podem formar uma camada, reduzindo a transferência do analito para a fase orgânica e, por consequência, diminuindo a eficiência da extração (Al-Saidi e Emara, 2014; Ahmad, W. *et al.*, 2015).

Na DLLME, o fator de pré concentração (PF) é definido como a razão entre a concentração do analito na fase sedimentada ( $C_{sed}$ ) e a concentração inicial ( $C_o$ ) do analito na amostra (Equação 1).

$$P = \frac{C_{sed}}{C_o} \quad (1)$$

A recuperação (R) é definida como (Equação 2).

$$\frac{n_{sed}}{n_o} \cdot 100 \text{ ou } \frac{V_{sed}}{V_a} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde  $n_o$  é a quantidade total de analito e  $n_{sed}$  é a quantidade de analito extraído na fase sedimentada; e,  $V_{sed}$  e  $V_{aq}$  são os volumes de fase sedimentada e amostra, respectivamente (Rezaee *et al.*, 2006).

As principais vantagens, além da simplicidade e rapidez, é a utilização de baixo volume de solvente orgânico ( $\mu\text{L}$ ), a alta área superficial entre o solvente extrator e a amostra aquosa, o alto fator de enriquecimento devido à elevada relação entre o volume de amostra aquosa e o volume do solvente e a possibilidade de acoplamento com outras técnicas de extração (Ahmad, W. *et al.*, 2015).

A extração de contaminantes orgânicos utilizando DLLME tem sido muito aplicada para diversos tipos de compostos em diferentes matrizes como, fármacos em urina (Rocha *et al.*, 2016), agrotóxicos em vinho e água, fenol em água do mar e efluente urbano, entre outros (Nassiri *et al.*, 2014; Bolzan *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2016; Mirparizi *et al.*, 2017). Uma descrição mais detalhada dos trabalhos publicados utilizando DLLME, e algumas modificações da técnica, para diferentes amostras é apresentada na Tabela 2. Contudo, é importante ressaltar que não foi encontrado na literatura trabalhos que tenham extraído os 16 fenóis, estudados neste trabalho, por DLLME em efluente de refinaria de petróleo.

Além disso, esta técnica pode ser empregada juntamente à técnicas de determinação cromatográfica para quantificação de amostras como, por exemplo: extração de produtos de cuidado pessoal em amostra de urina e determinação por LC-MS/MS, extração de agrotóxicos em arroz e determinação por HPLC-DAD, extração de fenóis em amostras de efluente e determinação por HPLC-DAD, extração de agrotóxicos em vinho e determinação por GC-MS (Saraji e Marzban, 2010; Chen *et al.*, 2016; Rocha *et al.*, 2016; Rahmani *et al.*, 2017).

**Tabela 2.** Trabalhos empregando DLLME para extração de fenóis

<b>Técnica</b>	<b>Analitos</b>	<b>Matriz - volume</b>	<b>Solvente extrator</b>	<b>Solvente dispersor</b>	<b>Técnica de determinação</b>	<b>Referência</b>
IL-DLLME	Fenol; 3 Cresóis; 1 Nitrofenol.	Água superficial; Efluentes indústria de papel – 1,5 mL	1-Butil-3- metilimidazólio hexafluorofosfato - 50 µL	Não utiliza	HPLC-DAD	(Fan <i>et al.</i> , 2009)
DLLME	Fenol; 3 Cresóis.	Água da torneira e superficial; Esgoto hospitalar; Efluente industrial - 3,7 mL	Fosfato de tri-n- butila – 50 µL	Metanol – 500 µL	HPLC-DAD	(Hu <i>et al.</i> , 2010)
DLLME	Fenol; 4 Nitrofenóis; 5 Clorofenóis; 1 Cresol.	Efluente de planta de tratamento de esgoto - 5 mL	Dissulfeto de carbono - 165 µL	Acetona – 2,5 mL	HPLC-DAD	(Saraji e Marzban, 2010)
<sup>Q</sup> HF-LPME	4 Clorofenóis; 3 Nitrofenóis; 2 Cresóis.	Efluente urbano - 50 mL	100 µL Éter hexílico	Não utiliza	HPLC-DAD	(Villar- Navarro <i>et al.</i> , 2012)

Técnica	Analitos	Matriz - volume	Solvente extrator	Solvente dispersor	Técnica de determinação	Referência
<sup>p</sup> SMS-LLME	2 Nitrofenóis	Efluente urbano - 17,5 mL	Ácido decanóico protonado e desprotonado – 100 µL	Não utiliza	HPLC-UV	(Yang, Q. <i>et al.</i> , 2013)
DLLME	5 Clorofenóis	Água – 8 mL	Tolueno - 250 µL	Metanol – 500 µL	HPLC-UV	(Li <i>et al.</i> , 2013)
DLLME-SFO	1 Nitrofenol; 2 Cresóis.	Água – 6 mL	1-dodecanol - 70 µL	Metanol – 500 µL	HPLC-DAD	(Hou <i>et al.</i> , 2013)
DLLME	Fenol	Água do mar artificial – 10 mL	Clorofórmio - 80 µL	Metanol – 900 µL	Espectrômetro – UV/Vis	(Nassiri <i>et al.</i> , 2014)
<sup>a</sup> DLLME	Atranol; Cloroatranol; o-cresol.	Perfumes – 15 mL	Clorofórmio – 100 µL	Acetonitrila - 20 µL	<sup>b</sup> GC-MS	(López-Nogueroles <i>et al.</i> , 2014)
<sup>M</sup> DSPE	Fenol; 4 Nitrofenóis; 5 Clorofenóis; 1 Cresol.	Água de rio – 100 mL	<sup>N</sup> LDO-HSs – 60 mg	Não utiliza	HPLC-DAD	(Tang <i>et al.</i> , 2014)

Técnica	Analitos	Matriz - volume	Solvente extrator	Solvente dispersor	Técnica de determinação	Referência
<sup>g</sup> IL-DLLME	5 clorofenóis	Mel – 5 mL	<sup>h</sup> [C <sub>4</sub> MIM][BF <sub>4</sub> ] – 100 µL	<sup>o</sup> LiNTf <sub>2</sub> – 300 µL	<sup>l</sup> HPLC-DAD	(Fan, C. <i>et al.</i> , 2015)
DLLME	2-nitrofenol; 3 fármacos; 6 inseticidas; 3 °HPAs	Água de lago e rio – 5 mL	<sup>d</sup> [P <sub>6,6,6,14</sub> <sup>+</sup> ] <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] – 25 mg	Metanol – 20 µL	<sup>e</sup> HPLC-UV	(Yu <i>et al.</i> , 2016)
DLLME	2 Hormônios; 3 Cresóis	Água de aquicultura – 6 mL	Clorofórmio – 83 µL	Acetona – 995 mL	<sup>f</sup> HPLC–FLD	(Wu <i>et al.</i> , 2016)
DLLME	Bisfenóis (A, S, F, P, Z, AP e F)	Urina humana - 5 mL	1,2-dicloroetano – 500 mL	Acetona – 750 µL	LC-MS/MS	(Rocha <i>et al.</i> , 2016)
<sup>j</sup> ILVALLME	Bisfenóis (A e S)	Efluente indústria papel – 50 mL	<sup>k</sup> C <sub>4</sub> MIM-PF <sub>6</sub> – 100 µL	Metanol – 5000 µL	<sup>l</sup> LC–MS/MS	(Asati <i>et al.</i> , 2017)

<sup>a</sup> Microextração líquido-líquido dispersiva; <sup>b</sup> Cromatografia gasosa - espectrometria de massa; <sup>c</sup> Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; <sup>d</sup> Tri-hexil-tetradecil fosfônio; <sup>e</sup> Cromatografia líquida com detecção UV; <sup>f</sup> Cromatografia líquida com detecção por fluorescência; <sup>g</sup> Microextração líquido-líquido dispersiva com líquido iônico; <sup>h</sup> Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio; <sup>i</sup> Cromatografia líquida de com detector arranjos de fotodiodo; <sup>j</sup> Microextração líquido-líquido dispersiva com líquido iônico assistida por vórtex; <sup>k</sup> 1-Butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato; <sup>l</sup> Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa; <sup>m</sup> Extração dispersiva em fase sólida; <sup>n</sup> Esferas vazias de óxido duplo em camadas; <sup>o</sup> Sal de lítio de bis (trifluorometano) sulfonimida; <sup>p</sup> Microextração líquido-líquido com solvente supramolecular; <sup>q</sup> Microextração em fase líquida suportada em fibra.

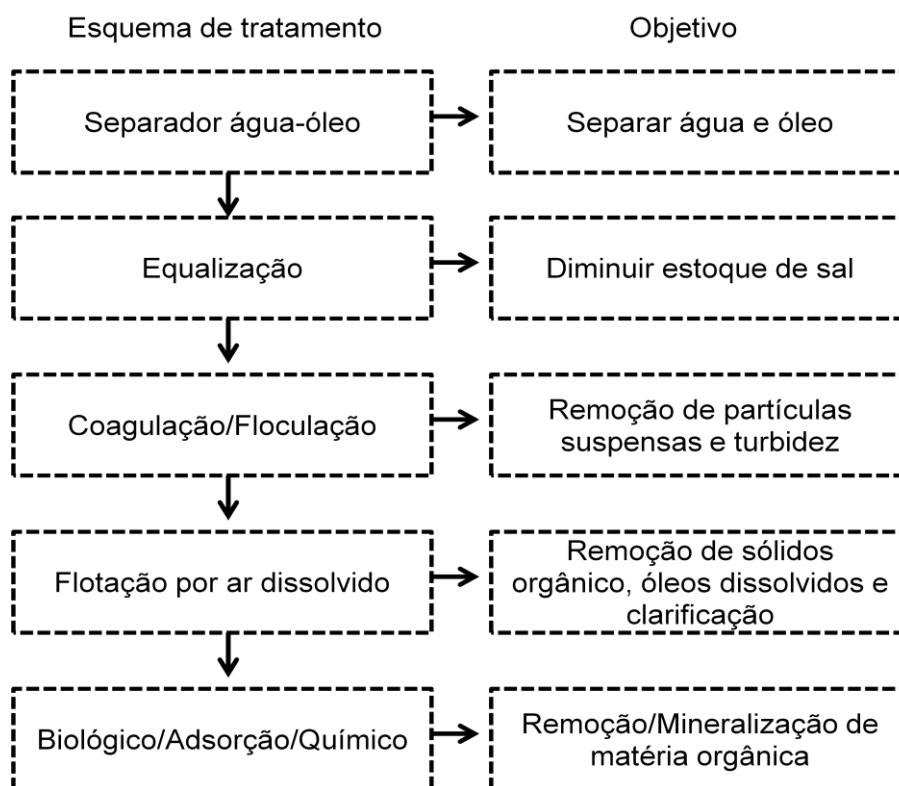


### 3.6 Principais tratamentos de efluentes utilizados em refinarias

O processo de refino de petróleo consome grande quantidade de água, cerca de 0,4 - 1,6 vezes o volume de óleo processado, o que conseqüentemente gera milhões de litros de efluente os quais podem ser dispostos no ambiente (Coelho *et al.*, 2006). Para isto, é necessário que se tenham boas práticas de tratamento de efluentes a fim de evitar contaminações ao homem e biota.

Na Figura 4, é apresentado um diagrama da seqüência genérica para tratamento de efluente de refinaria de petróleo (Jafarnejad, 2017a). Existem dois estágios básicos de tratamento, onde a primeira etapa consiste em tratamentos mecânicos e físico-químicos seguidos pelo tratamento avançado do efluente primário pré-tratado (Tang, 2016).

**Figura 4.** Diagrama esquemático genérico de tratamento de efluente de refinaria.



Fonte: adaptado de Diya'uddeen *et al.* (2011)

O tratamento primário é essencial, uma vez que permite o uso eficiente e prolongado da unidade de tratamento secundário. Nesta etapa, os componentes heterogêneos do efluente, como sólidos em suspensão, líquidos imiscíveis, partículas sólidas e substâncias suspensas (colóides ou dispersões), são reduzidos significativamente. Este processo é feito por ação da gravidade em separadores API (do inglês, *American Petroleum Institute*) ou tanques de separação. Sem o tratamento primário, a presença de sais em excesso pode inibir fortemente o tratamento biológico subsequente (Renault *et al.*, 2009). O tratamento mecânico é seguido por processo físico-químico. Neste, a concentração de metais pesados é diminuída e os sólidos em suspensão de pequenas dimensões são aglomerados em partículas de grande dimensão para facilitar a remoção por filtração, sedimentação ou flutuação (El-Naas *et al.*, 2009).

O tratamento avançado tem como objetivo reduzir o nível de contaminação do efluente para limites permitidos para descarte em corpos de água. Várias técnicas são utilizadas como métodos de tratamento avançado, por exemplo, biorreatores fluidizados e processos adsortivos por membranas, porém a mais utilizada é o tratamento biológico (Shariati *et al.*, 2011; Mutamim *et al.*, 2012; El-Naas *et al.*, 2014). Este método consiste na degradação de compostos orgânicos em tanques de lodo com sistemas biológicos aeróbicos e anaeróbicos, monitorando-se continuamente a temperatura, a demanda química de oxigênio (DQO) e os contaminantes alvos a serem degradados (Lovatel *et al.*, 2015). Contudo, vale ressaltar que os processos biológicos possuem algumas desvantagens, tais como: a saturação de microrganismos a altas cargas de contaminantes, alguns compostos tóxicos podem não ser adequadamente eliminados, possível formação de subprodutos mais tóxicos que o de origem, taxas de reação lenta ocasionando maior consumo de energia e maiores gastos ao sistema, além da geração de lodo que pode estar contaminado (Mansouri *et al.*, 2014; Khan *et al.*, 2015).

Diante do exposto, o uso de tratamentos eficientes, que degradem compostos orgânicos recalcitrantes e mineralizem efluentes contaminados é de extrema importância. Para este fim, os Processos Oxidativos Avançados são extremamente eficientes e vem sendo aplicado para tratamento de ambientes contaminados (Lovatel *et al.*, 2015; Estrada-Arriaga *et al.*, 2016). Esses processos podem mineralizar

completamente os contaminantes orgânicos até CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos, sem formação de intermediários tóxicos (Estrada-Arriaga *et al.*, 2016).

### 3.6.1 Processos Oxidativos Avançados (POA's)

Nas últimas décadas, muitas pesquisas vêm sendo realizadas com intuito de desenvolver tecnologias ambientalmente apropriadas para degradação de contaminantes orgânicos. Os Processos Oxidativos Avançados (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. Além disso, os POA's vêm se destacando devido a sua alta eficiência de descontaminação de ambientes, baixa seletividade e baixo custo operacional frente a outros processos (Tanveer e Guyer, 2013; Khankhasaeva *et al.*, 2015).

Os POA's são processos físico-químicos em que a degradação do contaminante ocorre via fotólise direta, onde a luz é a única fonte capaz de degradar o contaminante, ou por meio de oxidantes radicalares a base de oxigênio, como o radical hidroxila (<sup>•</sup>OH). Este possui alto potencial padrão de redução (+2,8 V), sendo suficiente para mineralizar matéria orgânica a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos (De S. Guimarães *et al.*, 2014; Nezamzadeh-Ejhiéh e Ghanbari-Mobarakeh, 2015).

Na maioria dos casos, os mecanismos reacionais das degradações de compostos orgânicos envolvendo POA's é bastante complexo e envolve vários caminhos reacionais. Esta dificuldade é agravada quando o meio reacional contém vários compostos, como normalmente ocorre em efluentes reais (Mohammadi e Sabbaghi, 2014). O ataque dos radicais hidroxilas aos compostos alvo pode sofrer interferência com a presença de espécies químicas na água, como carbonatos e bicarbonatos, ou interferências oriundas do processo de mineralização. Logo, esses íons podem reagir com os radicais hidroxilas competindo com o composto alvo (Reddy e Kim, 2015; Tang, 2016)

Os possíveis caminhos reacionais descritos na literatura envolvendo o ataque dos radicais hidroxilas a um contaminante orgânico são (Tang, 2016):

- Abstração de prótons a partir da reação do radical hidroxila para oxidação de compostos orgânicos (Equação 3).



- Adição eletrofílica de um radical hidroxila a compostos insaturados que contém ligações  $\pi$ , levando a formação de radicais orgânicos. Esse tipo de reação geralmente ocorre com hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos (Equação 4).



- Transferência de elétrons com a redução do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) a um ânion hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) por um substrato orgânico. Estas reações ocorrem quando a adição eletrofílica e abstração de hidrogênio não são favorecidas, como por exemplo, na presença de hidrocarbonetos clorados (Equação 5) (Tang, 2016).



A versatilidade dos POA's reside na diversidade de caminhos para geração de radicais hidroxilas e de oxidantes como ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação UV, fotocatalisadores, íons ferrosos (reagente Fenton). Além disso, existe a possibilidade da combinação destes, como por exemplo,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , fotocatalisadores/UV, etc. Assim, estes processos podem ser divididos em sistemas homogêneos ou heterogêneos (quando na presença de catalisadores sólidos), e podem estar, ou não, na presença de radiação UV (Reddy e Kim, 2015; Wang e Shih, 2015).

O sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  tem se mostrado eficiente na degradação de diversos contaminantes presentes em água, tais como compostos organofosforados, fármacos, corantes, entre outros (Ai *et al.*, 2014; Chenna *et al.*, 2016; Ao e Liu, 2017). A fotólise do peróxido de hidrogênio é a fonte geradora da espécie oxidante  $\cdot\text{OH}$  que atua diretamente nos compostos orgânicos, já que o emprego do  $\text{H}_2\text{O}_2$  torna-se eficaz quando combinado com outros reagentes ou fontes de energia capaz de dissociá-lo para geração destes radicais. A irradiação, com comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e intensidades adequadas, provoca a quebra da ligação O-O do peróxido, sendo então iniciadas reações em cadeia (Neyens e Baeyens, 2003; Reddy e Kim, 2015).

As vantagens de se utilizar o processo  $H_2O_2/UV$  podem ser atribuídas ao reagente peróxido ser totalmente solúvel em água, não haver limitações de transferência de massa, além de não necessitar um processo de separação posterior ao tratamento. Ainda, o pH do meio deve ser menor que 4, para anular o efeito de espécies sequestradoras de radicais, especificamente iônicas como íons carbonato e bicarbonato presentes na água, conduzindo a uma maior taxa de degradação (Gogate e Pandit, 2004; Litter, 2005; Reddy e Kim, 2015). Em meio alcalino, o  $\cdot OH$  reagirá por ataque nucleofílico, já em meio ácido as reações ocorrerão por ataque eletrofílico (Reddy e Kim, 2015; Chenna *et al.*, 2016).

Outro método que tem sido empregado para degradação de contaminante orgânico através da geração do radical hidroxila é a ozonização, devido ao alto potencial de oxidação do ozônio (2,07 V) que pode reagir diretamente com o contaminante orgânico (Augugliaro *et al.*, 2006; Bustos-Terrones *et al.*, 2016). Porém seu uso só é caracterizado como POA quando o mesmo se decompõe formando radical hidroxila. Além disso, para aumentar sua eficiência de degradação, a este processo pode ser adicionado  $H_2O_2$  ou luz UV (Gong *et al.*, 2008). O  $H_2O_2$  torna o contaminante mais suscetível ao ataque do ozônio através de transferência de elétrons, enquanto a radiação UV fornece energia para quebrar as ligações químicas através de ozonização direta, fotólise direta e decomposição do radical hidroxila (Sharrer e Summerfelt, 2007; Bustos *et al.*, 2014).

Embora o ozônio seja capaz de degradar uma grande diversidade de compostos orgânicos, esta tecnologia ainda não é muito consolidada devido a algumas limitações desta técnica. Dentre estas, destaca-se o custo de implementação dos sistemas de ozonização. Outro desafio está na necessidade de um rigoroso controle da temperatura de reação, pois a solubilidade do ozônio diminui com o aumento da temperatura, e consequentemente, a quantidade de ozônio disponível para a reação é reduzida, resultando no decréscimo da degradação (Li *et al.*, 2010; Reddy e Kim, 2015).

O processo Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) é amplamente utilizado para degradação de compostos recalcitrantes e aumento da biodegradabilidade de meios contaminados (Gogate e Pandit, 2004; Segura *et al.*, 2015). Suas principais vantagens são o baixo custo e não toxicidade dos reagentes, ausência da limitação de transferência de massa devido à natureza catalítica homogênea das reações e ser um processo tecnologicamente simples (Lopez *et al.*, 2004; De Moraes e Zamora, 2005; Kochany e

Lipczynska-Kochany, 2009). Em contrapartida, uma desvantagem deste processo é a formação de resíduos de ferro, já que certas quantidades de sais férricos necessitam ser dispostas após o tratamento (Li *et al.*, 2010). Este processo consiste na combinação de um sal de ferro com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) em meio ácido, promovendo a rápida geração de radicais hidroxila (Neyens e Baeyens, 2003; Deng e Englehardt, 2006; Li *et al.*, 2010; Tang, 2016). Assim, a eficiência do tratamento dependerá de fatores como pH, dosagem de ferro e de peróxido. Neste sentido, a maior geração de radicais hidroxilas será em pH ácido, entre 2 e 4, onde as maiores taxas de degradações serão atingidas assim como a regeneração do peróxido de hidrogênio (Shimizu *et al.*, 2012; De S. Guimarães *et al.*, 2014).

$Fe^0$  também pode conduzir a oxidação de compostos orgânicos na presença de oxigênio. Neste caso, o oxigênio dissolvido é o principal acceptor de elétrons, levando a rápida oxidação do  $Fe^0$ . Simultaneamente, pode ocorrer a decomposição do peróxido de hidrogênio, a partir da oxidação do  $Fe^0$ , produzindo radical  $\cdot OH$ . Apesar de o processo Fenton ser eficiente no tratamento de efluentes, esta reação pode ser catalisada a partir da combinação com a radiação UV/Vis (comprimento de onda de 180 a 400 nm). Este processo é então chamado Foto-Fenton (He *et al.*, 2013; Segura *et al.*, 2015). Uma das vantagens deste sistema é a alta profundidade de penetração de luz, o intenso contato entre contaminante e agente oxidante (por se tratar de um processo homogêneo) e o possível aproveitamento da energia solar no processo. Em contrapartida, as desvantagens deste sistema estão associadas aos baixos valores de pH requeridos e necessidade de remoção de ferro após as reações (Reddy e Kim, 2015).

Entre os POA's, a fotocatalise heterogênea é uma excelente alternativa para remediação de meios contaminados. Essa técnica é amplamente empregada para mineralização de efluentes industriais como efluentes de refinaria de petróleo, indústria madeireira para produção de papel, efluente de indústria têxtil, entre outros (Levchuk *et al.*, 2015; Moslehyani *et al.*, 2015; Jorfi *et al.*, 2016).

Esse processo é extremamente eficiente para mineralização de compostos orgânicos uma vez que promove a completa degradação de contaminantes sem formação de subprodutos, aumentando a biodegradabilidade de efluentes contaminados e permitindo seu correto descarte no ambiente.

### 3.6.1.1 Fotocatálise heterogênea

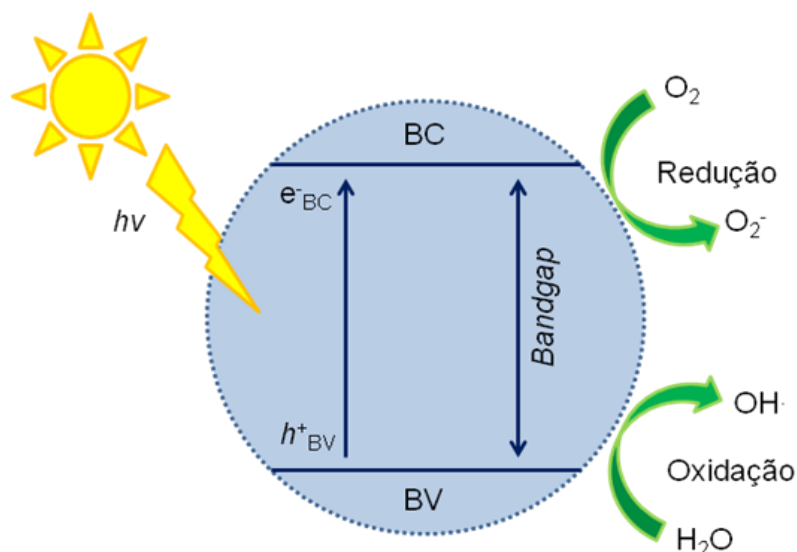
O princípio da fotocatálise heterogênea consiste na ativação de um catalisador sólido por luz solar ou artificial para geração de radical hidroxila e degradação de contaminantes orgânicos via reações de oxidação e redução (Turki *et al.*, 2015). Diversos fotocatalisadores podem ser utilizados na fotocatálise heterogênea, como CdS, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuS/ZnS. No entanto, o TiO<sub>2</sub> se destaca devido a sua alta atividade frente a degradação de compostos tóxicos, baixo custo, não toxicidade, baixa solubilidade em água, estabilidade em uma ampla faixa de pH, possibilidade de ativação com luz solar (quando dopado com metais), assim como alta estabilidade estrutural e foto estabilidade (Fagan *et al.*, 2016; Jiang *et al.*, 2017; Tran *et al.*, 2017).

Os materiais sólidos são classificados de acordo com sua condutividade elétrica, como condutores, semicondutores e não condutores. Nos condutores, os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a Banda da Valência (BV) e Banda de Condução (BC)

Os catalisadores semicondutores apresentam bandas de valência (BV) e de condução (BC) separadas por uma diferença finita de energia, chamada energia de *bandgap* ( $E_{bg}$ ). A BV corresponde a região eletronicamente ocupada, enquanto que 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. Assim, o elétron e a lacuna podem recombinar-se, liberando energia na forma de calor similar a energia dos metais. Isto acaba reduzindo a eficiência fotocatalítica do catalisador, ou podem gerar transferência de elétrons com outras espécies em solução. Deste modo, a eficiência fotocatalítica dependerá da competição entre os pares  $e^-/h^+$  na superfície do catalisador, a recombinação desses pares e seu reaproveitamento em reações redox (Mishra e Chun, 2015; Ahmad *et al.*, 2016). Na Figura 5 está ilustrado o mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor (Ahmad *et al.*, 2016).

Nos catalisadores não condutores, existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica (Saleh *et al.*, 2016; Unnikrishnan e Srinivas, 2016).

**Figura 5.** Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de Ahmad *et al.* (2016)

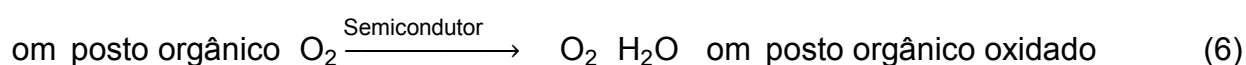
As reações de redução ocorrem entre o elétron da banda de condução e  $O_2$  ou  $H_2O_2$ , em regiões de alta densidade eletrônica que podem intermediar a produção de hidrogênio gasoso e outras espécies oxidantes. As reações de oxidação ocorrerão entre a lacuna da banda de valência e  $H_2O$ ,  $\cdot OH$  ou diretamente com o substrato orgânico a ser degradado. Assim, a lacuna gerada deverá possuir potencial de oxidação positivo e suficientemente elevado para induzir a produção de radical  $\cdot OH$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, os quais induzem à oxidação de um significativo número de moléculas orgânicas e espécies ionizadas, devido a sua baixa seletividade. Em resumo, ambas as reações podem formar radical hidroxila ou degradar diretamente o composto orgânico.

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 (Fan, X. *et al.*, 2015; Nuengmatcha *et al.*, 2016; Shavisi *et al.*, 2016).

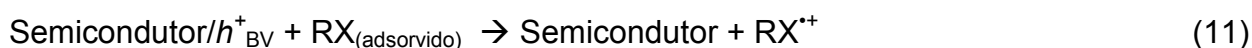


### 3.6.1.1.1 Reações fotocatalíticas

A Equação 6 representa, em termos gerais, a mineralização de um contaminante orgânico (Molinari *et al.*, 2017). A partir da fotoativação de um semicondutor, se iniciam as reações simultâneas entre a superfície do material irradiada e o composto orgânico a ser degradado, resultando na formação do par elétron/lacuna e, conseqüentemente, ocorrem as reações de oxirredução (Equação 7). Em contrapartida, se houver recombinação interna entre a lacuna da BV e o elétron da BC, ocorre a diminuição da eficiência do catalisador através da liberação de energia térmica (Equação 8) (Liu *et al.*, 2012; Gotostos *et al.*, 2014).



As lacunas fotogeradas possuem potenciais suficientemente positivos para gerar radicais hidroxila a partir de moléculas de água ou espécies contendo grupos hidroxila (Equações 9 e 10), adsorvidos na superfície do fotocatalisador. Ainda, os compostos orgânicos (RX) presentes no meio podem ser oxidados diretamente pela lacuna (Equação 11) (Mohamed e Bahnemann, 2012; Shavisi *et al.*, 2016).



Em resumo, as reações fotocatalíticas podem ser fundamentadas em quatro etapas: transferência de massa do contaminante orgânico na fase líquida para a superfície do catalisador, adsorção do contaminante orgânico para a superfície do catalisador ativado (a ativação da superfície por fóton de energia ocorre

simultaneamente nesta etapa), reações fotocatalíticas para a fase adsorvida na superfície do catalisador e por fim dessorção do intermediário da superfície do catalisador (Yasmina *et al.*, 2014; Fagan *et al.*, 2016). Porém, para se obter taxas de degradações satisfatórias, alguns parâmetros devem ser otimizados como pH, massa de catalisador, fonte de irradiação, entre outros. Uma vez que essas variáveis afetarão atividade dos fotocatalisadores, interferindo no rendimento dos processos.

### 3.6.1.1.2 Principais fatores que afetam a atividade fotocatalítica

#### a) pH

O pH do meio reacional tem um efeito significativo nas propriedades de cargas superficiais dos catalisadores, assim como no mecanismo de formação do radical hidroxila, produzido na superfície dos semicondutores pelas reações entre as lacunas geradas e os íons hidróxidos. pH neutro ou básico contribui para formação de íons hidroxilas e, conseqüentemente, geração de radicais hidroxilas. Neste caso, a espécie mais ativa do meio, é o  $\cdot\text{OH}$ . Já em pH ácido, a espécie predominante para as reações de oxidação são as lacunas positivas (Umar e Aziz, 2013; Jallouli *et al.*, 2014).

Assim, a superfície do semicondutor permanecerá carregada positivamente em meio ácido e carregada negativamente em meio alcalino. Em pH elevado, os elétrons da BV tornam-se mais reativos, enquanto que em pH baixo, as lacunas se tornam menos efetivas já que o  $\cdot\text{OH}$  é a espécie predominante na oxidação fotocatalítica.

O pH influencia na interação das moléculas orgânicas com o catalisador, assim como no tipo de radicais ou intermediários formados durante as reações fotocatalíticas. Ele tem um papel significativo na adsorção do contaminante com a superfície do semicondutor, influenciando a taxa de degradação do contaminante (Berberidou *et al.*, 2017). Além disso, a carga superficial e a transferência de elétrons também são afetadas pelo pH, uma vez que as mudanças de pH, devido a variações nas distribuições de cargas moleculares, podem afetar a quebra de ligações durante a fotocatalise (Hassan *et al.*, 2016).

O pH do meio também irá depender do tipo de composto, bem como o ponto de carga zero (PCZs) do semicondutor. Ou seja, entre a interação eletrostática da

superfície do catalisador e contaminante (Chong, Lei, *et al.*, 2009). O PZC é uma condição em que a carga superficial do semicondutor é zero ou neutra e se encontra na faixa de pH entre 4,5 – 7, dependendo dos catalisadores utilizados. Por 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.

Quando em condições 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. Tais 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 subsequentes.

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 (Gogniat *et al.*, 2006; Ahmed *et al.*, 2011; Shao *et al.*, 2013). O pH das reações foto catalíticas vem sendo avaliado em degradações de fármacos em solução aquosa, corantes em efluente, fenóis em efluente (Mohammadi e Sabbaghi, 2014; Sarasidis *et al.*, 2014; Zangeneh *et al.*, 2015; Estrada-Arriaga *et al.*, 2016), variando entre 4 - 11.

## **b) Massa de catalisador**

A massa de catalisador tem um efeito significativo nas reações fotocatalíticas em soluções aquosas. Para qualquer tipo de reator, as taxas de degradação são diretamente proporcionais a massa de semicondutor, indicando a heterogeneidade do sistema. Neste caso, uma dependência linear se mantém até certo ponto em que as taxas de degradação começam a decrescer, tornando-se independente da massa de catalisador (Saquib *et al.*, 2008).

Ao se aumentar a quantidade de catalisador haverá aumento de sítios ativos na sua superfície e conseqüente aumento na geração de radicais hidroxilas (Saquib *et al.*, 2008). Em contrapartida, quando se aumenta a massa de catalisador acima de um nível de saturação, ou seja, de um estado de turbidez elevado, a adsorção de fótons de

luz diminui significativamente. O excesso de partículas de catalisador pode criar um efeito de triagem de luz, induzindo a agregação de partículas e reduzindo a área superficial do catalisador (Nezamzadeh-Ejehieh e Khorsandi, 2011). Assim, este limite dependerá da geometria do foto reator que deverá operar abaixo do nível de saturação de catalisador. Além disso, todas as partículas do semiconductor devem ser atingidas pela radiação. Acima da quantidade ideal ocorre um efeito de espalhamento da radiação pelo excesso de partículas aglomeradas, aumento na turbidez da solução e, conseqüentemente, a redução da penetração de luz. Serão afetadas também a geração do radical hidroxila e as taxas de degradação fotocatalítica (Nakata e Fujishima, 2012; Pelaez *et al.*, 2012).

### **c) Tipo de catalisador**

Através da escolha adequada do catalisador também é importante não somente para controlar o grau da conversão dos contaminantes, mas também selecionar diferentes rotas de reação, de forma a evitar a formação de subprodutos indesejáveis (Lee *et al.*, 2016). Esses catalisadores devem apresentar, como principais propriedades, uma elevada capacidade de conversão total, estabilidade física e química em meio ácido e resistência a venenos (substâncias que desativam o catalisador) presentes nos efluentes a serem tratados (Wang *et al.*, 2009). Logo, algumas dificuldades devem ser superadas em relação a estabilidade dos materiais, como: perda de área superficial do catalisador ou suporte, saturação dos sítios ativos por depósito de material orgânico ou inorgânico na superfície do catalisador, síntese e lixiviação do material.

Os catalisadores podem estar presentes na solução na forma suspensa ou imobilizados em suportes. Uma série de suportes com micropartículas vem sendo utilizados com intuito de aumentar o contato superficial entre catalisador e contaminante. Diferentes tipos de argilas naturais, como bentonitas e zeólitas, vêm sendo utilizadas para este fim devido a sua alta capacidade de adsorção (Kıranşan *et al.*, 2014; Hassani, Khataee, *et al.*, 2015; Hassani, Soltani, *et al.*, 2015). Porém, ainda assim, a imobilização de catalisadores em materiais inertes, embora facilite sua remoção e reciclo, dificulta a penetração de fótons em toda a superfície do material. Por conseqüência ocorre uma redução nos sítios ativos disponíveis para reagir e,

consequentemente, limitações de transferência de massa (Chong, Vimonses, *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2009). Em contrapartida, catalisadores suspensos são difíceis de serem removidos e reutilizados, necessitando-se assim de processos de separação para sua reutilização. Contudo, esses materiais possuem maior área superficial, quando comparados com materiais suportados, o que confere maior atividade catalítica devido a grande disponibilidade de sítios ativos para as reações fotocatalíticas (Ahmad *et al.*, 2016). Além disso, modificações morfológicas, tais como aumento de área e porosidade, modificações químicas com *doping* de metais ou semimetais e incorporação a óxidos podem melhorar significativamente as taxas de degradações fotocatalíticas, facilitando a transferência de carga superficial (Yang, J. *et al.*, 2013; Bai *et al.*, 2016).

A eficiência dos catalisadores é afetada por sua área superficial uma vez que as reações de oxidação ocorrem na superfície destes materiais. Normalmente a estrutura e morfologia dos catalisadores dependem do tipo de síntese utilizado. Por exemplo, diferentes temperaturas dos surfactantes podem formar cristais com diferentes tamanhos, estruturas e formas. Assim como o pH, que terá influência na morfologia do cristal. Logo, cristais de um mesmo material com diferentes morfologias exibirão diferente sensibilidade frente a luz visível, o que afetará suas propriedades catalíticas e, consequentemente, sua eficiência frente as reações de oxidação (Meshram *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2014; Xie *et al.*, 2015). Além disso, a estrutura morfológica destes materiais irá influenciar sua energia de *band-gap*, uma vez que a estrutura eletrônica dos semicondutores é representada em termos de energia de bandas (Sapkal *et al.*, 2012). Para isto, são utilizadas estratégias para adaptar estruturas porosas com objetivo de aumentar sua área superficial e, consequentemente, facilitar a transferência de massa e migração de cargas na superfície do catalisador fotoativado (Wen *et al.*, 2017).

Na literatura não são encontrados muitos trabalhos que utilizam matérias naturais como catalisadores. No trabalho de Luo *et al.* (2009) os autores utilizaram areia negra natural de uma praia na Nova Zelândia como catalisador após um processo de síntese. Primeiramente a areia passou por processos físicos de separação e moagem, após foi revestida com sílica utilizando cloreto de hexadecil trimetil amônio, em seguida foi depositado  $\text{TiO}_2$  sobre a areia para obtenção de um fotocatalisador magnético.

Batista *et al.* (2017) utilizaram óxido de nióbio de fonte natural, de uma praia no Brasil, para sintetizar um catalisador e aplicar para degradação de corante por fotocatalise. Para síntese do catalisador foi utilizado sal de amônio do complexo de oxalato de nióbio ( $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

Além destes, não foram encontrados na literatura trabalhos que utilizassem materiais naturais sem alteração morfológica na sua estrutura, para aplicação em fotocatalise heterogênea.

#### **d) Fonte de irradiação**

A fonte de irradiação, em conjunto com o tipo de catalisador utilizado, é um dos principais fatores que influenciam as reações fotocatalíticas, uma vez que determinam a formação do par elétron/lacuna. O espectro eletromagnético da irradiação UV pode ser classificado, em termos de faixa de  $\lambda$ , como U -A (315 – 400 nm), UV-B (280 – 315 nm) e UV-C (100 – 280 nm). No entanto, nem todos os microrganismos são susceptíveis à radiação UV-C e alguns, altamente resistentes, podem sobreviver ao processo de desinfecção. Da mesma forma que a irradiação solar ao ar livre, a UV-C normalmente é absorvida pela atmosfera e não atinge a superfície da Terra. Assim, irradiações UV-C normalmente são adicionadas artificialmente em lâmpadas para ativação fotônica de catalisadores em fotorreatores. Ainda, um comprimento de onda mais longo de irradiação solar ( $\lambda > 400$  nm) também pode ser utilizado para degradação de compostos tóxicos (Cortes *et al.*, 2011; Zangeneh *et al.*, 2015; Ahmad *et al.*, 2016; Lee *et al.*, 2016).

A natureza fotônica das reações fotocatalíticas é dependente da fonte de radiação utilizada, a qual irá afetar a degradação de substratos orgânicos. Para se obter uma taxa de reação fotocatalítica elevada, particularmente no tratamento de água, é necessária uma intensidade de luz relativamente elevada para ativar os sítios ativos do catalisador via fotólise (Fagan *et al.*, 2016). Assim, a conversão orgânica na presença de  $\lambda < 400$  nm dependerá da quantidade de elétrons/lacunas gerados no processo e da duração de intensidade da luz. Além disso, a posição da lâmpada no reator e a distância de penetração de luz nas partículas superficiais do catalisador também irão influenciar na geração do par elétron/lacuna. Ou seja, quanto mais próxima a lâmpada estiver da reação, maior será a quantidade de fótons que incidirá na

solução (Nam *et al.*, 2009). Assim, deve-se considerar a distribuição da luz no interior do reator, devido aos efeitos de adsorção, reflexão e dessorção pelas partículas do catalisador. Se a massa de catalisador estiver em excesso no meio reacional, pode ocorrer uma opacidade do sistema, o que dificultará a passagem de luz na solução (Spasiano *et al.*, 2015)

Outra fonte emissora de fótons para as reações de fotocatalise é o sol, o qual possui energia que pode ser convertida em energia química por reações foto assistidas (Oliveira *et al.*, 2015). Logo, as taxas de reação fotocatalítica solar aumentam com o aumento da irradiação solar, ou seja, o número total de fótons recebidos por um fotorreator pode ser calculado medindo a irradiância solar em torno das paredes do reator. Cabe ressaltar que, sob condições climáticas incontrolláveis e baixas intensidades solares (dias nublados e chuvosos), a dependência de rendimento quântico da irradiância não pode ser calculada. Assim, em fotocatalise heterogênea, os perfis de taxa de reação são proporcionais ao número de fótons recebidos no fotocatalisador sólido (Bello *et al.*, 2017).

#### **e) Outros fatores que afetam a atividade fotocatalítica**

Além dos fatores citados anteriormente, a temperatura, a estrutura química do contaminante, presença de espécies iônicas, turbidez do sistema e O<sub>2</sub> dissolvido também podem afetar a eficiência de um processo fotocatalítico (Fagan *et al.*, 2016).

A temperatura do sistema pode alterar a eficiência das degradações fotocatalíticas, sendo que temperaturas acima de 80 °C desfavorecem a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador e causam uma redução na mineralização dos contaminantes. Isto favorece um aumento na recombinação dos portadores de carga e a dessorção das espécies adsorvidas, desfavorecendo a adsorção do contaminante na superfície do catalisador (Diya'uddeen *et al.*, 2011). Em contrapartida, em sistemas com temperaturas menores que 20 °C a dessorção dos produtos formados será mais lenta do que a degradação do mesmo, o que limitará a adsorção de reagentes para posteriores reações (Ahmad, H. *et al.*, 2015). Como consequência, as temperaturas ideais para as reações fotocatalíticas estão na faixa de 20 a 80 °C. (Wu *et al.*, 2015).

Além disso, devido a ativação fotônica, a fotocatalise heterogênea não necessita de aquecimento e pode ser operada a temperatura ambiente (Fagan *et al.*, 2016).

A estrutura química do contaminante também influenciará a eficiência do processo, já que compostos recalcitrantes são difíceis de serem oxidados. Neste caso, cada substrato orgânico terá um efeito no tempo de irradiação. Grupo retirante de elétrons como nitrobenzeno, por exemplo, que são mais aptos a oxidação direta, quando comparados a compostos com grupos doadores de elétrons (Bahnemann, 2004; ad jeničić *et al.*, 2009; Chong *et al.*, 2010). Além disso, a concentração do contaminante irá interferir na potência da radiação, já que concentrações mais altas exigem maior potência da lâmpada UV e maior dosagem de oxidante e/ou um tempo de retenção maior (Ahmad *et al.*, 2016).

Espécies iônicas também poderão interferir positiva ou negativamente nos processos fotocatalíticos. Alguns ânions inorgânicos como cloretos, sulfatos, fosfatos, nitritos, brometos, cianetos, grupos alquila, alcoóis entre outros podem inibir a fotocatalise uma vez que consomem radicais livres como  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OH}_2$ ,  $\text{O}^{2-}$ , resultando em desperdício de energia do sistema (Rauf e Ashraf, 2009; Hassan *et al.*, 2016). A presença de sais também pode interferir negativamente o sistema devido a neutralização de cargas superficiais, o que aumenta as limitações de transferência de massa e reduz os contatos de superfície entre os contaminantes e os catalisadores (Hassani, Khataee, *et al.*, 2015). Já a ação de oxidantes como os oxiânions  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{IO}_4^-$ ,  $(\text{S}_2\text{O}_8)^{2-}$  e  $\text{BrO}_3^-$  aumentam a fotorreatividade eliminando elétrons da banda de condução e reduzindo a recombinação de cargas (Subramonian e Wu, 2014).

O oxigênio dissolvido é importante nas reações fotocatalíticas uma vez que participa da estequiometria da reação e, sendo assim, não ocorrerá fotodegradação sem sua presença no meio. Ainda, o oxigênio é empregado como receptor de elétrons, auxiliando a prevenir a recombinação do par elétron/lacuna e, além disso, ele não afeta a adsorção do contaminante na superfície do catalisador (Akpan e Hameed, 2009; Spasiano *et al.*, 2015).

A turbidez também terá efeito sob a fotocatalise uma vez que ela está relacionada a partículas insolúveis presentes na solução, as quais afetam as propriedades ópticas do catalisador, impedindo a incidência de luz no sistema. Assim, níveis excessivos de turbidez poderão reduzir a mineralização dos contaminantes devido a efeitos de blindagem que atenuam a penetração de luz, fazendo com que



estes contaminantes resistam ao tratamento (Fernández-Ibáñez *et al.*, 2009; Subramonian e Wu, 2014; Fagan *et al.*, 2016).

### **3.6.1.2 Mecanismos reacionais envolvendo fotocatalise e contaminantes fenólicos**

A existência de diferentes mecanismos de reação irá depender do tipo de catalisador e do comprimento de onda utilizado. As lacunas geradas desempenham um papel importante na degradação do fenol na oxidação direta e na formação de radicais hidroxilas, bem como nos radicais livres formados por elétrons fotoexcitados que também participam desse processo (Silva *et al.*, 2014).

De acordo com a literatura, os processos de Fotocatalise com TiO<sub>2</sub>/UV geram pelo menos 20 intermediários oriundos do fenol, contudo os principais compostos formados são a hidroquinona, benzoquinona e catecol. Estes intermediários são formados pelo ataque do radical hidroxila no anel fenílico. Após, os intermediários formados poderão gerar ácidos orgânicos de cadeia curta como ácido maleico, oxálico, fórmico e acético, além de CO<sub>2</sub> (Grabowska *et al.*, 2012).

A oxidação catalítica do fenol ocorre via mecanismo redox e via radicais livres, sendo que cada um destes mecanismos requer diferentes sítios ativos na superfície do catalisador. Em meio aquoso, o fenol se dissocia em íons H<sup>+</sup> por ressonância, gerando sítios ativos carregados negativamente, os quais podem facilitar o ataque eletrofílico (Santos *et al.*, 2005; Al-Hamdi *et al.*, 2015).

A presença de grupos substituintes no anel aromático irá influenciar na intensidade de carga negativa no anel por efeito indutivo. Ou seja, este efeito será influenciado pela natureza e disposição dos constituintes do anel que transmite propriedades de retirada ou doação de elétrons aos substituintes. Além disso, devido ao forte efeito de ressonância e doação de elétrons, os radicais hidroxila irão atacar preferencialmente os grupos substituintes nas posições orto e para (Aslam *et al.*, 2014; Karci, 2014).

Alguns produtos intermediários formados por degradação fotocatalítica do *p*-cresol são 4-metilcatecol, ácido 4-hidroxibenzóico, álcool 4-hidroxibenzil e 4-hidroxibenzaldeído. Estes intermediários são menos tóxicos que o produto original,

*p*-cresol. O ataque do radical hidroxila na posição *orto* resultará na formação do 4-metilcatecol, via quebra do anel aromático. Se a ação do radical hidroxila for ao grupo metil, ocorrerá a formação dos intermediários álcool 4-hidroxibenzil, 4-hidroxibenzaldeído e ácido 4-hidroxibenzóico. Além disso, podem ser formados ácidos carboxílicos, que são facilmente degradados a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Kshirsagar *et al.*, 2008; Grabowska *et al.*, 2012).

O mecanismo de degradação dos fenóis mono-halogenados (clorofenóis, por exemplo) pode envolver a formação de um centro de reação carregado positivamente via desalogenação pela adição de um radical hidroxila seguido da eliminação de haletos (Peternel *et al.*, 2012).

Processos de oxidação via radical hidroxila para degradação de clorofenóis resultam em produtos de degradação mono e poli-hidroxilados. Por exemplo, a transformação de 4-clorofenol pode gerar 4-clororresorcinol, 4-clorocatecol e trihidroxibenzeno. Ainda, o radical hidroxila pode atacar o átomo de carbono ocupado pelo cloro, via eliminação resultando na liberação de Cl<sup>-</sup> livre (Gomez *et al.*, 2012; Peternel *et al.*, 2012)

A ordem de reatividade dos nitrofenóis pode ser explicada com base na formação e reatividade do íon nitrofenolato. Ainda, a força de acidez e a estabilidade do íon formado do 4-nitrofenol (4NP) é maior que do 2-nitrofenol (2NP), devido ao efeito de ressonância do anel aromático e a forças de indução do grupo nitro. O íon 2-nitrofenolato é menos estável em comparação com o íon 4-nitrofenolato devido à presença de impedimento estérico (Goyal *et al.*, 2014). A degradação do 4NP pode formar como principais subprodutos o 4-nitrocatecol; 1,2,4-benzenotriol; hidroquinona e NO<sub>2</sub> a partir de reações de abstração de H clivagem do anel aromático (Tang, 2016).

A formação de amônia durante degradações de nitrofenóis sugere reações de transferência de elétrons. Devido a efeitos desativantes dos grupos nitro, os nitrofenóis estão susceptíveis a reações de redução. Ainda, a degradação de nitrobenzenos pode ser descrita de acordo com o número de substituintes nitro como sendo nitrobenzeno > dinitrobenzeno > trinitrobenzeno. A presença de grupos NO<sub>2</sub> diminui a densidade de elétrons *p*, tornando mais difícil a transferência de elétrons na lacuna da banda de valência. Isto explica o fato de benzenos mono-substituídos serem mais fáceis de degradar quando comparados a benzenos di e tri-substituídos. Assim, a oxidação de

nitrofenóis via lacuna positiva parece ser o mecanismo mais adequado para as reações de degradação (Goyal *et al.*, 2014).

Diante do exposto, vale ressaltar que a formação de intermediários via fotocatalise terá influências de alguns fatores como temperatura, presença de oxigênio, concentração e tipo de catalisador. Assim, diante da presença de uma variedade de espécies carregadas e radicais gerados, é difícil estimar o mecanismo exato de formação de subprodutos (Santos, 2005).

### **3.6.1.3 Aplicações de fotocatalise heterogênea**

Na Tabela 3 estão apresentadas algumas aplicações da fotocatalise heterogênea para diversas matrizes e contaminantes de diferentes classes. Para a maioria dos trabalhos, é utilizada temperatura ambiente para as reações, o que evita gastos com o sistema. Ainda, pode-se notar que o  $\text{TiO}_2$  é o catalisador mais aplicado devido as suas vantagens bem estabelecidas na literatura (Nikokavoura e Trapalis, 2017). Contudo não foi encontrado na literatura trabalhos que utilizem materiais naturais, sem síntese, como catalisadores.

Além disso, nas últimas décadas, algumas modificações dos Processos Oxidativos Avançados foram propostas. Por exemplo, a oxidação eletroquímica, capaz de oxidar íons metálicos bem como compostos orgânicos (Brillas e Martínez-Huitle, 2015)(Moreira *et al.*, 2017), processo de oxidação assistido por ultrassom (Zhang *et al.*, 2016), oxidação por ar úmido (Monai *et al.*, 2016), reatores com membranas (Wang, X. *et al.*, 2017), entre outros. Estes processos, como os POAs clássicos, são baseados na oxidação de compostos orgânicos via radical hidroxila.

**Tabela 3.** Fotocatálise heterogênea aplicada para diferentes matrizes e fenóis

Matriz	Compostos	Catalisador	Volume de solução - Concentração	pH	Temperatura	Fonte de irradiação	Tempo de reação (horas)	Degradação (%)	Referência
Solução aquosa	Fenol	<sup>e</sup> Ti/Si/BS – 2000 mg	75 ml – 20 mg L <sup>-1</sup>	7-8		UVC - 400W	1	54	(Luo <i>et al.</i> , 2009)
Solução aquosa	Aspirina	TiO <sub>2</sub> – 50 mg	100 mL – 5 mg L <sup>-1</sup>	5,5	40°C	UVC – 8 W	1	73	(Ghajar e Sohrabi, 2012)
Solução aquosa	Corante metileno Blue;	ZnO/TiO <sub>2</sub> – 85 mg	10 mL – 0,028 µg L <sup>-1</sup>			UVA – 65 W	3	100	(Sapkal <i>et al.</i> , 2012)
Água	Corante - rodamina B	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> – 45 mg	55 mL - 1 × 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup>		Temperatura ambiente	UVC – 250 W	2	65	(Xin <i>et al.</i> , 2014)
Efluente	2,4-Diclorofenol	TiO <sub>2</sub> – 150 mg	250 mL – 10 mg L <sup>-1</sup>	11	Temperatura ambiente	UVC – 8 W	2	93	(Mohammadi e Sabbaghi, 2014)
Solução aquosa	Acetaminofen	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]/TiO <sub>2</sub> – 1000 mg	500 mL	8,3	30 °C	UVA - λ 365 nm	9	60	(Gotostos <i>et al.</i> , 2014)
Solução aquosa	Fenol	Au-ZnO – 1000 mg	50 mL – 20 mg L <sup>-1</sup>	7	26 °C	UVC - 1550 W		<sup>f</sup> 92	(Silva <i>et al.</i> , 2014)
Efluente real de refinaria		TiO <sub>2</sub> - 100 mg	5000 mL	4	32–37 °C	UVC – 88 W	2	<sup>f</sup> 40,68	(Khan <i>et al.</i> , 2015)

Matriz	Compostos	Catalisador	Volume de solução - concentração	pH	Temperatura	Fonte de irradiação	Tempo de reação (horas)	Degradação (%)	Referência
Efluente real de refinaria		TiO <sub>2</sub> – 200 mg	200 mL		Temperatura ambiente	UVC – 8 W	6	<sup>f</sup> 90	(Moslehya <i>et al.</i> , 2015)
Efluente de indústria madeireira	Ácido fórmico; Fenol	TiO <sub>2</sub> - 500 mg	40 mL – 0,22 ng L <sup>-1</sup>	7,4		UVA- 22 mW (cm <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup>	1	60	(Levchuk <i>et al.</i> , 2015)
Solução aquosa	Ciprofloxacim	TiO <sub>2</sub> – 150 mg	500 mL – 5–25 mg L <sup>-1</sup>	5		UVC – 16 W	2	60	(Hassani, Khataee, <i>et al.</i> , 2015)
Solução aquosa	Pentaclofenol	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO – 150 mg	100 mL - 10 mg L <sup>-1</sup>	9-10		UVC - 500 W	4	100	(Xie <i>et al.</i> , 2015)
Solução aquosa	Fenol	<sup>b</sup> ZnAlCe LDHs – 100 mg	200 mL – 40 mg L <sup>-1</sup>			UVC- 4400 mW (cm <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup>	4	90	(Suarez-Quezada <i>et al.</i> , 2016)
Efluente industria corante	Corante azo	TiO <sub>2</sub> – 3000 mg	50 mL – 50 mg L <sup>-1</sup>	7	20 °C	UVC – 150 W	2	95	(Borges <i>et al.</i> , 2016)
Solução aquosa	Corante metileno Blue	<sup>c</sup> SrMoO <sub>4</sub> – 200 mg	80 mL – 10 mg L <sup>-1</sup>	7		UVC – 350 W	2	50	(Zhu <i>et al.</i> , 2016)
Efluente real de refinaria		<sup>d</sup> TiO <sub>2</sub> /Fe-ZSM-5 – 3000 mg	500 mL	4	45°C	UVC - 8 W	2	<sup>f</sup> 60	(Ghasemi <i>et al.</i> , 2016)

Matriz	Compostos	Catalisador	Volume de solução - concentração	pH	Temperatura	Fonte de irradiação	Tempo de reação (horas)	Degradação (%)	Referência
Resíduo sintético	Fenol	Cu/TiO <sub>2</sub> – 52 mg	158,75 - mg L <sup>-1</sup>			UVC – 757,38 mW (cm <sup>2</sup> ) <sup>-1</sup>	2	90	(Sohrabi e Akhlaghian, 2016)
Solução aquosa	Hibuprofeno, fenol, ácido cinâmico	TiO <sub>2</sub> - 10 mg	250 mL - 10 mg L <sup>-1</sup>	7	25 °C	UVC – 60 W	3	97	(Tran <i>et al.</i> , 2017)
Solução aquosa	Fenol	<sup>a</sup> BiOI/ZnO – 20 mg	50 mL – 25 mg L <sup>-1</sup>	7	Temperatura ambiente	UVA – 500 W	2	99	(Jiang <i>et al.</i> , 2017)

<sup>a</sup> Oxidóxido de nióbio <sup>b</sup> céσιο dopado com zinco e alumínio suportados em hidróxidos de dupla camada <sup>c</sup> óxido de molibidênio; <sup>d</sup> Nano TiO<sub>2</sub> suportado em zeólitas <sup>e</sup> titânio e sílica incorporados em areia preta <sup>f</sup> Carbono Orgânico Total

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

---

---

Este trabalho é oriundo de uma parceria entre a Universidade Federal do Rio Grande (FURG) e a Refinaria de Petróleo Riograndense, no qual foram utilizados o efluente bruto, coletado diretamente da entrada do Flotador a ar dissolvido (FAD), e o efluente obtido após o tratamento biológico. O desenvolvimento experimental consistiu, em uma primeira etapa, na otimização e validação do método para determinação de fenóis em amostra de efluente. Para a extração e a pré-concentração foi utilizada a técnica de preparo de amostra DLLME e para determinação HPLC-DAD. Posteriormente, foi realizada a otimização do sistema fotocatalítico para degradação de fenóis presentes no efluente proveniente da etapa de refino de petróleo da Refinaria de Petróleo Riograndense. O estudo foi desenvolvido no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos e Metais (LACOM), e no Laboratório de Micotoxinas e Ciências de Alimentos (LAMCA) da Escola de Química e Alimentos (EQA), na Universidade Federal do Rio Grande - FURG. A caracterização físico-química do catalisador por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) foi realizada no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) da FURG e a caracterização por Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES) foi realizada no Laboratório de Análises Químicas, industriais e Ambientais (LAQIA), na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). O teste de COT do efluente foi realizado no Laboratório de Oceanografia Geológica (LOG) da FURG.

### 4.1 Instrumentação

- Balança analítica de precisão modelo FA 2104N, Bioprecisa (Paraná, Brasil);
- Bomba à vácuo Tecnal TE-058 (São Paulo, Brasil);
- Micropipetadores automáticos com capacidade variável (100 – 1000  $\mu$ L) (Labmate, Polônia);
- pHmetro Hanna pH20 pH21 – eletrodo de vidro combinado (São Paulo, Brasil);

- Sistema de Purificação de água Milli-Q Direct-Q UV3® Millipore (Massachusetts, USA);
- Ultrassom Quimis modelo Q335D (São Paulo, Brasil);
- Centrífuga de tubos microprocessada modelo Quimis® Q222T (São Paulo, Brasil);
- Cromatógrafo Líquido Waters equipado com bomba quaternária modelo 600, com sistema de eluição por gradiente, Detector por Arranjo de Diodos 2996, sistema de aquisição de dados software Empower PDA (Massachusetts, USA);
- Cromatógrafo Líquido Shimadzu equipado com bomba quaternária LC-10 AT, degenerador DGU, controlador CBM-20A, associado a um detector de matriz de fotodiodo MP20A, sistema de aquisição de dados software LC Solution (Quioto, Japão);
- Coluna analítica Hichrom C18 3,5 µm, 100 Å (10 cm x 4,6 mm i.d) (Berkshire, Inglaterra);
- Lâmpada germicida UV-C de vapor de mercúrio de baixa pressão 95 W 2G11, Philips (São Paulo, Brasil);
- Lâmpada germicida UV-C de vapor de mercúrio de baixa pressão de 18 W Philips (São Paulo, Brasil);
- Microscópio Eletrônico de Varredura, em modo alto e baixo vácuo, Jeol, JSM - 6610LV, com microsonda de EDS, operando a 20 kV (Tóquio, Japão);
- ICP OES, modelo Ciros CCD equipado com uma câmara de nebulização de duplo passo (tipo Scott) e um nebulizador de fluxo cruzado (*cross flow*) (Kleve, Alemanha);
- Argônio com 99,996% de pureza, para a geração do plasma, gás de nebulização e como gás auxiliar. White Martins (São Paulo, Brasil);
- Forno de micro-ondas Multiwave da Anton Paar (Graz, Áustria);
- Difractômetro de Raios X com câmara para temperaturas criogênicas, Bruker, D8 Advance (São Paulo, Brasil);
- Analisador de Carbono Orgânico Total modelo TOC – VCPH, acoplado ao módulo de amostras sólidas, modelo SSM – 5000 A, da marca SHIMADZU com detector de Infravermelho (Quioto, Japão).



## 4.2 Reagentes, solventes e materiais

- Água Ultrapura, purificada em sistema Direct-Q UV3® Millipore (resistividade 18,2 MΩ cm), Merck (São Paulo, Brasil);
- Acetona, acetonitrila e metanol grau HPLC (J.T Baker, Mallinckrodt, NJ, USA);
- 1-octanol, Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil);
- Ácido fosfórico P.A Merck (São Paulo, Brasil);
- Ácido trifluoracético (TFA), Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil);
- Padrões analíticos (pureza > 98%): 2,4-dimetilfenol (24DMP), 4-metilfenol (4MP), 4-nitrofenol (4NP), 2-nitrofenol (2NP), 4-cloro-3-metilfenol (4C3MP), 2-clorofenol (2CP), 2-metilfenol (2MP), 3-metilfenol (3MP), Fenol (PH), 2,4-diclorofenol (24DCP), 2,4-dinitrofenol (24DNP), 2,4,5-triclorofenol (245TCP), 2,4,6-triclorofenol (246TCP), 2,6-diclorofenol (26DCP), 2-secbutil-4,6-dinitrofenol (DINOSEB), 2-metil-3,5-dinitrofenol (DNOC), Sigma Aldrich (São Paulo, Brasil);
- Detergente Extran® neutro, Merck, (São Paulo, Brasil);
- Membrana filtrante de nylon 0,45 µm de diâmetro de poro e 47 mm de diâmetro Millipore (São Paulo, Brasil);
- Frascos de vidro (*vial*), capacidade de 2,0 mL;
- Vidraria comum de rotina (balões volumétricos, pipetas volumétricas, béquer, etc).

## 4.3 Preparo das soluções analíticas

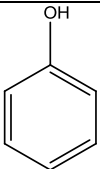
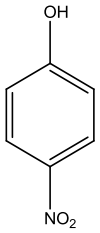
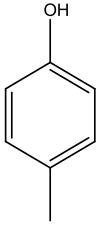
As soluções analíticas estoque, contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de cada composto foram preparadas pela dissolução dos padrões sólidos e diluição dos líquidos em metanol, considerando o grau de pureza. As soluções foram armazenadas em frascos âmbar e estocadas a -18 °C. A partir das soluções estoques de 1000 mg L<sup>-1</sup> foram preparadas soluções trabalho da mistura dos 16 fenóis na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup> em metanol.

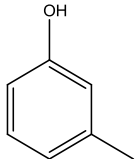
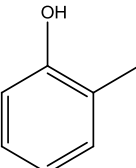
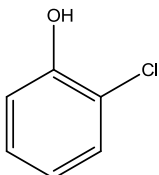
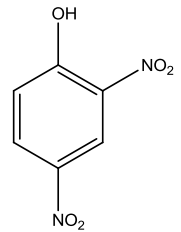
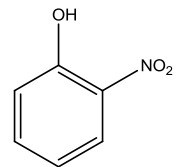
## 4.4 Seleção dos analitos

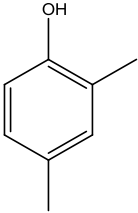
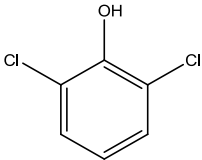
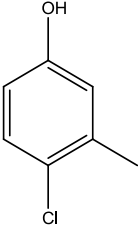
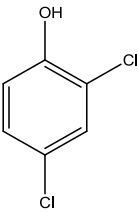
Diante do objetivo deste estudo de avaliar a eficiência da fotocatalise frente a degradação de fenóis provenientes de efluente de refinaria de petróleo, foram

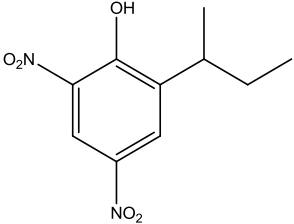
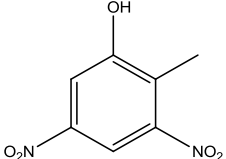
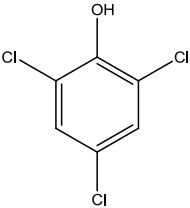
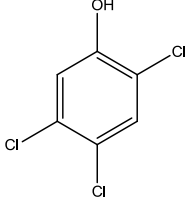
escolhidos os analitos que já haviam sido detectados no efluente em estudo, de acordo com dados fornecidos pela Refinaria Riograndense. Na Tabela 4 estão descritas as principais propriedades físico-químicas e características dos 16 fenóis avaliados neste trabalho, incluindo cresóis, nitrofenóis e clorofenóis, entre eles os isômeros 2NP e 4NP; *o,m,p*-cresol; 24DCP e 26DCP; 246TCP e 245TCP .

**Tabela 4.** Valores de coeficiente de partição octanol-água (Kow), solubilidade em água, pKa, número CAS dos fenóis em estudo

Analito (abreviação)	Estrutura química	pKa	Log Kow	Solubilidade em água (g L <sup>-1</sup> )	Número CAS
fenol (PH)		10	1,5	84	108-95-2
4-nitrofenol (4NP)		7,04	1,93	3,6	100-02-7
4-metilfenol ( <i>p</i> -cresol)		10,26	1,94	23	106-44-5

<b>Analito (abreviação)</b>	<b>Estrutura química</b>	<b>pKa</b>	<b>Log Kow</b>	<b>Solubilidade em água (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Número CAS</b>
3-metilfenol ( <i>m</i> -cresol)		10,08	1,98	24	108-39-4
2-metilfenol ( <i>o</i> -cresol)		10,28	1,98	25	95-48-7
2-clorofenol (2CP)		9,11	2,15	28,5	95-57-8
2,4-dinitrofenol (24DNP)		4,09	1,54	6	51-28-5
2-nitrofenol (2NP)		7,17	1,77	2	88-75-5

Analito (abreviação)	Estrutura química	pKa	Log Kow	Solubilidade em água (g L <sup>-1</sup> )	Número CAS
2,4-dimetilfenol (24DMP)		10,36	2,23	4,7	105-67-9
2,6-diclorofenol (26DCP)		6,79	2,86	1	87-65-0
4-cloro,3-metilfenol (4Cl3MP)		9,71	3,09	2,3	59-50-7
2,4-diclorofenol (24DCP)		8,09	3,17	5	120-83-2

Analito (abreviação)	Estrutura química	pKa	Log Kow	Solubilidade em água (g L <sup>-1</sup> )	Número CAS
2-secbutil-4,6- dinitrofenol (DINOSEB)		4,62	3,56	0,05	88-85-7
2-metil-3,5- dinitrofenol (DNOC)		4,31	3,69	0,13	534-52-1
2,4,6-triclorofenol (246TCP)		6,01	3,69	8	88-06-2
2,4,5-triclorofenol (245TCP)		7,07	3,72	1	95-95-4

Analitos apresentados em ordem de eluição

#### **4.5 Amostras de efluente**

As amostras de efluentes empregadas no trabalho foram coletadas em dois pontos. A amostra de efluente bruto foi coletada diretamente da entrada do Flotador a ar dissolvido (FAD) e foi utilizada para otimização e validação da DLLME. E para aplicabilidade do método a amostra de efluente tratado foi coletada na lagoa de estabilização biológica, ambos da Refinaria Riograndese.

As amostras foram estocadas em frascos âmbar, conduzidas para o LACOM e armazenadas em temperatura de 4 °C.

#### **4.6 Otimização do sistema cromatográfico HPLC-DAD para determinação de fenóis em amostras de efluente de refino de petróleo**

Nesta etapa as determinações foram realizadas empregando HPLC-DAD em um equipamento Waters modelo 600. Com o DAD é possível monitorar o comprimento de onda de máxima absorção para cada analito, utilizando um programa de varredura de comprimento de onda, a fim de quantificar cada analito em seu comprimento de onda de máxima absorção. Além disso, a pureza dos picos pode ser verificada em todas as amostras, superpondo-se os espectros do mesmo pico retirado no início, no ápice e no final de cada pico. Desta forma, se o pico é puro, os espectros sobrepostos permanecerão constantes ao longo da eluição de todo o pico.

A otimização das melhores condições para separação dos fenóis foi realizada de acordo com a literatura (Tang *et al.*, 2014) e a seguir, estão descritos os principais parâmetros do sistema cromatográfico que foram otimizados para a determinação dos analitos em estudo.

#### 4.6.1 Preparo da fase móvel.

Os solventes utilizados, metanol e acetonitrila, foram preparados individualmente, filtrados à vácuo através de membranas de nylon 0,45  $\mu\text{m}$ . A água ultrapura e os solventes foram desgaseificados em ultrassom durante 30 minutos, à temperatura ambiente.

A fase móvel foi armazenada em frascos próprios para solventes, rotulada com informações a respeito da sua composição e valor de pH. As soluções foram desgaseificadas diariamente e a água ultrapura preparada diariamente.

#### 4.6.2 Escolha da composição, vazão da fase móvel e modo de eluição

Devido as diferenças de polaridade das substâncias analisadas, a composição da fase móvel foi variada durante a separação cromatográfica, aumentando-se a força de eluição gradativamente. Desta forma, o modo utilizado foi eluição por gradiente, o que permite se obter maior simetria dos picos cromatográficos, melhor resolução e detectabilidade em menor tempo de análise (COLLINS *et al.*, 2006).

A definição da composição da fase móvel para a separação cromatográfica foi escolhida de acordo com a literatura (Tang, *et al.*, 2014). Para isto, foram testadas misturas contendo diferentes proporções de diferentes solventes acidificados com 0,1% de ácido trifluoracético (TFA, do inglês, *trifluoroacetic acid*) utilizando metanol, acetonitrila e água ultrapura. Ainda, a escolha da vazão da fase móvel foi baseada na separação cromatográfica das soluções padrão, testando vazões entre 0,8 e 1,0  $\text{mL min}^{-1}$ .

#### 4.6.3 Determinação do comprimento de onda de máxima absorção

Para a determinação do comprimento de onda de máxima absorção de cada fenol, foi injetada no HPLC-DAD (Waters) a solução padrão individual contendo 10  $\text{mg L}^{-1}$ , e a partir do espectro de absorção molecular, monitorado entre 190 e 400 nm, foi determinado o comprimento de onda de máxima



absorção dos analitos. O espectro do padrão foi utilizado para confirmar a identidade dos picos nas amostras.

#### 4.7 Avaliação da separação cromatográfica por HPLC-DAD

Os parâmetros empregados para avaliar a separação cromatográfica dos compostos em estudo foram: fator de retenção ( $k$ ), resolução ( $R_s$ ) e fator de separação ( $\alpha$ ).

O fator de retenção é determinado pela razão entre a fração de tempo em que as moléculas do analito ficam retidas na fase estacionária e a fração em que percorrem a coluna na fase móvel, de acordo com a Equação (12) (COLLINS *et al.*, 2006).

$$k = \left( \frac{t}{t_M} \right) - \frac{t}{t_M} \quad (12)$$

Onde:

$t_R$  = tempo de retenção de um analito, que é o tempo transcorrido desde a injeção até o ponto máximo do pico;

$t_M$  = tempo de retenção de um analito não retido;

$t'_R$  = tempo de retenção ajustado

A resolução refere-se à separação de dois picos adjacentes e pode ser obtida pela Equação 13.

$$s = 2 \left( \frac{t_2 - t_1}{W_{b1} + W_{b2}} \right) \quad (13)$$

Onde:

$t_{R1}$  e  $t_{R2}$  = tempo de retenção de dois picos adjacentes;

$W_{b1}$  e  $W_{b2}$  = largura dos dois picos na base, em unidades de tempo.

O fator de separação ( $\alpha$ ) é calculado pela razão entre os respectivos fatores de retenção que são, por sua vez, relacionados aos tempos de retenção ajustados, conforme a Equação 14.

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t'_2}{t'_1} \quad (14)$$

#### **4.7.1 Robustez**

A robustez do método de separação foi realizada nas condições otimizadas de fase móvel para a separação dos 16 compostos utilizando coluna Hichrom C18 3,5  $\mu\text{m}$ , 100  $\text{\AA}$  (10 cm x 4,6 mm d.i), porém em equipamento distinto. Para isto, foi utilizado o equipamento cromatográfico Shimadzu equipado com um auto-amostrador, bomba quaternária LC-10 AT, DG-GA, controlador CBM-20A, associado a um Detector de Arranjos de Diodos MP20A, conectado a um software LC Solution-Shimadzu para aquisição de dados. A partir da análise da robustez do método de separação cromatográfica, foi utilizado o equipamento Shimadzu para as próximas etapas do trabalho.

#### **4.8 Otimização da técnica de DLLME para extração dos fenóis em amostra de efluente**

Os experimentos realizados para a escolha das melhores condições de extração dos fenóis foram empregados de acordo com as principais etapas da DLLME. Para isto, a mistura de solventes (extrator e dispersor) foi rapidamente injetada em 10 mL de amostra acidificada para formação de uma solução turva. Após, a solução foi centrifugada por 5 minutos a 5000 rpm para sedimentação da fase orgânica. Em seguida, a fase orgânica foi transferida, com auxílio de seringa, para eppendorf e aferida a 1 mL com metanol. Todas as etapas foram realizadas em triplicata e cada replicata foi injetada 3 vezes no HPLC-DAD (Schimadzu).

##### **4.8.1 pH**

O pH da amostra foi selecionado de acordo com a literatura (Saraji e Marzban, 2010), e a amostra foi acidificada a pH 2 com ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  1:1 v/v). Foi escolhido  $\text{H}_3\text{PO}_4$  uma vez que este ácido não apresenta absorção na faixa de  $\lambda$  em estudo.

#### 4.8.2 Solvente extrator e dispersor

A seleção dos solventes extrator (1-octanol) e dispersor (acetona) foram realizadas de acordo com (Saraji e Marzban (2010); Zhang *et al.* (2011)).

#### 4.8.3 Escolha do volume de solvente extrator e dispersor

Para avaliação do melhor volume de solventes foi realizado um delineamento composto central (DCC)  $2^2$ , totalizando 7 experimentos com triplicata no ponto central (Tabela 5). As variáveis dependentes foram volumes de solvente extrator (1-octanol) e solvente dispersor (acetona) e a variável resposta foi a recuperação dos analitos. Em todos os ensaios foram utilizados 10 mL de amostra de efluente acidificado a pH 2 com  $H_3PO_4$  (1:1 v/v) fortificada com  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de cada fenol.

**Tabela 5.** Matriz do delineamento composto central  $2^2$ .

Ensaio	$X_1$	$X_2$
1	-1 (150)	-1 (1000)
2	-1 (150)	1 (2000)
3	1 (250)	-1 (1000)
4	1 (250)	1 (2000)
5	0 (200)	0 (1500)
6	0 (200)	0 (1500)
7	0 (200)	0 (1500)

$X_1$ : volume de solvente extrator ( $\mu\text{L}$ );  $X_2$ : volume de solvente dispersor ( $\mu\text{L}$ )

#### 4.9 Validação do método

A validação de um método é uma exigência na prática das análises químicas para garantir que determinado procedimento seja confiável e possa satisfazer as expectativas de determinações analíticas com confiança (López *et al.*, 2015).

Neste trabalho o método analítico foi validado de acordo com as seguintes figuras de mérito: limite de detecção (LOD, do inglês *Limit of Detection*), limite de quantificação (LOQ, do inglês *Limit of Quantification*), curvas analíticas (calibração externa no solvente e curva trabalho) e linearidade, exatidão (recuperação), precisão (repetitividade e precisão intermediária). Estes parâmetros são sugeridos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) (Anvisa, 2003) e pelo guia de validação para análise de resíduos de pesticidas em alimentos da Comissão Europeia (Sante, 2015)

#### **4.9.1 Limite de Detecção e Quantificação**

O LOD e LOQ do instrumento (LODi e LOQi) foram determinados como as menores concentrações de cada fenol injetadas considerando no mínimo 3 e 10 vezes a razão do sinal pela linha de base (ruído), respectivamente. A técnica de DLLME apresenta um fator de concentração de 10 vezes, o LOD do método (LODm) e o LOQ do método (LOQm) foram calculados dividindo o LODi e LOQi, pelo fator de concentração. Os valores obtidos foram confirmados experimentalmente, e foram considerados como verdadeiros, quando a amostra ao ser fortificada nestas concentrações apresentou recuperações entre 70 e 120% com RSD menor ou igual a 20% (Anvisa, 2003; Sante, 2015).

#### **4.9.2 Curva analítica, curva trabalho e faixa linear de trabalho**

A faixa linear do instrumento foi avaliada pela construção de curvas analíticas através de padronização externa no solvente (Metanol + 1-octanol). A faixa linear do método foi avaliada pela curva trabalho, na qual as amostras de efluente foram fortificadas em cada nível com a solução padrão dos analitos, passando então pela etapa de preparo de amostra otimizada e em seguida analisada por HPLC-DAD. Para determinação do fenol, foi realizada uma diluição de 50x devido a alta concentração inicial deste analito na amostra.

Esta curva é aplicada na validação dos métodos e nos cálculos de recuperação.

Cada nível foi injetado três vezes no equipamento, cada curva teve no mínimo 5 níveis de concentração e o gráfico da área do pico *versus* a concentração foi obtido com o auxílio do *software* do equipamento. A partir desses dados foi avaliado o coeficiente de correlação linear (r).

#### 4.9.3 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada a partir de ensaios de recuperação, conforme determinações do SANTE e ANVISA (Anvisa, 2003; Sante, 2015). Foram realizadas fortificações das amostras “branco” em diferentes níveis de concentração. As recuperações foram avaliadas em no mínimo três níveis para cada analito (LOQ, 5 LOQ e 10 LOQ). As amostras foram fortificadas e submetidas ao processo de extração por DLLME otimizada. As extrações referentes a cada nível de concentração foram realizadas em triplicata e cada extrato foi injetado três vezes no HPLC-DAD.

Para determinar as concentrações, substituiu-se os valores de área encontrados em cada nível na equação da curva trabalho. Para calcular as recuperações, substituiu-se os valores de concentração na Equação 15.

$$\text{recuperação (\%)} = \left( \frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (15)$$

Sendo:

C<sub>1</sub>= concentração do analito na amostra fortificada;

C<sub>2</sub>= concentração do analito na amostra não fortificada;

C<sub>3</sub>= concentração do analito (padrão) adicionada à amostra fortificada.

#### 4.9.4 Precisão

A precisão do método foi avaliada em função da repetibilidade e da precisão intermediária. Para a repetibilidade, as amostras foram fortificadas em

diferentes níveis (LOQ, 5 LOQ e 10 LOQ) em triplicata, seguindo todo o procedimento de extração, e injetadas em triplicata no mesmo dia, e nas mesmas condições cromatográficas. A partir das nove determinações foi calculado o desvio padrão relativo  $RSD_R$  (%). A precisão intermediária  $RSD_{pi}$  (%) foi realizada da mesma forma que a repetibilidade, sendo as amostras fortificadas em três níveis e o procedimento foi avaliado em diferentes dias. Para o cálculo dos RSD utilizou-se a Equação 16:

$$SD ( \ ) \frac{s}{X_m} \times 100 \quad (16)$$

Onde: s = estimativa do desvio padrão absoluto;  $X_m$  = média de uma série de medidas (replicatas).

#### 4.10 Aplicabilidade do método

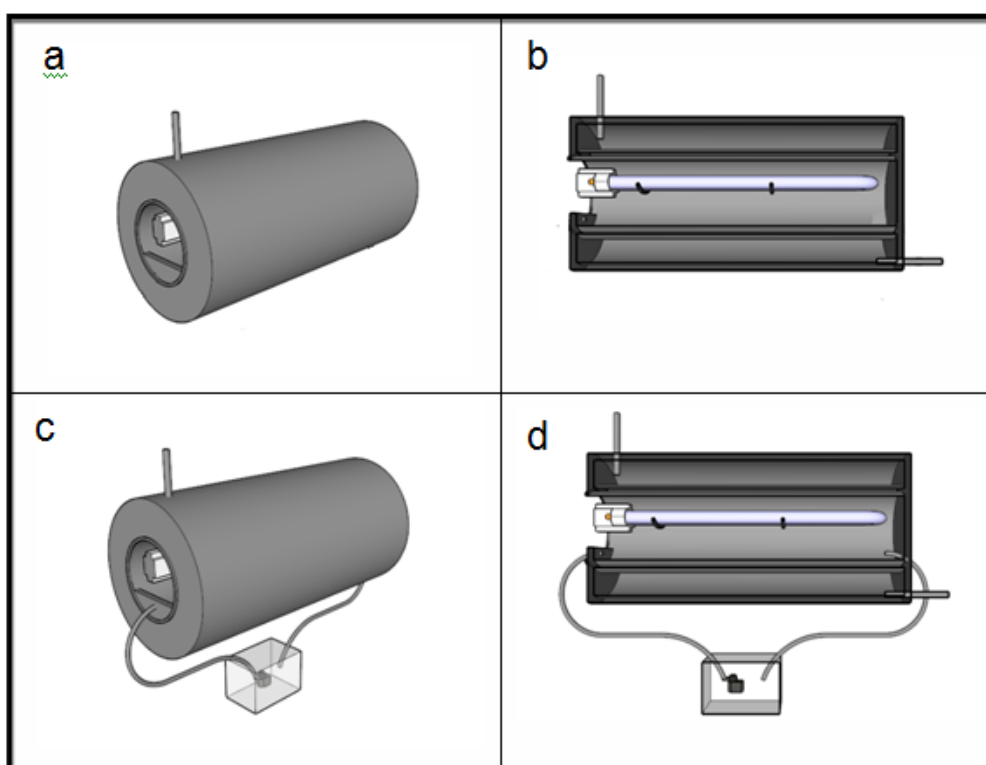
Após a validação, o método foi aplicado para o efluente tratado da Refinaria de Petróleo Riograndense. Para garantir a confiabilidade dos resultados o método também foi validado nas amostras de efluente tratado.

#### 4.11 Desenvolvimento de sistema fotocatalítico para degradação de fenóis presentes em efluente do refino de petróleo

O sistema reacional consistiu em um fotorreator elaborado no laboratório, de acordo com a literatura (Silva, 2007; Boyjoo *et al.*, 2017). O reator foi desenvolvido com ferro galvanizado confeccionado com base em um reator batelada, com capacidade de 200 mL, 12 cm de diâmetro e 25 cm de comprimento. Como fonte de irradiação foi utilizada lâmpada UV-C de vapor de mercúrio (253 nm) de 95 W ou 18 W, de acordo com cada teste, envelopada com tubo de quartzo, sendo de 3 cm a distância entre a lâmpada e a superfície da solução. Para evitar o aquecimento no interior do reator, o mesmo foi encamisado para circulação de água e refrigeração. Nos ensaios com recirculação, foi utilizada bomba de recirculação com vazão de 380 L h<sup>-1</sup> e

tanque de solução com capacidade de 1 L. O esquema do reator proposto pode ser visto na Figura 6.

**Figura 6.** Reator fotocatalítico, (a) perspectiva do reator sem recirculação, (b) corte do reator sem recirculação, (c) perspectiva do reator com recirculação (com bomba de recirculação e tanque de solução), (d) corte do reator com recirculação (com bomba de recirculação e tanque de solução).



Em todos os ensaios foram utilizados 200 mL de efluente real provindo da Refinaria de petróleo Riograndense, fortificados com  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de cada fenol e tempo reacional de 30 minutos. Uma alíquota ( $800 \text{ }\mu\text{L}$ ) da reação foi retirada do reator no tempo zero e após as reações, sendo adicionado metanol grau HPLC na alíquota ( $200 \text{ }\mu\text{L}$ - concentração final  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para parar a reação. O conteúdo foi filtrado em filtros de seringa ( $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ ) e injetado em sistema cromatográfico.

A taxa de degradação dos fenóis foi calculada conforme Equação 17, onde  $A_f$  é a área do pico de cada analito após a reação e  $A_i$  é a área do pico de cada analito no tempo zero.

$$\text{Degradação (\%)} = 100 - \left( \frac{A_f}{A_i} \cdot 100 \right) \quad (17)$$

#### 4.11.1 Coleta do Catalisador

A areia utilizada como catalisador foi coletada da praia de Bojuru, distrito de São José do Norte, na cidade de Rio Grande/RS (Figura 7) com o auxílio de uma pá e estocada em embalagem de vidro âmbar e armazenada a 25 °C. Para a realização dos experimentos, foi realizado secagem da areia a 50 °C.

**Figura 7.** Imagem aérea da localização do distrito de Bojuru (a), local da amostragem (b) e amostra coletada (c)



##### 4.11.1.1 Caracterização da areia

##### a) Determinação de metais por ICP OES (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente)

A determinação de metais por ICP OES foi realizada de acordo com Cruz *et al.* (2015). Primeiramente a amostra foi seca a 50 °C em estufa para sua posterior decomposição em forno de micro-ondas, com 5 mL de HNO<sub>3</sub> e 1 mL de HF. Os elementos foram determinados por ICP OES em suas respectivas linhas de ressonância principais, como sendo: Ag (328,068 nm), Al (396,153 nm), As (193,696 nm), Ba (455,403 nm), Ca (317,933 nm), Cd



(228,802 nm), Co (228,616 nm), Cr (267,716 nm), Cu (327,393 nm), Fe (238,204 nm), K (766,490 nm), La (408,672 nm), Mg (285,213 nm), Mn (257,610 nm), Mo (203,845 nm), Na (589,592 nm), Ni (231,604 nm), Pb (220,353 nm), Sn (189,927 nm), Sr (421,552 nm), Ti (336, 21 nm), V (290,880 nm), Zn (206,200 nm).

As condições do ICP OES para análise estão detalhadas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Condições empregadas para determinação de metais por ICP OES

Potência de radiofrequência	1400 W
Vazão do gás do plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás auxiliar	0,2 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás de nebulização:	0,7 L min <sup>-1</sup>
Tipo de nebulizador	Gencone
Vazão da amostra	2,1 mL min <sup>-1</sup>
Faixa de concentração	1 - 100 µg L <sup>-1</sup>

#### **b) Determinação da estrutura cristalina por Difração de Raios X (DRX)**

Para análise de DRX foi utilizado um Difratorômetro de Raios X com câmara para temperaturas criogênicas, Bruker, D8 Advance, utilizando radiação  $\alpha$  K $\alpha$  ( $\lambda$  1,5418 nm). Os difratogramas foram coletados entre 2 $\theta$  5 e 55°, com incremento de 0,02° e um tempo de integração de 2 segundos por passo.

#### **c) Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) para obtenção das micrografias superficiais**

As amostras foram depositadas em um *stub* através de uma fita adesiva dupla face e em seguida foram recobertas com carbono. Para o recobrimento foi utilizada um equipamento da Dentun Vacuum, onde as amostras ficaram expostas por 120 s a uma corrente de 50 mA. As amostras foram visualizadas

em microscópio eletrônico de varredura (Jeol, JSM- 661-LV) com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) (Thermo Scientific, USA) a 20 kV e com magnitude de 100 a 500 X.

#### **4.11.2 Otimização do sistema fotocatalítico para degradação de fenóis**

##### **4.11.2.1 Avaliação do modo de operação do reator**

Nesta etapa do trabalho foi avaliado a recirculação do efluente no reator a fim de avaliar a influência da agitação das partículas do catalisador. Para o sistema com recirculação foi adicionado um tanque de agitação composto por uma bomba de recirculação com vazão de  $380 \text{ L h}^{-1}$ , 200 mL de efluente fortificado com  $2 \text{ mg L}^{-1}$  da mistura dos 16 fenóis (M16), 0,5 g de catalisador, pH 7,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , lâmpada de 95 W e 30 minutos de reação. Para o sistema sem recirculação foram utilizadas as mesmas condições reacionais do sistema com recirculação, porém sem a bomba de recirculação.

Uma alíquota (800  $\mu\text{L}$ ) da reação foi retirada do reator no tempo zero e após as reações, sendo adicionado metanol grau HPLC na alíquota (200  $\mu\text{L}$ - concentração final  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para parar a reação. O conteúdo foi filtrado em filtros de seringa (0,45  $\mu\text{m}$ ) e injetado em sistema cromatográfico. O percentual de degradação foi determinado conforme Equação 17.

##### **4.11.2.2 Efeito da intensidade luminosa**

Para avaliação da intensidade luminosa no reator foram realizados experimentos com lâmpada de 18 W e 95 W. Um experimento na ausência de luz também foi realizado. Uma alíquota (800  $\mu\text{L}$ ) da reação foi retirada do reator no tempo zero e após as reações, sendo adicionado metanol grau HPLC na alíquota (200  $\mu\text{L}$ - concentração final  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para parar a reação. O conteúdo foi filtrado em filtros de seringa (0,45  $\mu\text{m}$ ) e injetado em sistema cromatográfico. O percentual de degradação foi determinado conforme Equação 17.

#### **4.11.2.3 Efeito do pH**

Os experimentos para avaliar o efeito do pH do meio sob a eficiência de degradação dos fenóis foram realizados em pH 5, 7 e 9. Uma alíquota (800  $\mu\text{L}$ ) da reação foi retirada do reator no tempo zero e após as reações, sendo adicionado metanol grau HPLC na alíquota (200  $\mu\text{L}$ - concentração final 1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) para parar a reação. O conteúdo foi filtrado em filtros de seringa (0,45  $\mu\text{m}$ ) e injetado em sistema cromatográfico. O percentual de degradação foi determinado conforme Equação 17.

#### **4.11.2.4 Efeito da massa de catalisador**

O efeito da massa de catalisador na degradação dos fenóis foi avaliado com 0,5 g, 1 g e 2 g de catalisador. Um ensaio na ausência de catalisador também foi realizado. Uma alíquota (800  $\mu\text{L}$ ) da reação foi retirada do reator no tempo zero e após as reações, sendo adicionado metanol grau HPLC na alíquota (200  $\mu\text{L}$ - concentração final 1 mol  $\text{L}^{-1}$ ) para parar a reação. O conteúdo foi filtrado em filtros de seringa (0,45  $\mu\text{m}$ ) e injetado em sistema cromatográfico. O percentual de degradação foi determinado conforme Equação 17.

#### **4.12 Teste de adsorção**

A avaliação da adsorção dos analitos nas partículas do catalisador foi realizada de acordo com a literatura (Guimarães, 2012). Para isto, foi utilizado modo de operação do reator sem reciclo, 1 g de catalisador, 200 mL de efluente fortificado com 2 mg  $\text{L}^{-1}$  do M16, pH 7, temperatura de 25  $^{\circ}\text{C}$ , durante 30 minutos de reação. A seguir, o catalisador foi retirado do fotorreator e após a adição de 5 mL de metanol, o conteúdo foi submetido a sonicação durante 8 minutos a fim de facilitar a dispersão dos analitos das partículas do catalisador. Após centrifugação a 5000 rpm, uma alíquota foi coletada e injetada em sistema cromatográfico.

Como controle, 1 g de catalisador foi fortificado com 2 mg L<sup>-1</sup> do M16 fenóis por 30 minutos e após submetido ao processo de lavagem descrito anteriormente. O percentual de adsorção na areia foi calculado conforme a Equação 18.

$$\text{Adsorção ( \% )} = \frac{A_r}{A_c} \times 100 \quad (18)$$

Onde: Ar é a área do pico após a reação e Ac é a área do pico do controle.

#### 4.13 Cinética e tempo de meia vida

Para o estudo da cinética de degradação, foi utilizado o reator sem reciclo, contendo 200 mL de efluente fortificado com 2 mg L<sup>-1</sup> de M16, 1 g de catalisador, pH 7 e temperatura 25 °C. Para os fenóis (PH, 24DNP, 2NP, 4NP, o-CRE, *p+m*-CRE, 24DMP, DINOSEB e DNOC), alíquotas foram retiradas a cada 10 minutos, totalizando 30 minutos de experimento. Para os clorofenóis (2CP, 26DCP, 4Cl3MP, 24DCP, 246TCP e 245TCP), alíquotas foram retiradas a cada 1 minuto, totalizando 10 minutos de experimento. Uma alíquota (800 µL) da reação foi retirada do reator no tempo zero e após as reações, sendo adicionado metanol grau HPLC na alíquota (200 µL- concentração final 1 mol L<sup>-1</sup>) para parar a reação. O conteúdo foi filtrado em filtros de seringa (0,45 µm) e injetado em sistema cromatográfico.

A remoção dos fenóis na reação foi ajustada à equação de cinética de primeira ordem, conforme Equação 18 e o tempo de meia vida ( $t_{1/2}$ ) foi avaliado conforme Equação 19, ambas equações foram calculadas de acordo com Grabowska *et al.* (2012).

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (18)$$

$$t_{1/2} = \frac{-\ln 0,5}{k} \quad (19)$$

Onde  $t$  é o tempo (minutos),  $C$  representa a concentração residual ( $\text{mg L}^{-1}$ ) de fenóis após o tempo  $t$ ,  $C_0$  representa a concentração inicial ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $k$  é a constante de taxa de remoção em  $\text{min}^{-1}$ . O  $t_{1/2}$  é definido como o tempo necessário para reduzir em 50% a concentração inicial de fenóis, durante a fotocatalise.

#### 4.14 Análise de carbono orgânico total (COT)

A análise de COT foi realizada de acordo com Almeida *et al.* (2017), no efluente fortificado com  $2 \text{ mg L}^{-1}$  da mistura dos fenóis, antes do tratamento fotocatalítico e após 30 minutos de reação.

A determinação do carbono orgânico total (COT) foi realizada pelo método indireto, combinando reações de acidificação e de oxidação química para análise de carbono inorgânico (CI) e carbono total (CT), respectivamente. O CT foi determinado pela oxidação do carbono orgânico e inorgânico da amostra a  $\text{CO}_2$ . Quando a amostra injetada é carregada para um tubo de combustão a  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  contendo um catalisador misto de cobalto e platina que garante a completa conversão para  $\text{CO}_2$ . Em uma segunda etapa, a determinação do CI foi realizada pela acidificação, com ácido fosfórico, e aquecimento da amostra a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , levando a liberação de  $\text{CO}_2$  proveniente do carbono inorgânico – carbonatos e carbonatos hidrogenados – que é conduzido ao detector. Por diferença do CT e CI calcula-se o valor de COT das amostras. A concentração de CT e CI são obtidas por interpolação utilizando curvas analíticas (área do pico x concentração) feitas previamente por injeção de padrões.

#### 4.15 Tratamento estatístico dos dados

As análises estatísticas dos resultados foram realizadas por análises de variância (ANOVA), com teste de *post-hoc* de Tuckey ( $p < 0,05$ ) utilizando o programa Statistic<sup>®</sup>, versão 5.0 - Statsoft Inc.

## 5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

Os resultados apresentados serão divididos em duas etapas. A primeira será referente aos resultados da separação cromatográfica, otimização e validação do método por DLLME para extração dos fenóis. A segunda etapa apresentará os resultados de tratamento fotocatalítico do efluente para degradação dos fenóis.

### 5.1 Condições cromatográficas otimizadas para a determinação de fenóis por HPLC-DAD

#### 5.1.1 Composição da fase móvel

Devido à diferença de polaridade dos analitos, a determinação da composição da fase móvel envolveu a comparação entre diferentes proporções de água, metanol e acetonitrila. A escolha das fases móveis adequada foi realizada comparando a resposta do instrumento e a resolução cromatográfica dos picos entre os eluentes (Collins *et al.*, 2006).

A proporção dos componentes das fases móveis mencionadas acima foi testada, assim como sua vazão variando de 0,8 – 1 mL min<sup>-1</sup>. Além disso, o uso de 0,1% de TFA nas fases móvel foi necessário para deixar os analitos na forma molecular, aumentando sua interação com a coluna analítica. Foi utilizado TFA uma vez que este ácido não apresenta absorção no  $\lambda$  em estudo, não interferindo na análise (Tang *et al.*, 2014).

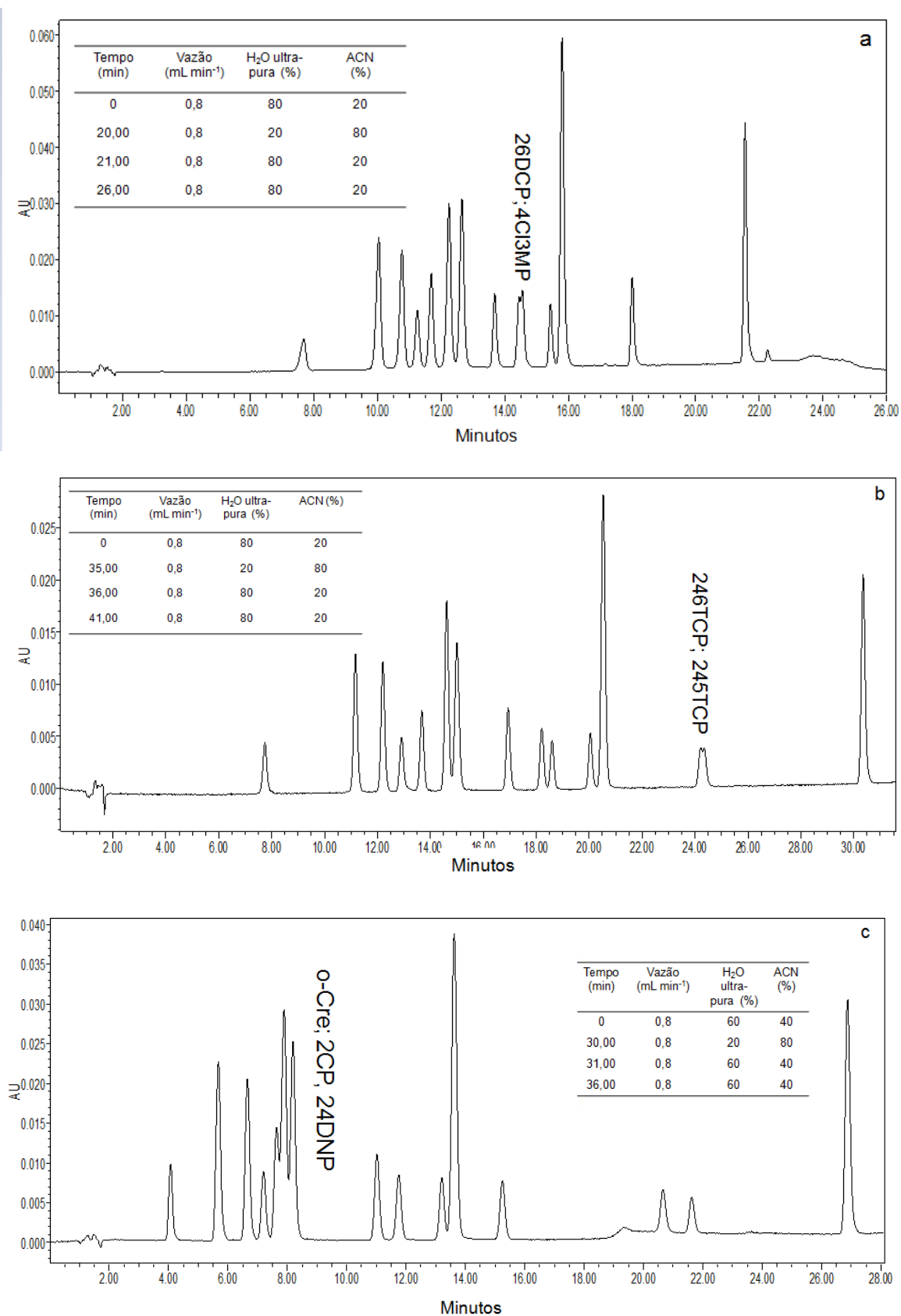
Primeiramente foram testados gradientes com H<sub>2</sub>O e acetonitrila como fases móveis, com vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup>, em um tempo de análise de 26 minutos, de acordo com a literatura (Tang *et al.*, 2014). Porém, estas condições não foram eficientes para separação dos analitos em estudo onde pode ser observada uma co-eluição dos picos referentes ao 26DCP e 4Cl3MP próximos a 14 minutos. O gradiente de eluição e o cromatograma obtido para estas condições podem ser vistos na Figura 8 (a).

A fim de separar os analitos que haviam co-eluido, foram avaliadas as mesmas proporções de fase móvel em um tempo de análise maior, onde se

avaliou a possibilidade dos analitos não co-eluírem por interagirem mais tempo com a coluna cromatográfica. O gradiente de separação e o cromatograma obtidos podem ser vistos na Figura 8 (b) onde se pode perceber que os picos referentes a 26DCP e 4Cl3MP não co-eluíram. Contudo houve a co-eluição dos picos referentes a 246TCP e 245TCP. Assim, um novo gradiente de eluição foi testado, onde se alterou a força de eluição aumentando a proporção de acetonitrila para 40% e, como pode ser visto na Figura 8 (c) essa condição foi eficiente para separar os analitos 246TCP e 245TCP, porém, houve co-eluição dos picos referentes a *o*-CRE, 2CP e 24DMP.



**Figura 8.** Otimização da separação cromatográfica dos analitos em estudo



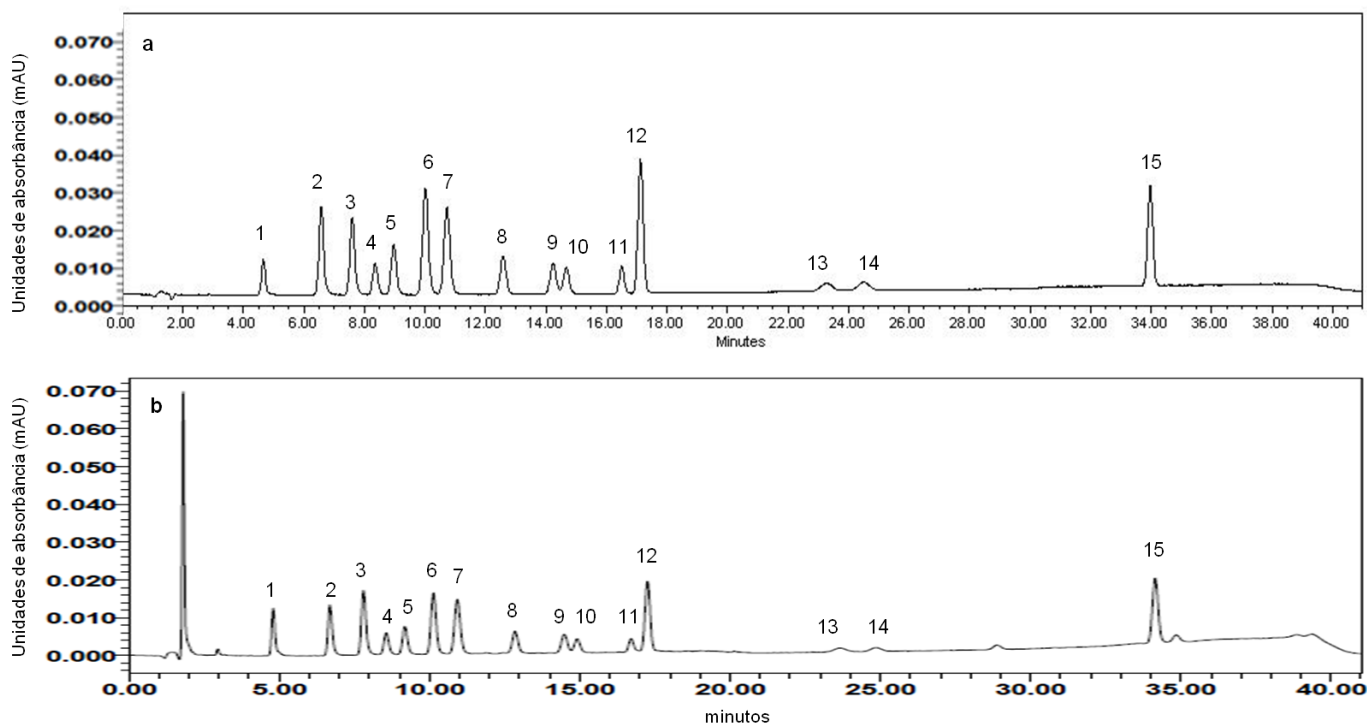
Após algumas variações no tempo de análise bem como na proporção e vazão de fase móvel, não foi obtida uma separação cromatográfica eficiente. Assim, se adicionou outro canal de fase móvel com uma mistura de Acetonitrila:MeOH (50:50 v/v), a fim de aumentar a força de eluição da fase móvel com adição de MeOH como modificador orgânico. Na Tabela 7 está apresentada a proporção otimizada dos componentes da fase móvel, que propiciou a separação cromatográfica ilustrada na Figura 9.

**Tabela 7.** Condição otimizadas do gradiente de separação cromatográfico

Tempo (min)	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	*H <sub>2</sub> O ultrapura (%)	*Acetonitrila: MeOH (50:50) (%)	*Acetonitrila (%)
0	0,8	70	0	30
15,00	0,8	55	0	45
16,00	1,0	55	45	0
35,00	1,0	25	75	0
36,00	0,8	70	0	30
41,00	0,8	70	0	30

\* Acidificados com 0,1% de TFA.

**Figura 9.** Cromatograma obtido por HPLC-DAD a 280 nm a partir de uma solução analítica 10 mg L<sup>-1</sup> de (1) PH, (2)4NP, (3)*p+m*-CRE, (4) *o*-CRE, (5)2CP, (6)24DNP, (7)2NP, (8)24DMP, (9)26DCP, (10) 4Cl3MP, (11) 24DCP, (12)DNOC, (13)246TCP, (14)245TCP, no solvente (a) e no extrato (b)



O uso de maior proporção de água no início do gradiente (70% até 15 minutos) e menor concentração de solvente orgânico (maior força de eluição) foi eficiente para eluir os analitos mais polares (PH, 4NP, *p+m*-CRE, *o*-CRE, 2CP, 24DNP, 2NP, 24DMP, 26DCP, 4Cl3MP). Após 16 minutos, foi aumentada a força de eluição, aumentando a quantidade de solvente orgânico para 45%, a fim de eluir os analitos de média polaridade (Dolatto *et al.*, 2016; Aprile *et al.*, 2017).

Neste sentido, os parâmetros  $k$ ,  $R_s$  e  $\alpha$  foram utilizados para avaliar a separação cromatográfica na condição de fase móvel otimizada. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para os 16 fenóis, sendo considerado como o tempo de saída do analito não retido ( $t_M$ ), o valor de 1,5 minutos, referente a eluição do solvente.

**Tabela 8.** Parâmetros cromatográficos fator de retenção (k), resolução (Rs) e fator de separação ( $\alpha$ )

Analito	Tempo de retenção ( $t_R$ )	Fator de Retenção (K)	Resolução (Rs)	Fator de separação ( $\alpha$ )
PH	5,1	2,1	3,6	1,6
4NP	7,1	3,3	2,2	1,2
<i>p+m</i> -CRE	8,1	4,0	1,4	1,1
<i>o</i> -CRE	8,9	4,5	1,1	1,1
2CP	9,5	4,9	1,9	1,1
24DNP	10,5	5,5	1,5	1,1
2NP	11,3	6,0	3,7	1,2
24DMP	13,2	7,3	3,2	1,2
26DCP	14,9	8,4	0,8	1,0
4Cl3MP	15,3	8,6	3,7	1,1
24DCP	17,8	9,9	1,1	1,0
DNOC	17,7	10,3	12,1	1,4
246TCP	24,5	14,3	2,1	1,0
245TCP	25,8	15,0	21,1	1,5
DINOSEB	34,7	22,0	12,6	1,5

Estes parâmetros são empregados a fim de avaliar a qualidade da separação cromatográfica dos compostos em estudo. O fator de retenção (k) é um parâmetro que descreve a velocidade de migração dos solutos na coluna cromatográfica, sendo os valores ideais de k para múltiplos analitos entre 0,5 e 20. O fator de separação ( $\alpha$ ) representa a razão entre os tempos de retenção ajustados de picos adjacentes. Pode-se observar que os valores de  $\alpha$  obtidos foram maiores que 1 para todos pares de compostos, o que é recomendado para separação entre dois picos adjacentes. Já a Resolução (Rs) avalia a eficiência da coluna cromatográfica e da fase estacionária na separação dos componentes. Quando  $Rs > 1$ , indica 100% de separação cromatográfica. Assim, os valores de Rs comprovaram uma separação adequada entre os pares dos compostos, já que foram obtidos valores superiores a 1,1, indicando separação completa, com exceção do 26DCP, onde o valor ficou abaixo do

ideal, de acordo com a literatura (Collins *et al.*, 2006). No entanto, para quantificação dos resultados não ocorreu nenhuma interferência em relação a separação deste composto, uma vez que a avaliação da pureza dos picos pode ser obtida por sobreposição de espectros. Neste sentido, a escolha da fase móvel, bem como sua proporção, foi adequada para separação dos analitos em estudo, uma vez que  $k < 20$  para todos os analitos, com exceção do DINOSEB e  $\alpha > 1$  para todos analitos, indicando uma adequada separação dos analitos. A maior retenção do DINOSEB se deve provavelmente devido a sua maior interação com a coluna cromatográfica apolar, sendo que este analito possui Log Kow de 3,56, sendo um dos mais apolares entre os analitos em estudo.

Com base no exposto pode-se perceber que o uso das proporções do gradiente foi eficiente para separação cromatográfica, uma vez que separou 8 dos 9 isômeros (2NP e 4NP; *o*-CRE, *p+m*-CRE; 26DCP e 24DCP, 246TCP e 245TCP) além dos demais fenóis. Para os isômeros *p*-CRE e *m*-CRE não foi possível a separação e neste caso para quantificação foi considerada a soma de ambos, conforme indicado em outros trabalhos (Dolatto *et al.*, 2016; Aprile *et al.*, 2017).

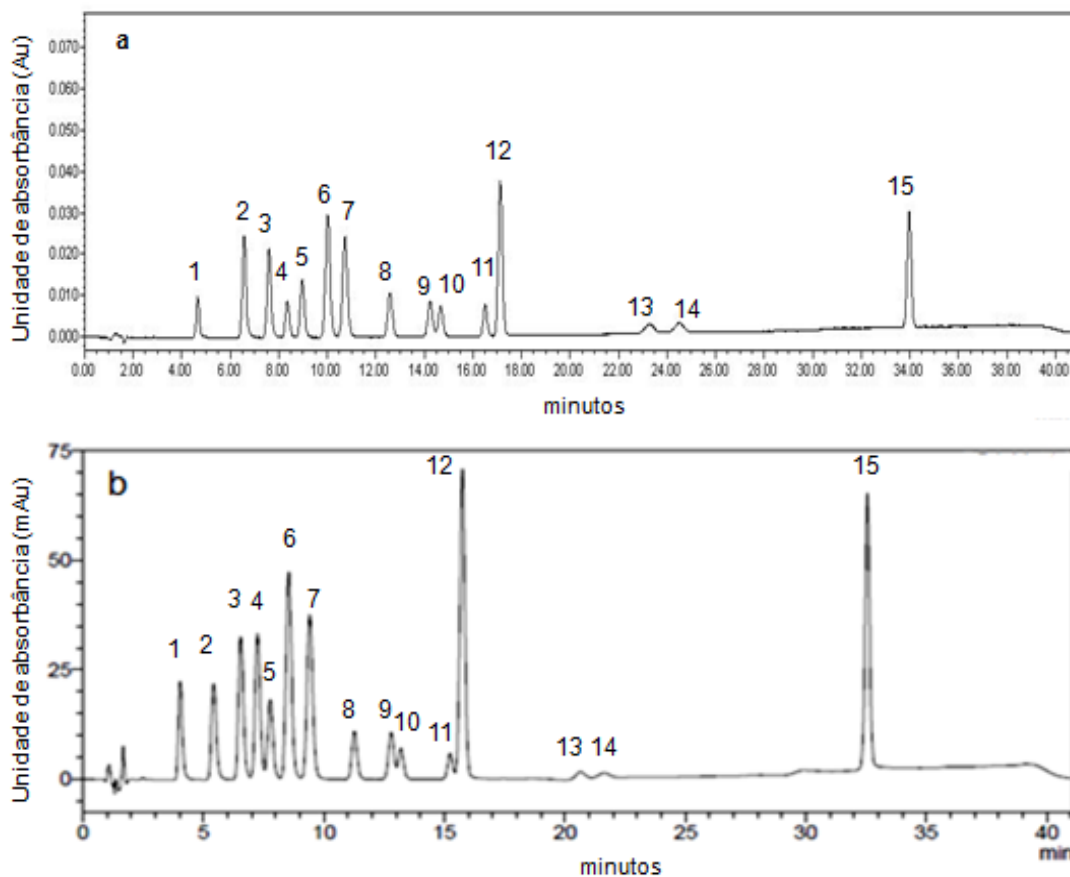
### 5.1.2 Robustez

A robustez do método de separação foi avaliada em função da variação da resposta dos fenóis (tempo de retenção) empregando o gradiente de eluição otimizado em dois equipamentos distintos (Tabela 9 e Figura 10)

**Tabela 9.** Tempo de retenção ( $t_R$ ) para o método de detecção de fenóis em HPLC-DAD

Analitos	$t_R$ (min) Waters	$t_R$ (min) Shimadzu	Variação (%)
PH	5,1	4,6	8,8
4NP	7,0	6,4	8,5
<i>p+m-cre</i>	8,1	7,5	7,4
<i>o-Cre</i>	8,8	8,2	7,3
2CP	9,5	8,8	7,2
24DNP	10,5	9,8	6,6
2NP	11,3	10,5	6,8
24DMP	13,2	12,4	6,2
26DCP	14,9	14,0	5,8
4CI3MP	15,3	14,4	5,6
24DCP	17,0	16,3	4,2
DNOC	17,7	16,9	4,4
246TCP	24,5	22,9	7,4
245TCP	25,8	23,9	7,1
DINOSEB	34,7	34,4	0,7

**Figura 10.** Cromatograma obtido por HPLC-DAD Waters (a) e Shimadzu (b) a 280 nm a partir de uma solução analítica  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de (1) PH, (2)4NP, (3)*p+m*-CRE, (4)*o*-CRE, (5)2CP, (6)24DNP, (7)2NP, (8)24DMP, (9)26DCP, (10) 4CI3MP, (11) 24DCP, (12)DNOC, (13)246TCP, (14)245TCP, (15) DINOSEB.



Como pode ser visto na Tabela 9, o perfil cromatográfico dos analitos para ambos os equipamentos permaneceu o mesmo, uma vez que a variação nos tempos de retenção dos compostos não excedeu 10% para cada analito. Isto indica uma boa robustez do método de separação (Kruve *et al.*, 2015). Além disso, foram calculados os valores de  $k$ ,  $s$  e  $\alpha$  a fim de avaliar a eficiência de separação do equipamento Shimadzu. Pode ser visto na tabela 10 que os valores encontrados para  $k$  são aceitáveis, uma vez que os intervalos foram maiores que 0,5 e menores que 20, com exceção do DINOSEB ( $k=22$ ), o que é aceitável para separação de múltiplos componentes (Collins *et al.*, 2006).

Em relação a  $\alpha$ , todos os valores foram maiores que 1 para todos os pares de compostos, o que é recomendado para a separação entre dois picos adjacentes. Já em relação aos valores de  $R_s$ , os mesmos comprovaram uma separação adequada uma vez que  $R_s > 1$  para todos componentes, com exceção do 26DCP o qual teve  $R_s = 0,8$ . Contudo, da mesma maneira que a separação obtida para o equipamento Waters, esse valor não interfere na separação cromatográfica.



**Tabela 10.** Parâmetros cromatográficos fator de retenção (k), resolução (RS) e fator de separação ( $\alpha$ ) referentes ao equipamento Shimadzu

Analito	Tempo de retenção ( $t_R$ )	Fator de Retenção (k)	Resolução (Rs)	Fator de separação ( $\alpha$ )
PH	4,6	2,1	3,6	1,6
4NP	6,4	3,3	2,2	1,2
<i>p+m</i> -CRE	7,5	4,0	1,5	1,1
<i>o</i> -CRE	8,2	4,5	1,2	1,1
2CP	8,8	4,9	1,9	1,1
24DNP	9,8	5,5	1,5	1,1
2NP	10,6	6,0	3,7	1,2
24DMP	12,4	7,3	3,3	1,2
26DCP	14,1	8,4	0,8	1,0
4Cl3MP	14,5	8,6	3,8	1,1
24DCP	16,4	9,9	1,1	1,0
DNOC	16,9	10,3	12,1	1,4
246TCP	23,0	14,3	2,0	1,0
245TCP	24,0	15,0	21,0	1,5
DINOSEB	34,5	22,0	13,1	1,2

### 5.1.3 Determinação do comprimento de onda de máxima absorção

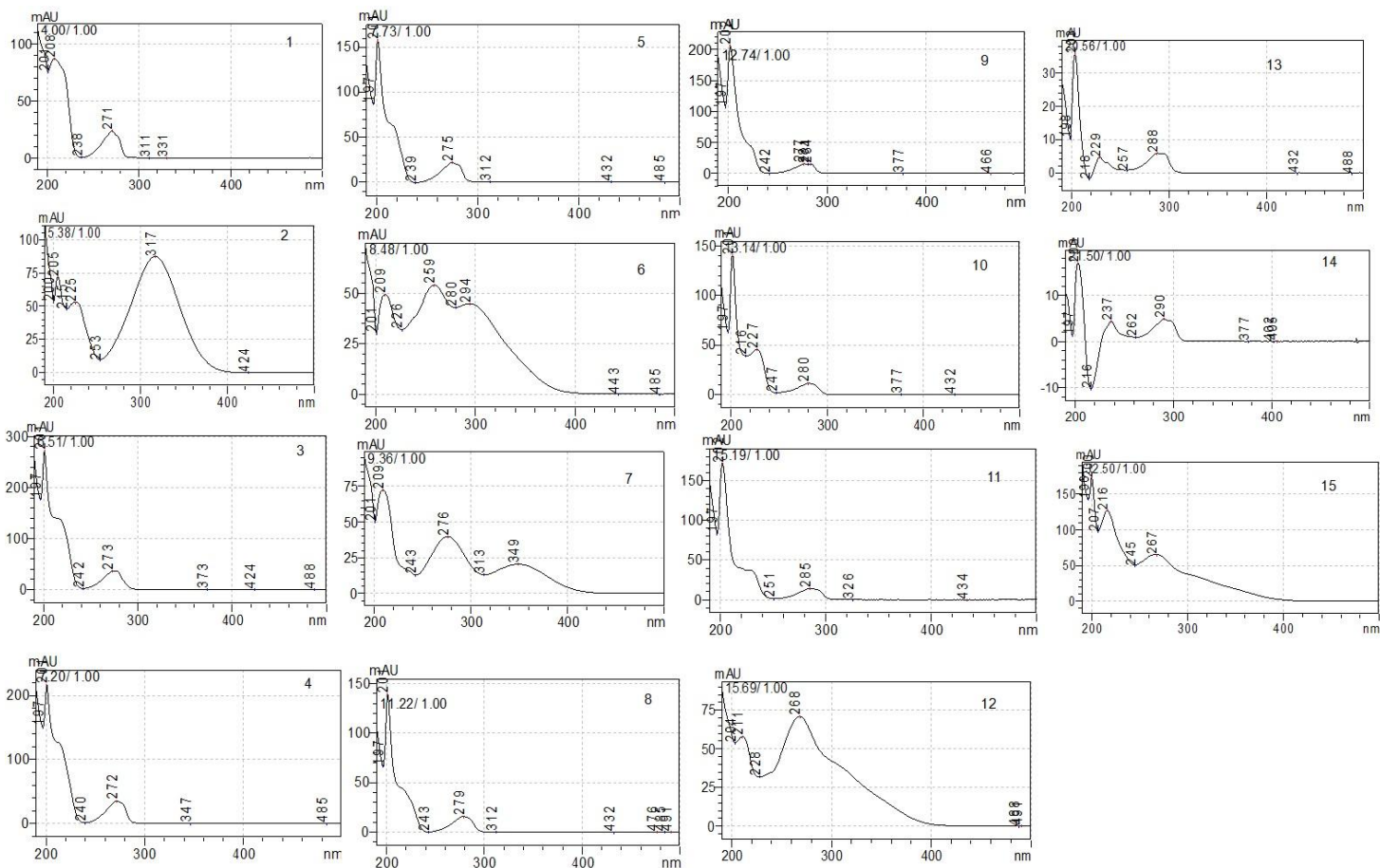
Nas condições cromatográficas otimizadas, o perfil dos espectros de absorção molecular dos fenóis, injetados individualmente no sistema HPLC-DAD na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, pode ser observado na Figura 11.

Os espectros de absorção obtidos no HPLC-DAD para soluções individuais dos fenóis foram utilizados para confirmar a identidade dos analitos e foram comparados os espectros obtidos para os padrões e os espectros obtidos para as amostras, na faixa de 190 a 400 nm.

Com base nos espectros foram definidos como comprimentos de onda para quantificação, os comprimentos equivalentes ao comprimento de onda de máxima absorção, sendo estes: 230 nm (4Cl3MP, 24DCP), 270 nm (DINOSEB,

DNOC, *o*-CRE, PH), 275 nm (2CP), 280 nm (26DCP, 24DMP, 2NP, *p+m*-CRE), 290 nm (245TCP, 246TCP), 295 (24DNP) e 317 nm (4NP)

**Figura 11.** Espectros de absorção característicos de cada analito. (1) PH, (2)4NP, (3)*p+m*-CRE, (4)*o*-CRE, (5)2CP, (6)24DNP, (7)2NP, (8)24DMP, (9)26DCP, (10) 4CI3MP, (11) 24DCP, (12)DNOC, (13)246TCP, (14)245TCP, (15) DINOSEB.



As melhores condições cromatográficas obtidas para a separação e quantificação dos fenóis no sistema HPLC-DAD estão demonstradas na Tabela 11.

**Tabela 11.** Condições cromatográfica otimizadas para o HPLC-DAD

Coluna Analítica	Hichrom C18 3,5 $\mu\text{m}$ , 100 $\text{\AA}$ (10 cm x 4.6 mm i.d)
Fase móvel	H <sub>2</sub> O ultrapura, Acetonitrila, Acetonitrila:MeOH (acidificadas com 0,1% de TFA)
Vazão da fase móvel	0,8 mL min <sup>-1</sup> de 1-15 minutos; 1,0 mL min <sup>-1</sup> de 16-35 minutos; 0,8 mL min <sup>-1</sup> de 36-41 minutos
Volume de injeção do detector	20 $\mu\text{L}$
$\lambda$ (nm) para quantificação e Identificação	$\lambda$ máximo de absorção de cada analito $t_r$ e espectro de absorção

## 5.2 DLLME

### 5.2.1 pH

O pH da amostra foi escolhido de acordo com a literatura como pH 2 (Saraji e Marzban, 2010). A acidificação da amostra foi realizada uma vez que quando se deseja trabalhar com analitos ionizáveis a acidificação deve ser realizada uma vez que espécies carregadas são mais polares, não sendo extraídas com tanta eficiência pelo solvente orgânico (HENDRIKS *et al.*, 2007;(Caldas *et al.*, 2016).

Para a extração de nitrofenóis e clorofenóis (pKa entre 7,23 – 9,41) em amostras de água superficial e efluente por DLLME, Mirparizi *et al.* (2017) avaliaram o efeito do pH variando de 2 a 9 onde as maiores recuperações foram obtidas em pHs ácidos, na faixa de 2 a 5. De acordo com os autores, diminuir o pH da amostra pode reduzir a dissolução dos fenóis estudados nas amostras aquosas e permitir a sua existência na forma molecular neutra.

Zhang *et al.* (2011) estudaram o efeito do pH (1 - 11) na extração de fenol (pKa 10), 2-nitrofenol (pKa 7,17), 3-nitrofenol (pKa 8,3), 4-nitrofenol (pKa 7,04) e 4-clorofenol (pKa 9,41) por LPME (Microextração em fase líquida (do inglês, Liquid Phase Microextraction) em amostras de água. Os autores concluíram que a eficiência de extração foi baixa em pH > 7 e < 2, mas para

pHs entre 2 - 7 foram obtidas as melhores recuperações entre 93 – 102,7% com RSD < 7,1.

No trabalho de He *et al.* (2014) foram extraídos seis fenóis por DLLME com acidificação das amostras de água e efluente urbano em pH 2. Foram obtidas recuperações entre 89 – 108% e RSD < 8,5%. Os autores justificam que a acidificação da amostra deve ser feita a fim de ajustar a força iônica do meio.

O pH da amostra também foi avaliado no trabalho de Saraji e Marzban (2010) para extração de 11 fenóis por DLLME em amostras de efluente. Os autores avaliaram uma faixa de pH de 1 – 5 e concluíram que as melhores recuperações (81,6 – 122,6% com RSD < 12,5%) foram obtidas em pH 2. Os autores relatam que uma vez que a força iônica ou molecular dos analitos terá grande influência na afinidade dos analitos com o solvente extrator, o pH deve ser controlado a fim de melhorar as extrações.

Assim, com base na revisão bibliográfica realizada foi definido como pH de extração dos 16 fenóis em estudo o valor de pH 2,0.

### **5.2.2 Escolha dos solventes extratores e dispersores**

Neste trabalho 1-octanol foi utilizado como solvente extrator, enquanto acetona foi utilizada como solvente dispersor. Estes solventes foram escolhidos de acordo com a literatura (Saraji e Marzban, 2010; Zhang *et al.*, 2011) uma vez que são eficientes para extração de compostos fenólicos. 1-octanol confere baixa solubilidade em água ( $0,3 \text{ g L}^{-1}$ ), o que permite a separação adequada do extrato orgânico (Martins *et al.*, 2012). Além disso, 1-octanol possui Log Kow 3, sendo próximo a faixa de polaridade dos analitos em estudo (Log Kow entre 1,5 - 3,7).

Outras características dos solventes extrator e dispersor devem ser consideradas, como a pressão de vapor que deve ser relativamente baixa e o ponto de ebulição relativamente alto, a fim de evitar perdas por volatilização. Para este trabalho, foram utilizados solventes que atendem estas características como 1-octanol e acetona.

1-octanol também foi empregado no trabalho de He *et al.* (2014) para extração de fenóis em amostras de água superficial e efluente urbano. A técnica de DLLME foi empregada utilizando 120  $\mu\text{L}$  de 1-octanol como solvente extrator e brometo de cetiltrimetilamônio como solvente dispersor, com recuperações entre 89 – 108% e RSD menores que 8,5%

No trabalho de López-Nogueroles *et al.* (2014), acetona (750  $\mu\text{L}$ ) foi utilizada como solvente dispersor para extração de atranol e croloatranol em amostras de perfume por DLLME e recuperações entre 79 – 110% com RSD menores que 9% foram obtidas.

Acetona também foi utilizada como solvente dispersor para extração de fenóis em amostras de cosméticos. A técnica de IL-DLLME, Microextração Líquido-Líquido Dispersiva com Líquido iônico (IL-DLLME, do inglês *ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction*) foi empregada utilizando acetona (900  $\mu\text{L}$ ) e 80  $\mu\text{L}$  de Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ( $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{PF}_6]$ ) como solvente extrator. Recuperações entre 81,6 e 122,6%, com RSD menores que 12,5%, foram obtidos (Zhou, Caihong *et al.*, 2012).

Neste sentido, foi utilizado um álcool (1-octanol) como solvente extrator neste trabalho, uma vez que os alcoóis apresentam, em sua maioria, menor toxicidade que os solventes usualmente empregados na DLLME, sendo esta uma vantagem do método proposto (Capello *et al.*, 2007; Fatemi *et al.*, 2012).

### **5.2.3 Otimização do volume de solvente extrator e dispersor.**

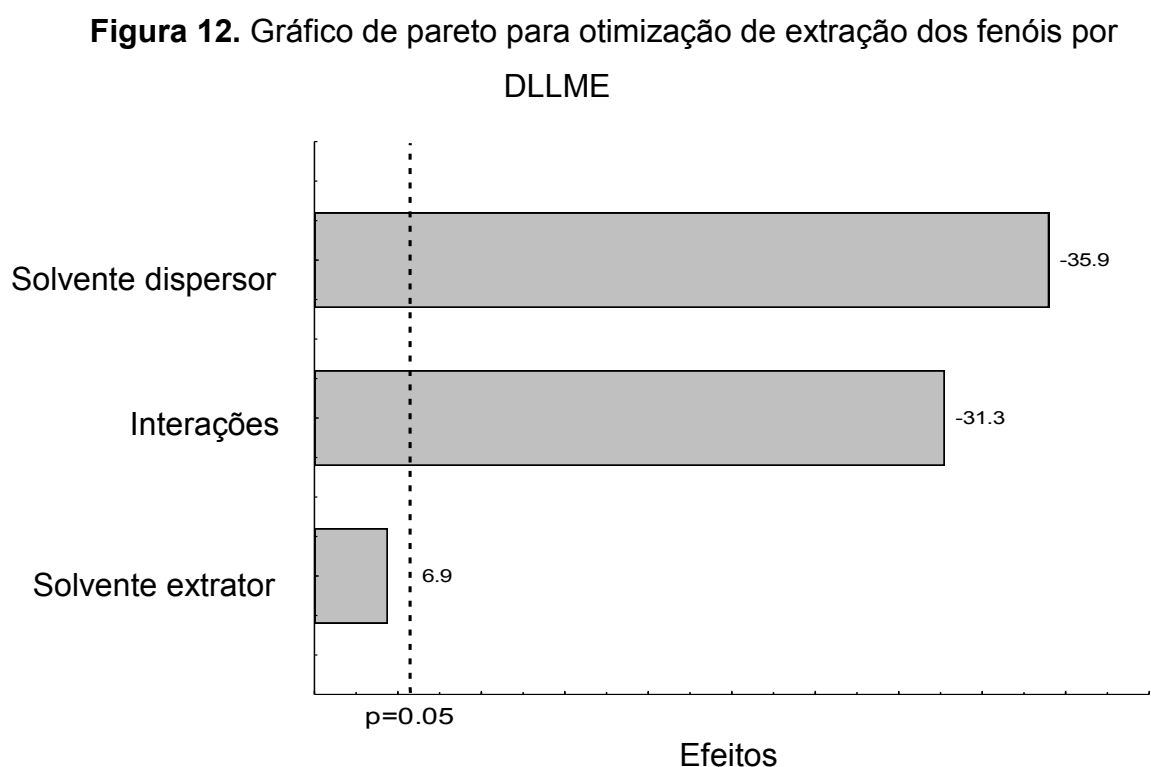
Na DLLME os volumes de solvente extrator e dispersor variam de 8 a 685  $\mu\text{L}$  e 10 a 2000  $\mu\text{L}$ , respectivamente (Herrera-Herrera *et al.*, 2013). Neste trabalho, a escolha do melhor volume de ambos solventes foi realizada através de delineamento composto central (DCC)  $2^2$  (Tabela 12).

**Tabela 12.** Matrix do Delineamento Composto Central (DCC) (valores codificados e valores reais) e suas respectivas respostas em termos de recuperação

Ensaio	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	Recuperação (%)															Média
			PH	4NP	<i>p+m</i> -CRE	o-CRE	2CP	24DNP	2NP	24DMP	26DCP	4Cl3MP	24DCP	DNOC	246TCP	245TCP	DINOSEB	
1	-1(150)	-1(1000)	77	41	60	56	45	30	32	61	59	62	51	44	73	70	69	55
2	-1(150)	1 (2000)	75	31	50	50	30	25	26	55	55	54	54	39	64	91	63	51
3	1 (250)	-1(1000)	118	86	102	71	92	73	67	109	93	98	89	91	99	102	105	93
4	1 (250)	1 (2000)	37	19	26	19	20	17	16	29	26	29	28	22	37	33	39	26
5	0 (200)	0 (1500)	41	19	29	23	20	13	15	31	26	30	35	22	43	37	32	28
6	0 (200)	0 (1500)	25	13	18	14	12	10	9	19	18	20	20	14	21	20	21	17
7	0 (200)	0 (1500)	32	16	22	18	16	12	11	24	22	25	26	17	30	29	27	22

X<sub>1</sub>: Solvente extrator (μL); X<sub>2</sub>: Solvente dispersor (μL)

As recuperações variaram de 25-118% para PH, 13-86% para 4NP, 18-106% para *p+m*-CRE, 14-71% para *o*-CRE, 12-92% para 2CP, 10-73% para 24DNP, 9-67% para 2NP, 19-109% para 24DMP, 18-93% para 26DCP, 20-98% para 4Cl3MP, 20-89% para 24DCP, 14-91% para DNOC, 21-99% para 246TCP, 29-102% para 245TCP e 21-105% para DINOSEB. Como o objetivo do trabalho era obter um método que simultaneamente recuperasse todos os compostos, os resultados dos efeitos foram avaliados como média das recuperações (Figura 12).



Os resultados indicaram que o volume de solvente extrator apresentou efeito positivo não significativo. Assim, ao passar do nível mais baixo para o mais alto (150 a 250  $\mu\text{L}$ ), houve um aumento de 6,9 na recuperação dos fenóis. Para o volume de solvente do dispersor, houve um efeito negativo significativo ( $p < 0,05$ ), indicando que um aumento no seu volume (1000 a 2000  $\mu\text{L}$ ) causou uma redução de 35,9 na recuperação dos fenóis. A interação entre variáveis também apresentou efeito negativo significativo ( $p < 0,05$ ) de 31,3%. Sendo assim, para aumentar a recuperação dos fenóis, é necessário aumentar o volume de solvente extrator e diminuir o volume de solvente

dispersor. Assim, neste trabalho, o melhor volume de solvente extrator foi definido como 250  $\mu\text{L}$  e o dispersor foi de 1000  $\mu\text{L}$ .

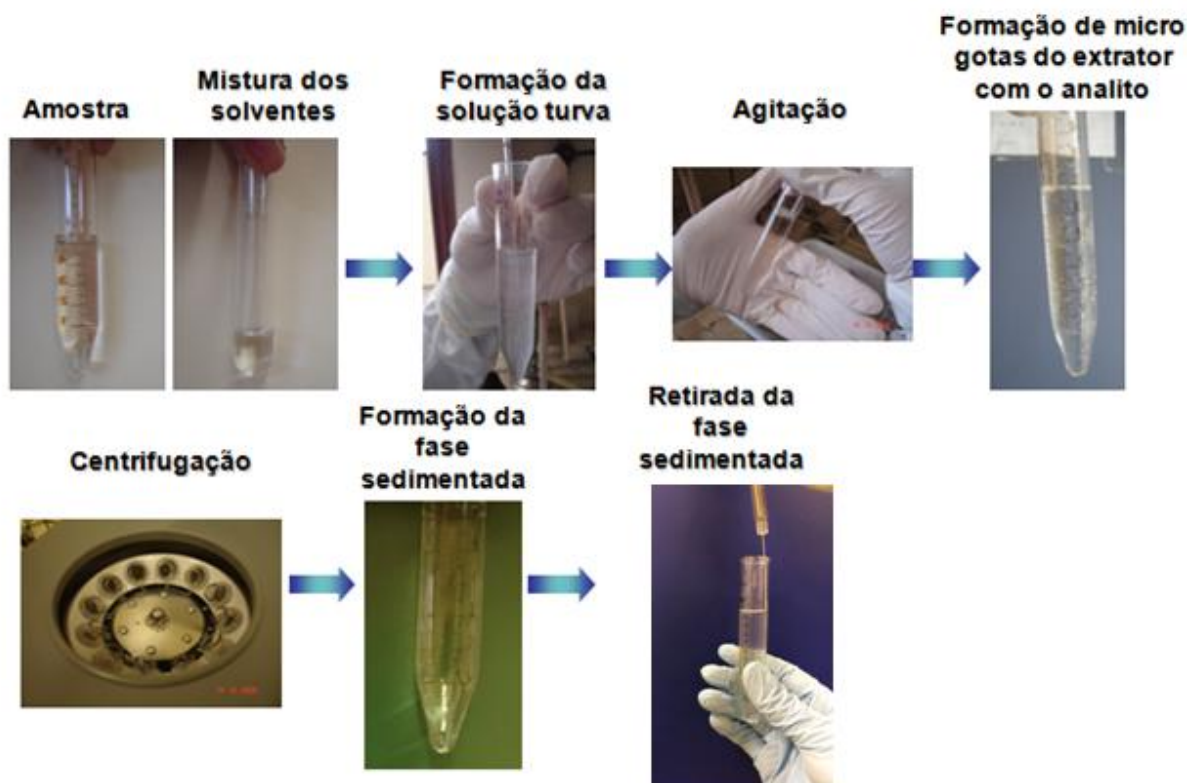
Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os resultados encontrados por Saraji e Marzban (2010) e por Zhang *et al.* (2011). Os autores relatam que com maiores volumes de solvente extrator o aumento do tamanho da gota orgânica é favorecido. Em relação ao menor volume de solvente dispersor, este comportamento também foi observado em outros estudos para extração de fenóis em óleo vegetal e em cosméticos (Zhou, C *et al.*, 2012; Zhu *et al.*, 2017)

#### **5.2.4 Condições otimizadas da DLLME**

A partir dos testes realizados e conforme os resultados apresentados, as melhores condições para a extração e determinação de fenóis de amostras de efluente, estão representados na Figura 13.



**Figura 13.** Etapas envolvidas no processo de extração por DLLME. 10 mL da amostra fortificada, seguida da rápida injeção da mistura dos solventes extrator (250  $\mu\text{L}$  de 1-octanol) e dispersor (1000  $\mu\text{L}$  de acetona), centrifugação para formação da fase sedimentada, retirada da gota orgânica e análise cromatográfica.



### 5.3 Validação do método analítico

#### 5.3.1 Limite de detecção e quantificação

A partir das injeções de padrões preparados no solvente foram avaliadas as razões sinal/ruído ( $s/n$ ), sendo considerado o valor de  $s/n$  10 como LOQ e  $s/n$  3 para LOD. Os valores de LOQi para todos os analitos variaram entre 25 a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Tabela 13). Após definir os LOQs instrumentais, amostras de efluente bruto foram fortificadas em concentração equivalente a fim de verificar a eficiência de extração nestes níveis. Uma vez atingidas recuperações entre 70 - 120% e RSDs inferiores a 20%, os valores de LOQm ficaram entre 2,5 – 10  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A soma dos valores de LOQ obtidos neste trabalho foi de  $90 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo inferiores aos valores de fenóis totais permitidos pela legislação brasileira ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Conama, 2011) e pela legislação americana, de acordo com a EPA ( $3,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) (Epa, 2001). Além disso, os valores apresentados na Tabela 13 são similares ou menores aos que têm sido reportados na literatura. Vrsaljko *et al.* (2012) obtiveram LOQs entre  $60$  e  $90 \mu\text{g L}^{-1}$  para extração de fenol, *m*-cresol e *o*-cresol em amostras de óleo, enquanto Dolatto *et al.* (2016) obtiveram LOQs entre  $1,2 - 11,6 \mu\text{g L}^{-1}$  para extração de fenol, *m*-cresol, *o*-cresol, *p*-cresol e 2,4-dimetilfenol em amostra de água e detecção por HPLC-DAD.

**Tabela 13.** Limite de detecção instrumental (LODi), Limite de Quantificação instrumental (LOQi), limite de detecção do método (LODm) e limite de quantificação do método (LOQm)

Analitos	LOD <sub>i</sub> <sup>a</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ <sub>i</sub> <sup>b</sup> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOD <sub>m</sub> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ <sub>m</sub> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
PH	15,0	50	1,50	5,0
4NP	7,5	25	0,75	2,5
<i>p+m-cre</i>	15,0	50	1,50	5,0
<i>o-Cre</i>	15,0	50	1,50	5,0
2CP	15,0	50	1,50	5,0
24DNP	15,0	50	1,50	5,0
2NP	15,0	50	1,50	5,0
24DMP	33,3	100	3,33	10,0
26DCP	33,3	100	3,33	10,0
4CI3MP	15,0	50	1,50	5,0
24DCP	15,0	50	3,33	5,0
DNOC	7,5	25	0,75	2,5
246TCP	33,3	100	3,33	10,0
245TCP	33,3	100	3,33	10,0
DINOSEB	15,0	50	1,50	5,0

LODi: Limite de detecção do instrumento; LODm: Limite de detecção do método; LOQi: Limite de quantificação instrumental; LOQm: limite de quantificação do método

### 5.3.2 Curva analítica e faixa linear de trabalho

As curvas analíticas responderam em diferentes faixas de concentração, de acordo com as características de cada analito. Assim as curvas analíticas no solvente (MeOH + 1-Octanol) tiveram como primeiro ponto o LOQ, e como último ponto  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , sempre com no mínimo 5 níveis de concentração. A curva trabalho teve como primeiro ponto o LOQ de cada analito e como último ponto  $1 \text{ mg L}^{-1}$ , passando por todo processo de extração e levando em consideração o fator de pré-concentração de 10 vezes.

Os resultados para as curvas analítica e trabalho, para a amostra de efluente bruto estão apresentadas na Tabela 14. Os coeficientes de correlação ( $r$ ) variaram entre 0,9833 e 0,9998, estando de acordo com os valores recomendados pela AN I SA ( $r \geq 0,99$ )(Anvisa, 2003). Pode-se verificar que a faixa linear de trabalho do instrumento e do método são adequadas, uma vez que valores de coeficiente de correlação próximo de um foram obtidos, o que, segundo a ANVISA e SANTE são considerados adequados (SANTE, 2015) .

**Tabela 14.** Faixa linear, curva analítica e curva trabalho para o efluente bruto

Analitos	Faixa linear de trabalho *	Curva analítica no solvente	r	Faixa linear de trabalho **	Curva trabalho	r
	(mg L <sup>-1</sup> )			(mg L <sup>-1</sup> )		
PH	0,05 – 10	y = 10021x + 574,55	0,9935	0,005 - 1	y = 7880,3x + 4234,2	0,9992
4NP	0,025 – 10	y = 42623x - 3268	0,9886	0,0025 - 1	y = 45799x - 2156,3	0,9997
p+m-CRE	0,05 – 10	y = 20651x - 4103,4	0,9937	0,005 - 1	y = 432892x + 62313	0,9994
o-CRE	0,05 – 10	y = 7347,1x + 2248,5	0,9935	0,005 - 1	y = 5097,8x + 62584	0,9972
2CP	0,05 – 10	y = 10119x + 4954,4	0,9944	0,005 - 1	y = 11113x - 1861,6	0,9993
24DNP	0,05 – 10	y = 24072x + 8269,8	0,9894	0,005 - 1	y = 21541x - 1644,9	0,9995
2NP	0,05 - 10	y = 20640x + 15971	0,9932	0,005 - 1	y = 21274x + 11089	0,9994
24DMP	0,1 -10	y = 7426,2x + 1336,5	0,9935	0,01 - 1	y = 9217,9x + 25016	0,9946
26DCP	0,1 - 10	y = 6679,1x + 3015	0,9872	0,01 -1	y = 13782x - 1406,9	0,9991
4CI3MP	0,05 - 10	y = 21508x + 7127,4	0,9833	0,005 - 1	y = 23581x - 493,48	0,9937
24DCP	0,05 - 10	y = 15930x - 3017,5	0,9857	0,005 - 1	y = 26772x - 2473,3	0,9993
DNOC	0,025 - 10	y = 29745x + 4553,5	0,9909	0,0025 - 1	y = 28307x + 3820	0,999
246TCP	0,1 - 10	y = 4081,7x + 7981	0,9952	0,01 -1	y = 7313x - 1849,3	0,9968
245TCP	0,1 - 10	y = 4772,3x + 3970,3	0,9917	0,01 - 1	y = 6869,3x - 580,72	0,9946
DINOSEB	0,05 - 10	y = 27597x + 132,93	0,9912	0,005 - 1	y = 46945x - 125,99	0,9998

\* Faixa linear do instrumento; \*\* Faixa linear do método

### 5.3.3 Exatidão e precisão

A avaliação da eficiência de extração pela DLLME foi acompanhada pela recuperação (R%). Para a repetibilidade, as recuperações para a maioria dos analitos ficaram na faixa de 70 – 120% (Tabela 15). Apenas o fenol com 69% de recuperação (LOQ) e *p+m*-cresol com 122% (5 LOQ) apresentaram valores fora da faixa de 70 – 120%. Para a precisão intermediária, as recuperações ficaram entre 70 – 120% para a maioria dos analitos (Tabela 15). Apenas 24DNP com 126% de recuperação (LOQ) e o 2-clorofenol com 128% (5 LOQ) ficaram fora da faixa de 70-120%.

A precisão do método foi expressa em RSD. O método demonstrou boa precisão uma vez que os valores de RSD ficaram entre 0,5 e 12,8% para a repetibilidade e entre 0,2 e 18,2% para a precisão intermediária.

Seguindo-se a orientação para validação de métodos cromatográficos, no qual os valores de recuperação devem estar entre 70 e 120% com valores de  $SD \leq 20$  (ANVISA, 2003), os resultados foram considerados satisfatórios. Apenas 5 analitos ficaram fora desta faixa, em algum nível de fortificação e, com relação ao RSD, nenhum valor acima de 20% foi verificado.

**Tabela 15.** Recuperações e desvio padrão relativo (RSD) para as amostras de efluente bruto fortificadas em diferentes níveis

Analitos	REPETIBILIDADE						PRECISÃO INTERMEDIÁRIA					
	LOQ		5 LOQ		10 LOQ		LOQ		5 LOQ		10 LOQ	
	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)	R (%)	RSD (%)
PH	69	4	75	1	80	4	72	9	82	3	80	2
4NP	79	1	115	1	79	3	78	10	102	2	105	1
<i>p+m</i> -CRE	92	4	122	1	81	3	77	9	101	2	105	1
<i>o</i> -CRE	103	4	112	3	87	8	116	9	108	2	108	1
2CP	106	4	104	2	93	3	70	6	128	18	102	1
24DNP	89	2	119	1	85	4	126	10	119	2	118	1
2NP	70	4	114	7	86	4	72	10	114	12	112	2
24DMP	82	4	82	1	88	4	86	14	74	2	95	7
26DCP	73	4	120	4	88	4	83	8	120	5	110	2
4Cl3MP	72	5	88	2	80	4	94	17	72	4	111	3
24DCP	72	5	110	9	100	3	72	13	90	7	85	6
DNOC	95	5	90	1	92	10	78	12	95	18	92	18
246TCP	91	13	104	5	92	11	76	18	86	6	92	3
245TCP	91	7	94	2	95	8	120	20	75	2	100	4
DINOSEB	76	6	93	6	85	4	87	10	113	12	109	3

n=3

## 5.4 Aplicabilidade

A amostra de efluente tratado foi coletada na lagoa de estabilização biológica da Refinaria, onde são tratados os efluentes provenientes de seu processo de refino de petróleo. A concentração dos fenóis encontrados no efluente bruto e tratado esta apresentadas na Tabela 16. Uma vez encontrados fenóis no efluente bruto da refinaria, pode-se confirmar, de acordo com a literatura, a geração dos mesmos durante o processo de refino. Ainda, a soma dos fenóis totais detectados no efluente tratado (0,16 mg L<sup>-1</sup>) está abaixo do limites estabelecido na legislação para descarte destes compostos no ambiente, de acordo com a EPA e CONAMA (EPA, 2001; CONAMA, 2011).

**Tabela 16:** aplicabilidade do método para efluente bruto e tratado

Efluente bruto			Efluente tratado		
Analito	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Analito	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	RSD (%)
PH	2,12	3	PH	0,078	2
<i>p+m</i> -CRE	0,30	1	<i>p+m</i> -CRE	0,015	2
<i>o</i> -CRE	0,6	11	<i>o</i> -CRE	0,07	9
24DMP	1	4	24DMP	0,06	6

n=3

## 5.5 Comparação da DLLME proposta com outros métodos empregados para extração de fenóis de amostras de efluente com determinação por HPLC-DAD e com os métodos previstos na legislação

O método proposto para determinação de fenóis em amostras de efluente é comparado com outros métodos publicados na literatura para determinação desses compostos (Tabela 17).

As vantagens do método proposto em relação aos outros são: rapidez, exatidão, precisão semelhante ao que vem sendo encontrado em outras técnicas. Além disso, algumas técnicas têm no final da extração uma etapa de evaporação (não é apresentado na Tabela 17), introduzindo mais uma etapa no processo de extração podendo acarretar erros e contaminação do extrato final. Em contrapartida a técnica

proposta possui no final de sua extração apenas a solubilização da gota de 1-octanol em 1000  $\mu\text{L}$  de metanol. Outra vantagem do método utilizado quando comparado com os demais na literatura é o uso de solventes não tóxicos como 1-octanol e acetona, o que não gera resíduo tóxico e não expõe o analista a toxicidade. Ainda, o método se mostrou sensível uma vez que foram obtidos LOQs iguais ou menores aos encontrados na literatura.

O método proposto também apresenta vantagens quando comparado com métodos oficiais para extração de fenóis, tanto em relação ao método da EPA quanto ao método do CONAMA, os quais utilizam solventes clorados tóxicos e demandam de várias etapas para extração dos fenóis, se tornando morosos. Ainda, o método proposto neste trabalho extrai uma maior quantidade de fenóis quando comparado com os métodos oficiais.

O principal destaque deste método em relação aos outros métodos referidos na literatura é que esta técnica nunca foi aplicada para determinação de 16 fenóis em amostra de efluente real de refinaria de petróleo.



**Tabela 17.** Comparação da DLLME proposta com outros métodos empregados para extração de fenóis com determinação por HPLC-DAD

Técnica	Analitos	Matriz - volume	Solvente extrator	Recuperação (%)	RSD (%)	LOQ	Técnica de determinação	Referência
DLLME	2 Hormônios; 3 Cresóis	Água de aquicultura – 6 mL	Clorofórmio – 83 µL	88-106	≤ 8,4	0,07- 0,20 µg L <sup>-1</sup>	HPLC–FLD	(Wu <i>et al.</i> , 2016)
DLLME	fenol; 3 cresóis	Água potável; Água rio; Efluente hospitalar - 3,7 mL	Fosfato de tributila – 50 µL	83,2 – 117,8	≤ 13,9	25 – 98 µg L <sup>-1</sup>	HPLC-DAD	(Hu <i>et al.</i> , 2010)
DLLME	5 Clorofenóis	Água da torneira – 8 mL	Tolueno – 250 µL	96 - 104	≤ 8,2	0,5-0,250 µg L <sup>-1</sup>	HPLC-UV	(Li <i>et al.</i> , 2013)
DLLME	Fenol; 5 nitrofenóis; 4 cresóis; 6 Clorofenóis.	Efluente de refinaria – 10 mL	1-octanol – 250 µL	71,7 – 128,6	≤ 19,7	2,5 – 10 µg L <sup>-1</sup>	HPLC-DAD	Método proposto

## 5.6 Degradação dos fenóis via fotocatalise heterogênea.

Os resultados de caracterização do efluente foram fornecidos pela Refinaria de Petróleo Riograndense e podem ser observados na Tabela 18. As características dos efluentes podem variar muito dependendo do tipo de processamento do óleo, configuração da planta ou procedimentos operacionais (El-Naas *et al.*, 2014). Como pode ser visto, efluentes de refinaria são compostos por óleo e graxas além de compostos orgânicos e metais. Independentemente da configuração da refinaria, o fluxo de resíduos final gerado é a contribuição das unidades envolvidas com o processamento do petróleo bruto, tais como lavagens de máquinas, tubulações e pisos, águas de sistemas de resfriamento e geradores de vapor, águas utilizadas diretamente nas etapas do processo industrial ou incorporadas aos produtos, esgotos sanitários dos funcionários, entre outros (Jafarinejad, 2017b). Neste sentido, essas águas tornam-se contaminadas por resíduos do processo industrial originando assim os efluentes líquidos. Esses efluentes são ricos em compostos orgânicos recalcitrantes, como os fenóis por exemplo. Uma vez que estes compostos são estáveis, conseqüentemente difíceis de degradar, há a necessidade de tratamentos que mineralizem o efluente, a partir da degradação de compostos tóxicos, como o processo de degradação via fotocatalise heterogênea (Ahmad *et al.*, 2016).

**Tabela 18.** Caracterização físico-química do efluente bruto. Média dos dados referentes aos meses 03-07/2017

Parâmetro	Concentração	Parâmetro	Concentração
Sólidos Sedimentáveis	0,10 ml L <sup>-1</sup>	Vanádio Total	1,4 µg L <sup>-1</sup>
DBO	190,50 mg L <sup>-1</sup>	Cádmio Total	0,10 µg L <sup>-1</sup>
DQO	422,70 mg L <sup>-1</sup>	Chumbo Total	0,01 mg L <sup>-1</sup>
Sólidos Suspensos Totais	26,80 mg L <sup>-1</sup>	Cobre Total	8,9 µg L <sup>-1</sup>
Óleos e Graxas	10 mg L <sup>-1</sup>	Cromo Total	0,004 µg L <sup>-1</sup>
Fósforo Total	0,70 mg L <sup>-1</sup>	Mercúrio Total	0,22 µg L <sup>-1</sup>
Nitrogênio Amoniacal	16,45 mg L <sup>-1</sup>	Níquel Total	8,28 µg L <sup>-1</sup>
Nitrogênio Total	35,3 mg L <sup>-1</sup>	Zinco Total	0,05 mg L <sup>-1</sup>
Sulfeto	19,53 mg L <sup>-1</sup>	Cianeto	0,02 mg L <sup>-1</sup>
Índice de Fenóis	7,71 mg L <sup>-1</sup>	Surfactantes	0,8 mg L <sup>-1</sup>
Manganês Total	0,21 mg L <sup>-1</sup>	Coliformes Termotolerantes	3629,52 NMP 100 mL <sup>-1</sup>
pH	7		

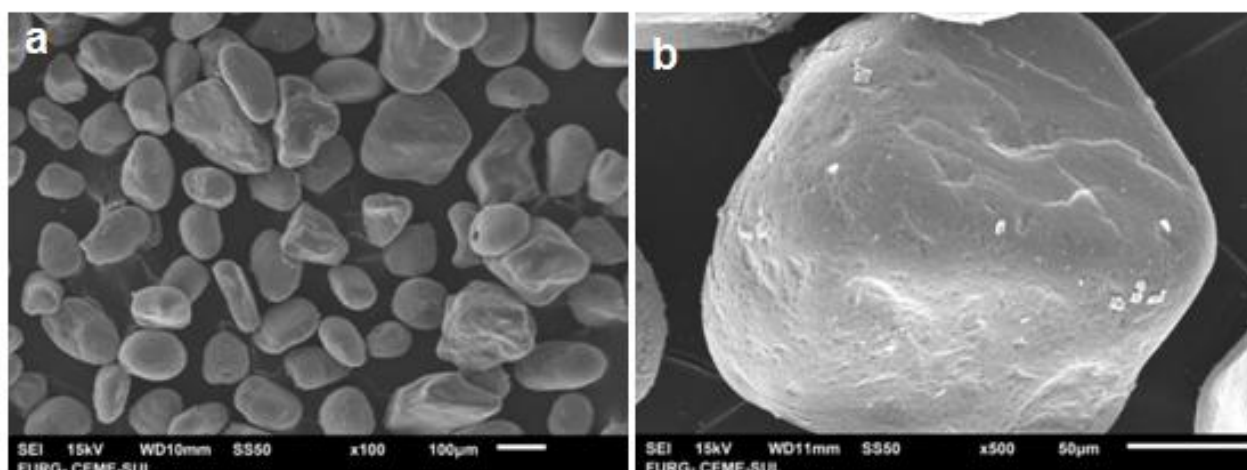
\* Dados fornecidos pela Refinaria de Petróleo Riograndense

### 5.6.1 Caracterização do catalisador (areia de Bojuru)

Uma vez que não foi encontrado na literatura informações a respeito da areia em estudo e a fim de avaliar a potencialidade do material proposto como catalisador, foram utilizadas técnicas de caracterização que permitam avaliar as propriedades morfológicas e estruturais, bem como composição do material proposto. Para este fim foram utilizadas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raio X (DRX) e Espectroscopia de Absorção Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES).

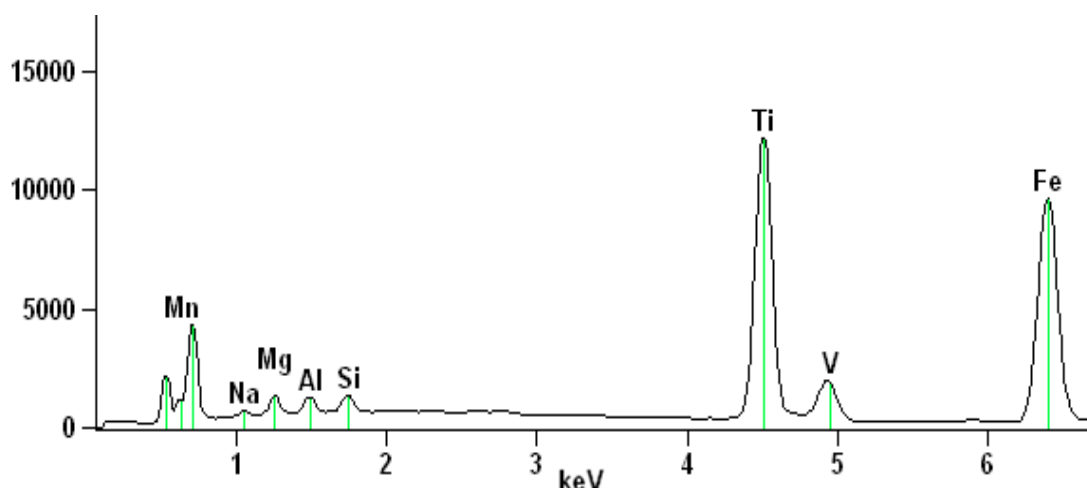
As análises de MEV (Figura 15 (a) e (b)) e EDS (Figura 16) foram realizadas a fim de avaliar a morfologia da amostra.

**Figura 14.** Imagem de MEV do catalisador ampliada 100 x (a) e 500 x (b)



Através da análise de MEV pode-se verificar que a areia apresenta cristais de formas irregulares e heterogêneas, com superfície áspera e partículas aglomeradas. Já no espectro de EDS (Figura 16) pode-se observar que a espécie predominante no catalisador é o titânio e o ferro, o que também está de acordo com os resultados de ICP OES. Ainda, os resultados indicam picos referentes a Mn, Na, Mg, Al, Si e V.

**Figura 15.** Espectro EDS do catalisador

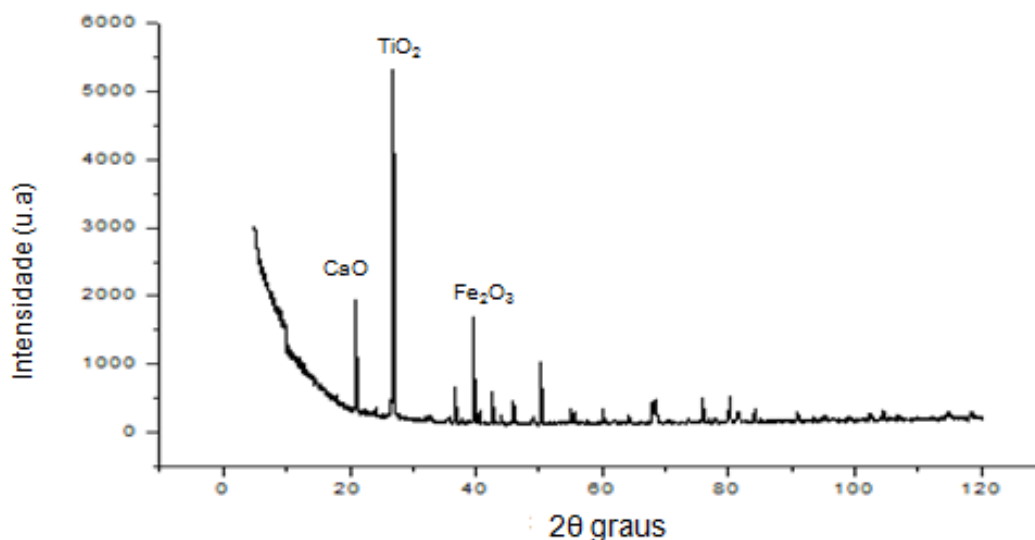


Os resultados obtidos sugerem que a areia tem potencial para o uso em reações de fotocatalise. Além disso, a areia proposta como catalisador foi seca a 50 °C e utilizada de forma natural, evitando o uso de solventes para lavagem ou processos de

síntese. Vale ressaltar que não foi encontrado na literatura a utilização de materiais naturais (como areia de Bojuru) para fins fotocatalíticos sem os quais envolvessem processos de síntese, o que torna o processo proposto inovador.

A técnica de Difração de Raios X foi aplicada a fim de avaliar a estrutura cristalina da amostra de catalisador (Figura 14).

**Figura 16.** Análise de DRX para areia



Pode-se observar a presença de estruturas cristalinas em posições características de óxidos CaO, TiO<sub>2</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Du *et al.*, 2016; Elbatal *et al.*, 2016; Ozawa *et al.*, 2016) que, como dito anteriormente, são importantes para a eficiência do processo fotocatalítico uma vez que a fotoatividade de tais materiais é, geralmente, atribuída a transferência de elétrons da banda de valência do semicondutor a uma banda de condução, auxiliando a separação de cargas foto geradas (Gupta, 2016).

Na Tabela 19 é apresentado o resultado da análise elementar do catalisador proposto por ICP OES. Pode-se perceber que a areia possui diversos metais, onde se destaca uma maior quantidade de titânio (114008 µg g<sup>-1</sup>) e ferro (112715 µg g<sup>-1</sup>), que são eficientes para as reações de fotocatalise. Além destes, também foram detectados metais de transição como, Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn que devem aumentar a atividade fotocatalítica do processo, uma vez que estes metais podem melhorar a separação elétron-lacuna realçando a excitação eletrônica, além de ampliar a faixa de comprimento de onda para a região UV/Vis (Al-Muhtaseb e Khraisheh, 2015). O uso de metais de transição em processos Fenton, denominados “*fenton-like*”,

são utilizados para degradação de compostos orgânicos. No trabalho de Wang e Shih (2015) a incorporação dos metais  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Co}^{2+}$  no catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) aumentou a degradação do contaminante orgânico em 50%.

**Tabela 19.** Resultados obtidos para o catalisador após decomposição e determinação no ICP OES.

Elemento	$\mu\text{g g}^{-1}$	RSD (%)
Ag	< 10,2	-
Al	6002	0
As	< 13,5	-
Ba	55,87	5
Ca	2566	11
Cd	< 5,0	-
Co	231,7	28
Cr	253,8	17
Cu	51,94	25
Fe	112715	28
K	1190	14
La	14,45	19
Mg	2929	25
Mn	4661	26
Mo	< 4,4	-
Na	2920	1
Ni	21,65	15
Pb	17,65	13
Sn	< 7,6	-
Sr	34,16	6
Ti	114008	23
V	515,7	29
Zn	184,6	21

n=3

A diversidade de elementos encontrados na amostra se deve a algumas explicações geográficas como formação oriunda de rochas metamórficas e basálticas, sedimentos pampeanos–patagônicos, formação sedimentar, coberturas vulcânicas de idade paleozóica e mesozoica bem como transportes por correntes costeiras, entre outros (De Barros *et al.*, 2008). Assim, os altos desvios obtidos na análise (RSD < 33%) podem ser justificados pela heterogeneidade da amostra.

O titânio vem sendo aplicado para as reações fotocatalíticas devido a suas vantagens como 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 (Tran *et al.*, 2017). O TiO<sub>2</sub> vem sendo aplicado para degradação de fármacos e corantes em amostras aquosas (Subramonian e Wu, 2014; Hassani, Khataee, *et al.*, 2015), bem como para tratamento de efluentes contaminados com fenóis (Al-Muhtaseb e Khraisheh, 2015; Borges *et al.*, 2016).

O ferro, ou óxidos de ferro, também podem catalisar a oxidação de compostos orgânicos na presença de oxigênio, água ou radiação UV, por oxidação direta do contaminante orgânico ou via radical hidroxila, a partir de reações de transferência de elétrons (Tang, 2016). No trabalho de Segura *et al.* (2015) foi utilizado Fe<sup>0</sup>/O<sub>2</sub> como catalisador para degradação de efluente industrial rico em fármacos, onde se obtiveram reduções de carbono orgânico de até 70%.

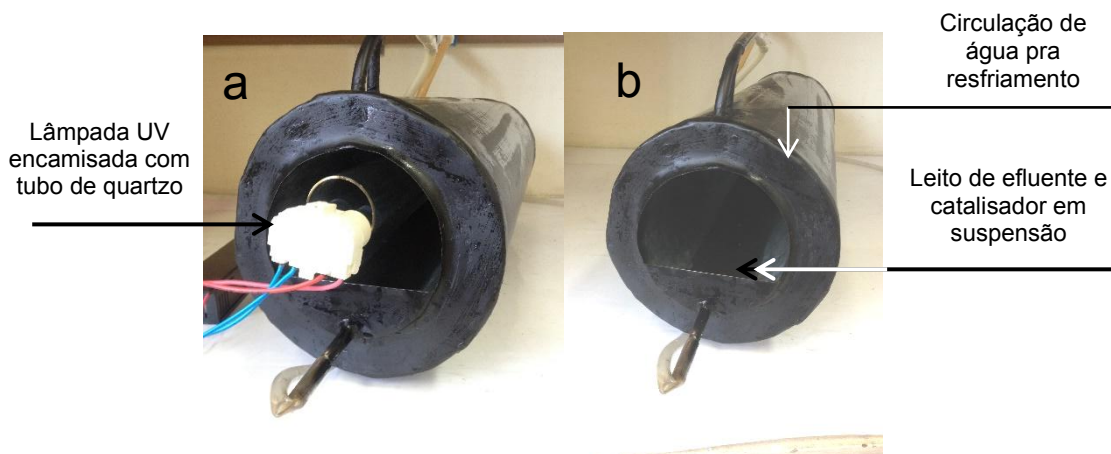
### **5.6.2 Otimização do sistema fotocatalítico para degradação de fenóis**

Para avaliar os principais parâmetros que afetam a eficiência das reações fotocatalíticas foram estudados: modo de operação (com e sem recirculação), intensidade luminosa, pH e massa de catalisador. Para isto, foram utilizadas amostras de efluente real de refinaria de petróleo, fortificado com 2 mg L<sup>-1</sup> da mistura dos 16 fenóis em estudo, tempo de reação de 30 minutos e temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C).

### 5.6.2.1 Construção e modo operacional do fotorreator

A Figura 17 apresenta o reator fotocatalítico utilizado para otimização do sistema.

**Figura 17.** Reator fotocatalítico, (a) com lâmpada e (b) sem lâmpada



O fotorreator foi construído no laboratório com base em um reator cilíndrico em batelada, partículas de catalisador em suspensão e fonte artificial de energia. A capacidade do reator é de 200 mL e a área irradiada é de 23,75 cm<sup>2</sup>. O reator foi construído para que houvesse maior distribuição de luz em seu interior. Reactores com catalisador em suspensão estão associados a uma alta taxa de geração de espécies reativas devido a maior área de sítios ativos disponíveis (Spasiano *et al.*, 2015). Adicionalmente, foi realizado um encamisamento do fotorreator para circulação de água a fim de evitar aquecimento do efluente durante o processo de degradação.

Foram testadas duas configurações para o reator, com e sem recirculação do efluente (Tabela 20). A configuração com recirculação foi projetada para passagem do efluente através de uma bomba de recirculação, com vazão de 380 L h<sup>-1</sup>. Esta vazão é suficiente para suspender as partículas do catalisador, a fim de provocar uma distribuição uniforme das partículas do catalisador.



**Tabela 20.** Eficiência de degradação para diferentes modos operacionais do reator

Analitos	Com recirculação		Sem recirculação	
	Degradação (%)	RSD (%)	Degradação (%)	RSD (%)
PH	25	1	15	6
4NP	5	3	13	18
<i>p+m</i> -CRE	23	20	12	11
<i>o</i> -CRE	19	4	7	14
2CP	97	2	99	3
24DNP	14	0	15	14
2NP	26	0	44	19
24DMP	32	7	13	21
26DCP	91	9	99	15
4Cl3MP	100	7	100	0
24DCP	100	0	100	0
DNOC	12	2	0	17
246TCP	100	0	100	0
245TCP	100	0	100	0
DINOSEB	2	8	1	9
Média	49 <sup>a</sup>	10	48 <sup>a</sup>	12

Letras diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).  $n=3$

De acordo com a Tabela 20 pode ser visto que não houve diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os modos de operação do reator. Para ambos os processos, 4Cl3MP, 24DCP, 246TCP e 246TCP obtiveram 100% de degradação, enquanto para 2CP e 26DCP as degradações ficaram entre 90 - 100%. Em contrapartida, os fenóis 4NP, *o*-CRE, 24DNP, DNOC e DINOSEB alcançaram menos que 20% de degradação em ambos os processos.

Com intuito de avaliar a taxa global de degradação, foi considerada a média de degradação no sistema. Esta avaliação também foi feita para os demais testes. Neste sentido, o uso do reator no modo sem recirculação foi utilizado para os próximos testes devido ao menor gasto de energia quando comparado com o modo com recirculação.

No trabalho de Suarez-Quezada *et al.* (2016) para degradação de fenol em amostra aquosa, foi utilizado reator com catalisador depositado (sem agitação) em suspensão. Nas melhores condições reacionais, os autores obtiveram 95% de degradação do fenol. O reator sem recirculação com catalisador depositado também foi utilizado no trabalho de Santos *et al.* (2006) para degradação de fenóis em efluente de refinaria de petróleo por fotocatalise. Para isto, foi empregado um reator anular contendo  $\text{TiO}_2$  em suspensão. Após a otimização do processo, a degradação dos fenóis chegou a 93% e a mineralização do efluente alcançou 63% de redução de toxicidade. Os mesmos resultados também foram obtidos no trabalho de (Khan *et al.*, 2015) quando utilizado reator em suspensão para tratamento de efluente de refinaria de petróleo, onde nas melhores condições reacionais, os autores obtiveram 41% de degradação em 120 minutos de reação e  $\text{TiO}_2$  como catalisador.

#### **5.6.2.2 Intensidade luminosa**

A eficiência do processo frente a diferentes intensidades de radiações UVC (253 nm) foi avaliada no mesmo reator com lâmpadas de vapor de mercúrio UVC de diferentes intensidades (18 W e 95 W) e na ausência de luz (Tabela 21).

**Tabela 21.** Efeito da intensidade luminosa na degradação dos fenóis

Analitos	Sem luz		18 W		95 W	
	Degradação (%)	RSD (%)	Degradação (%)	RSD (%)	Degradação (%)	RSD (%)
PH	0	5	11	10	39	22
4NP	0	6	16	3	28	10
<i>p+m</i> -CRE	1	13	4	4	35	12
<i>o</i> -CRE	3	14	26	5	36	8
2CP	2	24	42	8	35	8
24DNP	0	15	36	3	29	4
2NP	0	9	0	1	57	7
24DMP	5	25	42	3	53	19
26DCP	0	5	2	5	100	0
4Cl3MP	0	23	81	3	100	0
24DCP	0	15	78	6	28	13
DNOC	10	24	67	1	30	14
246TCP	0	13	32	15	100	0
245TCP	0	20	72	7	100	0
DINOSEB	0	17	70	0	59	19
Média	2 <sup>c</sup>	15	38 <sup>b</sup>	17	55 <sup>a</sup>	11

Letras diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).  $n=3$

De acordo com a Tabela 21, pode-se observar que a degradação dos fenóis apresentou uma correlação positiva e significativa com o aumento da intensidade luminosa. Na reação sem radiação, a maior degradação foi obtida para o DNOC (10%), sendo que os compostos *p+m*-CRE, *o*-CRE, 2CP e 24DMP obtiveram degradações entre 1-5%, enquanto os demais não degradaram. Quando utilizada lâmpada de 18 W os compostos com maior degradação foram 2CP (42%), 24DMP (42%), 4Cl3MP (81%), 24DCP (78%) e DNOC (67%), enquanto os demais compostos obtiveram degradações menores que 36%. No entanto, quando utilizada a radiação de 95 W, todos os compostos, com exceção do 4NP, 24DNP e 24DCP (28-29 % de degradação),

obtiveram degradações maiores que 30%. Em relação a degradação global dos processos, na reação sem radiação se obteve somente 2% de degradação, o processo com lâmpada de 18 W degradou 38% e o com lâmpada de 95 W degradou 55%. A baixa taxa de degradação quando não utilizada radiação evidencia a necessidade de ativação fotônica do catalisador para promover a excitação eletrônica do mesmo.

Este comportamento é explicado pelo fato que reações de fotocatalise heterogênea dependem da absorção de luz pelo catalisador. Assim, quanto mais intensa a radiação incidir na superfície do catalisador, mais radicais hidroxilas irão formar (Lee *et al.*, 2016), e conseqüentemente maior degradação dos compostos presentes.

No trabalho de Saggiaro *et al.* (2015) foi avaliada a intensidade luminosa para a degradação do corante índico carmin por fotocatalise, utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalisador onde foram avaliadas lâmpadas de 125 W e 25 W. De acordo com os autores, as maiores taxas de degradação foram obtidas com a lâmpada de 125 W, alcançando 92% de degradação em 30 minutos de reação, enquanto a reação com a lâmpada de 25 W alcançou 100% de degradação do corante em 1440 minutos de reação.

Os mesmos resultados foram obtidos nos trabalhos de Gotostos *et al.* (2014) e Borges *et al.* (2016) para degradação de fármaco e descontaminação de efluente, respectivamente. Os autores observaram que quanto maior a intensidade luminosa, maior a eficiência do processo devido ao aumento na penetração de fótons na superfície do catalisador, o que acarreta maior número de fótons disponíveis. Assim, os resultados encontrados na literatura estão de acordo com os obtidos neste trabalho.

### 5.6.2.3 pH

Para avaliar a influência do pH na eficiência do processo, foram testados pH 5, 7 e 9 (Tabela 22).

**Tabela 22.** Efeito do pH na degradação dos fenóis

Analitos	pH 5		pH 7		pH 9	
	Degradação (%)	RSD (%)	Degradação (%)	RSD (%)	Degradação (%)	RSD (%)
PH	25	9	25	13	29	7
4NP	14	4	5	9	19	2
<i>p+m</i> -CRE	22	3	24	9	29	11
<i>o</i> -CRE	20	4	19	8	27	1
2CP	92	5	97	10	99	5
24DNP	7	5	14	12	8	4
2NP	42	15	27	9	25	3
24DMP	97	15	32	14	40	7
26DCP	95	9	92	21	92	7
4Cl3MP	74	13	99	2	73	18
24DCP	100	0	100	0	100	0
DNOC	1	18	12	20	0	3
246TCP	100	0	100	0	100	0
245TCP	100	0	100	0	100	0
DINOSEB	13	13	3	25	1	5
Média	52 <sup>a</sup>	9	50 <sup>a</sup>	13	49 <sup>a</sup>	11

Letras diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).  $n=3$

Como pode ser observado na Tabela 22, os compostos 2CP, 26DCP, 24DCP, 246TCP e 245TCP alcançaram mais de 90% de degradação para todos os pHs avaliados. Em relação a degradação global, não foi observada diferença significativa para a média de degradação dos fenóis nos diferentes pHs, alcançando valores de aproximadamente 50%. Neste sentido, optou-se por utilizar pH 7 para os próximos experimentos, sendo este o pH original do efluente, evitando assim uma etapa de acidificação.

O pH da amostra pode afetar a geração de radicais hidroxilas produzidos na superfície do catalisador. Valores de pHs neutros ou básicos geram como principais

espécies radicais hidroxilas, enquanto pH mais ácido (geralmente abaixo de 5) geram lacunas positivas como principais espécies que provocam as reações de oxidação (Ahmad *et al.*, 2016). Isto indica que para degradação dos compostos em estudo, os principais agentes oxidantes gerados durante as reações são os radicais hidroxilas. Ou seja, a superfície do catalisador carregada negativamente em condições básicas ou neutras sugere que a adsorção de contaminantes carregados positivamente seja favorecida.

O efeito do pH foi avaliado na degradação de 1,4-dioxano em efluente industrial por fotocatalise, utilizando  $\text{TiO}_2$  como catalisador (Barndök *et al.*, 2016). Os autores avaliaram uma faixa de pH para o efluente entre 5 – 7, e concluíram que para esta faixa de pH não houve diferença na degradação do composto (média de 90%), bem como na adsorção do contaminante na superfície do catalisador.

Santos *et al.* (2006) também avaliaram a faixa de pH ótimo (pH 3,5 – 9,0) para a degradação de fenol em efluente de refinaria de petróleo por FC utilizando  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  como catalisadores. A maior taxa de degradação (90%) foi obtida utilizando  $\text{TiO}_2$  e pH 6,3.

#### **5.6.2.4 Massa de catalisador**

O efeito da massa de catalisador é extremamente importante para as reações fotocatalíticas, uma vez que a quantidade de catalisador irá determinar a quantidade de sítios ativos livres na superfície do catalisador, bem como a geração de radicais hidroxilas (Hassani, Khataee, *et al.*, 2015). Sendo assim, a massa de catalisador foi avaliada em uma faixa de 0,5 – 2 g. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 23.

**Tabela 23.** Efeito da degradação dos fenóis frente a diferentes massas de catalisador

Analitos	0 g		0,5 g		1 g		2 g	
	Degradação(%)	RSD(%)	Degradação(%)	RSD(%)	Degradação(%)	RSD(%)	Degradação(%)	RSD(%)
PH	10	6	17	4	20	3	23	9
4NP	2	7	21	9	44	9	17	10
<i>p+m</i> -CRE	5	2	3	2	10	3	13	16
<i>o</i> -CRE	0	3	11	6	8	1	13	16
2CP	0	3	95	4	95	5	95	1
24DNP	35	6	55	1	59	8	16	10
2NP	52	0	60	3	70	4	34	5
24DMP	23	1	39	11	30	2	25	5
26DCP	90	13	97	9	94	18	100	0
4Cl3MP	78	4	77	11	100	0	96	0
24DCP	0	3	18	21	100	0	100	0
DNOC	30	8	55	8	56	12	13	10
246TCP	100	0	100	0	100	0	100	0
245TCP	100	0	100	0	100	0	100	0
DINOSEB	48	13	49	18	56	10	14	10
Média	38 <sup>c</sup>	15	53 <sup>b</sup>	12	63 <sup>a</sup>	9	51 <sup>b</sup>	12

Letras diferentes indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).  $n=3$

De acordo com a Tabela 23, na ausência de catalisador os compostos 26DCP, 246TCP e 245TCP obtiveram mais de 90% de degradação, já os compostos PH, *p+m*-CRE, 4NP, *o*-CRE, 2CP e 24DCP tiveram degradações inferiores a 10%. Quando a massa de catalisador aumentou para 1 g, os analitos 2CP, 26DCP, 4CI3MP, 24DCP, 246TCP e 245TCP obtiveram mais de 90% de degradação. Nessas mesmas condições, foram obtidas degradações de 20% para PH e entre 8-10% para os cresóis *p+m*-cre e *o*-cre. Para os demais compostos, a utilização de 1 g propiciou degradações acima de 30%. O aumento da massa de catalisador para 2 g causou uma redução na degradação dos compostos 4NP, 24DNP, 2NP, 24DMP, DNOC e DINOSEB, quando comparado com o resultado obtido com 1 g de catalisador. No que diz respeito a taxa global de degradação, pode-se observar um aumento significativo da degradação dos fenóis quando foi aumentada a massa de catalisador de 0,5 g (53%) para 1,0 g (63%).

No entanto, com o aumento da massa de catalisador de 1,0 para 2,0 g ocorreu uma redução significativa na degradação dos fenóis totais para 51%. Este comportamento pode ser explicado pela possível saturação do sistema pelas partículas do catalisador, ocasionando um estado de turbidez, impedindo a adsorção de luz nas partículas do catalisador, o que diminui a geração de radicais hidroxilas e consequentemente a taxa de degradação (Nezamzadeh-Ejhieh e Khorsandi, 2011).

Khan *et al.* (2015) avaliaram a degradação de fenol em efluente de refinaria de petróleo por fotocatalise, variando a massa de TiO<sub>2</sub> na faixa de 0 – 2,5 g, em 120 minutos de reação. A melhor condição reacional foi obtida utilizando 1,2 g de catalisador, com valores de 41% de degradação. De acordo com os autores, acima de 1,2 g há um efeito de saturação que prejudica a degradação devido a triagem de luz por agregação de partículas do catalisador causando opacidade no sistema.

Os mesmos resultados foram obtidos no trabalho de Ghasemi *et al.* (2016) onde os autores avaliaram a massa de catalisador entre 1 - 4 g de TiO<sub>2</sub>/Fe-ZSM-5 para degradação de contaminantes orgânicos em efluente de refinaria de petróleo. Utilizando 3 g de catalisador, foram obtidas reduções de 80% de COD (carbono orgânico dissolvido) após 120 minutos de reação. De acordo com os autores, as taxas de degradação aumentaram com o aumento da massa de catalisador até 3 g devido ao aumento de sítios ativos na superfície do catalisador. Acima de 3 g houve um



decréscimo nas degradações devido a aglomerações de partículas que por sua vez reduziram a superfície e os sítios ativos disponíveis para as reações.

Mohammadi e Sabbaghi (2014) avaliaram diferentes massas de  $\text{TiO}_2$  (0,05 – 0,25 g) para degradação de 2,4-diclorofenol em amostra aquosa. Com 0,15 g de catalisador foi obtida a maior degradação do composto (93%) em 60 minutos de reação.

### **5.6.1 Teste de adsorção**

Uma vez definidas as condições ideais para degradação dos analitos, foi avaliada a possível adsorção desses compostos na areia a fim de evitar um resultado falso positivo e garantir confiabilidade nos resultados de degradação. Na Tabela 23 são apresentados os valores de adsorção (%) para cada analito. Pode-se observar que o composto que ficou mais retido, foi o 24DMP com 0,13% de adsorção. Para todos analitos o RSD < 19%. Ainda, a soma de adsorção para todos os compostos não passou de 0,71%, o que confirma a eficiência de degradação do processo.

**Tabela 24.** Adsorção dos analitos no catalisador

Analitos	Adsorção (%)	RSD (%)
PH	0,15	16
4NP	0,10	19
<i>p+m</i> -CRE	0,03	10
<i>o</i> -CRE	0,02	11
2CP	0,02	4
24DNP	0,06	7
2NP	0,08	11
24DMP	0,13	18
26DCP	0	-
4Cl3MP	0	-
24DCP	0	-
DNOC	0,07	10
246TCP	0	-
245TCP	0	-
DINOSEB	0,07	10

n=3

### 5.6.2 Cinética de degradação de fenóis

Conforme os princípios da fotocatalise heterogênea, as principais reações ocorrem na superfície de catalisadores sólidos. Assim, a adsorção de compostos orgânicos na superfície do catalisador afetará a reação, de modo que altas capacidades de adsorção irão favorecer a reação. Neste sentido o modelo de adsorção-cinética mais aplicado para descrever as reações de mineralização fotocatalítica é o modelo de Langmuir-Hinshelwood (LeH), o qual segue o modelo de reação de primeira ordem e considera a taxa de reação catalisada na superfície do catalisador pelo substrato orgânico (Levchuk *et al.*, 2015).

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 24 pode-se observar que os coeficientes de correlação fiaram acima de 0,90, demonstrando uma boa linearidade a adequação ao modelo de LeH. O valor de tempo de meia vida variou de 1 – 217

minutos. Esse valor representa o tempo necessário para degradar 50% do composto de interesse

**Tabela 25.** Cinética de degradação e  $t_{1/2}$  para os analitos

Analitos	K	R <sup>2</sup>	$t_{1/2}$ (horas)	$t_{1/2}$ ambiente* (horas)
PH	0,0067	0,902	1,7	14,6
4NP	0,0059	0,9651	1,9	72
<i>p+m</i> -CRE	0,0061	0,9538	1,9	7
<i>o</i> -CRE	0,0059	0,9243	1,8	9
2CP	0,168	0,9899	0,06	72
24DNP	0,0058	0,9512	2	1440
2NP	0,014	0,9725	0,8	1080
24DMP	0,0119	0,9042	0,9	5
26DCP	0,3751	0,9907	0,03	120
4Cl3MP	0,3323	0,9886	0,03	5
24DCP	0,3498	0,9697	0,03	360
DNOC	0,0047	0,8991	3,6	1272
246TCP	0,4757	0,9782	0,01	576
245TCP	0,1588	0,9939	0,06	192
DINOSEB	0,0124	0,9709	0,9	1080

\* Relativo a degradação solar natural via radical hidroxila (Bank, 2012)

O processo fotocatalítico foi extremamente eficiente para degradação dos compostos clorados, sendo que para o 246TCP o  $t_{1/2}$  foi 0,01 horas, para o 26DCP, 4Cl3MP e 24DCP o  $t_{1/2}$  foi de 0,03 horas e para 2CP e 245TCP foi de 0,06 horas. Para o DNOC o  $t_{1/2}$  ficou em 3,6 horas e para os demais compostos, o  $t_{1/2}$  ficou abaixo de 2 horas.

De acordo com Aslam *et al.* (2014) a presença de grupos cloro torna as moléculas mais sensíveis às degradações devido sua grande reatividade, enquanto grupos hidroxilas são mais resistentes, o que justifica os baixos tempos de meia-vida dos compostos clorados.

Os valores de  $t_{1/2}$  para os isômeros 2NP e 4NP foram 0,8 e 1,9 horas, respectivamente. Essa diferença pode ser justificada pela estabilidade da substituição

para quando comparada a substituição *orto*, devido a efeitos de deslocamentos de carga e efeito de ressonância do anel aromático, além da presença de impedimento estérico e maior acidez do 2NP quando comparado ao 4NP (Goyal *et al.*, 2014).

O efeito da posição do substituinte também pode ser observado na degradação do *p+m*-Cre e do *o*-Cre, os quais tiveram  $t_{1/2}$  1,9 e 1,8 horas, respectivamente. Pode-se notar a maior reatividade dos substituintes na posição *para* e *meta* em relação ao substituinte na posição *orto*. O mesmo resultado foi observado no trabalho de Valsania *et al.* (2012), o qual observou a mesma ordem de reatividade para degradação de *o*, *m* e *p*-cresol via radical hidroxila.

Vale ressaltar que os analitos que degradaram mais de 90% foram os mesmos para ambos testes otimizados. Sendo eles: 2CP, 26DCP, 4Cl3MP, 24DCP, 246TCP e 245TCP. Assim, pode-se concluir que o processo fotocatalítico foi extremamente eficiente para degradação dos compostos clorados, uma vez que estes são mais reativos quando comparados com os demais, devido a substituição do anel aromático por um átomo de cloro (Gomez *et al.*, 2012). Além disso, os  $t_{1/2}$  para estes compostos foram menores que 0,06 horas, muito inferior ao  $t_{1/2}$  no ambiente que é de 5 horas para 4Cl3MP e de 72 – 576 horas para os demais clorados.

Pode-se observar que o processo proposto foi extremamente eficiente, uma vez os valores de  $t_{1/2}$  para todos os analitos foi inferior ao seu  $t_{1/2}$  no ambiente.

### 5.6.3 COT

A análise de COT foi realizada a fim de avaliar a eficiência de mineralização do processo fotocatalítico nas condições otimizada descritas 5.4.2. Nestas condições foi obtida uma redução de 41% no COT, indicando a eficiência do processo na redução da carga orgânica e mineralização do efluente.

Resultado semelhante foi obtido no trabalho de Chen *et al.* (2014). Os autores aplicaram fotocatalise para tratamento de efluente de refinaria utilizando 5 g carbono ativo suportado em óxido de manganês como catalisador em 80 minutos de reação, onde obtiveram redução de COT de 48% nas melhores condições reacionais, aumentando a mineralização do efluente.

Neste sentido, o uso da areia como catalisador foi eficiente para aplicação em fotocatalise heterogênea, nas melhores condições do processo, onde se obteve

degradações de mais de 60% para os fenóis totais e mineralização de 41%, indicando uma diminuição da carga orgânica do efluente. Ainda, a areia foi utilizada de forma natural, sem necessidade de processos de síntese, evitando o uso de solventes tóxicos.

#### **5.6.4 Comparação do método proposto com outros métodos para degradação de efluentes contaminados via Fotocatálise heterogênea.**

O método proposto para degradação de fenóis em amostra de efluente via Fotocatálise heterogênea é comparado com outros métodos publicados na literatura (Tabela 25). As vantagens do método proposto em relação aos demais são a rapidez, menor gasto de energia uma vez que não necessita de aquecimento e taxas de degradação semelhantes ao que vem sendo encontrado na literatura (degradações de 65% e mineralização de 41%).

Pode-se observar que o trabalho proposto é o único que degrada 16 fenóis em amostra de efluente real de refinaria..

O principal destaque deste método é a utilização de um material natural como catalisador sem a necessidade de processos de síntese para sua aplicação, uma vez que não foram encontrados na literatura trabalhos que utilizem catalisador de forma natural. É importante ressaltar também que o material proposto como catalisador inédito para as reações de fotocatalise. Assim, a fotocatalise proposta é um método eficiente para descontaminação de ambientes, além de ser rápido, simples e ambientalmente correto.

**Tabela 26.** Comparação do método proposto com outros métodos para degradação de efluentes contaminados via Fotocatálise heterogênea

Matriz	Analitos	Catalisador	Massa de catalisador	Volume de solução - concentração	pH	Temperatura	Fonte de irradiação	Tempo de reação	Degradação (%)	Referência
efluente de refinaria		TiO <sub>2</sub>	0,1 g	5 L	4	32–37 °C	UVC – 88 W	2 h	40	(Khan <i>et al.</i> , 2015)
efluente de refinaria		TiO <sub>2</sub>	0,2 g	200 mL		Temperatura ambiente	UVC – 8 W	6 h	90	(Moslehya ni <i>et al.</i> , 2015)
Efluente de indústria madeireira	Ácido fórmico; Fenol	TiO <sub>2</sub>	0,5 g	40 mL – 0,1 mol L <sup>-1</sup>	7,4		UVA-22 mW cm <sup>2</sup>	1 h	60	(Levchuk <i>et al.</i> , 2015)
Efluente de refinaria		TiO <sub>2</sub> /Fe-ZSM-5	3,0 g	500 mL	4	45°C	UVC - 8 W	2 h	60	(Ghasemi <i>et al.</i> , 2016)
Efluente Urbano	2,4-Diclorofenol  Fenol;	TiO <sub>2</sub>	0,15 g	250 mL – 10 mg L <sup>-1</sup>	11	Temperatura ambiente	UVC – 8 W	2 h	93	(Mohammadi e Sabbaghi, 2014)
Efluente de refinaria	5 nitrofenóis; 4 cresóis; 6 clorofenóis.	Areia natural	1,0 g	200 mL – 2 mg L <sup>-1</sup>	7	Temperatura ambiente	UVC – 95 W	0,5 h	65	Trabalho proposto

## 6. CONCLUSÕES

---

---

Este é o primeiro trabalho que determinou os 16 compostos simultaneamente, incluindo os isômeros de posição *o*, *m*, *p*-Cresols; 2NP e 4NP; 24DCP e 26DCP; 246TCP e 245TCP por HPLC-DAD;

A técnica DLLME mostrou-se adequada para a determinação de fenóis em amostras de efluentes, recuperando entre 69 a 128% e erro relativo inferior a 18%, adequados aos limites máximos de resíduos (LMRs) estipulados pelos guias de validação;

Os melhores resultados de degradação, após a otimização da fotocálise foram: modo de operação sem recirculação, Intensidade luminosa de 95 W, pH 7 e 1 g de massa de catalisador;

A areia de Bojuru, proposta como catalisador, e o método de degradação de fenóis por fotocátalise heterogênea provou ser eficiente para a degradação dos analitos, obtendo uma degradação média global de 65% e mineralização do efluente de 41%;

O processo de fotocátalise se mostrou eficiente e rápido para degradação dos fenóis onde os  $t_{1/2}$  dos analitos ficaram entre 0,01 – 3,6 horas;

Os estudos da DLLME e da fotocátalise atenderam os princípios da química verde, com o uso de material alternativo na fotocátalise e com uso de solvente menos tóxico na DLLME;

Vale salientar que este trabalho apresenta caráter inovador, uma vez que o catalisador proposto nunca foi empregado para a fotocátalise heterogênea além de ser ambientalmente correto.

## **7. DISPOSIÇÃO DOS RESÍDUOS GERADOS**

Os resíduos gerados neste trabalho foram coletados, separados em frascos devidamente rotulados de acordo com as normas definidas pela comissão de resíduos da Escola de Química e Alimentos (EQA), e armazenados para posterior recolhimento e tratamento pela FURG.



## **8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Aplicar fotocatalise heterogênea, utilizando areia como catalisador, em outras matrizes para degradação de analitos de diferentes classes químicas.
- Avaliar o uso de energia solar para ativação fotônica do catalisador.
- Aplicação da fotocatalise em maiores volumes de efluente (escala industrial).
- Avaliar a reutilização do catalisador.
- Extrair e quantificar o efluente tratado, via fotocatalise, por DLLME.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

---

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.

ABNT, N. 9800: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário-Procedimento. **Rio de Janeiro**, 1987.

ABUSSAUD, B.; ASMALY, H. A.; SALEH, T. A.; GUPTA, V. K.; ATIEH, M. A. Sorption of phenol from waters on activated carbon impregnated with iron oxide, aluminum oxide and titanium oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 351-359, 2016.

AHMAD, H. KAMARUDIN, S. K., MINGGU, L. J., KASSIM, M. Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 43, p. 599-610, 2015.

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.

AHMAD, W. AL-SIBAAI, A. A., BASHAMMAKH, A. S., ALWAEL, H., EL-SHAHAWI, M. S. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction for pesticide analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 72, p. 181-192, 2015.

AHMED, S. RASUL, M. G., BROWN, R., HASHIB, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 311-330, 2011.

AI, L. ZHANG, C., LI, L., & JIANG, J. Iron terephthalate metal–organic framework: Revealing the effective activation of hydrogen peroxide for the degradation of organic dye under visible light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148–149, p. 191-200, 2014.

AKPAN, U.; HAMEED, B. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 2, p. 520-529, 2009.

AL-HAMDI, A. M.; SILLANPÄÄ, M.; DUTTA, J. Photocatalytic degradation of phenol by iodine doped tin oxide nanoparticles under UV and sunlight irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 618, p. 366-371, 2015.

AL-MUHTASEB, A. A. H.; KHRAISHEH, M. Photocatalytic removal of phenol from refinery wastewater: Catalytic activity of Cu-doped titanium dioxide. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p. 82-90, 2015.

AL-SAIDI, H.; EMARA, A. A. The recent developments in dispersive liquid–liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 6, p. 745-761, 2014.

AL HASHEMI, W. MARAQA, M. A., RAO, M. V., HOSSAIN, M. M. Characterization and removal of phenolic compounds from condensate-oil refinery wastewater. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, n. 3, p. 660-671, 2015.

AL ZAROONI, M.; ELSHORBAGY, W. Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 398-405, 2006.

ALBERO, B. SÁNCHEZ-BRUNETE, C., GARCÍA-VALCÁRCEL, A. I., PÉREZ, R. A., TADEO, J. L. Ultrasound-assisted extraction of emerging contaminants from environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 110-118, 2015.

ALMEIDA, L. S. STREIT, N., COSTA, D., SEUS, E. R., ANDRADE, C. F., PEREIRA, C. M., DIAS, D. Systematic evaluation of sample preparation method for simultaneous voltammetric determination of Zn, Cd, Pb, and Cu in macroalgae. **Journal of Applied Phycology**, v. 29, n. 1, p. 595-605, 2017.

ANVISA. **ANVISA, B. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. Resolução RE nº 899, de 29 de maio de 2003.**, 2003.

AO, X.; LIU, W. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 313, p. 629-637, 2017.

APRILE, S. CANAVESI, R., BIANCHI, M., GROSA, G., DEL GROSSO, E. Development and validation of a stability-indicating HPLC-UV method for the determination of Thiocolchicoside and its degradation products. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 132, p. 66-71, 2017.

ARAIN, S. A. KAZI, T. G., AFRIDI, H. I., ARAIN, M. S., PANHWAR, A. H., KHAN, N., SHAH, F. A new dispersive liquid–liquid microextraction using ionic liquid based microemulsion coupled with cloud point extraction for determination of copper in serum and water samples. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 126, p. 186-192, 2016.

ARMENTA, S.; GARRIGUES, S.; DE LA GUARDIA, M. The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 2-8, 2015.

ASATI, A. SATYANARAYANA, G. N. V., PANCHAL, S., THAKUR, R. S., ANSARI, N. G., PATEL, D. K. Ionic liquid based vortex assisted liquid–liquid microextraction combined with liquid chromatography mass spectrometry for the determination of bisphenols in thermal papers with the aid of response surface methodology. **Journal of Chromatography A**, v. 1509, p. 35-42, 2017.

ASLAM, M. ISMAIL, I. M., CHANDRASEKARAN, S., HAMEED, A. Morphology controlled bulk synthesis of disc-shaped  $WO_3$  powder and evaluation of its photocatalytic activity for the degradation of phenols. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 120-128, 2014.

AUGUGLIARO, V. LITTER, M., PALMISANO, L., SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 7, n. 4, p. 127-144, 2006.

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar energy**, v. 77, n. 5, p. 445-459, 2004.

BAI, S. YIN, W., WANG, L., LI, Z., XIONG, Y. Surface and interface design of cocatalysts toward photocatalytic water splitting and  $CO_2$  reduction. **RSC Advances**, 2016.

BANK, H. S. D. Disponível em: <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen>. **Acesso**, julho 2012.

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- $TiO_2$  composite with monodisperse  $TiO_2$  nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, p. 44-52, 2016.

BATISTA, L. M. B. DOS SANTOS, A. J., DA SILVA, D. R., DE MELO ALVES, A. P., GARCIA-SEGURA, S., MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Solar photocatalytic application of  $NbO_2OH$  as alternative photocatalyst for water treatment. **Science of The Total Environment**, v. 596, p. 79-86, 2017.

BEKER, U. GANBOLD, B., DERTLI, H., GÜLBAYIR, D. D. Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 2, p. 235-240, 2010.

BELLO, M. M.; RAMAN, A. A. A.; PURUSHOTHAMAN, M. Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment—A review of the major design and operational parameters. **Journal of Cleaner Production**, v. 141, p. 1492-1514, 2017.

BERBERIDOU, C. KITSIOU, V., KAZALA, E., LAMBROPOULOU, D. A., KOURAS, A., KOSMA, C. I., POULIOS, I. Study of the decomposition and detoxification of the herbicide bentazon by heterogeneous photocatalysis: Kinetics, intermediates and transformation pathways. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 150-163, 2017.

BOLZAN, C. M. CALDAS, S. S., SOARES, B. M., PRIMEL, E. G. Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for the Preconcentration of Multiple Classes of Pesticides in Water. **Analytical Letters**, v. 48, n. 17, p. 2754-2772, 2015.

BORGES, M. E. SIERRA, M., CUEVAS, E., GARCÍA, R. D., ESPARZA, P. Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO<sub>2</sub> loaded on a natural material for wastewater treatment. **Solar Energy**, v. 135, p. 527-535, 2016.

BOYJOO, Y. SUN, H., LIU, J., PAREEK, V. K., WANG, S. A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. **Chemical Engineering Journal**, v. 310, n. Part 2, p. 537-559, 2017.

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.

BUSCA, G. BERARDINELLI, S., RESINI, C., ARRIGHI, L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, n. 2, p. 265-288, 2008.

BUSTOS-TERRONES, Y. RANGEL-PERAZA, J. G., SANHOUSE, A., BANDALA, E. R., TORRES, L. G. Degradation of organic matter from wastewater using advanced primary treatment by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/UV in a pilot plant. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 91, p. 61-67, 2016.

BUSTOS, Y. VACA, M., LÓPEZ, R., BANDALA, E., TORRES, L., ROJAS-VALENCIA, N. Disinfection of primary municipal wastewater effluents using continuous UV and ozone treatment. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 2014, 2014.

CALDAS, S. S. GONÇALVES, F. F., PRIMEL, E. G., PRESTES, O. D., MARTINS, M. L., ZANELLA, R. Principais técnicas de preparo de amostra para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água por cromatografia líquida com detecção por arranjo de diodos e por espectrometria de massas. 2011.

CALDAS, S. S. ROMBALDI, C., DE OLIVEIRA ARIAS, J. L., MARUBE, L. C., PRIMEL, E. G. Multi-residue method for determination of 58 pesticides, pharmaceuticals and personal care products in water using solvent demulsification dispersive liquid-liquid microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 146, p. 676-688, 2016.

CAPELLO, C.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. **Green Chemistry**, v. 9, n. 9, p. 927-934, 2007.

CHANDRA, S. SHARMA, R., SINGH, K., SHARMA, A. Application of bioremediation technology in the environment contaminated with petroleum hydrocarbon. **Annals of microbiology**, v. 63, n. 2, p. 417-431, 2013.

CHEN, B. WU, F. Q., WU, W. D., JIN, B. H., XIE, L. Q., FENG, W., OUYANG, G. Determination of 27 pesticides in wine by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 126, p. 415-422, 2016.

CHEN, C. WEI, L., GUO, X., GUO, S., YAN, G. Investigation of heavy oil refinery wastewater treatment by integrated ozone and activated carbon -supported manganese oxides. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 165-173, 2014.

CHENNA, M. MESSAOUDI, K., DROUCHE, N., LOUNICI, H. Study and modeling of the organophosphorus compound degradation by photolysis of hydrogen peroxide in aqueous media by using experimental response surface design. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 33, p. 307-315, 2016.

CHISVERT, A. BENEDÉ, J. L., ANDERSON, J. L., PIERSON, S. A., SALVADOR, A. Introducing a new and rapid microextraction approach based on magnetic ionic liquids: Stir bar dispersive liquid microextraction. **Analytica Chimica Acta**, 2017.

CHONG, M. N. JIN, B., CHOW, C. W., SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

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.

CHONG, M. N. VIMONSES, V., LEI, S., JIN, B., CHOW, C., SAINT, C. Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, n. 1, p. 233-242, 2009.

CHOU, T. Y.; LIN, S. L.; FUH, M. R. Determination of phenylurea herbicides in aqueous samples using partitioned dispersive liquid-liquid microextraction. **Talanta**, v. 80, n. 2, p. 493-498, 2009.

COELHO, A. CASTRO, A. V., DEZOTTI, M., SANT'ANNA, G. L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of hazardous materials**, v. 137, n. 1, p. 178-184, 2006.



COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Fundamentos de cromatografia. In: (Ed.). **Fundamentos de cromatografia**: Unicamp, 2006.

CONAMA, R. 430/2011. **Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes**, 2011.

CORTES, J. ALARCÓN-HERRERA, M. T., VILLICAÑA-MÉNDEZ, M., GONZÁLEZ-HERNÁNDEZ, J., PÉREZ-ROBLES, J. F. Impact of the kind of ultraviolet light on the photocatalytic degradation kinetics of the TiO<sub>2</sub>/UV process. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 30, n. 3, p. 318-325, 2011.

CRUZ, M. GOMEZ, C., DURAN-VALLE, C. J., PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M., FARIA, J. L., SILVA, A. M., BAHAMONDE, A. Bare TiO<sub>2</sub> and graphene oxide TiO<sub>2</sub> photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix. **Applied Surface Science**, v. 416, p. 1013-1021, 2017.

CRUZ, S. M. SCHMIDT, L., DALLA NORA, F. M., PEDROTTI, M. F., BIZZI, C. A., BARIN, J. S., FLORES, E. M. Microwave-induced combustion method for the determination of trace and ultratrace element impurities in graphite samples by ICP-OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 123, p. 28-32, 2015.

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.

DE MORAIS, J. L.; ZAMORA, P. P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, n. 1, p. 181-186, 2005.

DE MORAIS, P. STOICHEV, T., BASTO, M. C. P., VASCONCELOS, M. T. S. Extraction and preconcentration techniques for chromatographic determination of chlorophenols in environmental and food samples. **Talanta**, v. 89, p. 1-11, 2012.

DE S. GUIMARÃES, B. KLEEMANN, N., CALDAS, S. S., COSTA, F. P., SILVEIRA, M. A., DUARTE, F. A., PRIMEL, E. G. Environmentally friendly system for the degradation of multipesticide residues in aqueous media by the Fenton's reaction. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 1, p. 584-592, 2014.

DENG, Y.; ENGLEHARDT, J. D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. **Water Research**, v. 40, n. 20, p. 3683-3694, 2006.

DIYA'UDDEEN, H.; DAUD, W. M. A. W.; ABDUL AZIZ, A. R. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89, n. 2, p. 95-105, 2011.

DIYA'UDDEEN, H. POURAN, S. R., AZIZ, A. A., NASHWAN, S. M., DAUD, W. M. A. W., SHAABAN, M. G. Hybrid of Fenton and sequencing batch reactor for petroleum refinery wastewater treatment. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 186-191, 2015.

DOLATTO, R. G. MESSERSCHMIDT, I., PEREIRA, B. F., MARTINAZZO, R., ABATE, G. Preconcentration of polar phenolic compounds from water samples and soil extract by liquid-phase microextraction and determination via liquid chromatography with ultraviolet detection. **Talanta**, v. 148, p. 292-300, 2016.

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.

EL-NAAS, M. H. AL-ZUHAIR, S., AL-LOBANEY, A., MAKHLOUF, S. Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Journal of environmental management**, v. 91, n. 1, p. 180-185, 2009.

EL-NAAS, M. H.; ALHAIJA, M. A.; AL-ZUHAIR, S. Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 56-62, 2014.

EL-NAAS, M. H.; SURKATTI, R.; AL-ZUHAIR, S. Petroleum refinery wastewater treatment: A pilot scale study. **Journal of Water Process Engineering**, 2016.

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> >.

ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; ZEPEDA-AVILES, J. A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L. Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 508-516, 2016.

FAGAN, R. MCCORMACK, D. E., DIONYSIOU, D. D., PILLAI, S. C. A review of solar and visible light active  $\text{TiO}_2$  photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 2-14, 2016.

FAN, C.; LI, N.; CAO, X. Determination of chlorophenols in honey samples using in-situ ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction as a pretreatment method followed by high-performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v. 174, p. 446-451, 2015.

FAN, X. WAN, J., LIU, E., SUN, L., HU, Y., LI, H., FAN, J. High-efficiency photoelectrocatalytic hydrogen generation enabled by Ag deposited and Ce doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, Part B, p. 5107-5116, 2015.

FAN, Y. C. CHEN, M. L., SHEN-TU, C., ZHU, Y. A ionic liquid for dispersive liquid-liquid microextraction of phenols. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 64, n. 10, p. 1017, 2009.

FARAJZADEH, M. A.; BAMOROWAT, M.; MOGADDAM, M. R. A. Ringer tablet-based ionic liquid phase microextraction: Application in extraction and preconcentration of neonicotinoid insecticides from fruit juice and vegetable samples. **Talanta**, v. 160, p. 211-216, 2016.

FARAJZADEH, M. A.; YADEGHARI, A.; KHOSH MARAM, L. Combination of dispersive solid phase extraction and dispersive liquid-liquid microextraction for extraction of some aryloxy pesticides prior to their determination by gas chromatography. **Microchemical Journal**, v. 131, p. 182-191, 2017.

FATEMI, M. H. HADJMOHAMMADI, M. R., SHAKERI, P., BIPARVA, P. Extraction optimization of polycyclic aromatic hydrocarbons by alcoholic-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and their determination by HPLC. **Journal of separation science**, v. 35, n. 1, p. 86-92, 2012.

FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. SICHEL, C., POLO-LÓPEZ, M. I., DE CARA-GARCÍA, M., TELLO, J. C. Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO<sub>2</sub> slurry in solar CPC photo-reactors. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1, p. 62-68, 2009.

FUMES, B. H. SILVA, M. R., ANDRADE, F. N., NAZARIO, C. E. D., LANÇAS, F. M. Recent advances and future trends in new materials for sample preparation. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 71, p. 9-25, 2015.

GHAJAR, S.; SOHRABI, M. R. Taguchi experimental design used for Nano photo catalytic degradation of the pharmaceutical agent Aspirin. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, p. 814-821, 2012.

GHASEMI, Z.; YOUNESI, H.; ZINATIZADEH, A. A. Kinetics and thermodynamics of photocatalytic degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater over nano-TiO<sub>2</sub> supported on Fe-ZSM-5. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 65, p. 357-366, 2016.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3, p. 553-597, 2004.

GOGNIAT, G. THYSSEN, M., DENIS, M., PULGARIN, C., DUKAN, S. The bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity. **FEMS microbiology letters**, v. 258, n. 1, p. 18-24, 2006.

GOMEZ, M. MURCIA, M. D., GOMEZ, J. L., GOMEZ, E., MAXIMO, M. F., GARCIA, A. A KrCl exciplex flow-through photoreactor for degrading 4-chlorophenol: Experimental and modelling. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117, p. 194-203, 2012.

GONG, J.; LIU, Y.; SUN, X. O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. **Water research**, v. 42, n. 4, p. 1238-1244, 2008.

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.

GOYAL, A.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Ni, Cu, Zn) nano ferrites. **international journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 10, p. 4895-4908, 2014.

G A O SKA, E.; ES Z Z YŃSKA, J.; ZALESKA, A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO<sub>2</sub>: a review. **Water research**, v. 46, n. 17, p. 5453-5471, 2012.

GUERRIERO, V. Mazzoli, S., Iannace, A., Vitale, S., Carravetta, A., Strauss, C. A permeability model for naturally fractured carbonate reservoirs. **Marine and Petroleum Geology**, v. 40, p. 115-134, 2013.

GUIMARÃES, B. D. S. **Desenvolvimento de processos oxidativos avançados para degradação de agrotóxicos em meio aquoso**. Dissertação de mestrado, 2012.

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 TiO<sub>2</sub> photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264-275, 2016.

HASSANI, A.; KHATAEE, A.; KARACA, S. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 409, p. 149-161, 2015.

HASSANI, A. SOLTANI, R. D. C., KARACA, S., KHATAEE, A. Preparation of montmorillonite–alginate nanobiocomposite for adsorption of a textile dye in aqueous phase: isotherm, kinetic and experimental design approaches. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1197-1207, 2015.

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.

HE, C. YANG, J., ZHU, L., ZHANG, Q., LIAO, W., LIU, S., SHU, D. pH-dependent degradation of acid orange II by zero-valent iron in presence of oxygen. **Separation and Purification Technology**, v. 117, p. 59-68, 2013.

HE, H. LIU, S., MENG, Z., HU, S. Dispersive liquid–liquid microextraction for the determination of phenols by acetonitrile stacking coupled with sweeping-micellar electrokinetic chromatography with large-volume injection. **Journal of Chromatography A**, v. 1361, p. 291-298, 2014.

HERRERA-HERRERA, A. V. HERNÁNDEZ-BORGES, J., BORGES-MIQUEL, T. M., & RODRÍGUEZ-DELGADO, M. Á. Dispersive liquid–liquid microextraction combined with ultra-high performance liquid chromatography for the simultaneous determination of 25 sulfonamide and quinolone antibiotics in water samples. **Journal of pharmaceutical and biomedical analysis**, v. 75, p. 130-137, 2013.

HERRERO-LATORRE, C. BARCIELA-GARCÍA, J., GARCÍA-MARTÍN, S., PEÑA-CRECENTE, R. M., OTÁROLA-JIMÉNEZ, J. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: a review. **Analytica chimica acta**, v. 892, p. 10-26, 2015.

HOU, F.; DENG, T.; JIANG, X. Dispersive liquid-liquid microextraction of phenolic compounds using solidified floating organic droplets, and their determination by HPLC. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 5-6, p. 341-346, 2013.

HU, X.-Z.; WU, J.-H.; FENG, Y.-Q. Molecular complex-based dispersive liquid–liquid microextraction: Analysis of polar compounds in aqueous solution. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, n. 45, p. 7010-7016, 2010.

JAFARINEJAD, S. Supercritical water oxidation (SCWO) in oily wastewater treatment. National e-Conference on Advances in Basic Sciences and Engineering (AEBSCONF), Iran, 2014.

JAFARINEJAD, S. Control and treatment of sulfur compounds specially sulfur oxides (SO<sub>x</sub>) emissions from the petroleum industry: a review. **Chemistry International**, v. 2, n. 4, p. 242-253, 2016.

JAFARINEJAD, S. Introduction to the Petroleum Industry. In: (Ed.). **Petroleum Waste Treatment and Pollution Control**: Butterworth-Heinemann, p.1-17. ISBN 978-0-12-809243-9, 2017.

JAFARINEJAD, S. Pollutions and Wastes From the Petroleum Industry. In: (Ed.). **Petroleum Waste Treatment and Pollution Control**: Butterworth-Heinemann, p.19-83. ISBN 978-0-12-809243-9, 2017.

JAFARINEJAD, S. Environmental Impacts of the Petroleum Industry, Protection Options, and Regulations. In: (Ed.). **Petroleum Waste Treatment and Pollution Control**: Butterworth-Heinemann, p.85-116. ISBN 978-0-12-809243-9, 2017.

JAIN, R.; SINGH, R. Applications of dispersive liquid–liquid micro-extraction in forensic toxicology. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 75, p. 227-237, 2016.

JALLOULI, N. et al. Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. **Arabian Journal of Chemistry**, 2014.

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

JIA, J. ZHANG, S., WANG, P., WANG, H. Degradation of high concentration 2, 4-dichlorophenol by simultaneous photocatalytic–enzymatic process using TiO<sub>2</sub>/UV and laccase. **Journal of hazardous materials**, v. 205, p. 150-155, 2012.

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.

JORFI, S. BARZEGAR, G., AHMADI, M., SOLTANI, R. D. C., TAKDASTAN, A., SAEEDI, R., ABTAHI, M. Enhanced coagulation-photocatalytic treatment of Acid red 73 dye and real textile wastewater using UVA/synthesized MgO nanoparticles. **Journal of environmental management**, v. 177, p. 111-118, 2016.

KARCI, A. Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity. **Chemosphere**, v. 99, p. 1-18, 2014.

KHAN, W. Z. NAJEEB, I., TUIYEBAYEVA, M., MAKHTAYEVA, Z. Refinery wastewater degradation with titanium dioxide, zinc oxide, and hydrogen peroxide in a photocatalytic reactor. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 94, p. 479-486, 2015.

KHANKHASAEVA, S. T. DAMBUEVA, D. V., DASHINAMZHILOVA, E. T., GIL, A., VICENTE, M. A., TIMOFEEVA, M. N. Fenton degradation of sulfanilamide in the presence of Al,Fe-pillared clay: Catalytic behavior and identification of the intermediates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 293, p. 21-29, 2015.

KHUNPHONOI, R.; GRISDANURAK, N. Mechanism pathway and kinetics of p-cresol photocatalytic degradation over titania nanorods under UV-visible irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 420-427, 2016.

Kı ANŞA N, M. SOLTANI, R. D. C., HASSANI, A., KARACA, S., & KHATAEE, A. Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2565-2577, 2014.

KOCHANY, J.; LIPCZYNSKA-KOCHANY, E. Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation—a comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 248-254, 2009.

KRUBE, A. REBANE, R., KIPPER, K., OLDEKOP, M. L., EVARD, H., HERODES, K., LEITO, I. Tutorial review on validation of liquid chromatography–mass spectrometry methods: Part I. **Analytica Chimica Acta**, v. 870, p. 29-44, 2015.

KSHIRSAGAR, V. NADGERI, J. M., TAYADE, P. R., RODE, C. V. Reaction kinetics of liquid phase air oxidation of p-cresol to p-hydroxybenzaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, v. 339, n. 1, p. 28-35, 2008.

KUMAR, B. VERMA, V. K., MISHRA, M., TYAGI, J., SHARMA, C. S., AKOLKAR, A. B. Quantification of nitrophenols, chlorophenols, and hexachlorocyclohexanes in agricultural soils in the vicinity of industrial area for the assessment of human health hazard and risk. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 22, n. 1, p. 39-49, 2016.

LÁSZLÓ, K.; PODKOŚCIELNY, P.; DAŃCZYŃSKI, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 16, p. 5752-5762, 2006.

LEE, K. M. LAI, C. W., NGAI, K. S., JUAN, J. C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428-448, 2016.

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.

LI, W.; ZHOU, Q.; HUA, T. Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2010, p. 10, 2010.

LI, X. XUE, A., CHEN, H., LI, S. Low-density solvent-based dispersive liquid–liquid microextraction combined with single-drop microextraction for the fast determination of chlorophenols in environmental water samples by high performance liquid chromatography-ultraviolet detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1280, p. 9-15, 2013.

LITTER, M. I. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In: (Ed.). **Environmental Photochemistry Part II**: Springer, p.325-366, 2005.

LIU, S. ZHANG, N., TANG, Z. R., XU, Y. J. Synthesis of one-dimensional CdS@TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites photocatalyst for selective redox: the dual role of TiO<sub>2</sub> shell. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 11, p. 6378-85, 2012.

LÓPEZ-NOGUEROLES, M.; CHISVERT, A.; SALVADOR, A. Determination of atranol and chloroatranol in perfumes using simultaneous derivatization and dispersive liquid–liquid microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 826, p. 28-34, 2014.

LOPEZ, A. PAGANO, M., VOLPE, A., DI PINTO, A. C. e nton's pre-treatment of mature landfill leachate. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 1005-1010, 2004.

LÓPEZ, M. I.; CALLAO, M. P.; RUISÁNCHEZ, I. A tutorial on the validation of qualitative methods: From the univariate to the multivariate approach. **Analytica chimica acta**, v. 891, p. 62-72, 2015.

LOVATEL, R. H. NEVES, R. M., OLIVEIRA, G. R., MAULER, R. S., CRESPO, J. S., CARLI, L. N., GIOVANELA, M. Disinfection of biologically treated industrial wastewater

using montmorillonite/alginate/nanosilver hybrids. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 273-279, 2015.

LUO, M.; BOWDEN, D.; BRIMBLECOMBE, P. Preparation of black sand-based magnetic photocatalysts for photocatalytic oxidation of aqueous phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 1, p. 1-8, 2009.

MANSOURI, A. M. SHAHREZAEI, F., ZINATIZADEH, A. A. L., AZANDARYANI, A. H., PIRSAHEB, M., SHARAFI, K. Preparation of poly ethyleneimine (PEI)/nano titania (TiO<sub>2</sub>) multilayer film on quartz tube by layer-by-layer self-assembly and its applications for petroleum refinery wastewater treatment. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 5, p. 2501-2510, 2014.

MARTINS, M. L. PRIMEL, E. G., CALDAS, S. S., PRESTES, O. D., ADAIME, M. B., & ZANELLA, R. Microextração Líquido-Líquido Dispersiva (DLLME) fundamentos e aplicações. 2012.

MESHARAM, S. P. ADHYAPAK, P. V., MULIK, U. P., AMALNERKAR, D. P. Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 204, p. 158-168, 2012.

MI HAŁ O IZ, J.; DUDA, . Phenols—sources and toxicity. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 16, n. 3, p. 347-362, 2007.

MIRPARIZI, E. RAJABI, M., BAZREGAR, M., ASGHARI, A. Centrifugeless dispersive liquid-liquid microextraction based on salting-out phenomenon as an efficient method for determination of phenolic compounds in environmental samples. **Analytical and bioanalytical chemistry**, v. 409, n. 11, p. 3007-3016, 2017.

MISHRA, M.; CHUN, D.-M.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a photocatalytic material: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 498, p. 126-141, 2015.

MIZZOURI, N. S.; SHAABAN, M. G. Kinetic and hydrodynamic assessment of an aerobic purification system for petroleum refinery wastewater treatment in a continuous regime. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 83, p. 1-9, 2013.

MOHAMED, H. H.; BAHNEMANN, D. W. The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 128, p. 91-104, 2012.

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

MOLINARI, R.; LAVORATO, C.; ARGURIO, P. Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review. **Catalysis Today**, v. 281, Part 1, p. 144-164, 2017.

MONAI, M. MONTINI, T., MELCHIONNA, M., DU H OŇ, T., KÚŠ, P., TSUD, N., FORNASIERO, P. Phosphorus poisoning during wet oxidation of methane over Pd@CeO<sub>2</sub>/graphite model catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 197, p. 271-279, 2016.

MORALES, S. CANOSA, P., RODRÍGUEZ, I., RUBÍ, E., CELA, R. Microwave assisted extraction followed by gas chromatography with tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and two related chlorophenols in sludge and sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1082, n. 2, p. 128-135, 2005.

MOREIRA, F. C. BOAVENTURA, R. A., BRILLAS, E., VILAR, V. J. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 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.

MRAYYAN, B.; BATTIKHI, M. N. Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge. **Journal of hazardous materials**, v. 120, n. 1, p. 127-134, 2005.

MUTAMIM, N. S. A. NOOR, Z. Z., HASSAN, M. A. A., OLSSON, G. Application of membrane bioreactor technology in treating high strength industrial wastewater: a performance review. **Desalination**, v. 305, p. 1-11, 2012.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 3, p. 169-189, 2012.

NAM, W.; WOO, K.; HAN, G. Photooxidation of anionic surfactant (sodium lauryl sulfate) in a three-phase fluidized bed reactor using TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 348-353, 2009.

NASSIRI, M. ZAHEDI, M. M., POURMORTAZAVI, S. M., YOUSEFZADE, M. Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and spectrophotometric determination of phenols in Chabahar Bay seawater after derivatization with 4-aminoantipyrine. **Marine Pollution Bulletin**, v. 86, n. 1-2, p. 512-517, 2014.

NAWI, M.; NAWAWI, I. Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> coated with a thin carbon layer for enhanced photocatalytic activity under fluorescent lamp and solar light irradiations. **Applied Catalysis A: General**, v. 453, p. 80-91, 2013.

NEYENS, E.; AEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous materials**, v. 98, n. 1, p. 33-50, 2003.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; GHANBARI-MOBARAKEH, Z. Heterogeneous photodegradation of 2,4-dichlorophenol using FeO doped onto nano-particles of zeolite P. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 668-676, 2015.

NEZAMZADEH-EJHIEH, A.; KHORSANDI, M. A comparison between the heterogeneous photodecolorization of an azo dye using Ni/P zeolite and NiS/P zeolite catalysts. **Iranian Journal of Catalysis**, v. 1, n. 2, p. 99-104, 2011.

NIKOKAVOURA, A.; TRAPALIS, C. Alternative photocatalysts to TiO<sub>2</sub> for the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 391, Part B, p. 149-174, 2017.

NUENGMATCHA, P. CHANTHAI, S., MAHACHAI, R., OH, W. C. Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B and industrial dyes (texbrite BAC-L and texbrite NFW-L) by ZnO-graphene-TiO<sub>2</sub> composite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 2170-2177, 2016.

OLIVEIRA, H. G. FERREIRA, L. H., BERTAZZOLI, R., LONGO, C. Remediation of 17- $\alpha$ -ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> electrodes irradiated by a solar simulator. **Water research**, v. 72, p. 305-314, 2015.

OZAWA, K. YAMAMOTO, S., YUKAWA, R., AKIKUBO, K., EMORI, M., SAKAMA, H., MATSUDA, I. Capturing transiently charged states at the C60/TiO<sub>2</sub> (110) interface by time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy. **Organic Electronics**, v. 31, p. 98-103, 2016.

PAIVA, T. BASTOS, A. E. P., MARQUÊS, J. T., VIANA, A. S., LIMA, P. A., DE ALMEIDA, R. F. M. m-Cresol affects the lipid bilayer in membrane models and living neurons. **RSC Advances**, v. 6, n. 107, p. 105699-105712, 2016.

PELAEZ, M. NOLAN, N. T., PILLAI, S. C., SEERY, M. K., FALARAS, P., KONTOS, A. G., ENTEZARI, M. H. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.

PETERNEL, I.; KOPRIVANAC, N.; GRCIC, I. Mineralization of p-chlorophenol in water solution by AOPs based on UV irradiation. **Environmental technology**, v. 33, n. 1, p. 27-36, 2012.

PŁOTKA-WASYLKA, J. SZ Z EPAŃSKA, N., DE LA GUA D IA, M., NAMIEŚNIK, J. Miniaturized solid-phase extraction techniques. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 73, p. 19-38, 2015.

PRIMEL, E. G. CALDAS, S. S., MARUBE, L. C., ESCARRONE, A. L. V. An overview of advances in dispersive liquid-liquid microextraction for the extraction of pesticides and emerging contaminants from environmental samples. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, 2017.

QUINTANA, J. B. RODIL, R., MUNIATEGUI-LORENZO, S., LÓPEZ-MAHÍA, P., PRADA-RODRÍGUEZ, D. Multiresidue analysis of acidic and polar organic contaminants in water samples by stir-bar sorptive extraction–liquid desorption–gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1174, n. 1, p. 27-39, 2007.

ADJENO IC, J. SIT O I, ., PET O IC, M., A ELO, D., MALATO, S. Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: kinetics and characterization of major intermediate products. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, n. 1, p. 255-264, 2009.

RAHMANI, M.; GHASEMI, E.; SASANI, M. Application of response surface methodology for air assisted-dispersive liquid- liquid microextraction of deoxynivalenol in rice samples prior to HPLC-DAD analysis and comparison with solid phase extraction cleanup. **Talanta**, v. 165, p. 27-32, 2017.

RAUF, M.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical engineering journal**, v. 151, n. 1, p. 10-18, 2009.



REDDY, P. V.; KIM, K. H. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. **J Hazard Mater**, v. 285, p. 325-35, 2015.

RENAULT, F. SANCEY, B., BADOT, P. M., CRINI, G. Chitosan for coagulation/flocculation processes an eco-friendly approach. **European Polymer Journal**, v. 45, n. 5, p. 1337-1348, 2009.

REZAEI, M. et al. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1116, n. 1, p. 1-9, 2006.

REFINARIA DE PETRÓLEO RIOGRANDENSE. Disponível em <<http://www.refinariariograndense.com.br/site/>>. Acesso, agosto 2016.

ROCHA, B. A. DA COSTA, B. R. B., DE ALBUQUERQUE, N. C. P., DE OLIVEIRA, A. R. M., SOUZA, J. M. O., AL-TAMEEMI, M., BARBOSA JR, F. A fast method for bisphenol A and six analogues (S, F, Z, P, AF, AP) determination in urine samples based on dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 154, p. 511-519, 2016.

SAGGIORO, E. M. OLIVEIRA, A. S., BUSS, D. F., DE PAIVA MAGALHAES, D., PAVESI, T., JIMENÉZ, M., MOREIRA, J. C. Photo-decolorization and ecotoxicological effects of solar compound parabolic collector pilot plant and artificial light photocatalysis of indigo carmine dye. **Dyes and Pigments**, v. 113, p. 571-580, 2015.

SALEH, N. B. MILLIRON, D. J., AICH, N., KATZ, L. E., LILJESTRAND, H. M., KIRISITS, M. J. Importance of doping, dopant distribution, and defects on electronic band structure alteration of metal oxide nanoparticles: Implications for reactive oxygen species. **Science of The Total Environment**, v. 568, p. 926-932, 2016.

SANTE. **Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed**. SANTE/11945/2015, 2015

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.

SANTOS, F.; AZEVEDO, E.; DEZOTTI, M. Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 4, p. 451-460, 2006.

SAPKAL, R. T. SHINDE, S. S., WAGHMODE, T. R., GOVINDWAR, S. P., RAJPURE, K. Y., BHOSALE, C. H. Photo-corrosion inhibition and photoactivity enhancement with tailored zinc oxide thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 110, p. 15-21, 2012.

SAQUIB, M. TARIQ, M. A., FAISAL, M., MUNEEER, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Desalination**, v. 219, n. 1, p. 301-311, 2008.

SARAJI, M.; MARZBAN, M. Determination of 11 priority pollutant phenols in wastewater using dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography-diode-array detection. **Anal Bioanal Chem**, v. 396, n. 7, p. 2685-93, 2010.

SARASIDIS, V. C. PLAKAS, K. V., PATSIOS, S. I., KARABELAS, A. J. Investigation of diclofenac degradation in a continuous photo-catalytic membrane reactor. Influence of operating parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 239, p. 299-311, 2014.

SEGURA, Y. MARTÍNEZ, F., MELERO, J. A., FIERRO, J. G. Zero valent iron (ZVI) mediated Fenton degradation of industrial wastewater: Treatment performance and characterization of final composites. **Chemical Engineering Journal**, v. 269, p. 298-305, 2015.

SHAO, C. , ZHOU, G., LI, Z., WU, Y., XU, D., SUN, B. Fabrication of large-diameter tube-like mesoporous TiO<sub>2</sub> via homogeneous precipitation and photocatalytic decomposition of papermaking wastewater. **Chemical engineering journal**, v. 230, p. 227-235, 2013.

SHARIATI, S. R. P. BONAKDARPOUR, B., ZARE, N., ASHTIANI, F. Z..The effect of hydraulic retention time on the performance and fouling characteristics of membrane sequencing batch reactors used for the treatment of synthetic petroleum refinery wastewater. **Bioresource technology**, v. 102, n. 17, p. 7692-7699, 2011.

SHARIFI, V.; ABBASI, A.; NOSRATI, A. Application of hollow fiber liquid phase microextraction and dispersive liquid–liquid microextraction techniques in analytical toxicology. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 24, n. 2, p. 264-276, 2016.

SHARRER, M. J.; SUMMERFELT, S. T. Ozonation followed by ultraviolet irradiation provides effective bacteria inactivation in a freshwater recirculating system. **Aquacultural Engineering**, v. 37, n. 2, p. 180-191, 2007.

SHAVISI, Y.; SHARIFNIA, S.; MOHAMADI, Z. Solar-light-harvesting degradation of aqueous ammonia by CuO/ZnO immobilized on pottery plate: Linear kinetic modeling for adsorption and photocatalysis process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 2736-2744, 2016.

SHIMIZU, A. TOKUMURA, M., NAKAJIMA, K., KAWASE, Y. Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: Roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation. **Journal of hazardous materials**, v. 201, p. 60-67, 2012.

SILVA, C. G. SAMPAIO, M. J., CARABINEIRO, S. A., OLIVEIRA, J. W., BAPTISTA, D. L., BACSA, R., FARIA, J. L. . Developing highly active photocatalysts: gold-loaded ZnO for solar phenol oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 316, p. 182-190, 2014.

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.

SILVA, F. V. Aplicação da fotocatalise heterogênea para degradação de benzeno e fenol em um reator contínuo do tipo labirinto. Dissertação de mestrado, 2007.

SOHRABI, S.; AKHLAGHIAN, F. Modeling and optimization of phenol degradation over copper-doped titanium dioxide photocatalyst using response surface methodology. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 99, p. 120-128, 2016.

SPASIANO, D. MAROTTA, R., MALATO, S., FERNANDEZ-IBANEZ, P., DI SOMMA, I.. Solar photocatalysis: materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170, p. 90-123, 2015.

SPIETELUN, A. MA INKO SKI, Ł., DE LA GUA D IA, M., NAMIEŚNIK, J. Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques. **Talanta**, v. 119, p. 34-45, 2014.

SPIGOLON, A. L. D. LEWAN, M. D., DE BARROS PENTEADO, H. L., COUTINHO, L. F. C., MENDONÇA FILHO, J. G. Evaluation of the petroleum composition and quality with increasing thermal maturity as simulated by hydrous pyrolysis: A case study using a Brazilian source rock with Type I kerogen. **Organic Geochemistry**, v. 83–84, p. 27-53, 2015.

SUAREZ-QUEZADA, M. ROMERO-ORTIZ, G., SUÁREZ, V., MORALES-MENDOZA, G., LARTUNDO-ROJAS, L., NAVARRO-CERÓN, E., MANTILLA, A. Photodegradation of phenol using reconstructed Ce doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 271, p. 213-219, 2016.

SUBRAMONIAN, W.; WU, T. Y. Effect of Enhancers and Inhibitors on Photocatalytic Sunlight Treatment of Methylene Blue. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 4, p. 1-15, 2014.

SZKLO, A.; ULLER, V.; BONFÁ, H. Fundamentos do Refino de Petróleo–Tecnologia e Economia Interciência. **Rio de Janeiro**, 2012.

TANG, S. LIN, X. H., LI, S. F. Y., LEE, H. K. In-syringe dispersive solid-phase extraction using dissolvable layered double oxide hollow spheres as sorbent followed by high-performance liquid chromatography for determination of 11 phenols in river water. **Journal of Chromatography A**, v. 1373, p. 31-39, 2014.

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

TANVEER, M.; GUYER, G. T. Solar assisted photo degradation of wastewater by compound parabolic collectors: review of design and operational parameters. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 534-543, 2013.

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.

TURKI, A., GUILLARD, C., DAPPOZZE, F., KSIBI, Z., BERHAULT, G., KOCHKAR, H. Phenol photocatalytic degradation over anisotropic TiO<sub>2</sub> nanomaterials: Kinetic study, adsorption isotherms and formal mechanisms. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 404-414, 2015.

UMAR, M.; AZIZ, H. A. **Photocatalytic degradation of organic pollutants in water**. INTECH, ISBN 9535109480, 2013.

UNNIKRISHNAN, P.; SRINIVAS, D. Heterogeneous Catalysis A2 **Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals**. Elsevier, p.41-111. ISBN 978-0-12-801457-8, 2016.

VALENCIA, D.; KLIMOVA, T.; GARCÍA-CRUZ, I. Aromaticity of five- and six-membered heterocycles present in crude oils—An electronic description for hydrotreatment process. **Fuel**, v. 100, p. 177-185, 2012.

VALSANIA, M. C. FASANO, F., RICHARDSON, S. D., VINCENTI, M. Investigation of the degradation of cresols in the treatments with ozone. **Water research**, v. 46, n. 8, p. 2795-2804, 2012.

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

VARJANI, S. J. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. **Bioresource Technology**, v. 223, p. 277-286, 2017.

VILLAR-NAVARRO, M. RAMOS-PAYÁN, M., PÉREZ-BERNAL, J. L., FERNÁNDEZ-TORRES, R., CALLEJÓN-MOCHÓN, M., BELLO-LÓPEZ, M. Á. Application of three phase hollow fiber based liquid phase microextraction (HF-LPME) for the simultaneous HPLC determination of phenol substituting compounds (alkyl-, chloro- and nitrophenols). **Talanta**, v. 99, p. 55-61, 2012.

VIÑAS, P.; CAMPILLO, N.; ANDRUCH, V. Recent achievements in solidified floating organic drop microextraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 68, p. 48-77, 2015.

SA LJKO, D.; HA AMIJA, .; HADŽI-SKERLEV, A. Determination of phenol, m-cresol and o-cresol in transformer oil by HPLC method. **Electric power systems research**, v. 93, p. 24-31, 2012.

WANG, C.; SHIH, Y. Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes. **Separation and purification technology**, v. 140, p. 6-12, 2015.

WANG, X.; DAVIES, S. H.; MASTEN, S. J. Energy cost analysis of Mn oxide coated ozone catalytic membrane filtration system. **Separation and Purification Technology**, 2017.

WANG, Y. HUANG, Y., HO, W., ZHANG, L., ZOU, Z., LEE, S. Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation. **Journal of Hazardous materials**, v. 169, n. 1, p. 77-87, 2009.

WANG, Y. WEI, H., ZHAO, Y., SUN, W., SUN, C. The optimization, kinetics and mechanism of m-cresol degradation via catalytic wet peroxide oxidation with sludge-derived carbon catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 326, p. 36-46, 2017.

WEN, J. XIE, J., CHEN, X., LI, X. A review on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 391, Part B, p. 72-123, 2017.

WU, H. LI, G., LIU, S., HU, N., GENG, D., CHEN, G., YOU, J. Monitoring the contents of six steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in chicken, fish and aquaculture pond water samples using pre-column derivatization and dispersive liquid-liquid microextraction with the aid of experimental design methodology. **Food Chemistry**, v. 192, p. 98-106, 2016.

WU, P. LUO, X., ZHANG, S., LI, K., QI, F. Novel near room-temperature and/or light driven Fe-doped Sr<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photo/thermocatalyst for methylene blue degradation. **Applied Catalysis A: General**, v. 497, p. 216-224, 2015.

WU, Q. WANG, C., LIU, Z., WU, C., ZENG, X., WEN, J., WANG, Z. Dispersive solid-phase extraction followed by dispersive liquid-liquid microextraction for the

determination of some sulfonylurea herbicides in soil by high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 29, p. 5504-5510, 2009.

XIE, J. ZHOU, Z., LIAN, Y., HAO, Y., LI, P., WEI, Y. Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composites for photocatalytic degradation of pentachlorophenol under UV-vis light irradiation. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, Part A, p. 2622-2625, 2015.

XIN, T. MA, M., ZHANG, H., GU, J., WANG, S., LIU, M., ZHANG, Q. A facile approach for the synthesis of magnetic separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub> core-shell nanocomposites as highly recyclable photocatalysts. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 51-59, 2014.

XU, L. QI, X., LI, X., BAI, Y., LIU, H. Recent advances in applications of nanomaterials for sample preparation. **Talanta**, v. 146, p. 714-726, 2016.

YANG, J. WANG, D., HAN, H., LI, C. Roles of cocatalysts in photocatalysis and photoelectrocatalysis. **Accounts of chemical research**, v. 46, n. 8, p. 1900-1909, 2013.

YANG, Q.; CHEN, X.; JIANG, X. Liquid-Liquid Microextraction of Nitrophenols Using Supramolecular Solvent and Their Determination by HPLC with UV Detection. **Chromatographia**, v. 76, n. 23, p. 1641-1647, December 01 2013.

YASMINA, M. MOURAD, K., MOHAMMED, S. H., KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559-566, 2014.

YAVUZ, E. TOKALIOĞLU, Ş., ŞAHAN, H., PATAT, Ş. Nanosized spongelike Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as an adsorbent for preconcentration by vortex assisted solid phase extraction of copper and lead in various food and herb samples. **Food chemistry**, v. 194, p. 463-469, 2016.



YIN, C. CAI, J., GAO, L., YIN, J., ZHOU, J. Highly efficient degradation of 4-nitrophenol over the catalyst of  $Mn_2O_3/AC$  by microwave catalytic oxidation degradation method. **Journal of hazardous materials**, v. 305, p. 15-20, 2016.

YU, H.; MERIB, J.; ANDERSON, J. L. Faster dispersive liquid-liquid microextraction methods using magnetic ionic liquids as solvents. **Journal of Chromatography A**, v. 1463, p. 11-19, 2016.

ZANGENEH, H. ZINATIZADEH, A. A. L., HABIBI, M., AKIA, M., ISA, M. H. Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: a comparative review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 1-36, 2015.

ZHANG, L. HUANG, F., LIANG, C., ZHOU, L., ZHANG, X., PANG, Q. Ultrasound exfoliation of  $gC_3N_4$  with assistance of cadmium ions and synthesis of  $CdS/gC_3N_4$  ultrathin nanosheets with efficient photocatalytic activity. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 643-650, 2016.

ZHANG, L. XIONG, Z., ZHANG, L., YU, B., ZHANG, W. Magnetic nanoparticles coated with dithizone-modified chitosan for use in solid-phase extraction of copper (II). **Analytical Methods**, v. 7, n. 5, p. 2050-2054, 2015.

ZHANG, P.-P.; SHI, Z.-G.; FENG, Y.-Q. Determination of phenols in environmental water samples by two-step liquid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography. **Talanta**, v. 85, n. 5, p. 2581-2586, 2011.

ZHANG, X. PAN, J. H., DU, A. J., FU, W., SUN, D. D., LECKIE, J. O. Combination of one-dimensional  $TiO_2$  nanowire photocatalytic oxidation with microfiltration for water treatment. **Water research**, v. 43, n. 5, p. 1179-1186, 2009.

ZHANG, Y.; HENG, L.; JIANG, L. Chemically controllable fabrication of one-dimensional ZnO nanostructures and their applications in solar cells. **J Nanosci Nanotechnol**, v. 14, n. 8, p. 5597-613, 2014.

ZHOU, C., TONG, S., CHANG, Y., JIA, Q., ZHOU, W. Ionic liquid-based microextraction with back-extraction coupled with capillary electrophoresis to determine phenolic compounds. **Electrophoresis**, v. 33, p. 1331-1338, 2012.

ZHOU, C., TONG, S., CHANG, Y., JIA, Q., ZHOU, W. Ionic liquid-based dispersive liquid–liquid microextraction with back-extraction coupled with capillary electrophoresis to determine phenolic compounds. **Electrophoresis**, v. 33, n. 8, p. 1331-1338, 2012.

ZHU, S. WANG, L., SU, A., ZHANG, H. Dispersive liquid–liquid microextraction of phenolic compounds from vegetable oils using a magnetic ionic liquid. **Journal of Separation Science**, v. 40, n. 15, p. 3130-3137, 2017.

ZHU, Y., ZHENG, G., DAI, Z., ZHANG, L., MA, Y. Photocatalytic and Luminescent Properties of SrMoO<sub>4</sub> Phosphors Prepared via Hydrothermal Method with Different Stirring Speeds. **Journal of Materials Science & Technology**, 2016.