



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

**OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA PARA COMPONENTES
FENÓLICOS PRESENTES EM EFLUENTES PETROQUÍMICOS**

MICHELE COLEMBERG GARCIA

RIO GRANDE – RS
2020

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

**OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA PARA COMPONENTES
FENÓLICOS PRESENTES EM EFLUENTES PETROQUÍMICOS**

MICHELE COLEMBERG GARCIA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Christiane Saraiva Ogodowski

RIO GRANDE – RS
2020

Ficha Catalográfica

G216o Garcia, Michele Colemberg.

Otimização da reação fotocatalítica para componentes fenólicos presentes em efluentes petroquímicos / Michele Colemberg Garcia. – 2020.

89 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande – FURG, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Rio Grande/RS, 2020.

Orientadora: Dra. Christiane Saraiva Ogradowski.

1. Areia 2. Dióxido de Titânio 3. Fenol 4. Fotodegradação
5. Processos Oxidativos Avançados I. Ogradowski, Christiane Saraiva
II. Título.

CDU 665.6

Catálogo na Fonte: Bibliotecário José Paulo dos Santos CRB 10/2344

APROVAÇÃO

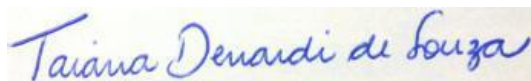
Dissertação defendida por Michele Colemberg Garcia ao Programa de Pós graduação em Engenharia Química e aprovada em 13 de abril de 2020, pela Comissão Examinadora constituída por:



Dra. Christiane Saraiva Ogradowski - FURG



Dr. Carlos Alberto Severo Felipe - FURG



Dra. Taiana Denardi de Souza - FURG



Dr. Vitor Badiale Furlong – Universidade de Aston - Inglaterra

AGRADECIMENTOS

À Profa. Christiane Ogradowski, pela orientação, competência, dedicação e disponibilidade. Obrigada por toda compreensão, paciência, ajuda e incentivo durante todos os momentos do mestrado. A todos os meus colegas de Laboratório de Controle Ambiental (LCA), por todos os momentos compartilhados, de ansiedade a descontração. À pós - doutoranda Taiana Denard por toda ajuda e disponibilidade, por toda orientação para parte escrita do trabalho e por estar ali em todos os momentos. À técnica do LCA, Lorena, por toda ajuda na parte prática, por todas as conversas e incentivos. Aos alunos de iniciação científica por toda ajuda na realização experimental do trabalho. E além dos colegas do LCA, aos colegas do mestrado que me acompanham desde a graduação se fizerem sempre presente e ajudaram também na estrutura do trabalho. Todos foram muito importantes para que esse trabalho fosse concluído e para que os anos de laboratório tenham sido tão bons e felizes.

À banca examinadora pela avaliação e pelas contribuições que foram de grande importância para o aperfeiçoamento do trabalho e também pela disponibilidade que sempre apresentou para auxiliar nas dúvidas que surgiam.

À minha família e namorado, por toda compreensão, por todo apoio, por estarem sempre do meu lado me incentivando e acreditando que ia dar certo. Obrigada por estarem comigo em todos os momentos e por toda torcida.

Ao CIA e CEME-SUL por toda ajuda e ensinamento nas análises desenvolvidas.

À CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os efluentes industriais possuem poluentes tóxicos e resistentes a tratamentos convencionais, como o fenol. Uma alternativa de pré tratamento são os Processos Oxidativos Avançados (POAs), que são capazes de degradar a matéria orgânica. Entre os POAs a fotocatalise heterogênea é um processo que ocorre através da combinação de irradiação UV e o uso de um catalisador (sólido). Diante disso, o objetivo deste trabalho foi estudar as variáveis que influenciam na reação de fotocatalise heterogênea realizada em reator batelada utilizando catalisador natural areia, que contém dióxido de titânio (TiO_2) combinado com peróxido de hidrogênio e lâmpada UV, para degradação de compostos fenólicos presentes em amostras de efluente da Refinaria de Petróleo Riograndense. Foram realizadas caracterizações da areia contendo TiO_2 através do perfil granulométrico, MEV, EDS, DRX, TGA e DSC. A viabilidade do uso da areia como catalisador da reação de fotocatalise foi comparada com o uso do TiO_2 comercial. Foram realizados ensaios em batelada com 800 mL, e que obedeceram um planejamento Plackett Burmann, cujos resultados foram analisados por meio de testes estatísticos, e nos quais foram estudados os efeitos das variáveis temperatura, pH, agitação, intensidade da luz UV, massa de catalisador e concentração de peróxido de hidrogênio sobre a degradação de fenóis. A partir desta análise identificaram-se os fatores mais significativos, que foram a intensidade da luz, o peróxido de hidrogênio e a massa de catalisador, na degradação de fenóis. Posteriormente foi elaborado um planejamento fracionado com três pontos centrais, a fim de definir as condições ótimas das variáveis intensidade de luz (35, 65 e 95 W), massa de catalisador (0, 5 e 10 g) e concentração de peróxido (0, 44 e 88 mg/L). A variável resposta dos dois planejamentos foi o percentual de fenol degradado, que foi avaliado através do método colorimétrico da 4-aminoantipirina. A areia empregada apresentou 24% de TiO_2 que é caracterizada por partículas de coloração cinza escuro. A reação conduzida com TiO_2 padrão atingiu 72,7% de degradação de fenol e com areia contendo TiO_2 , 72,2%, comprovando a viabilidade do uso como catalisador natural nesta reação. O planejamento Plackett Burmann identificou as variáveis intensidade da luz, peróxido de hidrogênio e massa de catalisador como as variáveis de maior efeito significativo na degradação de fenóis. Através do planejamento fracionado foi verificado que conforme aumenta a intensidade da luz UV também ocorre aumento da degradação de fenol, assim como o aumento da massa de catalisador e de concentração de peróxido de hidrogênio, sendo que estes dois últimos, ao atingirem 50% do seu valor, já alcançam degradação próximas de $\pm 80\%$. Sendo assim, a reação com 10 g de catalisador, 2 mL de peróxido de hidrogênio e intensidade de luz 95 W foi a que atingiu o maior percentual de degradação de fenol a nível de significância de 95%. No entanto, considerando esse processo aplicado ao processo industrial, deve-se levar em consideração os custos de energia e reagentes. Sendo assim, a reação com 1 mL de peróxido de hidrogênio, 5 g de catalisador e luz 65 W, a qual atinge 83 % de degradação de fenol, durante 30 minutos de reação foi considerada a condição ótima, apresentando uma cinética de primeira ordem, com uma constante aparente de $0,067 \text{ min}^{-1}$ e indicando ser uma alternativa potencial de tratamento de efluente para a redução de fenol.

Palavras chaves: Areia, Dióxido de Titânio, Fenol, Fotodegradação, Processos Oxidativos Avançados.

ABSTRACT

Industrial effluents have toxic pollutants and are resistant to conventional treatments, such as phenol. An alternative pre-treatment is the Advanced Oxidative Processes (AOPs), which are able to degrade organic matter. Among AOPs, heterogeneous photocatalysis is a process that occurs through the combination of UV irradiation and the use of a catalyst (solid). Therefore, the objective of this work was to study the variables that influence the heterogeneous photocatalysis reaction, carried out in a batch reactor using a natural sand catalyst, containing titanium dioxide (TiO_2) combined with hydrogen peroxide and UV lamp, for degradation of phenolic compounds present in effluent samples from the Refinaria de Petróleo Riograndense. Characterizations of the sand containing TiO_2 were carried out through the granulometric profile, SEM, EDS, XRD, TGA and DSC. The feasibility of using sand as a catalyst for the photocatalysis reaction was compared with the use of commercial TiO_2 . Batch tests with 800 mL were carried out, which followed a Plackett Burmann plan, whose results were analyzed using statistical tests, and in which the effects of the variables temperature, pH, agitation, intensity of UV light, mass of catalyst and concentration of hydrogen peroxide on the degradation of phenols were studied. From this analysis, the most significant factors were identified, which were light intensity, hydrogen peroxide and catalyst mass, in the degradation of phenols. Subsequently, a fractional planning with three central points was elaborated in order to define the optimal conditions of the variables light intensity (35, 65 and 95 W), catalyst mass (0, 5 and 10 g) and peroxide concentration (0, 44 and 88 mg / L). The response variable of both plans was the percentage of degraded phenol, which was evaluated using the colorimetric method of 4-aminoantipyrine. The sand used presented 24% of TiO_2 , which is characterized by dark gray colored particles. The reaction conducted with standard TiO_2 reached 72,7% degradation of phenol and with sand containing TiO_2 , 72,2%, proving the feasibility of using it as a natural catalyst in this reaction. The Plackett Burmann design identified the variables light intensity, hydrogen peroxide and catalyst mass as the variables with the greatest significant effect on the degradation of phenols. Through fractional planning it was verified that as the intensity of UV light increases, there is also an increase in the degradation of phenol, as well as an increase in the mass of catalyst and in the concentration of hydrogen peroxide, the latter two, when reaching 50% of their value, already reach degradation close to $\pm 80\%$. Therefore, the reaction with 10 g of catalyst, 2 mL of hydrogen peroxide and 95 W light intensity was the one that reached the highest percentage of phenol degradation at 95% significance level. However, considering this process applied to the industrial process, energy and reagent costs must be taken into account. Therefore, the reaction with 1 ml of hydrogen peroxide, 5 g of catalyst and 65 W light, which reaches 83% of phenol degradation, during 30 minutes of reaction was considered the optimal condition, presenting first order kinetics, with an apparent constant of 0,067 min⁻¹ and indicating that it is a potential alternative for effluent treatment to reduce phenol.

Keywords: Sand, titanium dioxide, phenol, photo degradation, advanced oxidation process.

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema indicando os diferentes tipos de Processos Oxidativos Avançados (POAs).	24
Figura 2 - Esquema da fotocatalise heterogênea.	25
Figura 3 - Fluxograma das etapas do estudo.	34
Figura 4 - Imagem aérea da localidade de Bojuru - SJN representando o ponto de coleta da areia.	37
Figura 5 - Fluxograma simplificado do processo de tratamento de efluentes de refinaria.	39
Figura 6 - Sistema de destilação simples com condensador de tubo reto.	41
Figura 7 - Reator fotocatalítico construído no Laboratório de Controle Ambiental e Processos Químicos e Biotecnológicos - FURG. a) reator, tubo de quartzo e lâmpada UV; b) reator fotocatalítico; c) parte interna do reator d) esquema do reator fotocatalítico.	42
Figura 8 - Curva padrão utilizada para quantificação da concentração de fenol total nos efluentes.	48
Figura 9 - Disposição visual das frações de areia separadas nas peneiras com os seguintes diâmetros médios a) 0,175 mm; b) 0,161 mm; c) 0,126 mm; d) 0,100 mm; e) 0,092 mm; f) passante (<0,088mm).	49
Figura 10 - MEV das frações separadas com ampliação de 30x. Diâmetros médio: a) 0,175 mm ; b) 0,161 mm ; c) 0,126 mm; d) 0,100 mm; e) 0,092 mm; f) passante (0,088mm).	52
Figura 11 - MEV da fração de diâmetro médio de $\leq 0,100$ mm ampliada 90x.	53
Figura 12 - Espectro EDS das frações de areia para os diâmetros médios. a) 0,175 mm ; b) 0,161 mm ; c) 0,126 mm; d) 0,100 mm; e) 0,092 mm; f) passante (0,088mm).	54
Figura 13 - Espectro EDS para diâmetro médio de 0,100 mm.	55
Figura 14 - Análise DRX da fração de areia de partículas de diâmetro médio $\leq 0,100$ mm.	55
Figura 15 - Análise do DSC para amostras de areia (a) e para amostra de dióxido de titânio (b).	57
Figura 16 - Gráfico de Pareto do planejamento Plackett Burmann para o reator fotocatalítico batelada.	62
Figura 17 - Superfícies de resposta e curvas de contorno das três variáveis estudadas. (a) Peróxido de hidrogênio x Intensidade da luz; (b) Massa de catalisador x Intensidade da luz; (c) Peróxido de hidrogênio x Massa de catalisador.	68
Figura 18 - Gráfico da cinética da reação de degradação de fenol total com catalisador natural	75

Lista de tabelas

Tabela 1 - Diferentes compostos fenólicos encontrados em efluente de refinaria.	21
Tabela 2 - Aplicações Fotocatálise Heterogênea.....	33
Tabela 3 - Caracterização do efluente petroquímico cedido pela Refinaria de Petróleo Riograndense entre os meses de maio à junho de 2019.	40
Tabela 4 - Matriz planejamento Plackett Burmann com os níveis reais e codificados para identificação dos parâmetros de maior significância.....	44
Tabela 5 - Matriz planejamento ponto central com os níveis reais e codificados para identificar o comportamento dos parâmetros.....	45
Tabela 6 - Distribuição granulométrica da areia de São José do Norte-RS.....	50
Tabela 7 - Matriz planejamento Plackett Burmann para análise das variáveis em reator fotocatalítico batelada.....	60
Tabela 8 – Efeitos das variáveis do planejamento Plackett Burmann para o reator fotocatalítico batelada.	61
Tabela 9 - Matriz planejamento fracionado $2^3 + 3$ PC para verificar a interação das variáveis...	67
Tabela 10 - Tabela ANOVA adaptada do STATISTICA.....	71
Tabela 11 - Degradação de fenol total aplicada em diferentes tempos e intensidade de luz.....	73

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	REVISÃO DA LITERATURA	16
3.1	Águas residuais e contaminantes.....	16
3.2	Petróleo.....	16
3.3	Tratamento de efluentes.....	18
3.4	Fenol	19
3.5	Legislação ambiental - conama	21
3.6	Tratamentos – processos oxidativos - poa's.....	22
3.6.1	Fotocatálise heterogênea.....	24
3.6.2	Variáveis de otimização da reação	25
3.6.2.1	Tipo de catalisador	26
3.6.2.1.1	Concentração de catalisador	26
3.6.2.2	Temperatura	27
3.6.2.3	Intensidade da luz UV	27
3.6.2.4	Uso de oxidantes – H ₂ O ₂	28
3.6.2.5	pH.....	29
3.6.2.6	Agitação	30
3.6.3	Cinética da reação.....	30
3.6.4	Estudos da fotocatalise heterogênea.....	31
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	34
4.1	Material.....	35
4.1.1	Etapas reacionais	35
4.1.2	Instrumentação para análise química.....	35
4.1.3	Caracterização da areia.....	35
4.1.4	Reagentes.....	36
4.2	Métodos	36
4.2.1	Areia	36

4.2.1.1	Coleta da areia.....	36
4.2.1.2	Caracterização da areia.....	37
4.2.1.2.1	Peneiramento	37
4.2.1.2.2	Análise por DRX	38
4.2.1.2.3	Análise por MEV e EDS.....	38
4.2.1.2.4	Análise por TGA e DSC	38
4.2.2	Efluente petroquímico	39
4.2.2.1	Coleta do efluente petroquímico	39
4.2.2.2	Caracterização do efluente petroquímico.....	39
4.2.3	Determinação do teor de fenol.....	40
4.2.4	Reação fotocatalítica.....	42
4.2.4.1	Reator batelada.....	42
4.2.4.2	Comparação de TiO ₂ padrão e areia contendo TiO ₂ como catalisadores	43
4.2.4.3	Otimização da reação fotocatalítica	43
4.2.4.3.1	Seleção das variáveis significantes (Plackett Burmann).....	43
4.2.4.3.2	Planejamento fatorial 2 ³ + 3 PC.....	44
4.2.4.3.3	Degradação de fenol	45
4.2.4.4	Estudo da Cinética e do tempo de reação.....	46
4.2.5	Tratamento dos dados.....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	Caracterização do efluente petroquímio	47
5.1.1	Quantificação do teor total de fenol	47
5.1.2	Caracterização do efluente.....	48
5.2	caracterização do Catalisador	49
5.2.1	Caracterização da areia.....	49
5.3	Potencialidade da areia como catalisador natural.....	58
5.4	maximização da reação fotocatalítica Em reator batelada.....	59
5.4.1	Seleção das variáveis significativas (Plackett Burmann)	59
5.4.1.1	Intensidade da Luz	62
5.4.1.2	Oxidante - Peróxido de Hidrogênio	63
5.4.1.3	Massa de Catalisador.....	64
5.4.1.4	Variáveis não significativas (p<0,05)	64

5.4.2	Otimização da degradação fotocatalítica.....	66
6	CONCLUSÃO.....	77
7	REFERÊNCIAS.....	79
a	PÊNDICE i.....	91

1 INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente por efluentes industriais aumenta gradativamente, tornando-se um problema tanto ambiental como social (MEDEIROS et al., 2016). Dentre as várias formas de contaminação ambiental, resultantes das atividades industriais, a contaminação dos corpos d'água é a que tem exigido maior atenção no controle da poluição, pois geram uma grande quantidade de águas residuais contendo poluentes que são lançados no meio ambiente (BARBOSA, 2013), resultando em efeitos prejudiciais e ineficiência de cumprir os padrões exigidos pela legislação (MAFRA et al., 2019). Com isso, é necessário o uso de tecnologias adequadas do ponto de vista ecológico para tratamentos de efluentes industriais, impondo a necessidade de otimização dos processos industriais, afim de enquadrar-se também a legislação (ARAÚJO et al., 2016).

Porém os resíduos produzidos pela indústria são bastante diversificados quanto a sua composição química, variando desde compostos inorgânicos a orgânicos e possuem entre eles, compostos com características indesejadas (tóxicos e resistentes) (SAIEN et al., 2007). Neste contexto, encontram-se os efluentes de refinarias, que contêm elevado teor de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, sendo a fração aromática tóxica e resistente aos tratamentos convencionais (físico-químico, mecânico e biológico), entre esses compostos cita-se: benzeno, tolueno, xileno, óleos e graxas, sulfetos, nitrogênio amoniacal, naftaleno, nitrobenzeno, e compostos fenólicos (BEZERA, 2007). Sendo, o último, o principal contaminante encontrado nas águas residuais de refinaria.

Segundo Paschoalino (2008), o fenol é um poluente orgânico que possui alto grau de toxicidade e muita estabilidade química, sendo resistentes aos tratamentos convencionais, entretanto estes tratamentos possuem limitações que afetam sua eficiência quando relacionadas com determinados compostos, como os de elevada toxicidade (SAIEN et al., 2007).

Devido a não efetividade desses métodos na decomposição de poluentes e da necessidade de maior eficiência no tratamento biológico, tem se estudado como uma alternativa de pré tratamento desses efluentes, os Processos Oxidativos Avançados (POAs). Os POAs são processos baseados na geração de radicais hidroxilas (OH) que são capazes de degradar ou remover os compostos poluentes, com alta eficiência.

Os POAs classificam-se em processos homogêneos e heterogêneos, conforme a fase do catalisador, além de estar ou não sob irradiação (PASCHOALINO, 2008). Segundo Fioreze (2014), o radical hidroxila é geralmente formado pela radiação UV combinada com agentes oxidantes fortes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e catalisadores, como dióxido de titânio, originando diversos tipos de POAs fotoquímicos (ARAÚJO et al., 2016). Dentre a grande diversidade de POAs, o processo fotocatalítico heterogêneo é considerado altamente eficaz, por ter um grande potencial de mineralização dos efluentes orgânicos, resultando uma alta capacidade de degradação dos poluentes (FERREIRA, 2005). Além disso, segundo Britto et al., (2008) a fotocátalise quando comparada aos demais processos oxidativos apresenta vantagem em relação ao meio ambiente, devido a inércia dos produtos utilizados e também pela possibilidade do uso de luz solar.

A fotocátalise heterogênea é um processo que se dá através da combinação de irradiação UV e o uso de um catalisador sólido. O catalisador é irradiado, causando o deslocamento de um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), com isso uma lacuna é gerada na BV, que pode recombinar-se ou migrar para superfície do catalisador, induzindo a reações de oxidação e redução capazes de catalisar as reações químicas (ARAÚJO et al., 2016).

O catalisador mais utilizado na fotocátalise é o dióxido de titânio (TiO_2), por possuir características como: possibilidade de ativação através da luz, insolubilidade em água, natureza não tóxica, elevada estabilidade química em uma ampla faixa de pH, baixo custo, faixa de *band gap* adequada para utilização de radiação UV (FIOREZE et al., 2014). E ainda é biologicamente e quimicamente inerte, resistente à corrosão química, normalmente empregado a temperaturas e pressões ambientes (YASMINA et al., 2014).

Segundo Diya'uddeen (2011) diversas variáveis afetam o desempenho da degradação fotocatalítica, as condições operacionais, como o pH, temperatura, massa de catalisador, variam de acordo com o tipo de efluente a ser tratado, sendo a escolha dos parâmetros um fator importante e determinante para a eficácia da degradação dos poluentes.

Sendo assim, a proposta deste trabalho foi otimizar a reação de degradação fotocatalítica, em reator batelada, por meio da análise dos efeitos das variáveis sobre a degradação do fenol, afim de encontrar os valores ótimos de temperatura, pH, intensidade da luz, massa do catalisador, agitação e concentração de peróxido de oxigênio, através de um planejamento experimental utilizando como variável de saída (resposta) o percentual de fenol degradado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar as variáveis que influenciam na reação de fotocatalise heterogênea realizada em reator tipo batelada utilizando catalisador natural de dióxido de titânio (TiO_2) obtido da areia de São José do Norte/RS combinado com peróxido de hidrogênio e lâmpada UV, para degradação de compostos fenólicos presentes no efluente petroquímico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a areia utilizada como catalisador natural obtida do município de São José do Norte/RS;
- Obter a fração de areia com maior conteúdo de TiO_2 ;
- Comparar o efeito dos catalisadores TiO_2 padrão e natural obtido da areia na degradação de compostos fenólicos;
- Fazer o levantamento das variáveis que mais interferem na reação de degradação dos compostos fenólicos em reator fotocatalítico em batelada através da ferramenta “*screening design*” do *Software STATISTICA*;
- Maximizar a reação de degradação de fenol nas condições determinadas através do planejamento fatorial 2^3 com 3 pontos centrais;
- Estudar a cinética da reação fotocatalítica de degradação de compostos fenólicos;
- Propor a melhor condição operacional do reator para o cenário industrial.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ÁGUAS RESIDUAIS E CONTAMINANTES

As águas são de extrema importância para saúde humana e essencial para a vida, sendo utilizada desde atividades domésticas a atividades industriais e agrícolas. A crescente contaminação das águas naturais é um dos maiores problemas enfrentados atualmente, isso porque apesar da importância deste recurso, as águas também são utilizadas como destino final de lançamento de resíduos gerados por várias atividades (MARSICO et al., 2008).

Os processos industriais geram grande quantidade de efluentes e, dependendo das atividades, com uma elevada concentração de poluentes (SILVA, 2007). Dentre essas atividades, destacam-se os processos industriais que geram uma grande quantidade de águas residuais, como indústrias de papel e celulose, refino de petróleo, petroquímica, siderúrgica, plástica e têxtil (SKORONSKI et al., 2015).

3.2 PETRÓLEO

O petróleo é um combustível fóssil, viscoso, em geral de coloração escura, inflamável, rico em hidrocarbonetos, principalmente alcanos. Ocorre naturalmente e é encontrado no subsolo impregnado nas rochas sedimentares em profundidades que atingem até mais de 3 km abaixo da superfície (MARTINS et al., 2015). No geral contém compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais e outros elementos e, segundo Varjani et al., (2014) é composto em sua maioria de hidrogênio (10-14%) e carbono (83-87%), por não ser um material uniforme sua composição química pode variar de lugar para lugar de acordo com a formação geológica, localização e idade do campo petrolífero (JAFARINEJAD, 2016).

Segundo Salcedo (2017) o petróleo é considerado uma das principais fontes de energia e matéria-prima disponível ao homem tendo um papel importante na economia mundial, apesar de ser um recurso natural não renovável.

O petróleo em seu estado natural apresenta um valor tecnológico restrito e para que se torne útil é necessário passar pelo processo de refino, ou seja, separar em frações ou grupos de

compostos que possuem aproximadamente as mesmas propriedades físicas (FOROULIS, 1982).

O refino do petróleo é composto de etapas e operações que dependem das propriedades físico-químicas do óleo cru e dos produtos desejados. Como a composição do petróleo é variável as refinarias também variam em seus processos de acordo com o que querem produzir (LEFFLER, 2008), tendo como etapas principais: destilação (primária e a vácuo); craqueamento (térmico e catalítico) e os tratamentos para adequar os subprodutos as exigências de mercado. Após o refino é possível obter diversos produtos como: nafta, querosene, gasolina, frações lubrificantes, parafinas etc (FOROULIS, 1982).

Devido a isso o petróleo é considerado uma matéria prima essencial atualmente, pois apresenta muitas utilidades, permite a produção de gasolina, gás de cozinha, borrachas, plásticos, tecidos sintéticos, tintas, corantes, adesivos, detergentes, cosméticos, explosivos, etc (BOZZELLI et al., 2008). Porém, juntamente com o crescimento das indústrias e refinarias de petróleo vem as questões ambientais enfrentadas (THOMAS et al., 2004). Na produção dos produtos oriundos do refino do petróleo existe um grande consumo de água e energia, gerando grande volume de efluentes contendo contaminantes, provocando impactos significativos ao meio ambiente (FERRAZ, 2011).

Dentre os impactos ambientais ocasionados ao meio físico estão as variações na qualidade das águas, dos solos e do ar. A poluição hídrica, na maioria dos casos, é consequência desses processos industriais, pois a água fica com materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos. Segundo Matos (2010) os efluentes contaminados por substâncias químicas, como líquidos de limpeza e rejeitos do processamento industrial, ao entrarem em contato com o mar, modificam as características físico-químicas do mesmo, como a turbidez, que é aumentada, e a concentração de oxigênio dissolvido, que é reduzida.

Os efluentes das refinarias são originados principalmente no processo de refino, variando de acordo com o tipo de processamento. Geralmente este efluente é composto de óleo, graxa e diversos compostos orgânicos (SALCEDO, 2017).

Segundo Pacheco (2014) o volume de efluente gerado durante o processo de refino pode ser estimado em média de 0,247 a 0,342 m³ de água por barril de óleo cru processado. Como atualmente o rendimento diário de petróleo é de 84 milhões barris estima-se que a geração de efluente seja de 20750 m³ por dia.

Neste contexto, como a Refinaria de Petróleo Riograndense tem capacidade de processamento de 17 mil barris por dia de petróleo, o que corresponde a cerca de 2,7 mil m³/dia de produto, o volume de efluente gerado é 0,4 a 1,6 vezes a quantidade de petróleo processado estima-se que gere em torno de 1,1 a 4,3 mil m³ de efluente/dia (SALCEDO, 2017). A capacidade total de processamento não é utilizada, gerando assim, em torno de 350 mil L/dia. (MICHAELSEN, 2019).

Além dos óleos e graxas, outros poluentes ocorrem nas águas residuais, fenóis, sulfetos, amônia, sólidos em suspensão, sais, metais pesados, cianetos, fosfatos e substâncias que aumentam a demanda química de oxigênio (MARSICO et al., 2008). Dentre os compostos citados, os fenóis e compostos fenólicos estão entre os poluentes prioritários, são substâncias tóxicas que mesmo em baixas concentrações podem apresentar periculosidade (DIYA'UDDEEN et al., 2015).

Devido a presença de contaminantes, o tratamento das águas residuais industriais requer um tratamento capaz de lidar com poluentes, afim de manter a preservação dos recursos naturais, do equilíbrio do ambiente aquático e o cumprimento das normas vigentes para enquadramento na legislação, tanto para água de reuso como no descarte (MICHAELSEN, 2019).

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

As estações de tratamento de efluentes (ETES) dividem-se em tratamento primário, secundário e terciário. Os tratamentos primários são realizados com intuito de retirar os materiais maiores, materiais em suspensão e colóides. O tratamento secundário compreende os tratamentos biológicos. Os terciários são adotados para eliminar poluentes que não são removidos nos secundários (PACHECO, 2014).

O tratamento convencional das águas de refinaria baseia-se em métodos mecânicos para remoção de conteúdos heterogêneos, como sólidos em suspensão e líquidos imiscíveis, em exigências físico-químicas com intuito de reduzir a concentração de metais, aglomerar partículas menores de sólidos em suspensão que serão eliminados por filtração e, em tratamentos biológicos, etapa onde os componentes (matéria orgânica e fenóis) são reduzidos para adequado enquadramento na legislação e lançamento em corpos d'água (KHAN et al., 2015).

O tratamento biológico tem o intuito de reduzir a carga de carbono orgânico total, porém o método apresenta desvantagem em relação a saturação dos micro-organismos que é ocasionada pela alta concentração de contaminantes e, isso faz com que apenas parte dos componentes tóxicos sejam degradados de forma adequada (TUIYEBAYEVA, 2015). Como estes tratamentos possuem limitações que afetam sua eficiência quando relacionadas com determinados compostos, como os de elevada toxicidade, que é o caso dos fenóis (SAIEN et al., 2007) é imprescindível a aplicação de tratamentos eficientes que eliminem completamente os compostos orgânicos (MICHAELSEN, 2019).

3.4 FENOL

Os fenóis são considerados contaminantes prioritários segundo a Agencia de Proteção Ambiental Norte Americana (*United States Environmental Protection Agency* - USEPA), ocupando o 11º lugar entre 126 contaminantes, com um limite admissível de 0,1 mg/L em águas residuais (EPA, 2001). O Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) Resolução n.º 357/2005 estabelece um limite de 0,5 mg/L.

Compostos fenólicos são considerados substâncias tóxicas que acabam sendo gerados através dos efluentes industriais de indústrias de papel e celulose, refino de petróleo, petroquímica, siderúrgica e plástica. Apresentam como características alta volatilidade e solubilidade em água o que confere problemas de gosto e odor em águas potáveis, mesmo em baixas concentrações (SOUZA, 2009). São geralmente considerados entre os mais perigosos poluentes orgânicos nas águas residuais da refinaria devido sua baixa biodegradabilidade, alta toxicidade e aspectos ecológicos. Além disso, a presença de fenol em águas naturais pode levar à formação de outros substitutos tóxicos compostos durante processos de desinfecção e oxidação (EL-ASHTOUKHY et al., 2013).

Segundo Salcedo (2017) o fenol é uma função orgânica caracterizada pela presença de uma ou mais hidroxilas ligadas a um anel aromático, podendo ser líquidos ou sólidos de baixo ponto de fusão (41°C) e devido a presença das ligações de hidrogênio intermoleculares apresentam pontos de ebulição elevado. Segundo Paschoalino (2008) apresenta grande estabilidade química em seu anel aromático o que torna esse composto resistente aos tratamentos

convencionais, havendo assim a necessidade de aplicação de tratamentos avançados afim de alcançar a devida degradação.

O fenol pode ser produzido em diferentes etapas do processamento, estando presente em vários tipos de efluentes. Características como, hidrofobicidade, formação de radicais livres, acidez e constante de dissociação ácida (pka) é que conferem aos fenóis e seus derivados alta toxicidade. O aumento da hidrofobicidade e a diminuição do pKa resulta em maior toxicidade. Além disso, o tipo e a posição dos substituintes do anel também influenciam no grau de toxicidade (JÁUREGUI e GALCERAN, 2001).

Além do fenol, são considerados nocivos os cresóis, nitrofenóis e clorofenóis (EPA, 2001). Os nitrofenóis também são considerados contaminantes prioritários devido a toxicidade e persistência no ambiente, sua origem é principalmente de indústria química, agrícola, explosivos, pigmentos, farmacêuticas e outras (YIN et al., 2016). A maior fonte de contaminação dos clorofenóis são também as indústrias petroquímicas, agrotóxicos, fármacos, produtos de limpeza (KARCI, 2014). Alguns clorofenóis, dependendo da localização do substituinte, são incluídos na lista de contaminantes prioritários de acordo com a USEPA (EPA, 2001). A principal fonte de contaminação dos cresóis são provenientes da produção de agrotóxicos, resinas, corantes, fármacos, combustão do carvão e gasolina. Contudo, poucos estudos são realizados afim de avaliar os diferentes tipos de fenol, mas sim avaliar o teor de fenol total no efluente. Conforme ABNT, fenóis totais são os seguintes compostos: fenol, fenóis o, m e p-substituídos, nos quais os substituintes são grupos carboxilas, haletos, metoxila ou sulfônico. Os principais compostos fenólicos encontrados em efluente de refinaria estão indicados na Tabela 1.

Tabela 1 - Diferentes compostos fenólicos encontrados em efluente de refinaria.

Matriz	Compostos fenólicos majoritários	Referências
Efluente de refinaria	Fenol m, o, p cresol 2,4 dimetilfenol Bifenilospoliclorados	Pereira (2010)
Efluente de refinaria	Fenol m, o cresol 3, 4 dimetilfenol 2 etilfenol	Ferraz & Lisbôa (2011)
Efluente de refinaria	Fenol m, o, p cresol 2, 4 dimetilfenol	Salcedo et al., (2019)
Petróleo	Metilfenol Dimetilfenol Etilfenol 2,3,5 trimetilfenol	Braga (2008)
Efluente de refinaria	Fenol m,p,o cresol 2,4 dimetilfenol	Zarroni & Elshorbagy (2006)
Indústria petroquímica	Alquifenóis	Schiavolin (2001)
Efluente de refinaria	Fenol Cresol	Eisenhauer (2015)
Efluente de refinaria	Fenol Cresol Xilenóis Polifenóis	Muhtaseb & Khraisheh (2015)

3.5 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL - CONAMA

Diante dos inúmeros danos que os fenóis podem causar a saúde humana e ao meio ambiente, diversos tratamentos vem sendo estudados para remoção desses compostos poluentes, de uma forma mais eficaz no tratamento de efluentes e para atender as condições ambientais seguindo o enquadramento na legislação (PASCHOALINO, 2008).

As leis ambientais estão cada vez mais rígidas a fim de contribuir para minimizar os impactos gerados em consequência da quantidade de contaminantes descartados no meio

ambiente advindos das águas residuais das indústrias. Devido a essa redução na qualidade de água e juntamente com os efeitos adversos relacionados a composição dos efluentes faz-se necessário medidas de proteção ambiental que estabeleçam limites máximos para cada componente presente no efluente.

A concentração de fenol nos efluentes de refinaria varia de acordo com o processo empregado (BUSCA et al., 2008). Com intuito de reduzir e atender os limites estabelecidos para os compostos fenólicos as águas residuais devem passar por tratamentos antes de ser lançadas no meio ambiente (FERRAZ, 2005).

De acordo com o USEPA o limite admissível para concentrações de fenol é de 0,1 mg/L enquanto para o CONAMA, resolução nº 357/2011, o limite é de 0,5 mg/L, essa diferença é provavelmente devido a maior quantidade de compostos os quais abrangem a legislação americana em relação a brasileira (HANSAN et al., 2012).

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).

3.6 TRATAMENTOS – PROCESSOS OXIDATIVOS - POA'S

Devido a existências de compostos orgânicos contaminantes resistentes a tratamentos convencionais e a não efetividade desses métodos na decomposição de poluentes, muitos estudos vem sendo realizados com intuito de desenvolver tecnologias ambientalmente adequadas para a degradação desses compostos (PASCHOALINO, 2008).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) são um conjunto de métodos de oxidação utilizados com alta eficiência na remoção de compostos orgânicos não tratáveis por técnicas convencionais, apresentando um alto potencial de destruição de produtos químicos orgânicos (DIYA'UDDEEN et al., 2015).

Os POAs são processos que usam diversos sistemas reacionais e baseiam-se na ação do radical hidroxila (OH), sendo este altamente reativo, não seletivo e capaz de oxidar e decompor várias espécies tóxicas que não são oxidadas por oxidantes comuns (ARAÚJO, 2016). Segundo Fujishima e Honda (1972) o radical hidroxila é um agente oxidante forte, possui alto potencial padrão de redução ($E_v = 2,8 \text{ eV}$), tanto em solução aquosa como no ar.

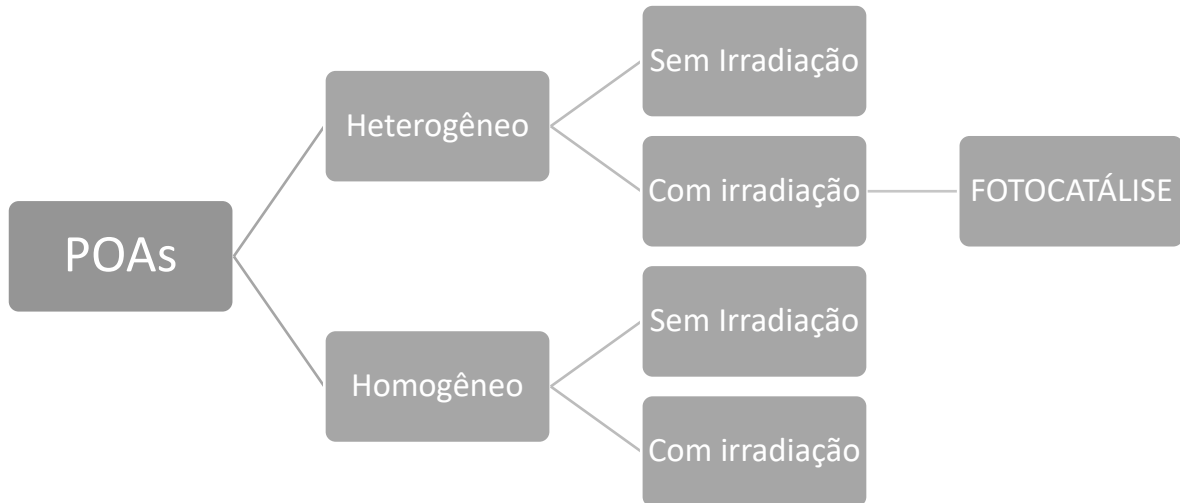
O radical hidroxila é o responsável por iniciar as reações em cadeia, atuando como iniciador dos processos de purificação em tratamentos de água residuais onde ocorre a transformação parcial ou total dos poluentes em espécies mais simples como dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (PIGNATELLO et al., 2006). Normalmente a oxidação parcial é suficiente para diminuir a toxicidade dos compostos de mais fácil degradação permitindo a adequação do efluente para posteriormente ser tratado por processos biológicos (SAGGIORO, 2014).

Os radicais hidroxilas podem ser formados por diferentes vias, através do processo de fotólise, fotocátalise, oxidação com ar, utilizando oxidantes fortes, como: como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3) e também através de sistemas combinados utilizando catalisadores, como dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e radiação UV (FUJISHIMA et al., 2010).

Os POAs classificam-se em processos homogêneos que utilizam como catalisadores catalisador na fase líquida, constituindo apenas uma fase, e processos heterogêneos com catalisador na fase sólida, além de estar ou não sob irradiação (PASCHOALINO, 2008).

Segundo Britto (2008) dentre os diversos POAs a fotocátalise se destaca em relação aos demais no que se refere ao meio ambiente devido a inércia dos produtos utilizados e pela possibilidade de uso da luz solar.

Figura 1 - Esquema indicando os diferentes tipos de Processos Oxidativos Avançados (POAs).

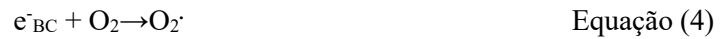
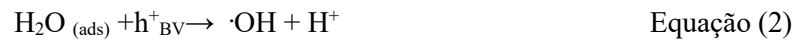


3.6.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea pode ser definida com uma reação fotoinduzida que acontece com a combinação da irradiação de uma luz UV e um catalisador, é altamente eficiente para mineralização de compostos orgânicos por promover a degradação completa dos poluentes sem que haja formação de subprodutos. A reação acontece quando a luz incide no catalisador, ativando-o e gerando os radicais hidroxilas (AKPAN e HAMEED, 2009).

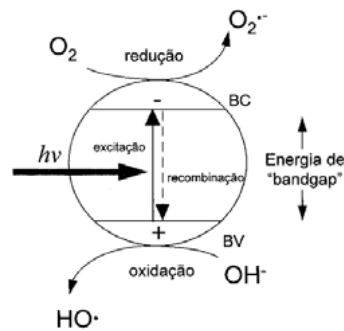
A reação fotocatalítica acontece quando a luz incide no catalisador com uma energia maior ou igual ao seu valor de *band gap* (BRITTO, 2012). Segundo Ahamad et al., (2016) a energia de *band gap* é uma diferença finita de energia que separa a banda de condução (BC), região com deficiência de elétrons, da banda de valência (BV), região ocupada por elétron. Quando a energia que incide é maior ou igual a esta região gera uma excitação deste catalisador, onde um elétron da banda de valência migra para a banda de condução gerando uma lacuna na banda de valência (h^{+}_{BV}), representado na Equação 1. Este processo de formação de lacunas na banda de valência favorece a formação de radicais hidroxila (OH) a partir da molécula de água adsorvida na superfície do catalisador (Equação 2) que posteriormente são capazes de oxidar a matéria orgânica - R - (Equação 3). A fotocatalise depende do processo em que o elétron é

retirado da superfície do catalisador pelo oxigênio (Equação 4). A reação principal é a Equação 3, onde ocorre a oxidação da matéria orgânica. (BRITTO, 2012)



A Figura 2 de SILVA et al., 2017 apresenta um esquema representando como ocorre a fotocatalise a partir da incidência da luz no catalisador, indicando a migração do elétrons, a formação dos pares elétron - lacuna e as reações de oxidação e redução.

Figura 2 - Esquema da fotocatalise heterogênea.



Fonte: Silva et al., 2017

3.6.2 Variáveis de otimização da reação

Segundo Hasan (2012) diversas variáveis afetam o desempenho da degradação fotocatalítica e as condições operacionais, como o pH, temperatura, massa de catalisador, variam de acordo com o tipo de efluente a ser tratado, sendo a escolha dos parâmetros um fator importante e determinante para a eficácia da degradação dos poluentes. Além disso, a intensidade da luz escolhida e o uso de oxidantes fortes também podem auxiliar positivamente na reação.

3.6.2.1 Tipo de catalisador

Vários fatores influenciam na escolha do catalisador ideal para cada processo, entre eles: atividade, resistência ao envenenamento, estabilidade a temperaturas elevadas, estabilidade mecânica, química e física, não seletividade, alta capacidade de conversão total, custo e no caso da fotocatalise, a fotoatividade. Também é importante para evitar a formação de subprodutos indesejáveis selecionar a rota da reação (WANG et al., 2009).

Diversos catalisadores podem ser usados como catalisador em uma reação de fotocatalise heterogênea, como: ZnO, TiO₂, WO₃, CdS, ZnS, SiTiO₃ e FeO₃. Sendo o óxido de titânio e de zinco os mais utilizados por serem mais baratos, menos nocivos ao meio ambiente e de mais fácil recuperação. Ainda entre os dois principais, o TiO₂ é o mais indicado por ser muito eficiente na degradação e pela instabilidade que o ZnO apresenta em soluções iluminadas com pH baixo (AGUSTINA e VAREEK, 2005).

Dentre as vantagens do dióxido de titânio estão: fotoestabilidade, o TiO₂ se encontra em três formas alotrópicas, anátase, rutilo e brookite, sendo a primeira a mais fotoativa e por isso a mais utilizada (MITSIONIS, 2009), estabilidade química, não apresenta toxicidade aparente, baixo custo, boas propriedades dielétricas, alta absorção UV, insolúvel em água e estável em ampla faixa de pH (SAGGIORO, 2014). Além disso, segundo Salcedo (2017) o TiO₂ pode ser encontrado em fonte natural, sendo um fator de grande importância ambiental por não precisar passar por tratamentos com substâncias químicas e alto gasto energético. O TiO₂ pode ser encontrado na natureza em determinadas regiões, segundo o relatório de impacto ambiental (RIMA, 2014) o município de São José do Norte/RS apresenta essa substância em abundância.

3.6.2.1.1 Concentração de catalisador

A quantidade de catalisador a ser utilizado é outro fator que influencia no resultado da reação. Conforme Saien e Nejati (2007) em alguns casos, as taxas de reação se comportam de forma proporcional a massa de catalisador, ou seja, conforme aumenta a quantidade de catalisador a taxa também aumenta, pois o número de sítios ativos na superfície do catalisador é maior, ocasionando um aumento dos íons hidroxilas. Porém quando atinge uma determinada concentração o aumento faz com que a taxa caia lentamente e se torne quase independente da concentração. Isso pode ser explicado pois, segundo Spasiano et al., (2015) quando a

concentração de catalisador é aumentada, acontece agregação das partículas livres de catalisador e ocorre um aumento da turbidez e isso reduz a transmissão de luz através da solução.

3.6.2.2 Temperatura

Esta variável influencia a eficiência das reações fotocatalíticas, pois o aumento da temperatura reduz o tempo necessário para remoção de poluentes (SAIEN e NEJATI, 2007). A faixa de temperatura utilizada é de 20 °C a 80 °C, pois abaixo de 20 °C a dessorção dos produtos formados é mais lenta que a degradação limitando a adsorção dos reagentes para posteriores reações enquanto acima de 80 °C desfavorece a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador o que reduz a mineralização dos poluentes (WU et al., 2015).

3.6.2.3 Intensidade da luz UV

Em conjunto com o catalisador utilizado, a fonte de irradiação é dos principais fatores que influenciam as reações fotocatalíticas, pois é a partir da incidência da luz no catalisador que há formação do par elétron/lacuna e, posteriormente irá resultar no íons hidroxilas e degradará a matéria orgânica (SALCEDO, 2017).

Em uma reação fotocatalítica a seleção da energia ultravioleta depende da capacidade de absorção das moléculas do contaminante na amostra. A luz UV além de ajudar na eliminação dos principais micro-organismos nas águas residuais também auxilia no avanço do processo de oxidação (KHAN et al., 2015).

O espectro eletromagnético da irradiação UV classifica-se, em termos de faixa de comprimento de onda (λ), UVA (315 – 400 nm), UVB (280 – 315 nm) e UVC (100 – 280 nm). Assim como a luz solar, a UVC normalmente é absorvida pela atmosfera e não atinge a superfície da Terra. Devido a isso, irradiações UVC 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 (LEE et al., 2016).

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semi-condutor muito usado em fotocatalise e pode ser excitado, relativamente, com energia baixa de 3,2 eV, correspondendo à radiação UV-A

($\lambda < 390\text{nm}$). Como estes comprimentos de onda fazem parte do espectro solar, a irradiação solar pode ser usada no processo (COSTA et al., 2013), uma vez que comprimentos de onda nesta faixa representam, aproximadamente, 3 % do espectro solar que atinge a superfície terrestre. (FERREIRA, 2004).

A luz solar com fonte de irradiação na fotocatalise heterogênea é outra opção como fonte emissora de fótons, pois sua energia pode ser convertida em energia química. O número total dos fótons pode ser calculado medindo a irradiação solar em torno das paredes do reator, porém, sob condições climáticas incontrolláveis e baixas intensidades solar, a dependência de rendimento quântico da irradiação não pode ser determinada (SALCEDO, 2018).

A intensidade da luz se comporta de forma linear com a taxa de reação, ou seja, para se obter uma alta degradação é necessário uma alta intensidade para que possa ocorrer a ativação dos sítios ativos do catalisador através da fotólise (FAGAM et al., 2016).

Além da escolha da fonte de UV e da intensidade da luz outro fator que pode influenciar o resultado da reação é a posição e a distância da lâmpada. A incidência de fótons na solução é proporcional à distância entre a lâmpada e o catalisador, quanto mais perto da lâmpada estão as partículas de catalisador, mais fótons incidem, aumentando a capacidade de degradação (NAM et al., 2009).

3.6.2.4 Uso de oxidantes – H_2O_2

O processo de fotocatalise com UV pode ser combinado com o uso de oxidantes, como o peróxido de hidrogênio, melhorando a remoção de poluentes (MOTTA et al., 2008). Quando comparado com o tratamento isolado a combinação de vários métodos proporciona uma maior eficiência de degradação dos compostos orgânicos.

O uso de peróxidos, por serem melhores receptores de elétrons que o oxigênio molecular, tem demonstrado resultados bastante satisfatórios na degradação fotocatalítica. Sua ação pode ser potencializada pela combinação com sistemas catalíticos (FERREIRA, 2005). O peróxido de hidrogênio é um oxidante químico eficiente e de fácil manipulação, a oxidação utilizando esse composto é mais eficiente que a oxidação com oxigênio molecular. Além disso, uma vantagem é que a reação com peróxido de hidrogênio requer condições próximas as condições ambientais

(1 atm e $T < 80^{\circ}\text{C}$) o que permite a degradação sem um elevado consumo energético (ARAÚJO, 2016).

O catalisador TiO_2 apesar de ser o mais indicado no processo de fotocatalise heterogênea apresenta como desvantagem a recombinação da lacuna de elétron na ausência de receptores apropriados. Sendo o peróxido um bom receptor, uma forma de inibir a recombinação dos pares elétron/lacuna (e^-/h^+) é adicioná-lo a reação. O peróxido deve dissociar-se em subprodutos que não prejudiquem a saúde e o meio ambiente e levar a formação de radicais hidroxilas ou outros agentes oxidantes (FERREIRA, 2005).

3.6.2.5 pH

O pH afeta de forma variada o processo de fotocatalise, e o seu aumento ou diminuição altera a taxa de degradação (AGUSTINA e VAREEK, 2005). O pH influencia na degradação pois afeta na interação das moléculas orgânicas com o catalisador, a variação nos valores de pH acarreta alteração da interface catalisador/líquido, levando a modificações dos potenciais redox e das propriedades de adsorção e dessorção do catalisador (FERREIRA, 2005). A superfície do catalisador pode assumir diferentes estados de ionização que afetam a extensão da adsorção. O pH das águas residuais afeta a superfície do catalisador por protonação ou desprotonação (KHAN et al., 2015).

Em poluentes fracamente ácidos ocorre um aumento da degradação para baixos índices de pH devido ao aumento da adsorção sob condições ácidas. Em pH alcalino algumas substâncias sofrem hidrólise e a concentração de radicais hidroxilas é relativamente maior o que explica o aumento da degradação (AGUSTINA e VAREEK, 2005).

Segundo Paschoalino (2008) o pH possui um efeito complexo na velocidade da oxidação, influenciando o ponto de carga zero (PCZ) do catalisador. O PCZ é a interação eletrostática da superfície do catalisador com o contaminante. No PCZ a interação entre as partículas do catalisador e do poluente é mínima, pois não há presença de forças eletrostáticas, sendo assim, não ocorre a formação de sítios ativos reativos na superfície do catalisador, as reações de oxiredução são desfavorecidas e a degradação é reduzida. Quando o PCZ é superior ao pH, ou seja, condições ácidas, a força eletrostática exerce uma força de atração em relação aos composto carregados negativamente. O catalisador torna-se carregado positivamente e ocorre atração com os compostos aniônicos, que pode intensificar a adsorção sobre a superfície do catalisador.

Quando em condições básicas, ou seja, PCZ é menor que o pH, a força de atração se torna força de repulsão aos compostos aniônicos e o catalisador se torna carregado negativamente e, nesse caso, a adsorção dos compostos carregados positivamente é favorecida (CHONG et al., 2009).

Conforme Khan et al., (2015) o ponto de carga zero do catalisador do TiO₂ é na faixa de 6,25 e 6,28. E como o TiO₂ tem caráter anfótero a formação de elétron-lacuna para adsorver ânions é favorecida em condições ácidas em que o pH < PCZ (SAIEN e NEJATI., 2007). Diversos autores estudam a reação aplicada a diferentes faixas de pH. Para Salcedo (2017) a faixa de variação de pH que vem sendo estudada nas degradações fotocatalíticas é entre 4 - 11. Arslan et al., (2000) testou a reação na faixa de 4 a 10. Saien et al., (2007) na faixa de 2 a 10. Khan (2015) de 6 a 9. E Aljuboury et al., (2018) pH 6 a 8. Das et al., (2015) 3 a 12.

3.6.2.6 Agitação

As partículas de TiO₂ não são uniformes e devido a isso não se sabe quanto de catalisador esta sendo ativado pela luz UV (PONCZEK, 2014). Como a irradiação da luz UV no catalisador é fator determinante para que aconteça a formação de radicais hidroxilas na reação de fotocatalise heterogênea uma forma de tentar fazer com que a incidência da luz atinja o catalisador de forma mais ampla é utilizar a agitação do meio para aumentar o contato das partículas com a irradiação.

Poucos estudos são realizados com intuito de estudar o sistema de agitação relacionado as partículas de catalisador, essa variável é mais aplicada ao ser combinada com sistema de aeração.

3.6.3 Cinética da reação

Tem se estudado a cinética da fotocatalise heterogênea com TiO₂. Na fotocatalise as principais reações acontecem na superfície do catalisador, devido a isso a adsorção de compostos orgânicos na superfície afeta a reação. As reações ocorrem segundo o modelo matemático de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (LEVCHUK et al., 2015).

$$r = -\frac{dS}{dT} = \frac{K_r K_a \cdot S}{(1 + K_a \cdot S)} \quad \text{Equação (5)}$$

Onde,

r : taxa de reação;

K_r : constante de taxa de reação;

K_a : constante de adsorção;

S : concentração do substrato.

A cinética da reação normalmente é de primeira ordem em relação a concentração de radicais hidroxilas e a concentração a ser oxidada (LAPERTOT, 2006). E, considera a taxa de reação catalisada na superfície do catalisador pelo substrato (LEVCHUCKET et al., 2015). Para pequenas concentrações de substrato (S) a equação (5) pode ser simplificada:

$$r = -\frac{dS}{dT} = \frac{K_r K_a \cdot S}{(1 + K_a \cdot S)} \approx K_r \cdot K_a \cdot S = K_{ap} \cdot S \quad \text{Equação (6)}$$

Onde,

K_{ap} : constante cinética de 1º ordem.

3.6.4 Estudos da fotocatalise heterogênea

O crescimento demográfico e industrial traz consequências para o meio ambiente, como contaminações aos recursos naturais, ar, água, solo, subsolo. As questões em relação à qualidade das águas são de extrema importância por ser um recurso imprescindível as diversas atividades (ALMEIDA et al., 2004).

Os efluentes gerados em grande quantidade por indústrias químicas possuem composição variada devido as diferentes matérias-primas, reagentes e métodos aplicados (SILVA et al., 2007). Essa quantidade e a diversificada composição dos efluentes possui resíduos capazes de gerar poluição aos corpos d'água. Por serem resíduos de estrutura química complexa e resistentes aos sistemas mais comuns de tratamentos (nanofiltração, coagulação, adsorção com solvente, degradação biológica, entre outros) se tornam uma preocupação do ponto de vista da legislação, que determina concentrações máximas de determinados compostos para que possam ser lançados nas águas (FERREIRA et al., 2018).

Mediante a problemática ambiental e afim de atender as legislações vigentes no país as indústrias devem empregar tratamentos que visem a degradação destes compostos resistentes (ARAÚJO et al., 2016). Frente a isso, muitos estudos têm sido realizados, para diferentes tipos de efluentes, com a finalidade de desenvolver tecnologias capazes de reduzir a toxicidade dos efluentes industriais e remover as substâncias contaminantes (ALMEIDA et al., 2004). A tecnologia estudada como uma alternativa de pré tratamento desses efluentes são os Processos Oxidativos Avançados (POAs) (PASCHOALINO,2008).

Como os efluentes de refinarias contêm elevado teor de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, sendo a fração aromática tóxica e resistente aos tratamentos convencionais (BEZERA, 2007) muitos estudos são baseados na aplicação dos processos oxidativos avançados utilizando a fotocatalise heterogênea para tratamento desses efluentes.

A Tabela 2 apresenta algumas aplicações da fotocatalise heterogênea para diversas matrizes, sendo em sua maioria, aplicada para efluente de refinaria. A maioria dos trabalhos utiliza temperatura ambiente evitando gasto energético. O catalisador mais utilizado é o TiO_2 devido suas vantagens, conforme citado no item 3.5.2.1. Além disso, observa-se trabalhos que utilizaram a areia contendo o TiO_2 como catalisador. E, a fonte de irradiação, em sua maioria, é a luz UV, existindo também trabalhos que utilizam a luz solar.

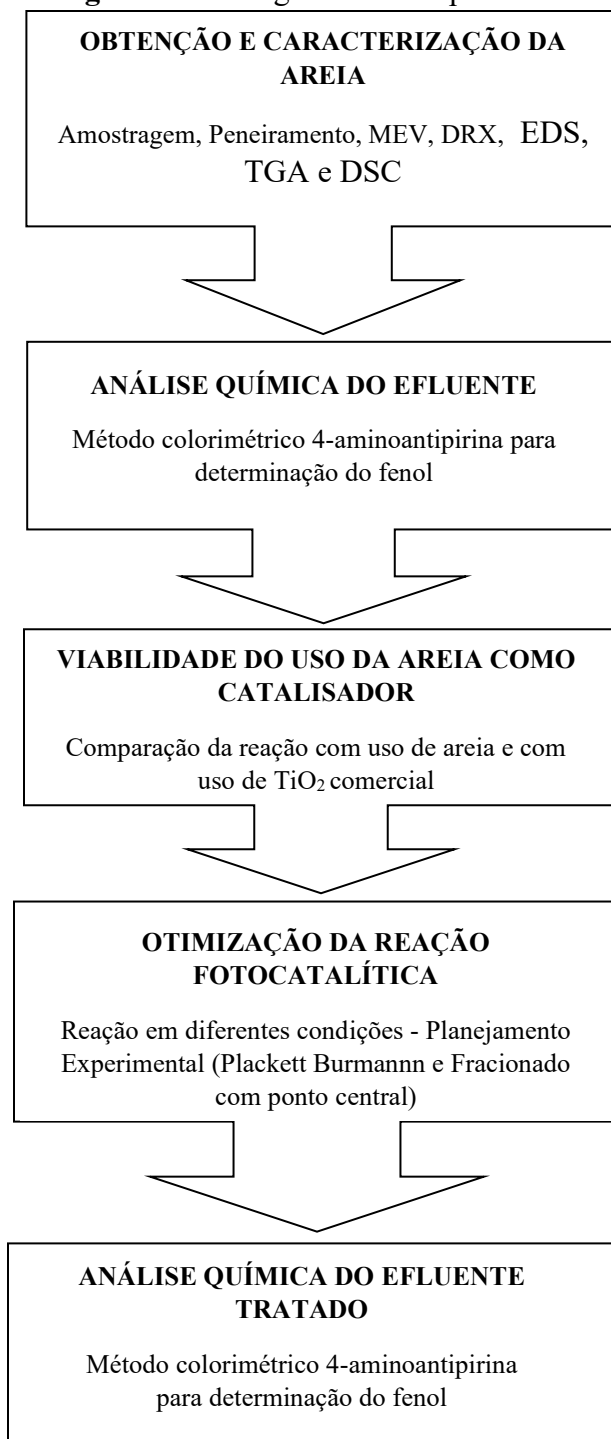
Tabela 2 - Aplicações Fotocatálise Heterogênea.

Matriz	Composto	Catalisador	Volume	Intensidade da luz	Temperatura	pH	Degradação	Autor
Chorume	DQO	TiO ₂	3,4 L	77 W	Ambiente	5,7	58%	Mokhtarani et al., 2015
Efluente de refinaria	COT	TiO ₂ - 100mg	5 L	88 W	32-37 °C	4	40,68%	Khan et al., 2015
Efluente de refinaria	Amônia	TiO ₂ - 25g/L	10 L	Luz Solar	20 - 45 °C	11	96,50%	Rastegary et al., 2017
Efluente de refinaria	Fenol, nitrofenóis, cresóis, clorofenóis	Areia contendo TiO ₂ - 1g	0,2 L	95 W	Ambiente	7	65%	Salcedo, 2017
Efluente de refinaria	Fenol	Areia contendo TiO ₂ - 4g	0,8 L	95 W	ambiente	7	90%	Michaelsen, 2019
Efluente industrial de petróleo	Compostos orgânicos - DQO	TiO ₂ - 0,5 g	0,5 L	300 W	Ambiente		40 - 60%	Khalilova et al., 2018
Efluente de refinaria (sintético)	Fenol, óleo e sulfatos	TiO ₂ 2,5 - 8 g	1 L	18 W	Ambiente	9,33	78,95 - 84,21%	Naidoo, 2018
Efluente de refinaria	Carbono Orgânico Total	TiO ₂ - 200 mg	0,2 L	8 W	Ambiente		90%	Moslehyani et al., 2015
Efluente	2,4-Diclorofenol	TiO ₂ - 150 mg	0,25 L	8 W	Ambiente	11	93%	Mohammadi e Sabbaghi, 2014
Solução aquosa	Acetaminofenol	K ₃ [Fe(CN) ₆]/TiO ₂ - 1g	0,5 L	UVA λ 365 nm	30 °C	8,3	60%	Gotostos et al., 2014
Efluente refinaria	DQO	TiO ₂ - 0,2 g/L	0,1 L	250 W	Ambiente		21%	Coelho et al., 2006
Efluente sintético de refinaria	Fenol	TiO ₂ - 1 g/L	0,25 L	60 W		4,5 - 5	95%	Méndez et al., 2014
Efluente de refinaria	Fenol	TiO ₂ 100 mg/L	0,85 L	400 W	45 °C	6,5 - 7,5	77 - 90 %	Saien e Nejati, 2007
água de resfriamento	DQO	TiO ₂	2 L	11 W	21 - 25 °C		30%	Haolata et al., 2018
Efluente de lavanderia de manutenção mecânica	Fenol	TiO ₂ - 2,96 mg / cm ²	4 L	30 W	25 °C	10	13%	Kist et al., 2009
Efluente sintético de refinaria	Fenol	TiO ₂ - 40 a 80 mg/m ²	4,6 L	160 W		9	66%	Khaksar et al., 2017
Efluente têxtil	DQO	TiO ₂ /ZrO (50 - 800 mg/L)	0,5 L	8 W	30 °C	7	76,20%	Das et al., 2014
Solução aquosa	Fenol	TiO ₂ - 1g/L		30 W			46%	Silva et al., 2017

4 MATERIAL E MÉTODOS

Este estudo foi realizado no Laboratório de Controle Ambiental e Processos Químicos e Biotecnológicos na FURG, pertencente à Escola de Química e Alimentos da FURG. A Figura 3 representa de forma simplificada as etapas que compõem este estudo.

Figura 3 - Fluxograma das etapas do estudo.



4.1 MATERIAL

4.1.1 Etapa reacional

- Reator batelada fotocatalítico;
- Reostato eletrônico para lâmpada GERMICIDA 95 W;
- Reostato eletrônico para lâmpada GERMICIDA 65 W;
- Reostato eletrônico para lâmpada GERMICIDA 35 W;
- Lâmpada UV OSRAM GERMICIDA 2G11 95 W;
- Lâmpada UV OSRAM GERMICIDA 2G11 65 W;
- Lâmpada UV OSRAM GERMICIDA 2G11 35 W;
- Tubo de quartzo;
- Banho termostático
- Efluente de refinaria;
- Catalisador TiO_2 (Synth ;lote:224633);
- Areia contendo TiO_2 ;
- pHmêtro LS Logen Scientific;
- Balança analítica de precisão Gehaka – AG220S;
- Agitador magnético thermoreactor ECO 16 - VELP Scientifica

4.1.2 Instrumentação para análise química

- Espectrofotômetro ultravioleta Shimadzu UV-1800;
- Sistema de destilação com condensador de tubo reto;
- Sistema de purificação de água Millipore Simplicity UV;
- Micropipetadores automáticos com capacidade variável;

4.1.3 Caracterização da areia

- Microscópio Eletrônico de Varredura Jeol, JSM- 661-LV;

- Difratorômetro de Raios X com câmara para temperaturas criogênicas, Bruker, D8 Advance;
- Sistema de peneiramento;
- TGA 50 Shimadzu;
- DSC 60 Shimadzu.

4.1.4 Reagentes

- 4-aminoantipirina P.A. SIGMA SLBW6281;
- Ácido fosfórico P.A. 85%;
- Água destilada;
- Ferricianeto de potássio P.A. VETEC DCBC8390V;
- Fenol P.A. Synth;
- Hidróxido de amônio P.A. Synth 218670;
- Peróxido de hidrogênio 30% P/V Dinâmica 96323;
- HCl;
- NaOH;
- Fosfato de sódio dibásico P.A. Synth 210785;
- Fosfato de sódio monobásico P.A. Synth 147944;

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Areia

4.2.1.1 Coleta da areia

A areia foi coletada no município de São José do Norte, na localidade de Bojuru, de coordenadas 31°36'45.89"S e 51°18'58.55"O. As amostras foram armazenadas a temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$) em recipiente plástico até o momento das análises. A Figura 4 representa a

imagem aérea obtida através do Google Maps do ponto de coleta de areia da localidade de Bojuru em São José do Norte (SJN).

Figura 4 - Imagem aérea da localidade de Bojuru - SJN representando o ponto de coleta da areia.



Fonte: Google maps 05.12.2019

4.2.1.2 Caracterização da areia

4.2.1.2.1 Peneiramento

A areia coletada foi seca em estufa a temperatura de 50 °C até massa constante. Inicialmente, foi pesada uma amostra de 100 g de areia e adicionada ao conjunto de peneiras da série padrão Tyler, organizadas da maior para a menor abertura de malha, no intervalo de 0,175; 0,147; 0,104; 0,096 a 0,088 mm. O conjunto de peneiras foi submetido à mesa vibratória sob frequência de 8 Hz por 10 min. A massa de areia retida em cada peneira foi pesada e a fração retida calculada baseada na massa total. As frações peneiradas foram separadas, armazenadas em recipientes plásticos e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); micro análises de raio x (EDS), difração de raio x (DRX), termogravimetria (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

4.2.1.2.2 Análise por DRX

A determinação da estrutura cristalina das partículas foi realizada por DRX que utilizou um difratômetro de Raio-X com câmara para temperaturas criogênicas (Bruker, D8 Advance), radiação Cu K α ($\lambda=1,5418$ Å), voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA e com magnitude de 30 X.

4.2.1.2.3 Análise por MEV e EDS

Para a determinação das micrografias superficiais das partículas utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Jeol, JSM- 661-LV) com microsonda de energia dispersiva (EDS) (ThermoScientific, USA) a 15 kV e com magnitude de 30 e 90 X. A amostra seca foi depositada no *stub* e recoberta com carbono. O recobrimento foi realizado no equipamento Dentun Vacuum, onde as amostras ficaram por 120 s a uma corrente de 50 mA.

4.2.1.2.4 Análise por TGA e DSC

As amostras de areia e dióxido de titânio foram analisadas por meio de TGA e DSC. A termogravimetria (TGA) foi utilizada para análise térmica da variação da massa da amostra em função da temperatura, na qual as alterações na massa são medidas em função do aumento da temperatura. Foram pesados 1,3 mg de areia (fração < 0,100 mm) e 1,4 mg de TiO₂ comercial. A análise foi realizada em atmosfera de nitrogênio a 50 mL/min, por ser um gás inerte que não interage com a amostra e sendo assim, não interfere nas reações.

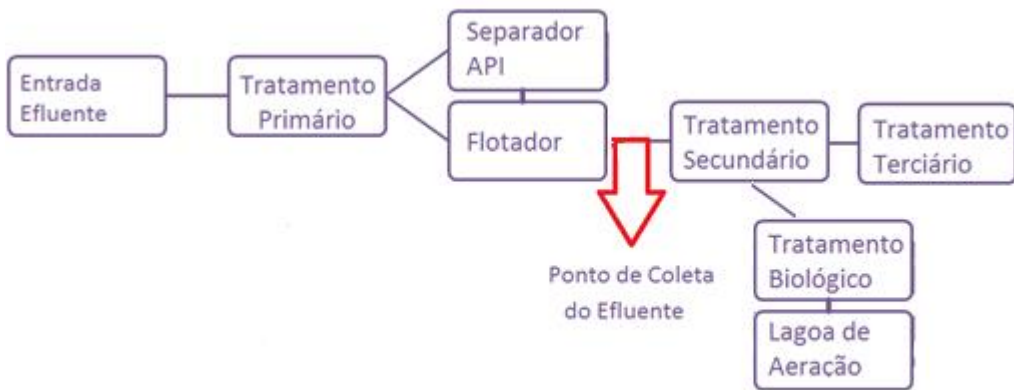
Quanto à análise de DSC, as amostras foram colocadas em panela, hermética, de alumínio onde a massa inicial foi registrada (1,3 mg de areia (fração < 0,100 mm) e 1,4 mg de TiO₂ comercial). O equipamento foi calibrado para adequação a linha de base, então iniciou-se a elevação de temperatura. As amostras foram aquecidas de 10 °C até 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de nitrogênio a 50 mL/min. O registro da curva é expresso em termos de fluxo de calor (mW) x temperatura (°C) ou tempo (min).

4.2.2 Efluente petroquímico

4.2.2.1 Coleta do efluente petroquímico

O efluente foi coletado na saída do Flotador a Ar Dissolvido (FAD) da Refinaria de Petróleo Riograndense, no período de maio a junho de 2019. O Fluxograma (Figura 5) representa de forma simplificada as etapas de tratamento de efluentes de uma refinaria e indica, com a seta vermelha, o ponto onde o efluente petroquímico foi coletado.

Figura 5 -Fluxograma simplificado do processo de tratamento de efluentes de refinaria.



4.2.2.2 Caracterização do efluente petroquímico

A caracterização do efluente coletado na saída do flotador, média dos meses de maio à junho, foi fornecida pela refinaria de Petróleo Riograndense, contendo os valores de DQO, surfactantes, pH, nitrato, nitrito, nitrogênio amoniacal, fenol e óleos e graxas. O teor de fenol foi calculado e acompanhado também no Laboratório de Controle Ambiental e Processos Químicos e Biotecnológicos.

O efluente petroquímico foi caracterizado quimicamente em relação ao teor total de fenol antes da reação, afim de fazer uma amostra controle e depois da aplicação da reação para os diferentes cenários, com intuito de calcular o percentual de degradação.

A Tabela 3 indica a caracterização do efluente petroquímico fornecida pela Refinaria de Petróleo Rio Grandense.

Tabela 3 - Caracterização do efluente petroquímico cedido pela Refinaria de Petróleo Riograndense entre os meses de maio à junho de 2019.

Determinações	Conteúdo* ± DP
Surfactante	0,346 ± 0,115 mg/L
Nitrito	0,007 ± 0,0045
Nitrogênio Amoniacal	15,4 ± 3,45 mg N/L
pH	6,75 ± 0,61
DQO	387 ± 83,98 mg O ₂ /L
Nitratos	0,2 ± 0,39 mg/L
Oléos e Graxas	0,3 ± 0,13 mg/L
Fenol	12,7 ± 1,17 mg/L

*Média dos dados referentes ao período de maio a junho; ± DP: desvio padrão

4.2.3 Determinação do teor de fenol

O método utilizado para determinação de fenol foi o descrito por APHA (2012). Este método colorimétrico utilizando o reagente 4-aminoantipirina consiste na destilação de 500 mL do efluente. Inicialmente, o pH do efluente foi ajustado a 4,0±0,2 com ácido fosfórico e água destilada na proporção 1:9 (v/v) e após foi submetido a destilação. Quando a destilação atingiu 450 mL o sistema foi desligado e acrescentado 50 mL de água destilada, seguindo a destilação até contemplar 500 mL de destilado. A Figura 6 apresenta o sistema de destilação utilizado neste estudo.

Figura 6 - Sistema de destilação simples com condensador de tubo reto.



Fonte:Autor

Para quantificação do teor de fenol, o destilado foi homogeneizado e uma alíquota de 25 mL foi diluída em 100 mL de água ultra pura e adicionado 2,5 mL de hidróxido de amônio 0,5 N. Em seguida, o pH foi ajustado para $7,9 \pm 0,01$ com uma solução tampão de fosfato pH 6,8. Foi adicionado 1 mL da solução colorimétrica de 4-aminoantipirina 0,02 g/mL e 1 mL da solução de ferricianeto de potássio 0,08 g/mL. As amostras foram deixadas em repouso por 15 minutos e posteriormente submetidas à leitura da absorbância em espectro de luz visível à 510 nm.

A curva de calibração foi construída com soluções de fenol contendo diferentes concentrações: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1; 3; 5; 7 e 9 mg/L. Para a obtenção da equação da reta foi utilizado o *Software Microsoft Excel 2007*.

4.2.4 Reação fotocatalítica

4.2.4.1 Reator batelada

O fotorreator utilizado foi construído por MICHAELSEN (2019) e apresenta a seguinte configuração: geometria cilíndrica de dois tubos concêntricos, comprimento de 0,06 m e com diâmetro externo de 0,0113 m e interno de 0,0057 m, formando um sistema de circulação de água de resfriamento, com 0,0056 m de largura (Figura 7c). A vazão de circulação da água no fotorreator é de $7,80 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e a velocidade de entrada é de $2,76 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. As lâmpadas UV-C foram encamisadas em tubo de quartzo e colocada no centro do reator.

O fotorreator foi construído em aço inoxidável, na posição vertical e apresenta modo de operação em batelada. Possui um volume de 800 mL e um sistema de vedação com intuito de não emitir radiação UV para o meio externo. A Figura 7 apresenta detalhadamente o reator fotocatalítico, onde na Figura 7a) observa-se o reator, o tubo de quartzo e a lâmpada UV, na 7 b) a foto do reator após a construção, 7c) a parte interna onde ocorre a reação e na 7d) observa-se as partes da estrutura interna e externa do reator.

Figura 7 - Reator fotocatalítico construído no Laboratório de Controle Ambiental e Processos Químicos e Biotecnológicos - FURG. a) reator, tubo de quartzo e lâmpada UV; b) reator fotocatalítico; c) parte interna do reator d) esquema do reator fotocatalítico.



Fonte: Autores

4.2.4.2 Comparação de TiO₂ padrão e areia contendo TiO₂ como catalisadores

Foram realizados dois ensaios onde se variou a origem do catalisador e se manteve as demais condições da reação fotocatalítica como o volume de 800 mL de efluente, a temperatura ambiente (± 20 ° C), o pH da amostra $\pm 6,75$ e a intensidade da luz com lâmpada de 95 W. Uma reação utilizou 1,2 g de dióxido de titânio (TiO₂) padrão como catalisador e a outra 5 g areia contendo TiO₂ com intuito de comparar e verificar a viabilidade do uso da areia como substituinte do TiO₂ padrão.

4.2.4.3 Otimização da reação fotocatalítica

A otimização foi realizada em duas etapas com auxílio de planejamento experimental. Para a seleção das variáveis significativas na degradação de fenol foi utilizado o planejamento Plackett Burmann, onde os níveis das variáveis foram fixados de acordo com dados da literatura. Os parâmetros estudados foram: temperatura (20 e 45 °C), pH (4 e 10), massa de areia contendo o catalisador TiO₂ (0 e 10 g), intensidade da luz UV-C (35 e 95 W), agitação (0 e 1500 rpm) e concentração de oxidante (0 e 88 mg/L). Para otimizar o processo foi construído o planejamento fatorial $2^3 + 3$ PC com as variáveis mais significativas obtidas do planejamento Plackett Burmann.

4.2.4.3.1 Seleção das variáveis significantes (Plackett Burmann)

O planejamento do tipo Plackett Burmann tem o intuito de identificar os efeitos principais e os parâmetros estatisticamente significativos na degradação de fenóis. Nesta etapa foram avaliadas 6 variáveis: temperatura, pH, massa de catalisador, concentração de oxidante (peróxido de hidrogênio), agitação e intensidade da luz UV-C, totalizando 12 ensaios, tendo como resposta o percentual de degradação de fenol. A Tabela 4 mostra a matriz do planejamento experimental com os níveis reais e codificados e seus parâmetros.

Tabela 4 - Matriz planejamento Plackett Burmann com os níveis reais e codificados para identificação dos parâmetros de maior significância.

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	Catalisador (g)	Oxidante (mL)	Luz UV (W)	Agitação (rpm)
1	1 (45)	-1 (4)	1(10)	-1 (0)	-1 (35)	-1(0)
2	1 (45)	1 (10)	-1(0)	1 (2)	-1 (35)	-1 (0)
3	-1 (25)	1 (10)	1 (10)	-1 (0)	1 (95)	-1 (0)
4	1 (45)	-1 (4)	1 (10)	1 (2)	-1 (35)	1 (1500)
5	1 (45)	1 (10)	-1 (0)	1 (2)	1 (95)	-1 (0)
6	1 (45)	1 (10)	1 (10)	-1 (0)	1 (95)	1 (1500)
7	-1 (25)	1 (10)	1 (10)	1 (2)	-1 (35)	1 (1500)
8	-1 (25)	-1 (4)	1 (10)	1 (2)	1 (95)	-1 (0)
9	-1 (25)	-1 (4)	-1 (0)	1 (2)	1 (95)	1 (1500)
10	1 (45)	-1 (4)	-1 (0)	-1 (0)	1 (95)	1 (1500)
11	-1 (25)	1 (10)	-1 (0)	-1 (0)	-1 (35)	1 (1500)
12	-1 (25)	-1 (4)	-1 (0)	-1 (0)	-1 (35)	-1 (0)

4.2.4.3.2 Planejamento fatorial $2^3 + 3$ PC

Com base no primeiro planejamento (Plackett Burmann), as variáveis que não apresentaram efeito significativo foram fixadas (na condição padrão do efluente) e as demais intensidade da luz, massa de catalisador (areia) e concentração de peróxido de hidrogênio foram avaliadas através do planejamento fatorial $2^3 + 3$ PC, totalizando 11 ensaios. A variável dependente (resposta) foi o percentual de fenol degradado. A Tabela 5 apresenta a matriz do planejamento com ponto central e os níveis com os valores reais e codificados.

Tabela 5- Matriz planejamento ponto central com os níveis reais e codificados para identificar o comportamento dos parâmetros.

Ensaio	Luz UV (W)	Oxidante (mL)	Catalisador (g)
1	-1 (35)	-1 (0)	-1 (0)
2	1 (95)	-1 (0)	-1 (0)
3	-1 (35)	1 (2)	-1 (0)
4	1 (95)	1 (2)	-1 (0)
5	-1 (35)	-1 (0)	1 (10)
6	1 (95)	-1 (0)	1 (10)
7	-1 (35)	1 (2)	1 (10)
8	1 (95)	1 (2)	1 (10)
9	0 (65)	0 (1)	0 (5)
10	0 (65)	0 (1)	0 (5)
11	0 (65)	0 (1)	0 (5)

Todos os ensaios foram conduzidos por 60 min. Após cada reação o teor do fenol foi quantificado pelo método descrito por APHA (2012) - método colorimétrico 4-aminoantipirina, realizado conforme item 4.2.3.

4.2.4.3.3 Degradação de fenol

A variável resposta dos planejamentos experimentais foi o percentual de fenol total degradado, que foi calculado através Equação 7:

$$D(\%) = 100 - \frac{(C_f * 100)}{C_i} \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

C_f é a concentração de fenol no efluente após a reação;

C_i é a concentração de fenol no efluente bruto antes da reação

$D(\%)$ é o percentual de fenol total degradado.

4.2.4.4 Estudo da Cinética e do tempo de reação

Após a otimização das variáveis de reação, foram conduzidos ensaios em diferentes tempos 15, 30 e 60 minutos. O teor de fenol total foi quantificado através do método descrito por APHA (2012).

Após determinação do melhor tempo, a reação foi aplicada em tempos menores para o estudo da cinética.

O modelo cinético da reação fotocatalítica é conhecido, sendo assim para determinar a constante cinética (k), a reação foi conduzida em diferentes tempos (com mesmo intervalo de tempo entre cada reação, de 3 em 3 minutos) e para cada tempo foi verificada a concentração de fenol total final. Após foi plotado o gráfico Concentração x Tempo para posterior aplicação do método integral.

O método integral baseia-se na curva $\ln C_a/C_{ao}$ pelo tempo, sendo C_a concentração final e C_{ao} concentração inicial de fenol, a partir a equação da reta se obtém o k pela declividade da reta.

4.2.5 Tratamento dos dados

O *software STATISTICA* (Versão 5.0) foi utilizado para o estudo dos planejamentos Plackett Burmann e Fatorial juntamente com o Excel para construção e ajuste de equações.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE PETROQUÍMIO

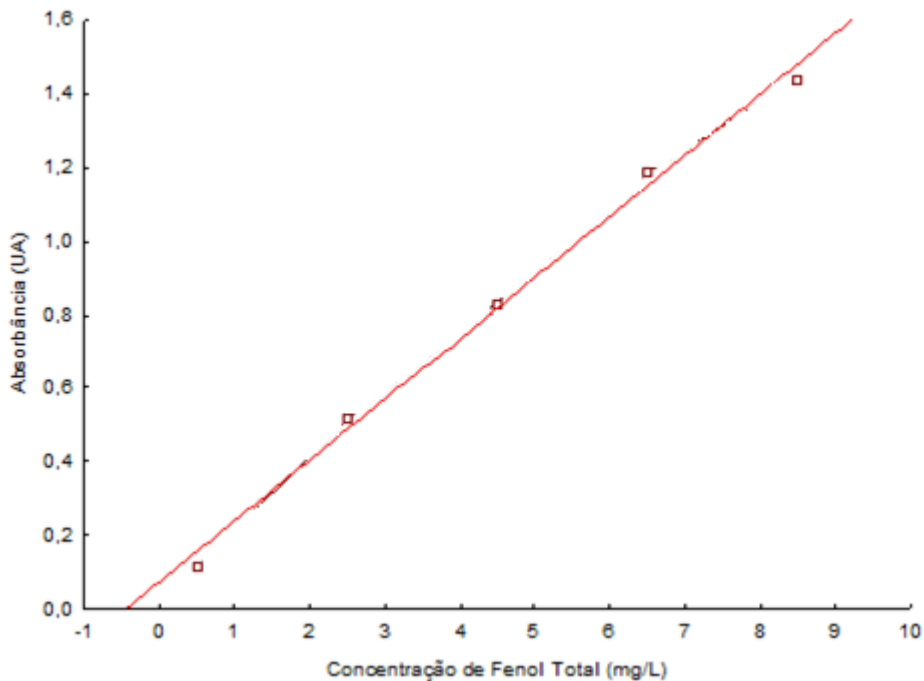
5.1.1 Quantificação do teor total de fenol

Curva analítica: concentração de fenol x absorvância

A curva padrão utilizada para quantificação do conteúdo de fenol total nas amostras foi construída conforme os dados apresentados no APÊNDICE I. Para aumentar a confiabilidade dos resultados a curva padrão foi extrapolada a mínima concentração de fenol detectável em que ainda apresentasse linearidade entre as concentrações estudadas e a absorvância, isto permitiu que valores de degradação fossem quantificados com maior precisão.

A curva padrão foi gerada e pode ser observada na Figura 8, com valores de absorvância (UA) e as concentrações de fenol (mg/L). O coeficiente de determinação (R^2), varia entre 0 e 1 e representa o quanto a curva se ajusta aos valores, sendo assim quanto mais próximo a 1 o R^2 maior é a confiabilidade do modelo (RODRIGUES e LEMMA, 2009). Através do gráfico percebe-se o comportamento linear e que a equação gerada ($y = 0,1606 x + 0,0256$) é adequada e se ajusta bem aos dados obtidos por apresentar um coeficiente de correlação 0,998.

Figura 8- Curva padrão utilizada para quantificação da concentração de fenol total nos efluentes.



5.1.2 Caracterização do efluente

O efluente da refinaria apresenta diferentes compostos que contaminam as águas e, entre os principais destaca-se o fenol, composto bastante resistente e tóxico, havendo a necessidade de etapas tratamentos para degradar este composto (VARJANI, 2014). Destaca-se que as análises deste trabalho foram feitas apenas em relação ao teor de fenol total, pois este é o composto tóxico e resistente de difícil degradação havendo a necessidade da utilização dos POAs, porém as normas do Conama 357/2005 e Conama 430/2011 estabelecem diretrizes para o lançamento de efluentes em corpos d'água impondo limites para outros parâmetros, como DQO, surfactantes, nitratos, nitrito, nitrogênio amoniacal, pH e óleos e graxas. Devido a isso a caracterização completa do efluente deve conter também essas determinações.

A caracterização do efluente em relação ao teor de fenol total foi realizada através do método colorimétrico da 4-aminoantipirina por APHA (2012) e comparada com o valor fornecido pelo Laboratório de Controle de Qualidade da Refinaria de Petróleo Riograndense (Tabela 3, item 4.2.2.2). O resultado fornecido foi de 12,7 mg/L enquanto o valor obtido no Laboratório de

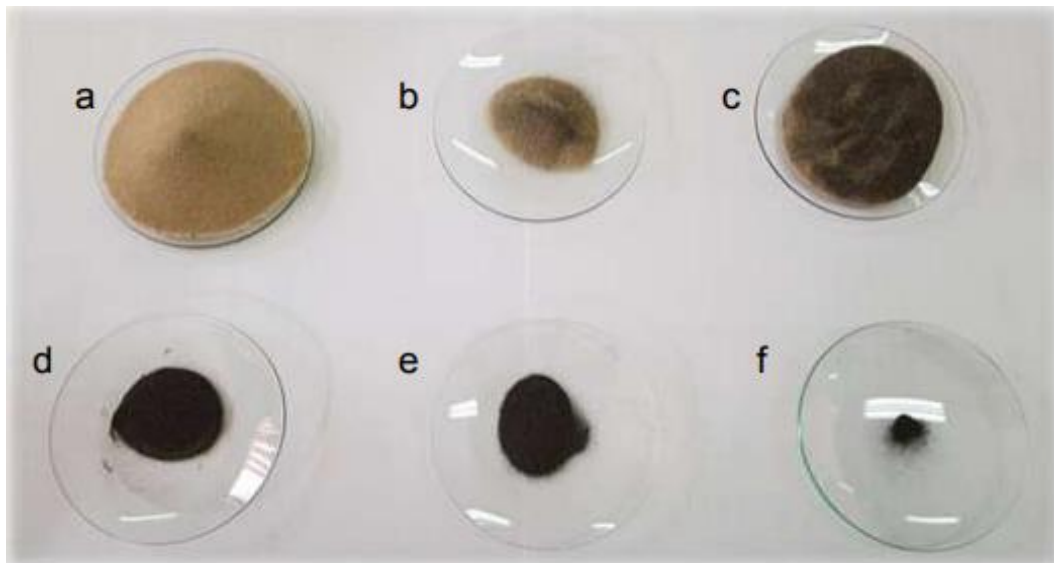
Controle Ambiental e Processos Químicos e Biotecnológicos da Universidade Federal do Rio Grande foi de 13,2 mg/L, mostrando que o tempo de armazenamento não gerou mudança significativa no teor de fenol total. Correspondendo a uma diferença percentual de 3,78%.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

5.2.1 Caracterização da areia

A areia oriunda de São José do Norte-RS pode conter diferentes elementos (Mn, Na, Mg, Al, Si, Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn) (SALCEDO, 2017). Com intuito de separar e classificar as frações deste material, foi realizado o peneiramento utilizando a série de peneiras de Tyler, em ordem decrescente de aberturas de malhas, conforme descrito no item 4.2.1.2.1. A separação por tamanho de partículas gerou seis frações conforme demonstrado na Figura 9.

Figura 9 - Disposição visual das frações de areia separadas nas peneiras com os seguintes diâmetros médios a) 0,175 mm; b) 0,161 mm; c) 0,126 mm; d) 0,100 mm; e) 0,092 mm; f) passante (<0,088mm).



De acordo com RIMA (2014), na areia de São José do Norte/RS a coloração escura das partículas pode se dar pela presença de minérios como a ilmenita (FeOTiO_2 , com uma quantidade

de TiO_2 em torno de 45-65%), o rutilo (94-98% de TiO_2), o leucóxeno (68% de TiO_2) e o anatásico (90-95% de TiO_2).

Observa-se, que existe diferença entre a coloração e o diâmetro médio das partículas das frações separadas, onde na Figura 9a (diâmetro $\geq 0,175$ mm) a areia se apresenta na cor amarelo claro, a Figura 9b (0,161 mm) apresenta uma quantidade menor e levemente mais escura que a anterior, a Figura 9c (0,126 mm) areia de cor acizentada, a Figura 9d (0,100 mm) e 9e (0,092 mm) areia na cor preta, sendo a Figura 9d com maior massa. Já a Figura 9f ($\leq 0,088$ mm), que representa o passante, tem uma quantidade reduzida de areia na cor preta.

A distribuição granulométrica da areia está apresentada na Tabela 6, com as aberturas de malha que retêm o material, o diâmetro médio das partículas e a fração retida em cada peneira.

Tabela 6 - Distribuição granulométrica da areia de São José do Norte-RS.

Abertura de malha	Diâmetro médio	Fração retida
(mm)	(mm)	
+ 0,175	0,175	0,50
- 0,175 + 0,147	0,161	0,18
- 0,147 + 0,104	0,126	0,21
- 0,104 + 0,096	0,100	0,02
- 0,096 + 0,088	0,092	0,05
- 0,088	0,088	0,02

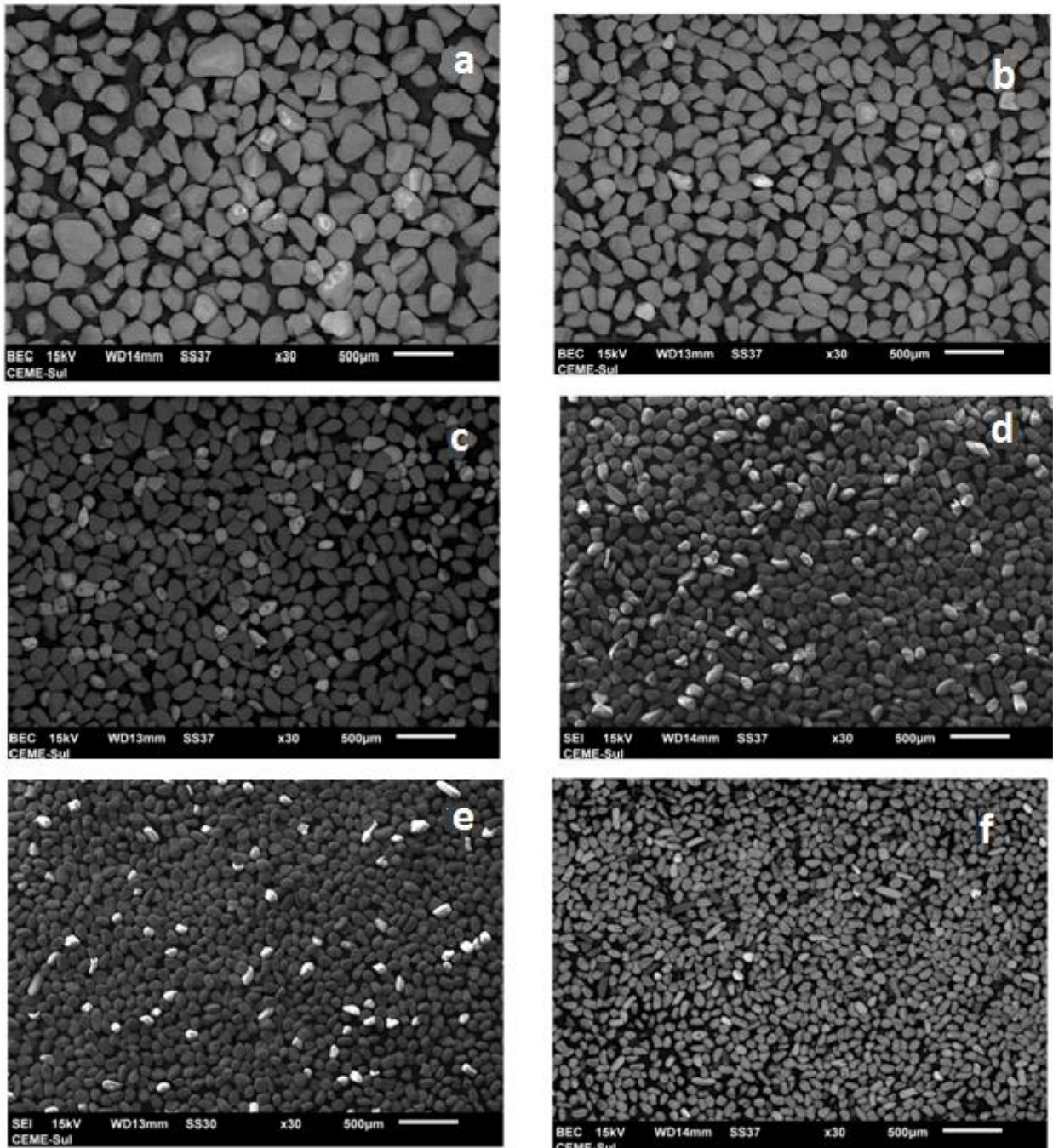
A maior fração foi de 0,50 obtida para as partículas com diâmetro $\geq 0,175$ mm (Figura 9a) seguida do diâmetro médio de 0,126 mm (Figura 9c) com 0,21 e do diâmetro médio de 0,161 mm (Figura 9c) com 0,18. Os demais, com diâmetros médios, de 0,100; 0,092 e o passante, somando 0,09.

Segundo a ABNT NBR 7181/2018 a classificação da areia encontrada no solo é: areia fina de 0,05 a 0,3 mm; areia média de 0,3 a 1,2 mm e areia grossa 1,2 a 4,8 mm). Pela coloração e tamanho das partículas as frações maiores (diâmetro médio: 0,175; 0,161 e 0,126 mm) são classificadas apenas como areia fina por não conterem partículas escuras de Ti ou por conterem uma quantidade sem significância. Já as frações menores ($<0,100$ mm) com coloração preta têm a possibilidade de serem partículas de Ti conforme RIMA (2014).

As seis frações separadas além de serem analisadas com relação a coloração e o tamanho das partículas foram analisadas quanto a morfologia e a composição elementar para determinar qual apresenta maior quantidade de Ti e conseqüentemente maior potencial para ser utilizada como catalisador.

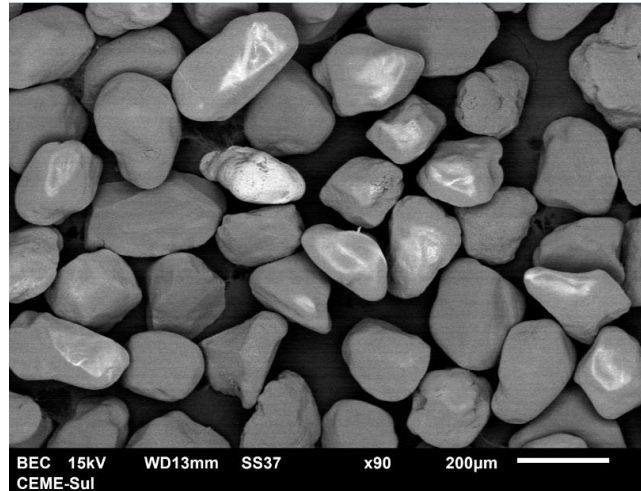
A Figura 10 apresenta imagens do MEV para as seis frações separadas, ampliadas 30X. Onde observa-se nas Figuras 10a, 10b e 10c as partículas com diâmetro médio de 0,176; 0,161 e 0,126 mm, respectivamente. Já as Figura 10c, 10e e 10f representam as partículas retidas nos menores diâmetros (0,100; 0,092 e 0,088 mm) relacionadas a partículas de titânio.

Figura 10 - MEV das frações separadas com ampliação de 30x. Diâmetros médio: a) 0,175 mm ; b) 0,161 mm ; c) 0,126 mm; d) 0,100 mm; e) 0,092 mm; f) passante (0,088mm).



Devido as características citadas anteriormente, como as frações $\leq 0,100$ mm indicam a presença de partículas de Ti a análise para caracterização seguiu com esta fração. A Figura 11 mostra a estrutura ampliada em 90X da mistura de areia a partir da abertura $\leq 0,100$ mm.

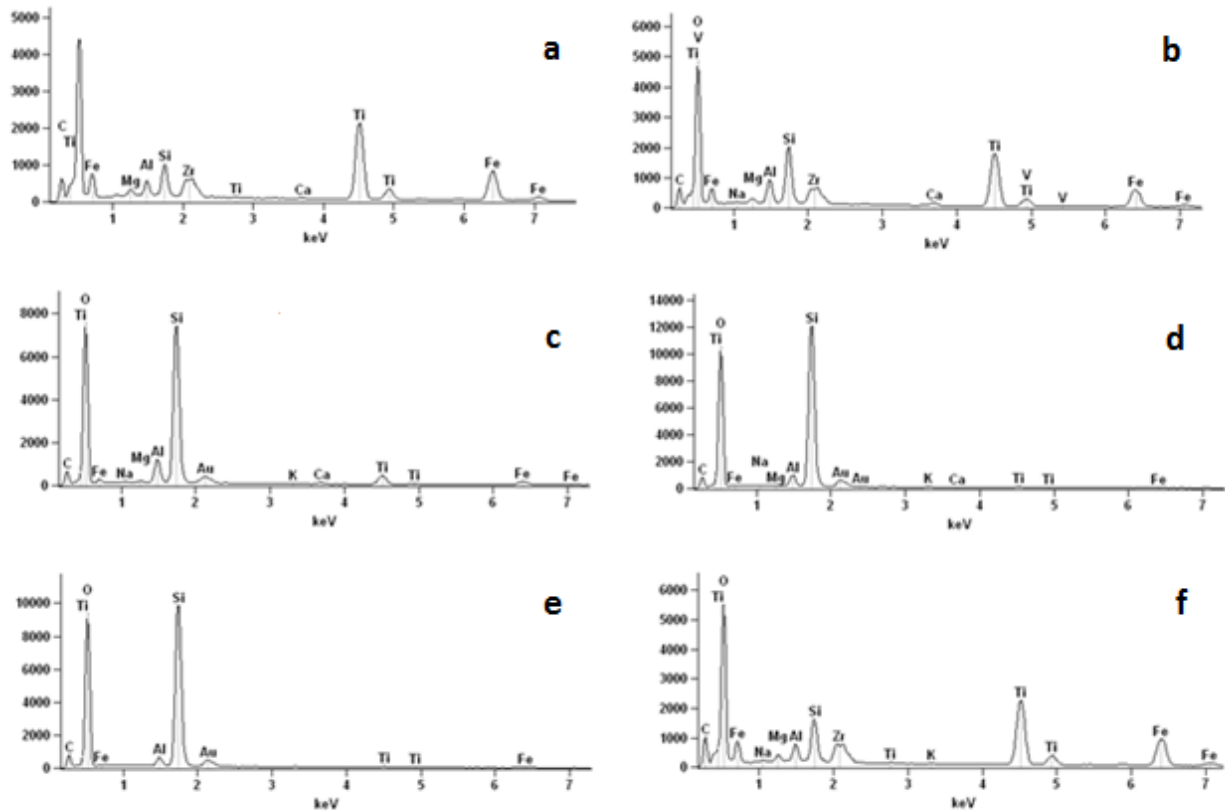
Figura 11 - MEV da fração de diâmetro médio de $\leq 0,100$ mm ampliada 90x.



Esta fração de diâmetro médio $\leq 0,100$ mm representa o total de 0,09 retido e a partir da análise de MEV pode-se verificar que a areia apresenta cristais de formas irregulares e heterogêneas, com superfície áspera e partículas aglomeradas.

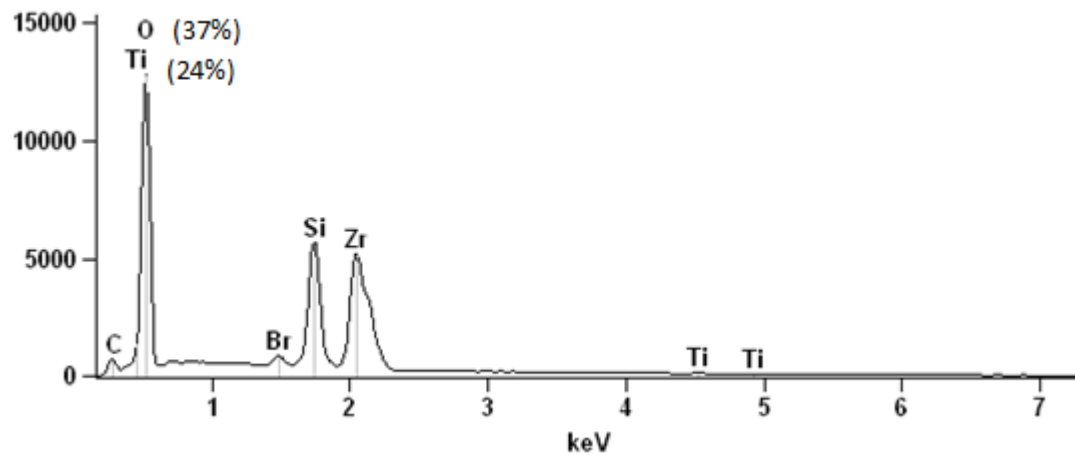
A Figura 12 apresenta o espectro de EDS das frações onde pode-se observar que os elementos predominantes na areia são o titânio e o oxigênio, observada pelos picos maiores na figura. Ainda, os resultados indicam picos referentes C, Na, Mg, Al, Si, Fe, Zr e K.

Figura 12 - Espectro EDS das frações de areia para os diâmetros médios. a) 0,175 mm ; b) 0,161 mm ; c) 0,126 mm; d) 0,100 mm; e) 0,092 mm; f) passante (0,088mm).



A Figura 13 apresenta o espectro para mistura de areia de granulometria $\leq 0,100$ mm. Essas frações foram as que apresentaram maiores percentagem de Ti pelas análises de MEV e EDS, gerando assim um aumento na quantidade de material para quantificação de Ti.

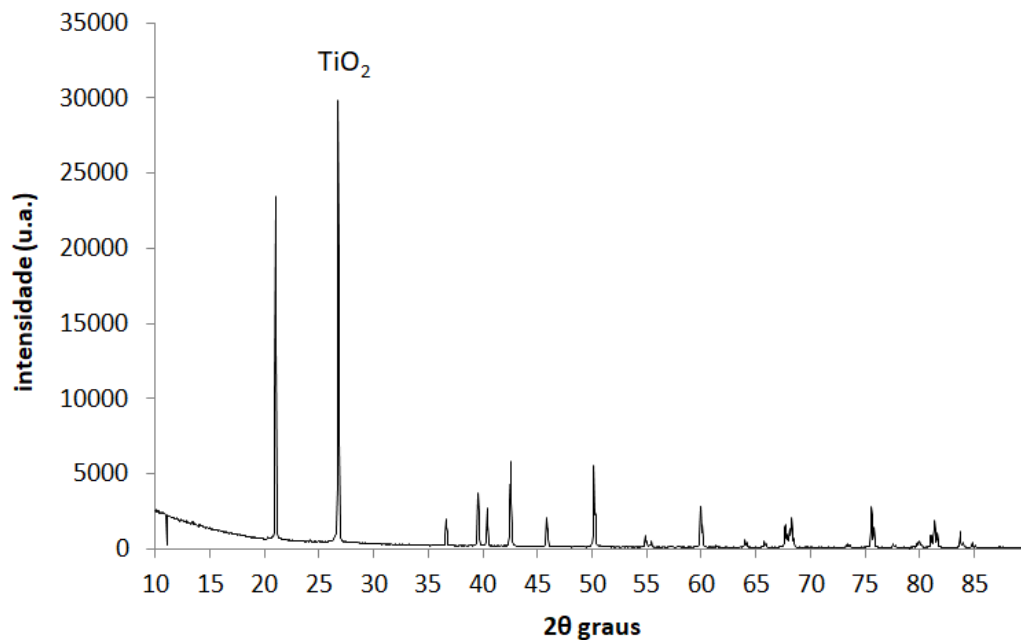
Figura 13 - Espectro EDS para diâmetro médio de 0,100 mm.



Observa-se que as espécies predominantes nessa fração são o titânio ($\pm 24\%$) e o oxigênio ($\pm 37\%$). Ainda se observa a presença de espécies como o carbono (C), silício (Si), zircônio (Zr) e bromo (Br).

A Figura 14 apresenta o espectro de DRX para a mistura das frações com diâmetro médio de $\leq 0,100$ mm.

Figura 14 - Análise DRX da fração de areia de partículas de diâmetro médio $\leq 0,100$ mm.



Com intuito de avaliar a estrutura cristalina da areia o DRX foi utilizado e através da Figura 14 (fração de areia $\leq 0,100$ mm) observou-se a presença de estruturas cristalinas em posições características de óxidos de Ti (DU et al., 2016) importantes para a eficiência do processo fotocatalítico. Os compostos foram identificados de acordo com a angulação característica. Das diferentes formas que o dióxido de titânio se apresenta, a angulação presente na análise de DRX é a anatase (MICHAELSEN, 2019). A presença de TiO_2 na areia torna viável sua utilização como catalisador na reação de fotocatalise para geração dos íons hidroxilas.

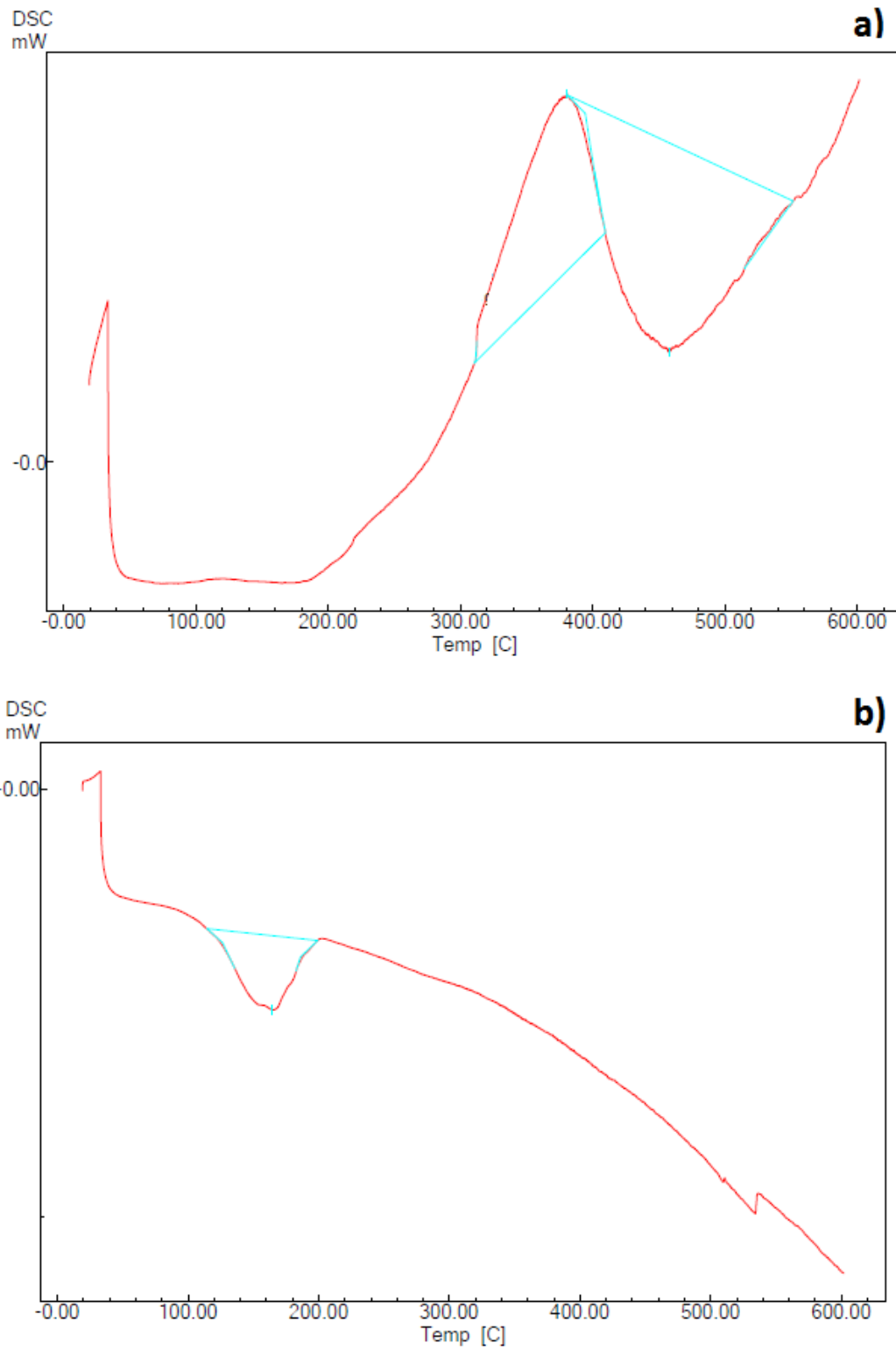
A partir das análises realizadas de MEV, EDS, DRX a fração escolhida para dar continuidade ao estudo foi a de diâmetro médio de partículas de $\leq 0,100$ mm, pois foi esta que apresentou maior porcentagem de Ti ($\pm 24\%$) e ao verificar o DRX mostrou picos característicos de TiO_2 . Sendo assim, os resultados demonstram que a areia de São José do Norte tem potencialidade para ser utilizada como catalisador para reação de fotocatalise heterogênea.

Assim, esta fração e o titânio padrão foram submetidos a análise de TGA e DSC afim de se obter mais características da areia como catalisador. O TGA foi realizado para determinar o limite de temperatura a ser aplicado para o DSC. A amostra de areia não apresentou alteração de massa em razão do aumento de temperatura. A amostra do TiO_2 apresentou um evento atípico na análise, aparentando um ganho de massa próximo a temperatura de 800°C e após decomposição. D'Alesio (2013) realizou análises de TGA do dióxido de titânio com a taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ porém em atmosfera de ar sintético, apresentando perda de massa até 900°C . Para Silva (2012) o material possui estabilidade térmica até a temperatura de 1200°C e a perda de massa nesse processo pode estar relacionada a presença de água na amostra comercial de TiO_2 . O ganho de massa na temperatura de 800°C pode ser atribuído ao uso de nitrogênio como atmosfera, enquanto os demais estudos utilizaram ar sintético.

Devido a estabilidade do material até temperatura de 800°C , a análise de DSC foi conduzida até a temperatura máxima permitida pelo equipamento, de 600°C , pois ambas amostras se mostraram estáveis a essa temperatura.

A Figura 15 apresenta o DSC gerado para as amostras de areia e de TiO_2 padrão, respectivamente.

Figura 15- Análise do DSC para amostras de areia (a) e para amostra de dióxido de titânio (b).



A temperatura de transição vítrea é uma reação endotérmica e é transição de estado captada pelo equipamento pela alteração no patamar do sinal do DSC, que gera um deslocamento da linha de base antes do pico de temperatura indicando uma variação na capacidade calorífica (ALBUQUERQUE, 2015), que para ambas as amostras está em torno de 50 °C. Albuquerque (2015) analisou o dióxido de titânio a partir do DSC e encontrou a temperatura de transição vítrea no valor de 57 °C, indo ao encontro do valor resultante do presente estudo.

Possivelmente a diferença encontrada entre o DSC da areia e o DSC do dióxido de titânio se dá pelo fato da areia apresentar além do dióxido de titânio diversos interferentes e, assim ter partículas de diferentes tamanho e espessura.

No DSC para a amostra de areia (Figura 15a) é observado um evento exotérmico entre 298,9 °C e 420,08 °C. Com energia de 424, 11 J/g. A amostra de TiO₂ (Figura 15b) apresenta uma mudança de linha de base sem pico seguida de um evento endotérmico, entre 122,37 °C e 185, 78 °C, liberando 203,19 J/g de energia. Segundo D'Alesio (2013) o pico endotérmico presente na amostra de dióxido de titânio está relacionada com a perda de água e um aumento na linha de base que normalmente é associado ao crescimento cristalino, possivelmente devido a absorção de átomos.

5.3 POTENCIALIDADE DA AREIA COMO CATALISADOR NATURAL

Para verificar o potencial da areia contendo TiO₂ como catalisador da reação de fotodegradação do fenol em relação ao TiO₂ padrão foram realizados ensaios em batelada.

De acordo com as análises para caracterização da areia observa-se que esta apresenta TiO₂ na sua composição e as propriedades térmicas das frações de diâmetro médio $\leq 0,100$ mm apresentam temperatura de transição vítrea superior a temperatura aplicada a reação, mostrando assim que as condições de temperatura da reação (± 20 °C a 45 °C) não interferem na propriedade do material.

A concentração de fenol total presente no efluente de refinaria foi de 13,2 mg de fenol/L. Com o uso do TiO₂ padrão a degradação de fenol atingida foi de 72,7% restando 3,61 mg de fenol/L enquanto utilizando a areia o valor foi de 72,2 % restando 3,67 mg de fenol/L. Assim, a reação utilizando areia como catalisador apresentou percentuais de degradação

muito próximos quando em comparação com a reação com o TiO_2 padrão, comprovando a viabilidade do uso da areia como catalisador natural para este tipo de reação.

Diversos estudos foram realizados utilizando TiO_2 padrão como catalisador e a faixa encontrada de degradação de fenol variou em torno de 41% a 95%, estando de acordo com os resultados obtidos neste estudo. Por exemplo, Khan et al., (2015) utilizou TiO_2 em suspensão e obteve 41 % de degradação e Silva et al., (2017) alcançou 46 % de fenol degradado. SANTOS et al., (2006) otimizou o processo de fotodegradação de fenóis e atingiu 90 % de degradação.

5.4 MAXIMIZAÇÃO DA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA EM REATOR BATELADA

5.4.1 Seleção das variáveis significativas (Plackett Burmann)

O planejamento Plackett Burmann foi realizado com intuito de selecionar as variáveis que apresentam efeito significativo na reação fotocatalítica em reator de bancada. A Tabela 7 apresenta a matriz do planejamento com os valores das variáveis dependentes (degradação de fenol) e independentes (temperatura, pH, massa de catalisador, concentração de peróxido, intensidade da luz e agitação).

Tabela 7 - Matriz planejamento Plackett Burmann para análise das variáveis em reator fotocatalítico batelada

Ensaio	Temperatura (°C)	pH	Catalisador (g)	Oxidante (mg/L)	Luz UV (W)	Agitação (rpm)	Degradação de fenol (%)
1	45	4	10	0	35	0	59
2	45	10	0	88	35	0	66
3	25	10	10	0	95	0	81
4	45	4	10	88	35	1500	74
5	45	10	0	88	95	0	93
6	45	10	10	0	95	1500	89
7	25	10	10	88	35	1500	77
8	25	4	10	88	95	0	95
9	25	4	0	88	95	1500	90
10	45	4	0	0	95	1500	51
11	25	10	0	0	35	1500	47
12	25	4	0	0	35	0	47

Podemos observar que os ensaios 5, 8 e 9 foram os que apresentaram maior percentual de degradação (90 - 95 %). Os três têm em comum a intensidade da luz de 95 W e o uso de oxidante, o que sugere que estes parâmetros tem grande influência na reação fotocatalítica. Saien et al., (2007) em seu estudo também concluiu a importância da fonte de iluminação para a reação, ao comparar a reação com e sem iluminação e, Mota et al., (2008) citou a importância da utilização de um oxidante forte combinado com outros reagentes para gerar maior número de radicais hidroxilas. Além disso, os ensaios 3 e 6 variaram entre 81 e 89% de degradação, tendo também em comum a intensidade de luz de 95 W e a massa de catalisador 10 g, indicando que além do oxidante e da luminosidade utilizada, a massa de catalisador também é um fator que influencia na resposta da reação.

A Tabela 8 apresenta os efeitos das variáveis do planejamento Plackett Burmann para o reator fotocatalítico batelada, calculados com grau de confiança de 95 %.

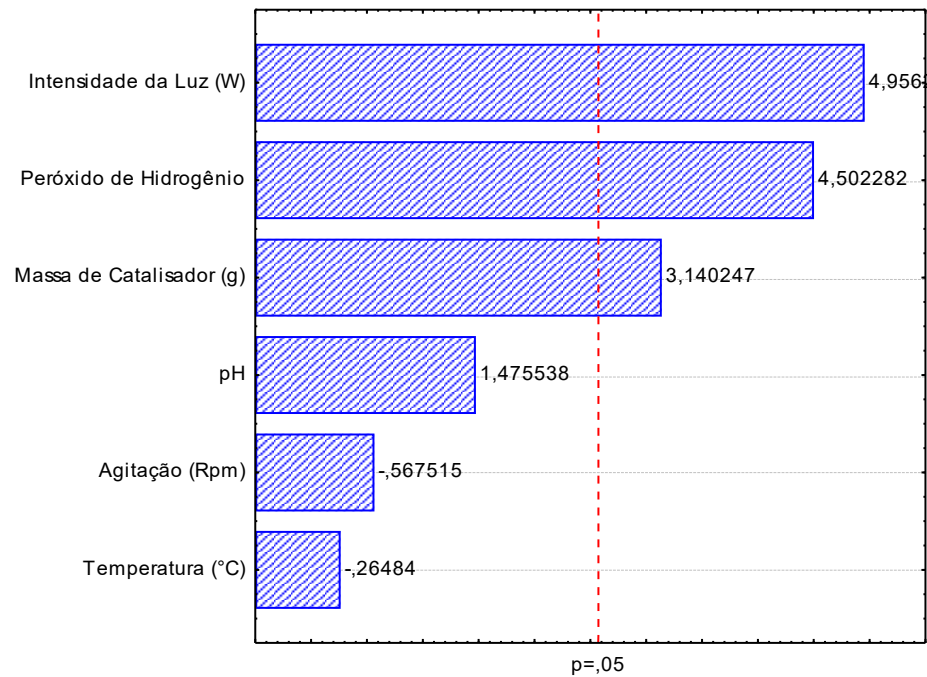
Tabela 8 – Efeitos das variáveis do planejamento Plackett Burmann para o reator fotocatalítico batelada.

Fator	Efeito	Erro	T	P
Média	72,5833	2,2026	32,9537	0
Temperatura (°C)	-1,1667	4,4052	-0,2649	0,8017
PH	6,5	4,4052	1,4755	0,20001
Massa de catalisador (g)	13,8333	4,4052	3,1402	0,02566
Peróxido de Hidrogênio (mL)	19,8333	4,4052	4,5023	0,0064
Intensidade da luz UV (W)	21,8333	4,4052	4,9563	0,0043
Agitação (Rpm)	-2,5	4,4052	-0,5675	0,5949

Através da Tabela 8 nota-se que os parâmetros que apresentaram efeitos significativos, destacados em vermelho, foram intensidade da luz, peróxido de hidrogênio e massa de catalisador. Todas as variáveis significativas apresentaram efeitos positivos, sendo assim a degradação de fenol total foi maior quando a intensidade da luz estava em 95 W, o concentração de peróxido de hidrogênio em 88 mg/L e massa de catalisador em 10 g. As variáveis pH, temperatura e agitação não apresentam efeito significativo.

A Figura 16 apresenta o Gráfico de Pareto do planejamento Plackett Burmann para o reator fotocatalítico batelada, com a linha de $p=0,05$, equivalente a 95% de confiança.

Figura 16 - Gráfico de Pareto do planejamento Plackett Burmann para o reator fotocatalítico batelada.



Na Figura 16 observa-se que os efeitos que estão à esquerda da linha de $p=0,05$ têm uma significância pequena na variância total, ou seja, as variáveis pH, temperatura e agitação, nos níveis estudados, não apresentaram relevância estatística na degradação de fenol total. A partir do gráfico de Pareto as três variáveis: intensidade da luz, concentração de peróxido e massa de catalisador, são as que apresentam efeitos significativos e influenciam no percentual de degradação de fenol total, sendo a intensidade de luz a variável de maior influência, seguida da concentração de oxidante (peróxido de hidrogênio) e da massa de catalisador.

5.4.1.1 Intensidade da Luz

A intensidade da luz foi a variável com maior influência na reação de degradação de fenol total. Segundo Mokhtarani et al., (2016) intensidade da luz tem relação proporcional a resposta da reação, ou seja, quanto maior for a intensidade da luz maior será a degradação, pois a luminosidade é um fator importante para excitação do catalisador para produzir os pares lacuna - elétrons e assim gerar os íons hidroxilas que posteriormente oxidam a matéria orgânica. Saien et al., (2007) avaliou a reação nas condições sem iluminação (escuro ou preto) e luz UV em

diferentes tempos de reação. Para as reações no cenário sem iluminação não houve degradação e para reação com luz UV atingiu-se um percentual de 60 %, comprovando a grande influência que a irradiação UV tem na reação fotocatalítica heterogênea.

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 se formar (LEE et al., 2016), e consequentemente maior degradação dos compostos presentes.

Ambos resultados coincidem com o encontrado neste estudo, conforme apresentado na Tabela 7, os ensaios que apresentam menor percentual degradado de fenol, independente dos outros parâmetros variados, são as que utilizaram 35 W em comparação com as que utilizaram 95 W, mostrando, assim como resultado encontrado pelo *statistic*, que a intensidade da luz tem efeito determinante para degradação de fenol

5.4.1.2 Oxidante - Peróxido de Hidrogênio

Com base na Tabela 7, que apresenta a matriz do planejamento é possível observar que as três reações que apresentaram maior percentual de degradação de fenol total foram realizadas com concentração de 88 mg/L de peróxido de hidrogênio. Segundo Ferreira (2005) o uso de oxidantes pode potencializar o resultado da reação quando combinado com sistemas fotocatalíticos e o peróxido de hidrogênio como oxidante é um receptor de elétrons que auxilia o catalisador, evitando que ocorra a recombinação dos pares elétron/lacuna. Ainda, segundo Mota et al., (2008) o peróxido de hidrogênio é um oxidante forte e seu uso se torna mais eficaz quando combinado com outros reagentes ou outras fontes de energia capaz de dissociá-lo para gerar radicais hidroxilas.

Pelos resultados apresentados verificamos que a utilização do peróxido de hidrogênio tem grande influência na degradação de fenol, o que está relacionado com a geração de íons hidroxilas. Comparando os ensaios 5, 8 e 9, observamos que os ensaios 5 e 9 ocorrem na ausência de catalisador e atingem percentuais de degradação de 89 % e 90 %, respectivamente, sendo o oxidante combinado com a irradiação UV os responsáveis pela geração dos radicais hidroxilas que torna possível a degradação. Essa afirmação esta de acordo com o estudo descrito por Mota et al., (2008) em relação a combinação de oxidantes fortes com fontes de energia.

Já ao comparar os ensaios 8 (com catalisador) e 9 (sem catalisador), que apresentaram 95 e 90% de degradação, respectivamente, verifica-se que a reação com maior percentual de degradação é a que é realizada com a presença da areia (catalisador) evidenciando a importância do catalisador para a reação. Apesar de uma reação ser conduzida com e a outra sem catalisador, a diferença de percentual entre elas é pequena (5%) o que pode ser explicado pelo uso de oxidante em ambas, pois ao adicionar o peróxido de hidrogênio na ausência de TiO_2 , a condição da reação é modificada passando a ser uma reação fotocatalítica homogênea, pela presença do oxidante na fase líquida, agindo como catalisador (FERREIRA, 2005).

Na fotocatalise homogênea a radiação emitida por lâmpada UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) é capaz de fotolisar moléculas de peróxido de hidrogênio, oxidante com potencial de oxidação de 1,8 eV (SAGGIORO, 2014), fazendo com que o peróxido hidrogênio na presença do TiO_2 além de evitar a recombinação do par elétron/lacuna também seja eficiente para a degradação na ausência deste.

5.4.1.3 Massa de Catalisador

O catalisador é determinante para que aconteça a reação fotocatalítica, visto que é a quantidade de catalisador que determina a quantidade de sítios ativos livres na superfície e a geração de radicais hidroxilas para que seja possível a degradação da matéria orgânica (SALCEDO, 2017). O planejamento experimental Plackett Burmann (Tabela 7) realizado apontou a massa de catalisador entre as variáveis mais significantes. Com base nos resultados apresentados, independente dos demais parâmetros estudados, as reações contendo catalisador atingiram um mínimo de degradação de fenol 59%, sendo um resultado positivo, pois mostra que apenas o catalisador é capaz de degradar mais da metade da quantidade de fenol existente.

5.4.1.4 Variáveis não significativas ($p < 0,05$)

Os pHs 4 (ácido) e pH 10 (alcalino) foram avaliados e dentre os parâmetros estudados, não apresentaram efeito significativo ($p > 0,05$). As alterações de pH podem influenciar a adsorção das moléculas do efluente na superfície do TiO_2 , afetando a geração de radicais hidroxilas (AKPAN e HAMEED, 2009). Em pH neutro ou básico as principais espécies geradas são os

radicais hidroxilas e em pH ácido são geradas as lacunas positivas como principais espécies de oxidação (AHAMAD et al., 2016).

Michaelsen (2019) estudou a reação fotocatalítica para diferentes pHs (4, 7 e 10) e também não observou diferença significativa estatística na degradação, atingindo em todos casos degradação na faixa de 83 a 92% independente da variação do pH. Salcedo (2017) em seu estudo também não encontrou diferença em relação aos diferentes pHs na degradação de fenóis.

Neste estudo o gráfico de Pareto (Figura 8) mostra que o pH não tem efeito significativo frente as demais variáveis estudadas, resultado que está de acordo com os estudos de Michaelsen (2019) e Salcedo (2018). Sendo assim, o pH escolhido para dar seguimento ao estudo foi o pH 6,75, o pH do efluente, evitando assim a adição de uma etapa para ajuste do pH.

As reações fotocatalíticas foram conduzidas com e sem agitação. A reação com agitação foi realizada para promover maior contato do catalisador com a fonte de irradiação UV. No entanto, essa variável não apresentou influência na reação de degradação. Isso pode ser explicado, pois ao conduzir a reação em um reator de vidro com as mesmas dimensões do reator estudado observou-se que por a areia utilizada como catalisador por possuir uma coloração escura (preta) a agitação deste material ao invés de aumentar a absorção da luz ocasiona um aumento da turbidez do meio. Nos estudos de SAIEN e NEJATI (2007) o aumento da turbidez reduz a transmissão de luz através da solução prejudicando a absorção de luz pelas partículas de TiO_2 . Como a agitação não apresentou diferença significativa optou-se por seguir as demais reações (etapa do planejamento com ponto central) sem agitação a fim de evitar uma etapa com maior gasto energético.

Kaneco (2004) estudou a variação da temperatura na faixa de 10 a 70 °C e concluiu também que ocorre aumento da degradação com o aumento da temperatura, mas não de forma significativa. Já Saien (2007) conduziu a reação na temperatura de 20 e 45 °C que foi compatível com os demais estudos citados anteriormente, houve aumento da eficiência, no entanto independente da temperatura. Além disso, Saien (2007) notou influência da temperatura em relação ao tempo de reação, onde em temperaturas maiores (45 °C) o tempo necessário para degradar os compostos reduziu a metade.

O fato da temperatura não estar entre os parâmetros que interferem no percentual de degradação na reação fotocatalítica pode ser explicado pelo fato da reação ocorrer através de ativação fotônica, usando uma energia de ativação baixa na faixa de 20 a 80 °C

(FERREIRA, 2005). Outro fator pode estar relacionado com a velocidade que ocorre essa ativação fotôionica, como esta velocidade é alta, o sistema pode não ser sensível a temperatura (KANECO, 2004). Sendo assim, determinou-se a temperatura ambiente (25 °C) como sendo a temperatura de operação para as próximas etapas do estudo, evitando um aumento de custo devido ao aumento energético.

O planejamento Plackett Burmann foi utilizado para definir as variáveis com maior influência na degradação de fenol, sendo elas: intensidade da luz, massa de catalisador e concentração de peróxido de oxigênio. Estes são os três parâmetros que afetam significativamente o percentual de degradação de fenóis em efluente petroquímico. Assim, as reações para realização do planejamento com ponto central foram conduzidas em pH 6,75; temperatura ambiente (25 °C) e sem agitação, pois esses três parâmetros não apresentaram efeito significativo conforme discutido anteriormente.

5.4.2 Otimização da degradação fotocatalítica

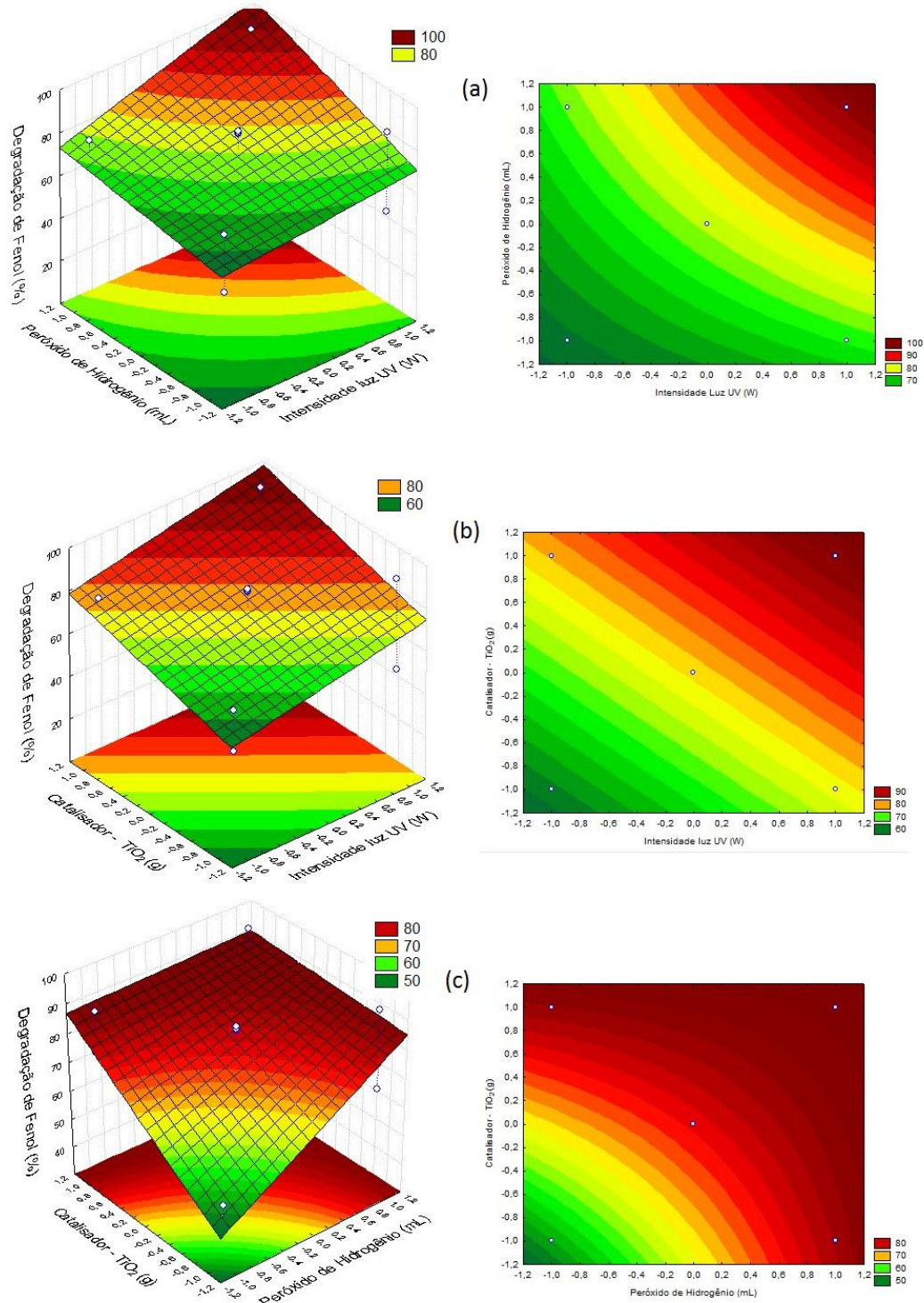
O planejamento realizado foi o fracionado 2^3 com 3 pontos centrais. A partir do estudo das superfícies respostas é possível obter a otimização e eficiência do tratamento identificando as interações entre as variáveis (RUSCHEL, 2016). O estudo foi conduzido com a variação dos parâmetros, conforme indica a matriz do planejamento e seus respectivos níveis (Tabela 9).

Tabela 9 - Matriz planejamento fracionado $2^3 + 3$ PC para verificar a interação das variáveis.

Ensaio	Catalisador (g)	Oxidante (mg/L)	Luz UV (W)	Concentração de Fenol (mg/L)	Degradação de fenol (%)
1	0	0	35	6,996	47
2	0	0	95	6,468	51
3	0	88	35	4,488	66
4	0	88	95	0,924	93
5	10	0	35	3,432	74
6	10	0	95	1,584	88
7	10	88	35	3,036	77
8	10	88	95	0,66	95
9	5	44	65	2,112	84
10	5	44	65	1,98	84
11	5	44	65	2,112	85

A Figura 17 apresenta as superfícies respostas e curvas de contornos para as variáveis que no planejamento Plackett Burmann apresentaram maior significância estatística: peróxido de hidrogênio, intensidade da luz e massa de catalisador.

Figura 17 - Superfícies de resposta e curvas de contorno das três variáveis estudadas.
 (a) Peróxido de hidrogênio x Intensidade da luz; (b) Massa de catalisador x Intensidade da luz;
 (c) Peróxido de hidrogênio x Massa de catalisador.



Através das superfícies de resposta e das curvas de contorno apresentadas nas Figuras 17 a, b e c é possível verificar as três variáveis que mais influenciam na degradação fotocatalítica (intensidade da luz UV, concentração de peróxido de hidrogênio e massa de catalisador).

A Figura 17a relaciona o peróxido de hidrogênio e a luz UV com a degradação de fenol indicando que ao se aumentar o concentração de peróxido de hidrogênio e a intensidade da luz UV, aumenta também o percentual de fenol degradada. A Figura 17b fornece a relação entre a intensidade da luz e massa de catalisador com a degradação de fenol, onde conclui-se que quanto maior a quantidade de catalisador e maior a intensidade da luz UV maior será a degradação de fenol. Já a Figura 17c relaciona as quantidades de catalisador (massa) e peróxido de hidrogênio (volume) com a degradação de fenol. O gráfico mostra que em baixas quantidades de peróxido de hidrogênio e de catalisador há um baixo percentual de degradação, mas conforme a massa de catalisador e o concentração de peróxido de hidrogênio são aumentados a degradação também é aumentada, porém a partir do ponto central (massa de catalisador de 5 g e concentração de peróxido de hidrogênio de 44 mg/L) se atinge percentuais de degradação, 80 %.

Analisando os três gráficos (Figura 17) observamos que o aumento da intensidade da luz gera uma maior degradação de fenol, assim como o aumento de catalisador e de concentração de peróxido de hidrogênio, sendo que estes dois últimos quando utilizados em quantidades do ponto central já alcançam uma boa degradação ($\pm 80\%$).

Os resultados obtidos em relação a intensidade luminosa estão de acordo com os encontrados na literatura. Nos ensaios de Mokhtarani et al., (2016) avaliaram reações com diferentes potências das lâmpadas UV (0 a 107 W) e conforme foi aumentando a potência, maior foi a degradação, o que esta de acordo com este estudo, sendo que intensidades acima de 77 W a degradação permaneceu constante, o que não ocorreu no presente estudo. Isso pode ocorrer pois os reatores apresentam diferentes disposições enquanto Mokhtarani et al., (2016) usou um reator disposto na horizontal e com imobilização de catalisador, o presente estudo utiliza um reator na vertical e com catalisador disperso.

Salcedo (2017) aplicou a reação fotocatalítica para avaliar a degradação em diferentes tipos de fenóis variando a intensidade da luz, na ausência de luz UV, 18 W e 95 W e concluiu que a degradação de fenóis apresenta uma correlação positiva com aumento da intensidade da luz UV, pois atingiu o maior percentual de degradação ao utilizar a luz de 95 W. Na ausência a degradação total foi apenas 2 %, na luz UV 18 W degradou 38% e na luz 95 W degradou 55%.

A fotocatalise aplicada a outro tipo de efluente (fármacos) foi avaliada por Borges et al., (2016) e Gotostos et al., (2015) utilizando como fonte luminosa a luz solar e, mesmo utilizando outra fonte de irradiação chegaram às mesmas tendências: quanto maior a intensidade luminosa maior será a degradação. O fato do aumento da intensidade da luz alcançar melhores resultados de degradação é explicado pois esse fator é de grande importância para excitação do catalisador, conforme aumenta a intensidade, os fotocatalisadores são mais estimulados e produzem mais radicais hidroxilas resultando em maior degradação dos compostos.

Silva et al., (2017) aplicaram a reação fotocatalítica com diferentes quantidades de catalisador e concluiu que quanto maior a concentração de catalisador, maior é a geração de radicais hidroxilas que favorecem a degradação de fenol e aumentam a eficiência da reação. Kaneco (2004) observou que ao aumentar a concentração de catalisador a eficiência da reação também aumenta, porém ao chegar a uma determinada quantidade de TiO_2 a eficiência pode permanecer constante ou até diminuir. Isto se deve ao fato de em altas concentrações ocorrer um aumento da concentração de catalisador e com isso ocorre a aglomeração das partículas, assim a disponibilidade de sítios ativos na superfície do catalisador também se torna constante e a irradiação UV diminui.

Os mesmos resultados foram obtidos por Naidoo (2018), em seu estudo, foram testadas três diferentes concentrações (2, 5 e 8 g/L) de catalisador e o aumento da concentração também resultou no aumento da degradação, pois quando passou de 2 para 5 g/L houve um aumento de 26,91% na degradação, mas ao passar de 5 para 8 g/L o aumento foi de 7,98 %. Isto também está de acordo com Kaneco (2004) que ao alcançar determinada quantidade de catalisador, o aumento permaneceu constante e ao exceder a quantidade ideal, diminuiu.

Diversos autores chegaram às mesmas conclusões, o aumento de catalisador implica na maior degradação, no entanto ao atingir determinada quantidade de catalisador pode haver uma redução na degradação, ou se manter constante (SAIENG e NEJATI, 2007; KHAN et al., 2015; MOHAMMADI e SABBAGH, 2014; SALCEDO, 2017).

Os resultados encontrados na literatura estão de acordo com os obtidos neste estudo. Conforme a quantidade de catalisador foi aumentada a degradação também aumentou, e a partir do ponto central o aumento da degradação não foi significativa. De acordo com a Tabela 9, observa-se que os ensaios 1 e 2 que não utilizam catalisador alcançam um percentual de 47 % e 51 %, respectivamente. Os ensaios 9, 10 e 11 que utilizam 5 g de catalisador, apresentaram

degradação entre 84 e 85 %. Já as reações utilizando 10 g chegam ao máximo de 95 % de degradação. Sendo assim, ao passar de 0 para 5 g tem-se uma maior diferença no percentual degradado do que ao passar de 5 para 10 g.

Pesquisadores indicam que quando a concentração excede o ideal é observada uma diminuição na degradação. No caso do presente estudo, não ocorre a diminuição, porém não há um aumento significativo estatisticamente a partir do ponto central, o que pode indicar que a concentração de catalisador está se aproximando da quantidade ideal, ou seja, a degradação aumenta lentamente até atingir um ponto ideal e acima deste ponto a degradação diminui ou se mantém constante (NAIDOO, 2018; DIYA'UDDEEN et al., 2011).

Michaelsen (2019) cita a importância do uso de peróxido de hidrogênio como oxidante para acelerar a fotocatalise e aumentar a quantidade inicial de radicais hidroxilas. Em seu estudo, os autores avaliaram a reação sem peróxido de hidrogênio, com 0,5 mL e com 1mL, a maior degradação foi alcançada ao utilizar a 1 mL de peróxido de hidrogênio, atingindo 92 %, enquanto reações sem peróxido variaram em torno de 44 % e 53 %, porém ao utilizar 0,5 mL de peróxido de hidrogênio também foi alcançada uma alta degradação entre 88 – 90 %. Estes resultados foram semelhantes aos encontrados em nosso estudo com relação a concentração de peróxido de hidrogênio, pois também ocorre uma diferença na degradação ao testar a reação sem peróxido de hidrogênio e com peróxido de hidrogênio e, a partir do ponto central os valores encontrados para degradação não se alteram muito.

A análise estatística do planejamento fatorial com composto central foi realizada para avaliar as variáveis na degradação a partir do SS residual com 95 % de confiança. A partir da Tabela 10 é possível realizar o teste F.

Tabela 10 - Tabela ANOVA adaptada do STATISTICA

Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcalc	Ftab
Regressão	2104,50	4	526,12	6,82	4,53
Resíduo	462,36	6	77,06		
Total	2566,86	10			

Pela tabela ANOVA foi determinado que, o F calculado é maior que o F tabelado. Sendo assim o modelo foi utilizado apenas como base para determinação da melhor condição, levando em conta além da análise estatística, fatores como a avaliação econômica.

5.5.3. Avaliação econômica das variáveis otimizadas

A análise estatística fornece suporte para verificar as variáveis e seu comportamento na reação fotocatalítica, no entanto é importante levar em consideração que esse processo é aplicado em escala industrial e envolve o custos de energia, oxidante e catalisador. Assim, ao analisar a Tabela 9, o ensaio 8 seria o que apresenta melhor resultado por chegar a 95 % de degradação, porém o gasto energético exigido em uma planta industrial é muito alto pois utiliza lâmpada de 95 W. Reduzir a potência da lâmpada seria mais vantajoso em relação aos custos. Além disso, utiliza as quantidades máximas de peróxido de hidrogênio o que também acarreta em maior gasto financeiro no processo.

Os ensaios 9, 10 e 11 apresentaram em torno de 85 % de degradação com metade das quantidades de catalisador e peróxido de hidrogênio e lâmpada de 65 W. O ensaio 5 também é vantajoso, pois não utiliza peróxido de hidrogênio, diminuindo uma etapa da reação e, utiliza lâmpada 35 W, o catalisador apesar de estar na quantidade máxima não representa elevação no custo por ser de fonte natural, alcançando 74 % de degradação. Ambos ensaios apresentam vantagem por utilizar menor intensidade de luz e reduzir o gasto energético, porém os ensaios 9, 10 e 11 alcançam 10 % a mais de degradação que o ensaio 5.

Apesar da faixa de degradação, nas reações citadas variarem, a degradação em torno de 70 % pode ser considerada eficiente pois, a fotocatalise heterogênea é seguida do tratamento biológico secundário, na lagoa de aeração para eliminação de demais compostos e, assim poderia remover o fenol remanescente. Sendo assim, a grande diferença entre os ensaios 5 e 9, 10 e 11 está na utilização do peróxido de hidrogênio e na redução da lâmpada de 65 W para 35 W. Como ambas potências atingem um percentual de degradação aceitável e o peróxido de hidrogênio influencia na velocidade da reação, uma próxima etapa neste estudo é testar estas reações em tempos diferentes (15, 30 minutos).

5.6. Estudo do tempo de reação da degradação de fenol total

A Tabela 11 apresenta os resultados de degradação de fenol total para os tempos de reação de 15 e 30 min para os ensaios 9, 10 e 11, referenciadas na Tabela 9, nas condições do ponto central do planejamento fracionado 2³, onde utilizou-se intensidade luminosa UV-C de 65 W, concentração de peróxido de hidrogênio de 44 mg/L e massa de catalisador de 5 g de areia. Também na Tabela 11 observa-se, para os mesmos tempos, a degradação de fenol total na condição do ensaio 5 com intensidade luminosa UV-C de 35 W e massa de catalisador de 10 g de areia.

Tabela 11 - Degradação de fenol total aplicada em diferentes tempos e intensidade de luz.

Luz UV (W)	Tempo de reação (min)	Degradação de Fenol Total (%)
35	15	31
	30	57
	60	77
65	15	76
	30	83
	60	84

A reação utilizando a lâmpada de 35 W apresentou diferença significativa no percentual degradado tanto para 15 como para 30 min. A reação de 60 min atingiu 77 % de degradação enquanto com 30 min atingiu 57 % e com 15 min 31 %, diminuindo em torno de 20 e 46 % o percentual degradado. Já as reações com lâmpada de 65 W não apresentaram diferença, com 60 min degradou 84 %, com 30 min reduziu apenas 1%, atingindo 83 % de degradação e com 15 min reduziu 8 %, degradando 76 %.

A diferença entre os resultados encontrados nas duas reações relacionados com o tempo de reação é explicada, além do fato de uma reação utilizar uma lâmpada mais potente que a outra, as reações 9, 10 e 11 utilizam peróxido de hidrogênio isso faz com que estas reações atinjam maior degradação em menos tempo, o que é mais vantajoso em relação aos custos do processo, pois apesar da reação 5 utilizar menor intensidade de lâmpada (35W) o tempo de reação necessário é maior para que se consiga os 77 % degradados e, a reação com 65 W com 15 min já atinge 76 %.

Sendo assim a reação com 65 W, 5g de catalisador, 1 mL de peróxido de hidrogênio e em um tempo de reação de 30 min, mostra-se promissora para degradar compostos fenólicos em efluentes petroquímicos, alcançando 83 % de degradação.

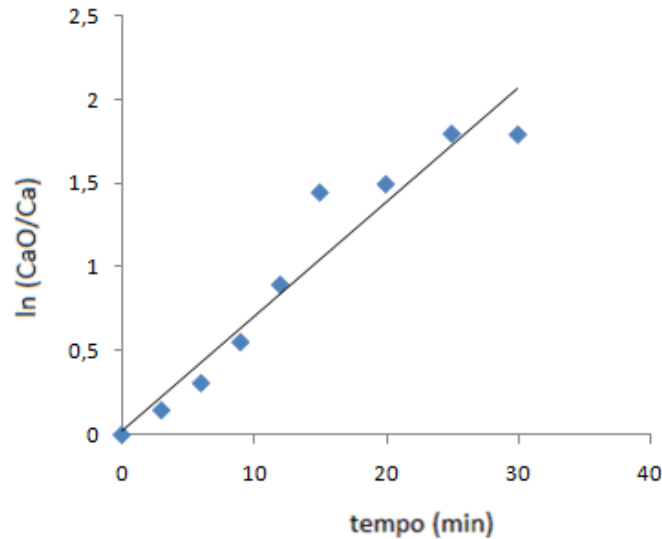
5.7. Determinação da cinética da reação de degradação de fenol total

A determinação da cinética da reação foi realizada após a maximização da degradação de fenol total em reator batelada, nas condições: concentração de peróxido de hidrogênio de 44 mg/L, massa de catalisador de 5 g de areia e intensidade luminosa de UV-C 65 W em um volume de reação de 800 mL. As principais reações na fotocatalise heterogênea ocorrem na superfície do catalisador sólido. Assim, a adsorção de compostos orgânicos na superfície do catalisador afeta a reação e, altas capacidades de adsorção irão favorecer a reação. Desse modo, o modelo cinético mais aplicado para descrever as reações de mineralização fotocatalítica é o modelo de Langmuir-Hinshelwood (LeH), o qual segue um modelo de primeira ordem, conforme Equação 6, indicada no item 3.7.3. (LEVCHUCK et al., 2015).

A reação aplicada em 30 minutos atingiu o mesmo percentual de degradação que a reação em 60 minutos, devido a isso, a cinética foi estudada em tempos menores que 30 minutos, inicialmente se testou o tempo de 25 minutos e, como este também apresentou uma degradação próxima a 30 minutos, escolheu-se seguir o ensaio variando os tempos até 21 minutos, para se obter maior número de reações (e pontos) foram feitas em intervalo de tempo de 3 minutos.

A Figura 18 apresenta o gráfico da cinética da reação de degradação de fenol total com catalisador natural para o intervalo de tempo de 0 a 21 min de 3 em 3 min. O gráfico foi gerado a partir da relação do adimensional da concentração de fenol total ($\ln C_{ao}/C_a$) com o tempo de reação.

Figura 18 - Gráfico da cinética da reação de degradação de fenol total com catalisador natural



O ajuste do modelo linear aos dados experimentais gerou a equação da reta (Equação 8) com coeficiente de determinação de $R^2=0,93$.

$$y = 0,067x + 0,029 \quad \text{Equação (8)}$$

A Equação 8 fornece o valor da constante aparente K_{ap} de $0,067 \text{ min}^{-1}$ por meio do valor do coeficiente angular. A qualidade da regressão aplicada, refere-se que apenas 7 % de variância de regressão dos dados não se aplicam aos dados experimentais.

Alguns estudos foram realizados para estudar a constante cinética da fotocatalise heterogênea aplicada a compostos fenólicos e utilizando dióxido de titânio como catalisador. Em seu estudo, Wang et al., (1999) aplicou a reação em diferentes condições (disposição do reator, massa de catalisador, uso de oxidante, intensidade da luz UV) e encontrou as seguintes constantes cinéticas: 0,006; 0,018; 0,019 e $0,029 \text{ min}^{-1}$. Arslan et al., (2000) aplicou a fotocatalise para diferentes concentrações de catalisador e diferentes pHs, encontrando as seguintes constante aparentes: 0,06; 0,13; 0,08; $0,07 \text{ min}^{-1}$. Das et al., (2015) aplicou a reação para diferentes concentrações iniciais e de catalisador e encontrou os seguintes valores de constante aparente: 0,027; 0,039; 0,048; $0,058 \text{ min}^{-1}$.

O presente estudo encontrou a constante aparente no valor de $0,067 \text{ min}^{-1}$, apresentando a mesma ordem de grandeza das demais constantes apresentadas nos estudos citados anteriormente.

Segundo Giménez, Curcó e Marco (1997) diversos fatores influenciam na cinética e na constante aparente (K_{ap}) tais como: características do meio da reação, do reator, do campo de radiação, o pH, catalisador (natureza e concentração), condições fluidodinâmicas (vazão de entrada e de oxigênio), isso explica o fato dos diferentes valores entre as constantes, pois as reações foram conduzidas com concentrações de catalisador, disposição do reator e radiação luminosa de formas distintas.

5.8. Extrapolação da escala para o processo industrial

As condições otimizadas em um reator de bancada do tipo batelada com capacidade de 0,8 L de efluente, com área de contato do efluente com a fonte de radiação de 0,073 m², utilizando a lâmpada UV-C de 65 W, 5 g de areia como catalisador natural e 1 mL de peróxido de hidrogênio, com um tempo de reação de 30 min, alcançaram a degradação de 83 % dos compostos fenólicos. A reação foi conduzida a temperatura ambiente, sem agitação e sem ajuste de pH da amostra, evitando etapas de alcalinização ou acidificação.

A refinaria de Petróleo Riograndense gera cerca de 350000 L de efluente/dia. Sendo assim, considerando que a reação seja realizada durante 8 h/dia, estima-se que a área de contato entre efluente e fonte de radiação necessária seja de 2000 m² para degradar 83 % de fenol, com um adição diária de 437,5 L de peróxido de hidrogênio e usando 2187,5 kg de areia como catalisador. A areia poderá ser reaproveitada.

Michaelsen (2019) em seu estudo encontrou a mesma área de contato necessária de 2000 m², a quantidade de 1750 kg de areia/dia e 218,75 L/dia de peróxido de hidrogênio, apesar de utilizar menores quantidades de catalisador e de oxidante, a fonte de irradiação utilizada é de 95 W, diferentemente do presente estudo que apresenta menor gasto de energia por utilizar 65 W durante mesmo tempo (8 horas diárias), a quantidade de catalisador é maior no presente estudo porém pode ser reutilizada, sendo a areia de fonte natural não apresentando aumento de custo.

Levando em consideração o uso diário de 8 horas durante 1 mês (30 dias) e um custo de 0,45 kwh. O custo mensal da energia consumida pela lâmpada de 95 W é de R\$ 306,00 e o da lâmpada de 65 W é de R\$ 201,60. Sendo assim usando a lâmpada de 65 W consegue-se uma economia de 31,11% no consumo energético.

6 CONCLUSÃO

A maximização da reação de degradação de fenol total de efluentes petroquímicos foi realizada em reator fotocatalítico em batelada, com catalisador TiO_2 natural obtido da areia e atingiu de 83%.

A areia coletada no município de São José do Norte/RS foi caracterizada em diferentes frações em relação as partículas e coloração, as frações $\leq 0,100$ mm foram as que apresentaram coloração escura e maior quantidade de Ti. Com auxílio do MEV e EDS aplicado nas frações $\leq 0,100$ mm foi confirmado que esta fração é a que apresenta maior percentual de Ti, sendo este de aproximadamente 24 % em massa de amostra da areia. A aplicação do DRX confirma o Ti na forma de dióxido de titânio.

O TGA aplicado para as amostras de areia não apresentou alteração de massa em razão da temperatura, o da amostra de TiO_2 apresentou um ganho de massa próximo a 800°C e após essa temperatura decomposição. O DSC da amostra de areia apresentou um evento exotérmico na faixa entre $298,9^\circ\text{C}$ e $420,08^\circ\text{C}$. Com energia de $424,11$ J/g. O DSC da amostra de dióxido de titânio apresentou um evento endotérmico, entre $122,37^\circ\text{C}$ e $185,78^\circ\text{C}$, liberando $203,19$ J/g de energia. As duas amostras apresentaram temperatura de transição vítrea na faixa de 50°C , acima da temperatura de reação aplicada.

A reação utilizando areia contendo TiO_2 e TiO_2 padrão como catalisador atingiu percentual de 72,2 % e a segunda 72,7 % de degradação de fenol, respectivamente, sendo a areia de São José do Norte/RS viável como catalisador.

Com auxílio do planejamento Plackett Burmann as variáveis intensidade da luz, concentração de peróxido de hidrogênio e massa de catalisador foram selecionadas para o estudo de otimização por apresentarem, nessa ordem, maior efeito significativo na degradação de fenol total. Enquanto pH, temperatura e agitação mostraram não ter influência estatística significativa na reação.

Os ensaios de otimização realizados com planejamento fracionado 2^3 demonstraram que o maior percentual de degradação de fenol de 95% foi atingido na reação com 10 g de catalisador natural, 88 mg/L de peróxido de hidrogênio e intensidade de luz UV-C 95 W, em um tempo de reação de 60 min e volume de reação de 800 mL.

Como é importante levar em consideração esse processo em escala industrial e os custos de energia (quanto maior a potência da lâmpada maior é o seu gasto e também maior o gasto

energético), reagentes (peróxido de hidrogênio) e catalisador, a reação com 44 mg/L de peróxido de hidrogênio, 5 g de catalisador e luz 65 W realizada em um volume de 800 mL, que atinge 83% de degradação em um tempo de 30 min de reação é a que apresenta as melhores condições de aplicação da fotocatalise heterogênea. A lâmpada de 65 W consegue uma economia de 31,11% no consumo energético em relação a lâmpada de 95 W.

A reação nas condições de 65 W, 44 mg/L de peróxido de hidrogênio e 5 g de catalisador natural apresenta uma cinética de primeira ordem, com uma constante aparente de $0,067 \text{ min}^{-1}$.

7 REFERÊNCIAS

ABNT NBR 7181 - Solo - Análise Granulométrica.

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M.; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. **Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews**, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 264–273, 2005.

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.

AKPAN, U.; HAMEED, B. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 170, n. 2, p. 520-529, 2009.

ALBUQUERE, E.L.F. **Análise termomecânica de nanocompostos poliméricos de resina epóxi reforçado com nanotubos de dióxido de titânio**. Dissertação de mestrado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e Tecnologia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca CEFET/RJ, 2015.

ALJUBOURNY, D.A.D.A.; PALANIANDY, P. Inorganic carbon removal from refinery wastewater by using TiO₂/ZnO/Fenton photocatalyst. School of Civil Engineering, Universiti Sains Malaysia, Nibong Tebal, Seberang Perai Selatan, Pulau Pinang, 14300, Malaysia. **Global NEST Journal**, vol 20, n-2, p 216-225, 2018.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.

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

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

ARAÚJO, K. S. De; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P.; ARAÚJO, K. S. De; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.

ARSLAN, I; BALCIOGLU, I.A; BAHNEMANN, D.W; Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dye house effluents using novel TiO₂-photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** 26 193–206, 2000.

AZZOLINI, J. C.; FABRO, L. F. Controle da eficiência do sistema de tratamento de efluentes de uma indústria de celulose e papel da região meio oeste de Santa Catarina. **Unoesc & Ciência - ACET**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 75–90, 2012.

BARBOSA, C.S. Adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado preparado a partir do aguapé (Eichhorniacrassipes). Universidade Federal do Maranhão, 2013.

BENDER, A. F.; SOUZA, J. B. De; VIDAL, C. M. de S.; BENDER, A. F.; SOUZA, J. B. De; VIDAL, C. M. de S. Tecnologias avançadas de tratamento visando à remoção de cor e fenol de efluente de indústria de celulose e papel. **Ciência Florestal**, [s. l.], v. 29, n. 2, p. 571–582, 2019.

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

BOZELLI, R. L.; LOPES, A. F.; SANTOS, L. F.; SILVA, J. M. C. Impactos ambientais da exploração e produção de petróleo na bacia de campos, RJ. Brasília, IV Encontro Nacional da Anppas, 2008. Disponível em: < <http://www.projetoipoln.com.br/materiais/artigos/Impactos%20Ambientais%20da%20Exploracao%20e%20Producao%20de%20Petroleo%20na%20Bacia%20de%20Campos,%20RJ..pdf>>. Acesso em: 8 out. 19

BORGES, M. E. SIERRA, M., CUEVAS, E., GARCÍA, R. D., ESPARZA, P. Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. **Solar Energy**, v. 135, p. 527-535, 2016.

BRAGA, R.M. Uso de argiominerais e Diatomita como adsorventes de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo. Universidade Federal Rio Grande do Norte/ RN, 2008.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. do C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, [s. l.], v. 31, n. 1, p. 114–122, 2008.

BRITO, Núbia; SILVA, Victor. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil - REEC**, v.3, n.1, 2012.

BUSCA, G., BERARDINELLI, S., RESINI, C., ARRIGHI, L., 2008. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. *J. Hazard. Mater.* 160, 265–288.

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.

COELHO, Alessandra; CASTRO, Antonio; DEZOTTI, Marcia; SANT'ANNA, G. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. Chemical Engineering Program-COPPE, Federal University of Rio de Janeiro/RJ, 2006.

CONAMA, R 357/2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**, 2005.

CONAMA, R 430/2011. **Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa a resolução 357/2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, 2011.**

D'ALESIO Hugo Alejandro. **Síntese de óxido de titânio nanoestruturado.** Dissertação de mestrado Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis, 2013.

DAS, L; BASU, J.K. Photocatalytic treatment of textile effluent using titania-zirconia nano composite catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 24 245-250, 2015.

DE SOUZA, K. V.; MENON, B.; DE SOUZA, J. B.; VIDAL, C. M. de S. APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA DE PAPEL E CELULOSE. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales. Investigación, desarrollo y práctica**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 164-178–178, 2017.

DIAS, A; TOLEDO, M; RAMOS, A; GIRALDI, T; MINUCCI, M; ARANTES, V; MAESTRELLI, S. **Síntese e avaliação fotocatalítica de óxido de zinco nanoparticulado obtido por moagem de alta energia.** Universidade Federal de Alfenas campus Poços de Caldas Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, 2014.

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.

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-ASHTOUKHY, E.-S. Z.; EL-TAWEEL, Y. A.; ABDELWAHAB, O.; NASSEF, E. M. Treatment of Petrochemical Wastewater Containing Phenolic Compounds by Electrocoagulation Using a Fixed Bed Electrochemical Reactor. **Int. J. Electrochem. Sci.**, [s. l.], v. 8, p. 17, 2013.

EISENHAUER, H. R. Oxidation of Phenolic Wastes. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, [s. l.], v. 36, n. 9, p. 1116–1128, 2015.

FAGAN, R. MCCORMACK, D. E., DIONYSIOU, D. D., PILLAI, S. C. A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 2-14, 2016.

FERRAZ, Danielle; LISBÔA, Antônio. Adsorção de fenóis em leito fixo de carvão ativado granular. Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP. Campinas-Brasil, 2011.

FERRAZ, Danielle. Remoção de fenóis por adsorção de efluentes de refinaria de petróleo. Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP. Campinas-Brasil, 2011.

FERREIRA, Ivete. Fotocatálise Heterogênea com TiO₂ aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos/SP, 2005.

FERREIRA, W.M; ROCHA, L.B; SANTOS, L.D; SANTOS, B.L.S.R; PITANGA, A.F. Corantes: Uma abordagem com enfoque ciência, tecnologia e sociedade (cts) usando processos oxidativos avançados. **Química nova escola**.v. 40, n.4, p.249-257, 2018.

FIGLIARELLI, Mariele; SANTOS, Eliane; SCHMACHTENBER, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2014.

FOROULIS, Z. A. Corrosion and corrosion inhibition in the petroleum industry. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 33, n. 3, p. 121–131, 1982.

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

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

GIMENÉZ, J; CURCÓ, D; MARCO, P. Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater. **Water Science and Technology**, v.35, n-4, p207-13, 1997.

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.

HASAN, D.; WAN, D.; ABDUL RAMAN, A. A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 89, p. 95–105, 2012.

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

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

KANECO, S., RAHMAN, M.A., SUZUKI, T., KATSUMATA, H. and Ohta, K. Optimization of Solar Photocatalytic Degradation Conditions of Bisphenol A in Water Using Titanium Dioxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 163, 419-424, 2004.

KHALILOVA, H.K; HASANOVA, S.A; ALIYEV, F.G. Photocatalytic Removal of Organic Pollutants from Industrial Wastewater Using TiO₂catalyst. **Jornal of Environmental Protection**, 9, 691-698, 2018.

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

KHAN, W. 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.

KIST, L.T; FLORES, C.P; CORBELLINI, V.A; MACHADO E.L. Aplicação do método UV/TiO₂ para tratamento de efluente de lavanderia de manutenção mecânica que contém fenóis. **Tecno-Lógica. Revista do dpto de Química e Física, do dpto de Engenharia, Arquitetura e Ciências Agrárias**, 2009.

LAPERTOT, M.; PULGARÍN, C.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; PÉREZ-ESTRADA, L.; OLLER, I.; GERNJAK, W.; MALATO, S. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. **Water Research**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 1086–1094, 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**. Penn Well 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.

LOURES, Carla; ALCÂNTARA, Marco; IZÁRIO, Hélcio; TEIXEIRA, Antonio; SILVA, Flávio; PAIVA, Teresa; SAMANAMUD, Gisella. Advanced oxidative degradation processes: Fundamentals and Applications. *International Review of Chemical Engineering*, Vol. 5, N. 2, 2013.

MAFRA, R.C; PINTO, M.A; MARQUES, L.G; THOMAZ, L.M; FELICI, E.M; COSTA, L.A. Análise da qualidade da água subterrânea em áreas industriais contaminadas na ugrhi-22. **Colloquium Exactarum**, v.11, n3, p. 17-30, 2019.

MARSICO, J; BOZELLI, R.L; SANTO, L.M; LOPES, A.F. Impactos Ambientais da Exploração e Produção de Petróleo na Bacia de Campos, RJ. In: IV Encontro Nacional da Anppas, 2008

MARTINS, S. S. da S.; AZEVEDO, M. O. De; SILVA, M. P. Da; SILVA, V. P. Da. PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E IMPACTOS AMBIENTAIS: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES. **HOLOS**, [s. l.], v. 6, p. 54, 2015.

MATOS, A. T. Poluição ambiental: impactos no meio físico. Viçosa: UFV, 2010.

MEDEIROS, A.C; LIMA, M.O; GUIMARÃES, R.M. Avaliação da qualidade da água de consumo por comunidades ribeirinhas em áreas de exposição a poluentes urbanos e industriais nos municípios de Abaetetuba e Barcarena no estado do Parpa, Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**, 2016.

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

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

MICHAELSEN, Andressa. **Construção e Operação do reator para fotodegradação de compostos fenólicos presentes em efluentes petroquímico**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande-FURG. Rio Grande/RS, 2019.

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

MOKHTARANI, N.; KHODABAKHSHI, S.; AYATI, B. Optimization of photocatalytic post-treatment of composting leachate using UV/TiO₂. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 57, n. 47, p. 22232–22243, 2016.

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.

MOTA, A. L. N.; ALBUQUERQUE, L. F.; BELTRAME, L. T. C.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK JR., A.; NASCIMENTO, C. A. O. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: A review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**. v. 2, n. 3, p. 122-142, 2008.

NAM, W.; WOO, K.; HAN, G. Photooxidation of anionic surfactant (sodium lauryl sulfate) in a three-phase fluidized bed reactor using TiO₂/SiO₂ photocatalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 3, p. 348-353, 2009.

NAIDOO, D.B. The use of photocatalytic degradation to improve the quality of crude refinery effluent. Dissertação de Mestrado. 2018

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

PASCHOALINO, Flavia. **Proposição de um reator fotocatalítico para degradação de fenol**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2008.

PEREIRA, A.C.A. **Eficiência das resinas XAD4 e C₁₈ na extração de compostos mutagênicos presentes em efluentes de refinaria de petróleo para a realização do teste de Ames**. Universidade Estadual Paulista "Júlio De Mesquita Filho"/UNESP. Rio Claro/SP, 2010.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006. <http://dx.doi.org/10.1080/106433>

POCZEK, Milena. **Degradação de compostos orgânicos voláteis em fase gasosas através da fotocatalise com luz UV, TiO₂ e TiO₂/Pt.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP.Campinas/SP, 2014.

RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 113, n. 1, p. 123–129, 2004.

RODRIGUES, A. N. de M.; RODRIGUES, E. R.; BERGAMASCO, R. Estudo de um Processo Combinado para Tratamento das Águas Residuárias da Indústria de Papel e Celulose. **Arquivos de Ciências da Saúde da UNIPAR**, [s. l.], v. 4, n. 3, 2000. Disponível em: <<https://revistas.unipar.br/index.php/saude/article/view/1037>>. Acesso em: 2 dez. 2019.

RODRIGUES, M. I; LEMMA, A. F. Planejamento de Ensaios e Otimização de Processos. 2a. Ed. - Campinas, SP: Caso do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, p.79, 2009.

RUSCHEL, C. F. C.; FERRÃO, M. F.; SANTOS, F. P. Dos; SAMIOS, D. Otimização do processo de transesterificação em duas etapas para produção de biodiesel através do planejamento experimental Doehlert. [s. l.], 2016.

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

SAIEN, J; NEJATI,H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleumrefinerywastewaterundermildconditions.UniversityofBu-Ali Sina. Hamadan/Iran, 2007.

SALCEDO, G. M.; KUPSKI, L.; DEGANG, L.; MARUBE, L. C.; CALDAS, S. S.; PRIMEL, E. G. Determination of fifteen phenols in wastewater from petroleum refinery samples using a dispersive liquid—liquid microextraction and liquid chromatography with a photodiode array detector. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 146, p. 722–728, 2019.

SALCEDO, G.M. **Degradação de fenóis presentes em efluentes de refinaria por fotocatalise heterogênea utilizando areia como catalisador alternativo.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Rio Grande/FURG. Rio Grande/RS, 2017.

SPASIANO, D.R; MAROTTA, S; MALATO, P; FERNANDEZ-IBANEZ and I.D Somma. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Appl. Catal. B Environ.** 170:90-123, 2015.

SCHIAVOLIN, M. **Processos de Tratamento de efluentes aquosos: da compilação de técnicas existentes a estudo de casos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP. Campinas/SP, 2001.

SKORONSKI, E; FERRARI, A; FERNANDES, M; ELY, C; JOÃO, J.J. Desempenho de um reator Fenton em escala industrial aplicado à remoção de fenóis em uma planta de recuperação de resíduos da indústria de papel e celulose. **Revista Ambiente & Água**, vol. 10 n. 4, 2015.

SILVA, Teresa Cristina Fonseca da. **Processos oxidativos avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada.** 2007. Tese de mestrado apresentada na Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2007.

SILVA, Vinicius Demétrio da. **Síntese e caracterização de nanocompósitos poliuretano/dióxido de titânio.** 2012. Dissertação de mestrado da Pontifca Universidade Católica do Rio Grande do Sul - PUC. Porto Alegre, 2012.

SILVA, R.; ALVES JUNIOR, C. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM LUZ UV PARA TRATAMENTO DE ÁGUA. In: [s.l: s.n.]. p. 914–923.

SILVEIRA, Bruno. **Avaliação do uso de processos eletroquímicos oxidativos avançados no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos refratários.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre/RS, 2013.

THOMAS, J.E. Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro: ed. Interciência, 2004.

THOMPSON, G. et al.,. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. **Bioresource Tecnology**, [s. l.], v. 77, p. 275-286, 2001.

VARJANI, S.; THAKER, M. B.; UPASANI, V. Optimization of growth conditions of native hydrocarbon utilizing bacterial consortium “HUBC” obtained from petroleum pollutant contaminated sites. **Int. J. Appl. Res.**, [s. l.], v. 4, p. 69–71, 2014.

ZAROONI, M.A; ELSHORBAGY, A. Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater. **Jornal of Hazardous Materials**, 2005.

YASMINA, M. MOURAD, K., MOHAMMED, S. H., KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; factors influencing the photocatalytic degradation by TiO₂. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559-566, 2014.

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.

WANG, K.H; HSIEH, Y.H; CHOU, M.Y; CHANG, C.Y. Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensios in aqueous solution. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.21, n-1, p1-8., 1999.

WU, P. LUO, X., ZHANG, S., LI, K., QI, F. Novel near room-temperature and/or light driven Fe-doped Sr₂Bi₂O₅ photo/thermocatalyst for methylene blue degradation. **Applied Catalysis A: General**, v. 497, p. 216-224, 2015.

APÊNDICE I

Dados de concentração de fenol e respectivas absorvâncias utilizadas para plotagem da curva padrão.

Concentração (g/mL)	Absorvância
0,1	0,0626
0,3	0,0668
0,5	0,0911
0,7	0,1238
0,9	0,1428
1	0,21
3	0,518
5	0,833
7	1,187
9	1,439