

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GRAZIELA DA SILVA COSTA

REMEDIÇÃO DE RESÍDUOS PETROLÍFEROS CONTENDO HIDROCARBONETOS  
DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL POR PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Curitiba  
2016

GRAZIELA DA SILVA COSTA

REMEDIÇÃO DE RESÍDUOS PETROLÍFEROS CONTENDO HIDROCARBONETOS  
DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL POR PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Patricio G. Peralta-Zamora

Curitiba  
2016

---

**C837**

Costa, Graziela da Silva

Remediação de resíduos petrolíferos contendo hidrocarbonetos de relevância ambiental por processos de oxidação avançada / Graziela da Silva Costa. – Curitiba, 2016.

177 f.; il. Color.; 30 cm.

Tese ( doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

Orientador: Patricio G. Peralta-Zamora

Bibliografia: p. 156-177.

1. Petróleo – Resíduos. 2. Hidrocarbonetos - Petróleo. 3. Fenóis. 4 Oxidação. I. Peralta-Zamora, Patricio G. II. Universidade Federal do Paraná. III. Título.

CDD: 543.1

---

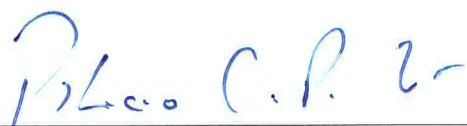
TERMO DE APROVAÇÃO

**REMEDIÇÃO DE RESÍDUOS PETROLÍFEROS CONTENDO  
HIDROCARBONETOS DE RELEVÂNCIA AMBIENTAL POR  
PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA**


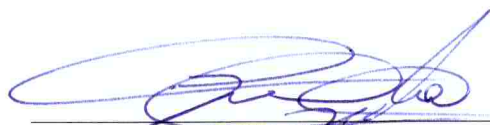
por

**GRAZIELA DA SILVA COSTA**

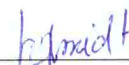
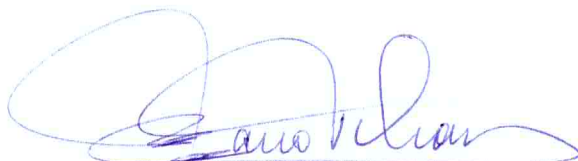
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora  
Orientador  
Dep. de Química – UFPR

  
Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto  
Dep. de Eng. Química – UFPR

Prof. Dr. Júlio César Rodrigues de Azevedo  
Dep. Acadêmico de Química e Biologia – UTFPR

  
Prof.ª Dr.ª Iara Messerschmidt  
Dep. de Química – UFPR

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 29 de setembro de 2016.

Dedico este trabalho aos meus amados pais, Bernadete e Domingos, e ao meu querido namorado Rodrigo, por estarem ao meu lado em todos os momentos...

## AGRADECIMENTOS

- ❖ Primeiramente aos meus pais, Bernadete e Domingos, agradeço pelo amor incondicional, pela educação, carinho, dedicação, respeito, honra, dignidade e por sempre me incentivarem perante os desafios, a fazer mais e melhor, quero compartilhar convosco a felicidade de consegui-los vencer continuamente. Muito obrigada por serem os pais excepcionais que são e por estarem sempre comigo;
- ❖ Ao meu namorado Rodrigo, pela sua eterna paciência, tolerância e compreensão, por ouvir as minhas lamentações no decorrer do doutorado, por sempre me ajudar com os problemas que defrontei e pelo carinho das tuas palavras que me levam à nunca desistir. Obrigada por estar sempre comigo e por trazer mais alegria e amor à minha vida;
- ❖ Ao meu querido orientador Prof. Patricio G. Peralta-Zamora, agradeço pela amizade, orientação, apoio, paciência, profissionalismo, respeito, comprometimento, confiança e oportunidades de aprendizado e crescimento oferecidos durante o desenvolvimento deste trabalho;
- ❖ Aos meus irmãos Cleder e Elton e a minha linda sobrinha Thaysa, pelo carinho, companheirismo, torcida e incentivo;
- ❖ Ao Prof. Marco Tadeu Grassi, pelas inúmeras contribuições, avaliando o meu projeto de doutorado, fazendo importantes observações no meu exame de qualificação e pelo aceite para participar da banca de defesa;
- ❖ À Profa. Iara Messerschmidt, pela correção dos meus relatórios anuais e pelas contribuições para a melhoria deste trabalho através de sugestões na qualificação e pelo aceite para participar da banca de defesa;
- ❖ Ao Prof. Gilberto Abate, pelas pertinentes observações no meu exame de qualificação;
- ❖ Aos Professores Carlos Itsuo Yamamoto e Júlio César Rodrigues de Azevedo, pelo aceite para participarem da banca de defesa e pelas relevantes contribuições para este trabalho;
- ❖ Ao grupo Tecotrater, em especial à Jéssica T. Schneider e Yasmin Betezek, as quais me auxiliaram diretamente na realização dos experimentos, e à Bianca do Amaral pela ajuda nas análises cromatográficas;
- ❖ À empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda, em especial à minha coordenadora Christine Albrecht Althoff, pela oportunidade de cursar o doutorado, pelo apoio financeiro, por confiar em mim e acreditar no meu potencial, mesmo sabendo das minhas dificuldades e limitações;

- ❖ À minha amiga Giseli Niquelatti, ao meu amigo Luciano Mangerônio de Freitas e à minha prima Elizabeth Ouriques da Costa, pela amizade sincera, carinho, incentivo, conversas animadas e boas risadas;
- ❖ Enfim, os meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.
- ❖ Muito Obrigada!

## RESUMO

As indústrias de petróleo geram grandes quantidades de um resíduo oleoso denominado borra de petróleo ou borra oleosa, o qual é proveniente dos processos de exploração, transporte, armazenamento e refino do petróleo. Em geral, a borra de petróleo é um resíduo recalcitrante caracterizado como uma emulsão estável de água em óleo, sólidos, hidrocarbonetos do petróleo e metais. Tem sido relatado que mais de 60 milhões de toneladas de borras de petróleo são produzidas a cada ano e mais de 1 bilhão de toneladas deste resíduo foram acumulados em todo o mundo. No Brasil, as borras de petróleo são dispostas principalmente em lagoas, diques, aterros e *landfarmings* (biodegradação). A disposição destas borras é um problema para as indústrias petrolíferas, devido ao alto teor de compostos tóxicos na sua composição, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, compostos orgânicos voláteis e espécies fenólicas. Dentro dessa perspectiva, a Petrobras S/A em parceria com a Albrecht Equipamentos Industriais Ltda desenvolveram um processo para tratar as borras de petróleo, denominado tratamento térmico de resíduos multifásicos (TTRM). Após o tratamento da borra de petróleo no processo TTRM são geradas basicamente três frações: aquosa, oleosa e sólida. Os resíduos líquido e sólido são obtidos como produtos secundários no processo TTRM. O resíduo líquido se caracteriza por uma elevada concentração de espécies de caráter fenólico, enquanto que o resíduo sólido contém uma grande variedade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Desta forma, o presente trabalho objetiva avaliar a potencialidade dos processos de oxidação avançada (POAs) na remediação de resíduos líquidos e sólidos oriundos do tratamento térmico de borras de petróleo. O processo Fenton convencional e os seus análogos irradiados (foto-Fenton UV-A e UV-C) permitiram eficiente degradação de fenol (substrato modelo) em solução aquosa e subprodutos característicos, em tempos de reação da ordem de 10 min. O processo foto-Fenton UV-A permitiu eficiente degradação do resíduo líquido, com remoção de 99 % das formas fenólicas e redução da DQO da ordem de 95 %. Após o tratamento, o resíduo líquido tratado se enquadrava nos padrões estabelecidos pela legislação ambiental vigente, no que se refere aos parâmetros de fenóis totais, BTEXs e DQO. Dentre os POAs estudados (Fenton, foto-Fenton e fotocatalise heterogênea), o sistema de fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  assistido por radiação UV-A mostrou melhor desempenho na degradação dos HPAs totais do resíduo sólido, com remoção de aproximadamente 90 %. De maneira geral, foi possível concluir que os processos foto-Fenton UV-A e fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  fotoassistida por radiação UV-A apresentaram promissora potencialidade na remediação de resíduos líquidos e sólidos oriundos da indústria petrolífera.



## ABSTRACT

The oil industries generate large amounts of oily waste named oily sludge, which is from the exploration process, transportation, storage and refining of petroleum. In general, the oily sludge is a recalcitrant waste characterized as a stable oil in water emulsion, solids, hydrocarbon oil and metals. It has been reported that more than 60 million tons of oily sludge are produced each year and more than 1 billion tons of waste were accumulated throughout the world. In Brazil, the oily sludges have been mainly disposed in ponds, dykes, landfill and landfarms (biodegradation). Disposition of this type of waste is a major problem to oil industries due to the high content of toxic compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons, volatile organic compounds and phenolic species. Recently a partnership between Petrobras (Brazilian Oil Company) and Albrecht Equipments Industrials developed a process to treat oily sludges named Multiphase Residues Thermal Treatment (MRTT). After treatment of the oily sludge in MRTT process are basically generated three fractions: aqueous, oily and solid. The liquid and solid wastes are obtained as byproducts in MRTT process. The liquid waste is characterized by a high concentration of phenolic species while the solid waste contains a wide variety of polycyclic aromatic hydrocarbons. Thus, the present study aims to evaluate the potential of advanced oxidation processes (AOPs) in the remediation of liquid and solid wastes from the thermal treatment of oily sludges. The conventional Fenton process and its analogs irradiated (photo-Fenton UV-A and UV-C) allowed efficient phenol degradation (model substrate) and byproducts in aqueous solution in order of 10 min reaction time. The photo-Fenton UV-A process allowed efficient degradation of waste liquid, removing 99 % of the phenolic species and COD reduction of 95 %. After treatment, the treated liquid waste was in accordance with the standards set by current environmental legislation in relation to the parameters of total phenols, BTEXs and COD. Among the studied POAs (Fenton, photo-Fenton and heterogeneous photocatalysis), the heterogeneous photocatalysis system with  $\text{TiO}_2$  assisted by UV-A radiation showed better performance in the degradation of total PAHs of solid waste, with the removal order of 90 %. In general, it can be concluded that the process photo-Fenton UV-A and heterogeneous photocatalysis with  $\text{TiO}_2$  photoassisted UV-A radiation have promising potential in remediation of liquid and solid wastes from the oil industry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Estrutura química de compostos fenólicos de relevância ambiental.....	24
<b>Figura 2</b> - Estrutura química dos BTEXs. ....	25
<b>Figura 3</b> - Estrutura química dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela EPA. ....	27
<b>Figura 4</b> - Borra de petróleo. ....	30
<b>Figura 5</b> - Representação simplificada do sistema TTRM. ....	38
<b>Figura 6</b> - Unidade térmica semi-industrial TELAB K200.....	39
<b>Figura 7</b> - Sistema de condensação da unidade térmica semi-industrial TELAB K200....	39
<b>Figura 8</b> - Fração oleosa (A), resíduo líquido decantado (R1) (B), resíduo líquido proveniente do lavador de gases (R2) (C) e resíduo sólido (D) gerados no tratamento térmico da borra de petróleo no processo TTRM. ....	40
<b>Figura 9</b> - Ilustração esquemática da decomposição de poluentes orgânicos por fotocatalise heterogênea com TiO <sub>2</sub> . ....	47
<b>Figura 10</b> - Ilustração esquemática da decomposição de compostos orgânicos por processos Fenton. ....	50
<b>Figura 11</b> - Representação ilustrativa de uma micela.....	58
<b>Figura 12</b> - Esquema da remediação de solos contaminados reforçada por surfactantes. ....	59
<b>Figura 13</b> - Fluxograma geral do processo soil washing ex situ para a remediação de solo contaminado. ....	60
<b>Figura 14</b> - Resíduos produzidos durante o processamento térmico da borra de petróleo no TTRM.....	65
<b>Figura 15</b> - Representação do reator fotoquímico de bancada. ....	66
<b>Figura 16</b> - Representação esquemática da remediação do resíduo sólido por processo de <i>soil washing</i> . ....	67
<b>Figura 17</b> - Fluxograma do procedimento de extração dos HPAs do resíduo sólido pelo método de ultrassom. ....	70
<b>Figura 18</b> - Fluxograma do procedimento de clean up das amostras contendo HPAs.....	71
<b>Figura 19</b> - Representação esquemática do processo de extração em fase sólida (SPE). ....	72
<b>Figura 20</b> - Cromatogramas (A) e curvas analíticas (B) obtidas por cromatografia em fase líquida para determinação das espécies fenólicas. ....	82
<b>Figura 21</b> - Espectros de absorção UV-VIS do fenol durante o processo de volatilização (A) e sorção no TiO <sub>2</sub> (B).....	85
<b>Figura 22</b> - Espectros de absorção UV-VIS do fenol durante o processo de fotólise UV-A. ....	86
<b>Figura 23</b> - Cromatogramas do processo de degradação de fenol por fotólise UV-A. ....	87
<b>Figura 24</b> - Espectros de absorção UV-VIS do fenol durante o processo de fotólise UV-C. ....	87
<b>Figura 25</b> - Cromatogramas do processo de degradação de fenol por fotólise UV-C. ....	88
<b>Figura 26</b> - Espectros de absorção UV-VIS (A) e evolução dos sinais espectrais e do teor de formas fenólicas totais durante a degradação de fenol por fotocatalise UV-A com TiO <sub>2</sub> . ....	89

<b>Figura 27</b> - Monitoramento cromatográfico do processo de degradação de fenol por fotocatalise com TiO <sub>2</sub> e radiação UV-A. ....	90
<b>Figura 28</b> - Esquema simplificado da oxidação de fenol mediada por radical hidroxila....	91
<b>Figura 29</b> - Espectros de absorção UV-VIS (A) e evolução dos sinais espectrais e do teor de formas fenólicas totais durante a degradação de fenol por fotocatalise UV-C com TiO <sub>2</sub> . ....	92
<b>Figura 30</b> - Monitoramento cromatográfico do processo de degradação de fenol por fotocatalise com TiO <sub>2</sub> e radiação UV-C. ....	92
<b>Figura 31</b> - Espectros de absorção UV-Vis do fenol durante o processo de sorção no ZnO. ....	94
<b>Figura 32</b> - Espectros de absorção UV-VIS do fenol durante o processo de fotocatalise ZnO/UV-A (A) e ZnO/UV-C (B). ....	95
<b>Figura 33</b> - Monitoramento cromatográfico do processo de degradação de fenol por fotocatalise com ZnO e radiação UV-A (A) e radiação UV-C (B).....	96
<b>Figura 34</b> - Eficiências de remoção dos fenóis totais na degradação de fenol (30 mg L <sup>-1</sup> ) por processos de fotocatalise heterogênea.....	97
<b>Figura 35</b> - Perfil espectral das amostras de fenol após 30 min de tratamento por processos Fenton nas condições indicadas na Tabela 13 (A) e espectros padrão de soluções aquosas de fenol, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Fe <sup>2+</sup> nas concentrações indicadas (B).....	99
<b>Figura 36</b> - Perfil espectral das amostras de fenol (A) e evolução da absorbância em 270 nm, da área espectral integrada e do teor de fenóis totais (B) durante o tratamento por processos Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,0).....	100
<b>Figura 37</b> - Evolução das formas férricas e ferrosas (A) e do peróxido de hidrogênio residual (B) durante o tratamento de fenol (10 mg L <sup>-1</sup> ) por processos Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,0).....	101
<b>Figura 38</b> - Modificação do perfil cromatográfico durante o tratamento de fenol (10 mg L <sup>-1</sup> ) por processos Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,0).....	102
<b>Figura 39</b> - Perfil espectral das amostras de fenol (A) e evolução da absorbância em 270 nm, da área espectral integrada e do teor de fenóis totais (B) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,0). ....	103
<b>Figura 40</b> - Evolução das formas férricas e ferrosas (A) e do peróxido de hidrogênio residual (B) durante o tratamento de fenol (10 mg L <sup>-1</sup> ) por processos foto-Fenton UV-A (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,0).....	104
<b>Figura 41</b> - Modificação do perfil cromatográfico durante o tratamento de fenol (10 mg L <sup>-1</sup> ) por processos foto-Fenton UV-A (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,0). ....	105
<b>Figura 42</b> - Perfil espectral das amostras de fenol (A) e evolução da absorbância em 270 nm, da área espectral integrada e do teor de fenóis totais (B) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-C (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,0). ....	106
<b>Figura 43</b> - Evolução das formas férricas e ferrosas (A) e do peróxido de hidrogênio residual (B) durante o tratamento de fenol (10 mg L <sup>-1</sup> ) por processos foto-Fenton UV-C (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,0).....	107
<b>Figura 44</b> - Modificação do perfil cromatográfico durante o tratamento de fenol (10 mg L <sup>-1</sup> ) por processos foto-Fenton UV-C (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,0).....	108
<b>Figura 45</b> - Eficiências de remoção dos fenóis totais na degradação de fenol (10 mg L <sup>-1</sup> ) por processos Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , t: 120 min, pH 3,0). ....	108
<b>Figura 46</b> - Perfil espectral do resíduo líquido bruto (A) e evolução do teor de fenóis totais (B) durante o tratamento por processos Fenton (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , pH 3,0). ....	109

<b>Figura 47</b> - Modificação do perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto durante o tratamento por processos Fenton ( $H_2O_2$ : $100\text{ mg L}^{-1}$ , $Fe^{2+}$ : $10\text{ mg L}^{-1}$ , pH 3).....	110
<b>Figura 48</b> - Modificação do perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A (A) e foto-Fenton UV-C (B) ( $H_2O_2$ : $100\text{ mg L}^{-1}$ , $Fe^{2+}$ : $10\text{ mg L}^{-1}$ , pH 3).....	111
<b>Figura 49</b> - Perfil espectral do resíduo líquido diluído 5 vezes em água (A) e evolução da demanda química de oxigênio (B) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $H_2O_2$ : $100\text{ mg L}^{-1}$ com adição a cada 15 min do tratamento, $Fe^{2+}$ : $10\text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0)...	112
<b>Figura 50</b> - Perfil espectral do resíduo líquido diluído 5 vezes em água (A) e evolução da demanda química de oxigênio (B) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $H_2O_2$ : $200\text{ mg L}^{-1}$ com adição a cada 30 min de tratamento, $Fe^{2+}$ : $15\text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0)...	113
<b>Figura 51</b> - Perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto, do resíduo líquido do lavador de gases e do resíduo líquido bruto diluído no resíduo líquido do lavador de gases (1:9). .....	114
<b>Figura 52</b> - Perfil espectral do resíduo líquido bruto diluído no resíduo líquido do lavador de gases (1:9) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $H_2O_2$ : $200\text{ mg L}^{-1}$ com adição a cada 30 min do tratamento, $Fe^{2+}$ : $15\text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).....	115
<b>Figura 53</b> - Perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto diluído no resíduo líquido do lavador de gases (1:9) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $H_2O_2$ : $200\text{ mg L}^{-1}$ com adição a cada 30 min do tratamento, $Fe^{2+}$ : $15\text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).....	115
<b>Figura 54</b> - Evolução das formas férricas e ferrosas (A) e do peróxido de hidrogênio residual (B) do resíduo diluído (1:9) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $H_2O_2$ : $200\text{ mg L}^{-1}$ com adição a cada 30 min do tratamento, $Fe^{2+}$ : $15\text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0)...	116
<b>Figura 55</b> - Perfil espectral do resíduo líquido bruto diluído no resíduo líquido do lavador de gases (1:9) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $H_2O_2$ : $200\text{ mg L}^{-1}$ com adição a cada 20 min do tratamento, $Fe^{2+}$ : $15\text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).....	117
<b>Figura 56</b> - Perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto diluído no resíduo líquido do lavador de gases (1:9) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $H_2O_2$ : $200\text{ mg L}^{-1}$ com adição a cada 20 min do tratamento, $Fe^{2+}$ : $15\text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).....	118
<b>Figura 57</b> - Perfil espectral (A) e modificação do teor de fenóis totais (B) e da DQO (C) durante o tratamento do resíduo diluído (1:9) por processos foto-Fenton UV-A ( $H_2O_2$ : $200\text{ mg L}^{-1}$ com adição a cada 20 min do tratamento; $Fe^{2+}$ : $15\text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3,0; t: 240 min). ...	123
<b>Figura 58</b> - Modificação do perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto diluído antes e após o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $H_2O_2$ : $200\text{ mg L}^{-1}$ com adição a cada 20 min do tratamento, $Fe^{2+}$ : $15\text{ mg L}^{-1}$ , pH 3, t: 120 min e 240 min). .....	124
<b>Figura 59</b> - Cromatogramas do padrão dos 16 HPAs obtidos por cromatografia em fase líquida com detecção por ultravioleta (DAD). .....	126
<b>Figura 60</b> - Cromatogramas do padrão dos 16 HPAs obtidos por cromatografia em fase líquida com detecção por fluorescência (FLD). .....	127
<b>Figura 61</b> - Cromatogramas com detecção UV da extração dos HPAs do resíduo sólido com diclorometano. Padrão $1000\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ (verde) e resíduo sólido bruto (preto). .....	131
<b>Figura 62</b> - Cromatogramas com detecção FLD da extração dos HPAs do resíduo sólido com diclorometano. Padrão $1000\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ (verde) e resíduo sólido bruto (preto). .....	132
<b>Figura 63</b> - Cromatogramas do tratamento de <i>soil washing</i> do resíduo sólido utilizando o surfactante Tween 80 como agente extrator. Resíduo sólido bruto (preto) e resíduo sólido tratado (verde). .....	136
<b>Figura 64</b> - Eficiência de remoção dos HPAs do resíduo sólido pelo processo de <i>soil washing</i> utilizando o surfactante Tween 80 como agente extrator. .....	137

<b>Figura 65</b> - Cromatogramas do tratamento do resíduo sólido pelo processo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ : $15 \text{ mg L}^{-1}$ ; $\text{H}_2\text{O}_2$ : $300 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3; t: 120 min de reação). Resíduo sólido bruto (preto) e resíduo sólido tratado (verde). .....	142
<b>Figura 66</b> - Cromatogramas do tratamento do resíduo sólido pelo processo foto-Fenton UV-A ( $\text{Fe}^{2+}$ : $15 \text{ mg L}^{-1}$ ; $\text{H}_2\text{O}_2$ : $300 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3; t: 120 min de reação). Resíduo sólido bruto (preto) e resíduo sólido tratado (verde). .....	145
<b>Figura 67</b> - Cromatogramas do tratamento do resíduo sólido pelo processo de fotocatalise heterogênea com $\text{TiO}_2$ e radiação UV-A ( $\text{TiO}_2$ : 50 mg; pH natural; t: 120 min de reação). Resíduo sólido bruto (preto) e resíduo sólido tratado (verde). .....	149
<b>Figura 68</b> - Comparativo das eficiências de remoção dos processos Fenton, foto-Fenton e fotocatalise heterogênea empregados na remediação dos HPAs do resíduo sólido. ..	150

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Propriedades físico-químicas dos BTEXs. ....	26
<b>Tabela 2</b> - Classificação carcinogênica dos 16 HPAs indicados como poluentes prioritários pela EPA. ....	28
<b>Tabela 3</b> - Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários classificados pela U.S. EPA. ....	29
<b>Tabela 4</b> - Fórmula estrutural geral de alguns surfactantes. ....	57
<b>Tabela 5</b> - Propriedades físico-químicas dos surfactantes. ....	58
<b>Tabela 6</b> - Programa de gradiente de eluição da fase móvel para a separação dos 16 HPAs. ....	75
<b>Tabela 7</b> - Programa de detecção dos HPAs por UV (DAD) e fluorescência (FLD). ....	75
<b>Tabela 8</b> - Concentração de compostos orgânicos voláteis no resíduo líquido bruto. ....	78
<b>Tabela 9</b> - Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no resíduo líquido bruto. ....	79
<b>Tabela 10</b> - Concentração de compostos fenólicos no resíduo líquido bruto. ....	80
<b>Tabela 11</b> - Características físico-químicas e toxicológicas do resíduo líquido bruto. ....	81
<b>Tabela 12</b> - Figuras de mérito para determinação cromatográfica dos compostos fenólicos em solução padrão aquosa. ....	83
<b>Tabela 13</b> - Condições utilizadas para avaliar o efeito da concentração de $Fe^{2+}$ e de $H_2O_2$ na degradação de fenol ( $10\text{ mg L}^{-1}$ ) por processos Fenton. ....	98
<b>Tabela 14</b> - Concentração de BTEXs e compostos fenólicos no resíduo diluído (1:9) e no resíduo tratado (foto-Fenton UV-A; $H_2O_2$ : $200\text{ mg L}^{-1}$ com adição a cada 20 min; $Fe^{2+}$ : $15\text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3,0; t: 120 min). ....	119
<b>Tabela 15</b> - Toxicidade aguda do resíduo diluído (1:9) e do resíduo tratado (foto-Fenton UV-A; $H_2O_2$ : $200\text{ mg L}^{-1}$ com adição a cada 20 min; $Fe^{2+}$ : $15\text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3,0; t: 120 min). ....	120
<b>Tabela 16</b> - Eficiências de remoção dos fenóis totais e DQO na degradação do resíduo líquido por processos Fenton. ....	125
<b>Tabela 17</b> - Figuras de mérito para determinação cromatográfica dos HPAs em solução padrão nos sinais de UV (DAD). ....	128
<b>Tabela 18</b> - Figuras de mérito para determinação cromatográfica dos HPAs em solução padrão nos sinais de fluorescência (FLD). ....	129
<b>Tabela 19</b> - Concentração dos HPAs no extrato do resíduo sólido utilizando o diclorometano como solvente extrator. ....	130
<b>Tabela 20</b> - Caracterização físico-química do resíduo sólido petrolífero. ....	137

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ABDMA - Sal de amônio quaternário cloreto de alquil benzil dimetil amônio

Ace - Acenafteno

Acy – Acenaftileno

Ant - Antraceno

APHA – Associação Americana de Saúde Pública

ATSDR – Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças

BaA – Benzo(a)antraceno

BaP – Benzo(a)pireno

BbF – Benzo(b)fluoranteno

BC – Banda de Condução

BghiP – Benzo(g,h,i)perileno

BkF – Benzo(k)fluoranteno

Brij 35 – Polioxietileno (23) lauril éter

Brij 58 - Polioxietileno (20) éter de cetilo

BTEXs – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos

BV – Banda de Valência

Chr - Criseno

CMC – Concentração Micelar Crítica

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul

COT – Carbono Orgânico Total

COVs – Compostos Orgânicos Voláteis

DAD - Detector de Arranjo de Diodos

DahA – Dibenzo(a,h)antraceno

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ECEC – Capacidade de Troca Catiônica Externa

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X

FATMA – Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina

Fe T – Ferro Total

FFUVA – Foto-Fenton UV-A

FFUVC – Foto-Fenton UV-C

FLC – Faixa Linear de Calibração

FLD – Detector de Fluorescência

Flt - Fluoranteno

Flu – Fluoreno

FT – Fator de Toxicidade

GC-MS – Cromatografia em fase gasosa com espectrômetro de massa

HAAs - Ácidos Haloacéticos

HDTMA - Surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio

HOCs – Compostos Orgânicos Hidrofóbicos

HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HPLC – Cromatografia em Fase Líquida de Alta Eficiência

HQ - Hidroquinona

IARC - Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial



InP – Indeno(1,2,3-cd)pireno

ISO – Organização Internacional para Normalização

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MM – Massa Molar

MWCNT – Nanotubo de carbono de paredes múltiplas

NA – Não Avaliado

ND – Não Detectado

Nap - Naftaleno

NSO – Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio

NBR – Normas Brasileiras Regulamentadoras

p-BQ – p-benzoquinona

PE – Ponto de Ebulição

PF – Ponto de Fusão

Phe - Fenantreno

POAs – Processos de Oxidação Avançada

POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes

Pyr – Pireno

PV – Pressão de Vapor

RS - Resorcinol

SDS – Dodecil Sulfato de Sódio

SDBS - Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio

SPE – Extração em Fase Sólida

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

THMs - Trihalometanos

TPHs – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo

Triton X – 100 – Polietileno glicol éter terc-octilfenil

TTRM – Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos

Tween 80 – Monooleato de polioxietileno sorbitano

UASB – Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente

U.S. EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

U. S. FDA - Administração de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos

UO-SEAL – Unidade Operacional de Sergipe e Alagoas

UV-VIS – Ultravioleta-Visível

VMP – Valor Máximo Permitido

## LISTA DE SÍMBOLOS

A – Coeficiente linear

$A/A_0$  – Área/área inicial

B – Coeficiente angular

$E^0$  – Potencial redox

eV – Elétron volt

$e^-$  - Elétron

$\epsilon$  – Constante dielétrica

$h^+$  - Lacuna

$h\nu$  - Fóton de energia

k – Constante de velocidade da reação

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

kHz – Quilohertz

$\lambda$  - Comprimento de onda

$\lambda_{EX}$  - Comprimento de onda de excitação

$\lambda_{EM}$  – Comprimento de onda de emissão

LU – Intensidade de fluorescência

M – mol L<sup>-1</sup>

mM – m mol L<sup>-1</sup>

mAU – mili unidades de absorbância

mm Hg – milímetro de mercúrio

N – Número de medições

$O_2^-$  - Ânion superóxido

$O_2^{\cdot-}$  - Íon radical superóxido

$\bullet OH$  – Radical hidroxila

$\bullet O_2H$  – Radical hidroperoxila

R – Coeficiente de correlação

$R\bullet$  - Radical orgânico

RH – Composto orgânico

RR - Dímero

S – Solubilidade em água a 25 °C

$t_R$  – Tempo de retenção

UV-A – Ultravioleta A

UV-C – Ultravioleta C

V – Volt

W – Watt

$X/X_0$  – Parâmetro/parâmetro inicial

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>23</b>
2.1 POLUIÇÃO AMBIENTAL	23
<b>2.1.1 Resíduos Industriais Contendo Compostos Fenólicos, BTEXs e HPAs</b>	<b>24</b>
2.2 BORRA DE PETRÓLEO	30
2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE BORRAS DE PETRÓLEO	31
<b>2.3.1 Landfarming</b>	<b>31</b>
<b>2.3.2 Compostagem em biopilhas</b>	<b>33</b>
<b>2.3.3 Estabilização/Solidificação</b>	<b>34</b>
<b>2.3.4 Processos Térmicos</b>	<b>35</b>
2.3.4.1 Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos (TTRM)	37
2.4 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE RESÍDUOS LÍQUIDOS	41
<b>2.4.1 Processos Biológicos</b>	<b>41</b>
<b>2.4.2 Processos Físicos</b>	<b>42</b>
<b>2.4.3 Processos Químicos</b>	<b>44</b>
2.5 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POAS)	45
<b>2.5.1 Fotocatálise Heterogênea</b>	<b>46</b>
<b>2.5.2 Processos Fenton</b>	<b>48</b>
<b>2.5.3 Processo Foto-Fenton</b>	<b>52</b>
2.6 TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS	55
<b>2.6.1 Soil Washing</b>	<b>56</b>
<b>3. OBJETIVOS</b>	<b>63</b>
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	63
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>64</b>
4.1 REAGENTES E INSUMOS	64
<b>4.1.1 Resíduos de Trabalho</b>	<b>65</b>
4.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO	65
<b>4.2.1 Tratamento Fotoquímico</b>	<b>65</b>
<b>4.2.2 Remediação do Resíduo Sólido por Processo de Soil Washing</b>	<b>66</b>
<b>4.2.3 Remediação do Resíduo Sólido por Processos de Oxidação Avançada</b>	<b>68</b>
4.3 PREPARO DE AMOSTRAS	69
<b>4.3.1 Extração dos HPAs do Resíduo Sólido</b>	<b>69</b>
<b>4.3.2 Clean Up</b>	<b>70</b>
<b>4.3.3 Extração em fase sólida (SPE) de HPAs em solução aquosa</b>	<b>71</b>
4.4 CONTROLE ANALÍTICO	72
<b>4.4.1 Espectroscopia UV-VIS</b>	<b>72</b>
<b>4.4.2 Determinação de Fenóis Totais</b>	<b>73</b>
<b>4.4.3 Quantificação de Ferro II e Ferro III</b>	<b>73</b>
<b>4.4.4 Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual</b>	<b>73</b>

4.4.5	Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	74
4.4.6	Determinação de compostos fenólicos por cromatografia em fase líquida .....	74
4.4.7	Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por cromatografia em fase líquida .....	74
4.5	CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS .....	76
4.5.1	Análises Físico-Químicas.....	76
4.5.2	Determinação dos Compostos Orgânicos Voláteis (BTEXs).....	76
4.5.3	Determinação dos Compostos Orgânicos Semivoláteis (HPAs e Fenóis) .....	77
4.5.4	Determinação da Toxicidade Aguda Frente à Daphnia magna e VÍbrio fischeri.....	77
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	78
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO LÍQUIDO (R1).....	78
5.2	DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA .....	82
5.3	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE FENOL .....	83
5.3.1	Fotocatálise Heterogênea .....	84
5.3.1.1	Estudos Preliminares.....	84
5.3.1.2	Fotocatálise TiO <sub>2</sub> /UV-A.....	88
5.3.1.3	Fotocatálise TiO <sub>2</sub> /UV-C .....	90
5.3.1.4	Fotocatálise ZnO/UV-A e ZnO/UV-C .....	93
5.3.2	Processos Fenton.....	97
5.3.2.1	Degradação de Fenol por Processos Foto-Fenton (UV-A).....	102
5.3.2.2	Degradação de Fenol por Processos Foto-Fenton (UV-C) .....	105
5.4	ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DO RESÍDUO LÍQUIDO .....	109
5.4.1	Tratamento do Resíduo Líquido por Processos Fenton .....	109
5.4.2	Tratamento do Resíduo Diluído por Processos Fenton.....	111
5.5	REMEDIAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO .....	125
5.5.1	Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos por Cromatografia em Fase Líquida.....	125
5.5.2	Caracterização do Resíduo .....	129
5.5.3	Remediação do Resíduo Sólido por Processo de Soil Washing .....	133
5.5.4	Remediação do Resíduo Sólido por Processos de Oxidação Avançada.....	140
5.5.4.1	Degradação de HPAs por Processo Fenton .....	140
5.5.4.2	Degradação de HPAs por Processo Foto-Fenton UV-A .....	143
5.5.4.3	Remediação de HPAs por Fotocatálise Heterogênea UV-A com TiO <sub>2</sub> .....	147
6.	CONCLUSÕES .....	153
7.	REFERÊNCIAS .....	156

## 1.INTRODUÇÃO

Em função da estreita correlação existente entre a atividade industrial e o fenômeno de poluição ambiental, o tratamento de resíduos industriais se transformou em um assunto de extremo interesse, principalmente devido à magnitude dos impactos que são causados pelo seu inadequado gerenciamento. Assim, tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas em buscar alternativas que levem a soluções cada vez mais eficientes, no que diz respeito ao tratamento e à disposição dos resíduos gerados nos seus processos de produção (ZHANG et al., 2016; WANG; YANG, 2016).

Nas plantas industriais associadas à produção de petróleo e derivados, por exemplo, são produzidos grandes volumes de resíduos, contendo uma grande variedade de compostos orgânicos de elevado potencial poluente, incluindo compostos fenólicos, hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos aromáticos (ESTRADA-ARRIAGA; ZEPEDA-AVILES; GARCÍA-SÁNCHEZ, 2016). Por este motivo, o estabelecimento de sistemas de tratamento que permitam eliminar este tipo de substâncias é um dos aspectos mais importantes de controle da poluição ambiental de origem industrial (ALJUBOURY et al., 2015).

O fenol e grande parte dos seus derivados são resistentes à decomposição bacteriana, provocando, ainda, inativação de processos anaeróbios quando em concentrações elevadas. Adicionalmente, compostos fenólicos bioacumulam, provocando toxicidade em seres humanos e organismos aquáticos (ESTRADA-ARRIAGA; ZEPEDA-AVILES; GARCÍA-SÁNCHEZ, 2016; YERUEVA et al., 2015; REIS et al., 2011; ZHANG et al., 2010). Por outro lado, alguns hidrocarbonetos de petróleo também se mostram bastantes resistentes à degradação natural e possuem alto grau de migração no meio aquático e no solo, sendo extremamente prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (LAU et al., 2014; HUGUENOT et al., 2015).

Em função destas características, técnicas de tratamento fundamentadas em processos de degradação biológica são pouco eficientes na degradação dos poluentes antes salientados, o que obriga ao desenvolvimento de processos que incorporem novas tecnologias, sem, entretanto, extrapolar a relação custo/benefício que torne o processo atraente para o meio industrial. Dentro do contexto da remediação de resíduos sólidos derivados da indústria do petróleo merecem destaque os processos térmicos que, em geral, permitem uma eficiente depuração dos resíduos, muitas vezes produzindo concomitantemente alguns produtos de maior valor agregado (ex. recuperação de óleo das borras de petróleo). Infelizmente, os referidos processos levam à geração de fases

líquidas, sólidas e gasosas que devem ser coletadas e tratadas, o que novamente demanda tecnologia alternativa.

Dentre as tecnologias emergentes de tratamento evidenciam-se os processos de oxidação avançada (POAs), processos de base radicalar que apresentam uma elevada eficiência de degradação frente a uma grande variedade de compostos orgânicos recalcitrantes. Desta forma, o presente trabalho objetiva avaliar a potencialidade dos POAs na remediação de resíduos líquidos e sólidos oriundos do tratamento térmico de borras de petróleo. O resíduo líquido se caracteriza por uma elevada concentração de espécies de caráter fenólico, enquanto que o resíduo sólido contém uma grande variedade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLUIÇÃO AMBIENTAL

Durante o século recém passado a vulnerabilidade do planeta foi claramente evidenciada, principalmente em função das pressões impostas pelo rápido crescimento populacional e pela conseqüente necessidade de urbanização, industrialização e produção de alimentos, fatores que contribuíram com um significativo aumento na demanda por energia e na exploração dos recursos naturais (NHARINGO; MOYO, 2016).

Por outro lado, as inúmeras atividades antropogênicas que derivam deste crescimento contribuem com a poluição ambiental em grande escala, envolvendo praticamente todos os compartimentos ambientais. Assim, o ar recebe continuamente grandes cargas de emissões veiculares e industriais, a água serve de vertedouro para inúmeros resíduos líquidos de elevado potencial poluente, como esgoto doméstico e industrial, e o solo se contamina com a grande variedade de insumos químicos utilizados na atividade agrícola (NHARINGO; MOYO, 2016). Quando liberados no meio ambiente, os poluentes são transportados pelo ar ou pela água, acumulando-se no solo, no sedimento, na água e nos seres vivos, provocando efeitos deletérios nos ecossistemas e potencialmente na saúde humana (CAO et al., 2015).

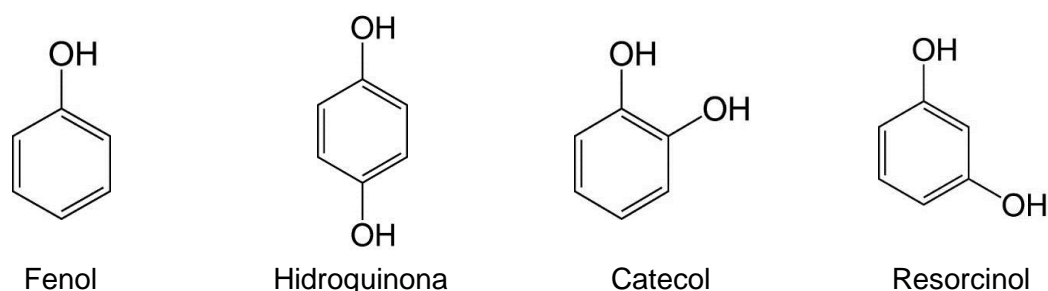
Embora a lista de poluentes ambientais de relevância seja extremamente grande, metais pesados, corantes, hidrocarbonetos, clorofluorcarbonos, fuligem, fenóis e agrotóxicos destacam pela freqüência com que são encontrados no ambiente, o que, de acordo com os especialistas, exige uma redução imediata (NHARINGO; MOYO, 2016).

Nesse contexto, a indústria do petróleo gera uma grande quantidade de resíduos, os quais tipicamente apresentam elevadas concentrações de óleos e graxas, salinidade e compostos orgânicos dissolvidos. Nos compostos orgânicos dissolvidos incluem-se os BTEXs, fenóis e HPAs, os quais foram considerados como os principais contribuintes para a toxicidade do ambiente por meio do lançamento de efluentes industriais petrolíferos (YOUNKER; WALSH, 2015).

### 2.1.1 Resíduos Industriais Contendo Compostos Fenólicos, BTEXs e HPAs

As indústrias são responsáveis por milhões de toneladas de rejeitos sólidos, líquidos e gasosos que sobram em seus processos produtivos, sendo a grande maioria nociva ao meio ambiente. Dentre esses compostos nocivos predominam as espécies de natureza orgânica, como fenóis, BTEXs (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e HPAs.

Os fenóis são compostos orgânicos que contêm um grupo hidroxila diretamente ligado a um anel aromático (Figura 1). O fenol e os seus derivados constituem uma das principais famílias de produtos químicos na indústria, os quais representam um grupo diversificado de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas (MUKHERJI et al., 2012; KARCI et al., 2012). As espécies fenólicas servem como matérias primas na síntese industrial de produtos tão diversos como adesivos e antissépticos. Assim, estas espécies estão presentes na descarga de efluentes de uma grande variedade de processos industriais, como refino de petróleo, tingimento de tecidos, produção de tintas e resinas, produção de plásticos e papel, agro-indústrias, produtos farmacêuticos, dentre outros (LOH et al., 2016; REIS et al., 2011).



**Figura 1** - Estrutura química de compostos fenólicos de relevância ambiental.

Fonte: Sigma-Aldrich (2016).

Os fenóis são poluentes que apresentam alta toxicidade, refratariedade, bem como persistência e acumulação no ambiente. Desta forma, a sua remoção está se tornando uma importante questão ambiental (VÍCTOR-ORTEGA; OCHANDO-PULIDO; MARTÍNEZ-FÉREZ, 2016). Além disso, quando os efluentes fenólicos são lançados sem tratamento, o corpo hídrico e a vida aquática podem ser seriamente danificados devido à elevada solubilidade destes compostos em água (Tabela 1) e elevada estabilidade química sob condições ambientais naturais (KANG et al., 2016; MENDOZA-DAMIÁN et al., 2016). Em virtude da sua toxicidade para a saúde humana e os ecossistemas, mesmo

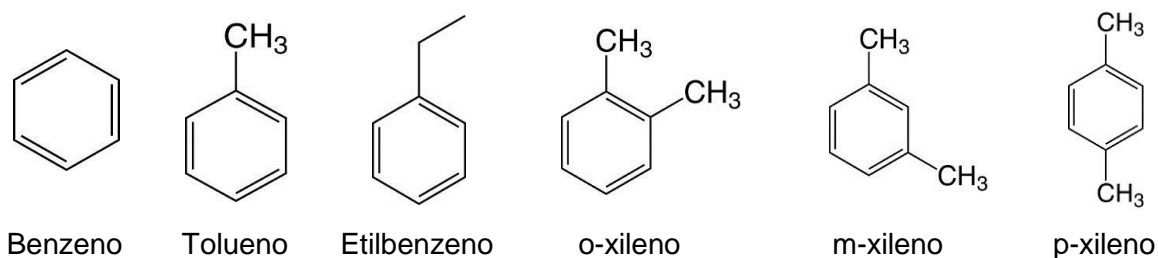
em baixas concentrações, o fenol e seus derivados foram classificados como poluentes ambientais prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA, 2002; LOH et al., 2016).

**Tabela 1** - Propriedades físico-químicas de alguns compostos fenólicos.

Composto	MM (g mol <sup>-1</sup> )	PE (°C)	PF (°C)	S (g/100 g de H <sub>2</sub> O)
Fenol	94,1	181	43	9,3
o-cresol	108,1	190	30,5	2,5
m-cresol	108,1	200	11	2,6
p-cresol	108,1	201	36	2,4
2,4-Dimetilfenol	122,2	210,9	24,5	0,79
catecol	110,1	276,5	104	1,45
resorcinol	110,1	277	110	123
hidroquinona	110,1	287	173	8
pírogalol	126,11	309	133	62

MM: Massa Molar; PE: Ponto de Ebulição; PF: Ponto de Fusão; S: Solubilidade em água a 25 °C.  
Fonte: Mukherji et al. (2012); Ahmed et al. (2010); Weber; Weber (2010).

Os hidrocarbonetos aromáticos conhecidos coletivamente como BTEXs (benzeno, tolueno, etilbenzeno e orto-meta-para-xileno, Figura 2) são poluentes orgânicos relativamente frequentes em águas subterrâneas, solo e ar, sendo comumente associados com a indústria do petróleo (LIU; PENG; NG, 2015; HAZRATI; ROSTAMI; FAZLADEH, 2015). Os BTEXs são compostos monocíclicos aromáticos que estão normalmente presentes no alcatrão de carvão, nos produtos de petróleo e em vários produtos químicos orgânicos. Estes compostos são frequentemente encontrados nas emissões atmosféricas de várias fontes, tais como refinarias de petróleo, indústrias de produtos químicos, tanques de armazenamento, escapamento de veículos e incineradores de resíduos (EL-NAAS; ACIO; TELIB, 2014).



**Figura 2** - Estrutura química dos BTEXs.

Fonte: Sigma-Aldrich (2016).

A contaminação por BTEXs nos solos e nas águas subterrâneas é geralmente relacionada às descargas industriais e vazamentos de tanques de armazenamento de combustíveis fósseis no subsolo (FU et al., 2015). Quantidades significativas destes contaminantes entram inevitavelmente no ambiente durante o processo de produção. Os compostos BTEXs representam cerca de 80 % dos compostos orgânicos voláteis (COVs) nas unidades petroquímicas e são responsáveis por até 59 % (m/m) dos poluentes da gasolina.

Os compostos aromáticos são amplamente distribuídos no ambiente devido aos processos naturais e sintéticos. No entanto, as substâncias produzidas por meio de atividades antropogênicas são de maior preocupação, devido à sua toxicidade e recalcitrância. Os BTEXs podem representar um sério risco para os solos e às águas subterrâneas, em virtude da sua toxicidade e elevada solubilidade em água (EL-NAAS; ACIO; TELIB, 2014). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físico-químicas dos compostos BTEXs.

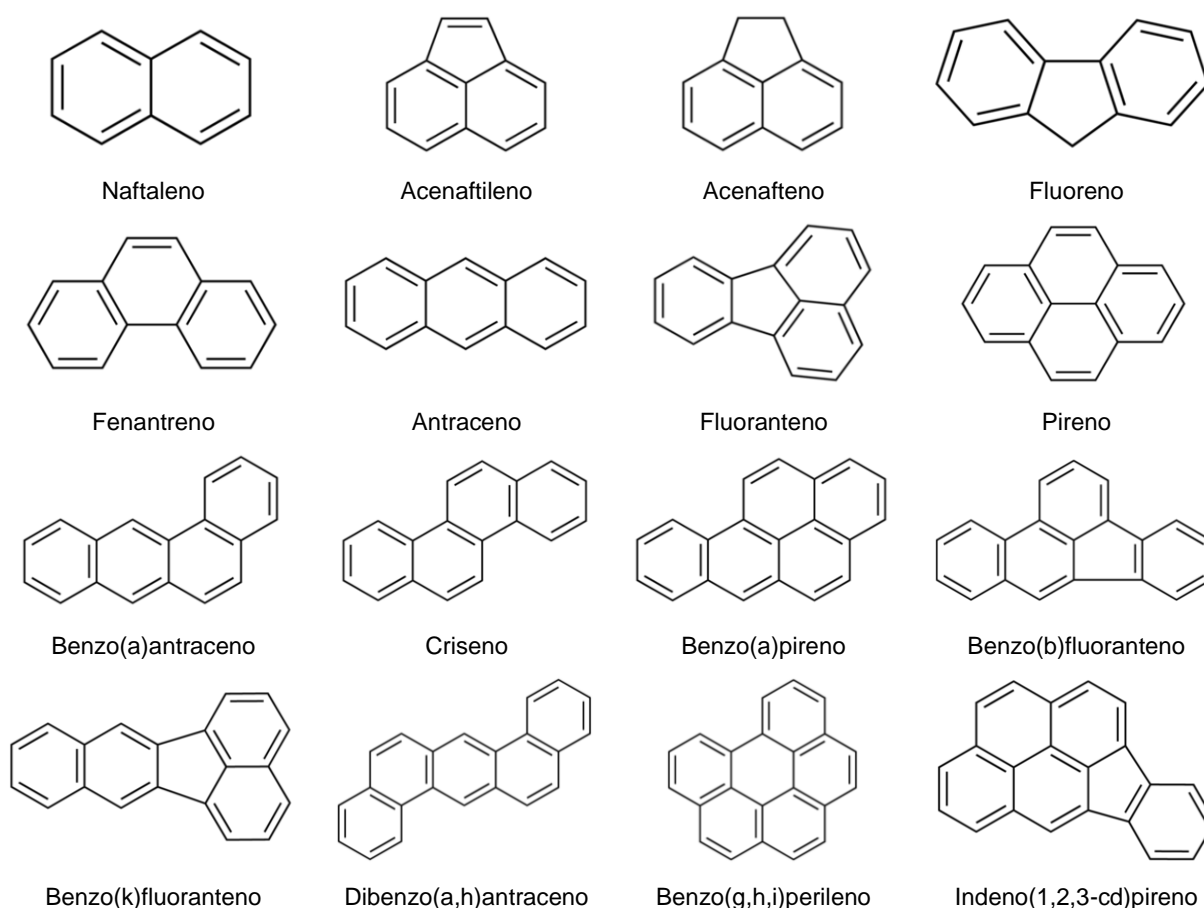
**Tabela 2** - Propriedades físico-químicas dos BTEXs.

Composto	MM (g mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	PE (°C) <sup>a</sup>	PV (mm Hg) <sup>a</sup>	S (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Log K <sub>ow</sub> <sup>b</sup>
Benzeno	78,11	80,10	95,19	1791	2,13
Tolueno	92,13	110,60	28,40	535	2,75
Etilbenzeno	106,16	136,20	4,53	161	3,14
o-xileno	106,16	144,40	6,60	175	3,13
m-xileno	106,16	139,30	8,30	146	3,20
p-xileno	106,16	137,00	3,15	156	3,17

MM: Massa Molar; PE: Ponto de Ebulição; PV: Pressão de Vapor a 25 °C; S: Solubilidade em água a 25 °C; K<sub>ow</sub>: Coeficiente de partição octanol-água. Fonte: <sup>a</sup>El-Naas; Acio; Telib, (2014); <sup>b</sup> Sostaric et al. (2016).

A exposição aos BTEXs pode provocar uma série de problemas adversos à saúde humana, tais como câncer, distúrbios neurológicos e sintomas como fraqueza, perda de apetite, fadiga, confusão e náusea (HOSKINS, 2011). O benzeno é o composto mais tóxico dentro da família BTEXs, e ao longo prazo pode aumentar a incidência de leucemia e anemia aplástica em humanos (NIRI et al., 2009). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classificou o benzeno no Grupo 1 (carcinogênico para os humanos), o etilbenzeno no Grupo 2B (possível carcinogênico para os humanos) e o tolueno e os xilenos no Grupo 3 (não classificável quanto à sua carcinogenicidade para os seres humanos) (IARC, 2015).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs, Figura 3) são um grupo de moléculas orgânicas compostas pela condensação de anéis de benzeno, sendo classificados como compostos orgânicos hidrofóbicos. Conforme Hussain et al. (2015), eles são convencionalmente classificados como HPAs de baixa massa molar (apresentam dois ou três anéis aromáticos condensados) e HPAs de elevada massa molar (apresentam quatro ou mais anéis de benzeno condensados). Estes compostos estão amplamente espalhados por todo o ambiente natural e são encontrados em solos, sedimentos, água, ar, plantas e animais, como resultado de processos naturais e antropogênicos. Na natureza eles são gerados pelos incêndios florestais, erupções vulcânicas e infiltrações de petróleo. Todavia, os HPAs são comumente gerados por atividades antropogênicas, principalmente pelos processos de combustão incompleta de material orgânico, tais como a biomassa, carvão, petróleo, gás, madeira e incineração de resíduos industriais (ALBUQUERQUE; COUTINHO; BORREGO, 2016; AL-SBANI et al., 2016).



**Figura 3** - Estrutura química dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela EPA.

Fonte: Sigma-Aldrich (2016).

A presença dos HPAs em matrizes ambientais é de grande preocupação, em consequência da sua elevada toxicidade, estabilidade química, persistência ambiental e resistência à biodegradação (LEMAIRE et al., 2013; RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014). Por estas razões, eles são estritamente regulamentados por lei na maioria dos países industrializados. No entanto, muitos deles não são regulados nos países em desenvolvimento.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) classificou 16 HPAs como poluentes prioritários, em decorrência de seus potenciais efeitos cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos em organismos, incluindo os seres humanos (U.S. EPA 2008). A Tabela 3 apresenta a classificação carcinogênica dos 16 HPAs indicados como poluentes prioritários pela EPA.

**Tabela 3** - Classificação carcinogênica dos 16 HPAs indicados como poluentes prioritários pela EPA.

HPAs	Grupo Carcinogênico <sup>1</sup>
Naftaleno	2B
Acenaftileno	3
Acenafteno	3
Fluoreno	3
Fenantreno	3
Antraceno	3
Fluoranteno	3
Pireno	3
Criseno	2B
Benzo(a)antraceno	2B
Benzo(b)fluoranteno	2B
Benzo(k)fluoranteno	2B
Benzo(a)pireno	1
Dibenzo(a,h)antraceno	2A
Benzo(g,h,i)perileno	3
Indeno(1,2,3-cd)pireno	2B

<sup>1</sup>Grupo 1: carcinogênico para os humanos; Grupo 2A: provável carcinogênico para os humanos; Grupo 2B: possível carcinogênico para os humanos; Grupo 3: não classificável quanto à sua carcinogenicidade para os seres humanos. Fonte: IARC (2015); Jiang et al. (2016).

Em geral, os HPAs têm baixa solubilidade e volatilidade, enquanto que a sua lipofilicidade é alta, tal como medida pelo coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ). Este parâmetro é definido como a razão da concentração de equilíbrio de um sistema de duas

fases, consistindo de água e octanol. O  $K_{ow}$  é frequentemente utilizado para indicar o destino de poluentes no meio ambiente, uma vez que representa a tendência de um composto orgânico em permanecer sorvido na matéria orgânica (valores elevados de  $K_{ow}$ ) ou dissolvido em água (valores baixos de  $K_{ow}$ ). Os HPAs de baixa massa molar (HPAs leves) são mais voláteis, solúveis em água e menos lipofílicos em relação aos HPAs de elevada massa molar (HPAs pesados). Essas propriedades físico-químicas também determinam o comportamento ambiental de diferentes espécies de HPAs, como por exemplo, a transferência e a movimentação dos HPAs de baixa massa molar serão mais rápidas em comparação aos HPAs pesados. Os HPAs são considerados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) e essa persistência aumenta com o número de anéis benzênicos. Similarmente, quanto maior o número de anéis benzênicos na molécula do HPA, maior será a resistência à degradação (FERRARESE; ANDREOTOLLA; OPREA, 2008; RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014). As principais características físico-químicas dos HPAs estão listadas na Tabela 4.

**Tabela 4** - Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários classificados pela U.S. EPA.

HPAs	MM	Nº anéis	PE	PF	PV	S	Log $K_{ow}$
Naftaleno	128	2	218	80	$8,5 \times 10^{-2}$	31,7	3,36
Acenaftileno	152	3	280	92	$9,12 \times 10^{-4}$	16,1	3,9
Acenafteno	15	3	279	96	$2,5 \times 10^{-3}$	3,9	3,92
Fluoreno	166	3	298	116	$6,33 \times 10^{-3}$	1,9	4,18
Fenantreno	178	3	340	101	$1,12 \times 10^{-4}$	1,15	4,46
Antraceno	178	3	340	216	$2,67 \times 10^{-6}$	0,075	4,45
Fluoranteno	202	4	384	111	$1,23 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-1}$	4,95
Pireno	202	4	404	149	$2,45 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-1}$	4,88
Criseno	228	4	448	158	$6,23 \times 10^{-9}$	$6,3 \times 10^{-3}$	5,7
Benzo(a)antraceno	228	4	438	159	$3,05 \times 10^{-8}$	$9,4 \times 10^{-3}$	5,7
Benzo(b)fluoranteno	252	5	481	167	$5,0 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-3}$	6,2
Benzo(k)fluoranteno	252	5	480	217	$2,0 \times 10^{-9}$	$8,0 \times 10^{-4}$	6,2
Benzo(a)pireno	252	5	495	179	$5,49 \times 10^{-9}$	$1,6 \times 10^{-3}$	6,11
Dibenzo(a,h)antraceno	278	5	524	163	$1,0 \times 10^{-10}$	$2,49 \times 10^{-3}$	6,69
Benzo(g,h,i)perileno	276	6	542	262	$1,03 \times 10^{-10}$	$2,6 \times 10^{-5}$	6,7
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	6	536	222	$1,0 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-5}$	6,6

MM: Massa Molar ( $\text{g mol}^{-1}$ ); PE: Ponto de Ebulição ( $^{\circ}\text{C}$ ); PF: Ponto de Fusão ( $^{\circ}\text{C}$ ); PV: Pressão de Vapor (mm Hg) a  $25^{\circ}\text{C}$ ; S: Solubilidade em água a  $25^{\circ}\text{C}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $K_{ow}$ : Coeficiente de partição octanol-água. Fonte: Falciglia et al. (2016); U.S. EPA (1996); ATSDR (1995).

## 2.2 BORRA DE PETRÓLEO

As indústrias de petróleo geram grandes quantidades de um resíduo oleoso denominado borra de petróleo ou borra oleosa (Figura 4), o qual é proveniente dos processos de exploração, transporte, armazenamento e refino do petróleo (LIANG et al., 2014; DENG et al., 2015). Em geral, a borra de petróleo é um resíduo recalcitrante caracterizado como uma emulsão estável de água em óleo, sólidos, hidrocarbonetos do petróleo e metais. A sua composição química é muito variada, sendo dependente da origem do óleo bruto, dos sistemas de processamento e dos equipamentos e reagentes utilizados no processo de refino. O teor de hidrocarbonetos totais do petróleo em uma borra de petróleo pode variar de 5 % a 86,2 % em massa, enquanto que o teor de água e de sólidos está na faixa de 30 – 85 % e 5 – 46 %, respectivamente.



**Figura 4** - Borra de petróleo.

Fonte: o autor

Geralmente, os hidrocarbonetos do petróleo nas borras oleosas podem ser classificados em quatro frações: compostos alifáticos, compostos aromáticos, compostos contendo nitrogênio-enxofre-oxigênio (NSO) e asfaltenos. Os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos normalmente são responsáveis por até 75 % dos hidrocarbonetos do petróleo nas borras oleosas. Os seus principais compostos incluem os alcanos, cicloalcanos, benzeno, tolueno, xilenos, fenóis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. A fração NSO contém compostos polares, tais como os ácidos naftênicos, mercaptanas, tiofenos e piridinas. Normalmente, as borras de petróleo são compostas por 40 - 52 % em massa de alcanos, 28 – 31 % de aromáticos, 8 – 10 % de asfaltenos e 7 - 22,4 % de resinas (HU; LI; ZENG, 2013; JASMINE; MUKHERJI, 2015; XU et al., 2014).



De acordo com Hu, Li e Zeng (2013), a quantidade de borra de petróleo gerada no refino do petróleo depende de vários fatores, tais como as propriedades do petróleo (por exemplo, a densidade e viscosidade), esquema de processamento da refinaria, método de armazenamento de petróleo, e mais importante, a capacidade de refino. De acordo com uma investigação conduzida pela U.S. EPA, cada refinaria nos Estados Unidos produz uma média anual de 30.000 toneladas de borra de petróleo. De um modo geral, quanto maior a capacidade da refinaria, maior será a produção de borra de petróleo. Estima-se que uma tonelada de borra de petróleo é gerada para cada 500 toneladas de petróleo bruto tratado. Tem sido relatado que mais de 60 milhões de toneladas de borras de petróleo são produzidas a cada ano e mais de 1 bilhão de toneladas deste resíduo foram acumulados em todo o mundo.

Conforme a ABNT NBR 10004:2004, as borras de petróleo são classificadas como resíduos Classe I – Perigosos (resíduos que apresentam características como inflamabilidade, corrosividade, toxicidade ou patogenicidade). Assim, um dos principais problemas enfrentados pela indústria petroquímica está relacionado com a disposição segura deste resíduo, uma vez que a sua disposição e /ou tratamento inadequado pode causar sérios impactos ao meio ambiente e um potencial risco para a saúde humana (CERQUEIRA et al., 2011; CERQUEIRA et al., 2014).

No Brasil, as borras de petróleo são dispostas principalmente em lagoas, diques e *landfarmings* (biodegradação). Mais recentemente, estas borras de petróleo têm sido destinadas em aterros sanitários após o tratamento com argila bentonítica. No entanto, essas opções são geralmente caras e ambientalmente insustentáveis (PINHEIRO; HOLANDA, 2013).

Desta forma, considerando a toxicidade das borras de petróleo e sua grande geração em todo o mundo, o desenvolvimento de uma estratégia eficaz e ambientalmente correta para remediar estes resíduos ainda permanece um desafio. Por outro lado, o aumento da pressão pelas agências ambientais reguladoras tem motivado as indústrias a desenvolver tecnologias limpas de remediação de borras de petróleo (CERQUEIRA et al., 2011; HU; LI; ZENG, 2013).

## 2.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE BORRAS DE PETRÓLEO

### 2.3.1 *Landfarming*

O *landfarming* envolve a incorporação de resíduos no solo e a utilização de vários processos para degradar os contaminantes presentes. A atividade biológica normalmente

é a responsável pela maior parte da degradação dos poluentes orgânicos, embora os mecanismos de remoção física e química, tais como a evaporação e a fotodegradação, podem também ser importantes para alguns compostos. O *landfarming* é uma abordagem de tratamento no solo amplamente empregado, no qual o solo e a borra de petróleo são misturados e espalhados em um local de tratamento. A eficiência do tratamento pode ser melhorada pela manutenção da taxa de aplicação das borras de petróleo, aeração, adição de nutrientes, teor de umidade e o pH para manter a densidade microbiana e conseqüentemente favorecer o processo de biodegradação (HU; LI; ZENG, 2013).

Em comparação com outras tecnologias de tratamento de borras de petróleo, o *landfarming* tem muitas vantagens, tais como custos relativamente baixos de capital, operação simples, baixo consumo de energia e capacidade de tratar grandes volumes de borras de petróleo. No entanto, o processo de *landfarming* requer uma grande área de terra e é um processo muito demorado (normalmente de 6 meses a 2 anos ou até mais). Além disso, a temperatura pode afetar significativamente a eficiência de biodegradação do contaminante, e o desempenho do *landfarming* de borras de petróleo em regiões frias pode ser comprometido. Adicionalmente, no processo de *landfarming* pode ocorrer a emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs) e a poluição de águas subterrâneas, devido à migração de lixiviados contendo hidrocarbonetos do petróleo, fenóis e metais pesados (HU; LI; ZENG, 2013).

O tratamento por *landfarming* de um solo contaminado com borras de petróleo foi estudado por Wang et al. (2016). O solo contaminado com borras de petróleo foi misturado com hastes de algodão na razão de (1:4 m/m). Três lotes de 100 m<sup>2</sup> foram preparados para o tratamento por *landfarming* e um lote de 100 m<sup>2</sup> foi preparado para o tratamento de atenuação natural, o qual foi utilizado como referência. A duração do tratamento foi de 39 meses e o solo foi misturado a cada 2 meses para manter a umidade entre 20 – 40 %. A capacidade de tratamento pelo processo de *landfarming* foi avaliada pela redução dos hidrocarbonetos de petróleo e restauração da qualidade do solo. Após o tratamento do solo pelo processo de *landfarming*, a concentração residual de hidrocarbonetos totais de petróleo (TPHs) foi 12,57 mg g<sup>-1</sup>. A eficiência de remoção dos TPHs, da fração saturada e da fração aromática no solo contaminado foi de 68 %, 90 % e 86 %, respectivamente. As propriedades físico-químicas do solo tais como: pH, nutrientes, salinidade e matéria orgânica melhoraram após o tratamento pelo processo de *landfarming*. Os resultados microbiológicos revelaram um aumento da quantidade e diversidade microbiana no solo contaminado, sendo que predominaram espécies degradantes de hidrocarbonetos, como por exemplo: *Streptococcus* sp., *Shewanella* sp., *Bacillus* sp., *Pseudomonas* sp., *Marinobacteria* sp., *Thermoanaerobacter* sp. Comparado

ao tratamento de atenuação natural, o processo de *landfarming* apresentou maior remoção de TPHs e frações do petróleo, melhores propriedades físico-químicas do solo e maior quantidade e diversidade microbiana.

### 2.3.2 Compostagem em biopilhas

A compostagem de resíduos de petróleo em sistemas de biopilha tem recebido maior atenção como uma tecnologia substituta para o *landfarming*, o qual muitas vezes requer uma grande área de terra. A biopilha refere-se à mistura de resíduos em pilhas geralmente de 2 a 4 m de altura para a degradação por microrganismos endógenos ou exógenos. As pilhas podem ser estáticas com tubos de aeração instalados, ou misturadas por meio de dispositivos especiais. A eficiência do tratamento pode ser melhorada com o ajuste de umidade, temperatura, aeração, adição de biomassa (compostagem) e nutrientes (carbono, nitrogênio e fósforo). As biomassas geralmente incluem palha, serragem, casca e madeira chips, ou alguns outros materiais orgânicos. A adição de biomassa resulta num aumento da porosidade nas pilhas, a qual gera melhor distribuição do ar e umidade na matriz (HU; LI; ZENG, 2013).

Em relação ao processo de *landfarming*, a biopilha/compostagem apresenta melhor remoção dos hidrocarbonetos de petróleo das borras de petróleo, uma vez que gera condições controladas mais favoráveis para a biodegradação. Outra característica da biopilha/compostagem é que a temperatura nas pilhas pode aumentar até 70 °C ou mais, devido ao calor gerado pela intensa atividade microbiana. Esta tecnologia também pode ser aplicada na degradação dos hidrocarbonetos do petróleo sob condições climáticas extremas, como por exemplo na Antártica. Além disso, é uma tecnologia mais limpa, uma vez que a compostagem pode ser realizada em reatores e as emissões de COVs pode ser controlada por unidades auxiliares de coleta. A biopilha/compostagem é um processo de fácil implementação e pode ser projetado em locais com diferentes condições. No entanto, a capacidade de tratamento da biopilha/compostagem é muito menor do que a do tratamento por *landfarming*, e ainda requer uma área relativamente grande de solo e tempo significativamente longo de tratamento para a degradação de borras de petróleo (HU; LI; ZENG, 2013).

Ma et al. (2016) investigaram o desempenho do tratamento de um resíduo de perfuração de campo de petróleo (TPHs =  $3,52 \times 10^4$  mg kg<sup>-1</sup>) utilizando o processo de biopilhas em escala de bancada. Foram realizados quatro experimentos: 1) biopilha direta (DW), 2) biopilha + consórcio microbiano degradante de óleo (DW+M), 3) biopilha + consórcio microbiano + biomassa (pó de serra) (DW+M+BA), 4) biopilha + consórcio

microbiano + biomassa + nutrientes inorgânicos (uréia e  $K_2HPO_4$ ) (DW+M+BA+N). Após noventa dias de tratamento, foram removidos 41,0 %, 44,0 %, 55,7 % e 87,4 % de hidrocarbonetos totais do petróleo (TPHs) nas biopilhas "DW", "DW+M", "DW+M+BA" e "DW+M+N", respectivamente. A adição de nutrientes inorgânicos e biomassa resultou num aumento da eficiência de remoção de TPHs de 56,9 % e 26,6 %, respectivamente. Em contraste, a inoculação de microorganismos que degradam hidrocarbonetos influenciou muito pouco na remoção dos contaminantes (aumento de 7,3 %). A biopilha "DW+M+BA+N" alcançou maior remoção de contaminantes e também apresentou maior temperatura e menor valor de pH. A análise por GC-MS mostrou uma significativa redução dos TPHs no resíduo petrolífero após o tratamento por biopilhas. Os pesquisadores verificaram que a adição de nutrientes inorgânicos e biomassa (bioestimulação) pode melhorar significativamente o desempenho da biopilha, enquanto que a adição de inóculo microbiano (bioaugmentação) apresentou pouca influência na remoção dos contaminantes. No geral, os autores concluíram que o processo por biopilhas é uma tecnologia eficiente para a remediação de resíduos de perfuração de petróleo.

### 2.3.3 Estabilização/Solidificação

A tecnologia de estabilização/solidificação utiliza ligantes e aditivos para reduzir a mobilidade e toxicidade dos poluentes contidos nos resíduos, gerando um material sólido, inerte e estável, o qual pode ser disposto em aterros. A estabilização é um processo que reduz quimicamente o risco potencial de um resíduo por converter os contaminantes em compostos menos solúveis, móveis ou tóxicos. A solidificação refere-se à técnica que encapsula o resíduo, formando um material sólido, a qual não envolve necessariamente uma interação química entre os contaminantes e os aditivos de solidificação (MONTAÑÉS; SÁNCHEZ-TOVAR; ROUX, 2014). A natureza física do resíduo (como por exemplo, força, compressão, permeabilidade e durabilidade) é alterada após o tratamento (FALCIGLIA et al., 2014).

O uso desta tecnologia de disposição para resíduos inorgânicos tem sido amplamente divulgado. No entanto, a estabilização/solidificação foi considerada menos compatível com resíduos orgânicos, uma vez que os compostos orgânicos podem inibir a hidratação aglutinante do cimento e geralmente não são quimicamente ligados nos produtos aglutinantes da hidratação. Conseqüentemente pode ocorrer a lixiviação dos contaminantes orgânicos para o meio ambiente. Em geral, somente o cimento Portland como aglutinante não é eficaz para a imobilização dos contaminantes orgânicos. Para melhorar a eficiência do tratamento dos compostos orgânicos pela

estabilização/solidificação, pode-se utilizar ligantes que aumentam a sorção destes contaminantes (por exemplo, o uso combinado de cimento e carvão ativado), favorecendo assim a sua imobilização. As principais vantagens do processo de estabilização/solidificação são: é uma tecnologia rápida e eficiente para encapsular os hidrocarbonetos totais do petróleo, apresenta baixo custo e pode encapsular metais pesados das borras de petróleo. Dentre as principais desvantagens estão: remoção do teor de umidade da borra de petróleo antes do tratamento, os hidrocarbonetos totais do petróleo não podem ser removidos, pode ocorrer lixiviação dos contaminantes para o meio ambiente e o resíduo estabilizado/solidificado exige uma disposição adequada (HU; LI; ZENG, 2013).

Leonard e Stegemann (2010) estudaram o processo de estabilização/solidificação de um resíduo da perfuração do petróleo, no qual empregaram cimento Portland e cinzas volantes como ligantes. O resíduo de perfuração do petróleo era composto predominantemente por hidrocarbonetos alifáticos ( $C_{12}$ - $C_{32}$ ) na faixa de concentração de 1 - 140 mg kg<sup>-1</sup>. Os pesquisadores avaliaram a imobilização dos contaminantes entre 7 e 56 dias. Os resultados mostraram que o aumento da adição de cimento elevou a quantidade de hidrocarboneto lixiviado nos primeiros dias de tratamento, possivelmente devido as reações do teor de argila do resíduo em pH elevado, o qual afetou o processo de sorção. Contudo, este efeito foi atenuado pela adição das cinzas volantes, a qual aumentou a área superficial favorecendo o processo de sorção dos hidrocarbonetos. Os autores mostraram que a adição das cinzas volantes melhorou a imobilização dos contaminantes orgânicos, a qual pode ser considerada um aglutinante barato para o processo de estabilização/solidificação de resíduos orgânicos.

### **2.3.4 Processos Térmicos**

Diversos processos térmicos têm sido utilizados para o tratamento de resíduos contendo hidrocarbonetos, sendo especialmente relevantes os orientados ao tratamento de borras de petróleo.

A incineração, por exemplo, é um processo de combustão que ocorre na presença de excesso de ar e combustíveis auxiliares, sendo amplamente adotada em grandes refinarias para o tratamento de borras de petróleo. A temperatura no incinerador pode variar de 870 °C a 1200 °C, o que permite a degradação efetiva dos contaminantes orgânicos, incluindo HPAs (GAN; LAU; NG, 2009). A combustão de borra de petróleo em um incinerador pode proporcionar uma valiosa fonte de energia, a qual pode ser usada para acionar turbinas a vapor e como fonte de calor numa fábrica de recuperação de óleo

a partir de resíduos. Além do mais, uma redução significativa no volume de resíduos pode ser obtida após o tratamento pela incineração (HU; LI; ZENG, 2013). Este processo apresenta as desvantagens de alto consumo de energia e a emissão de poluentes, tais como  $SO_x$ ,  $NO_x$ , HCl, HPAs, dioxinas/furanos, metais e material particulado, o que geralmente limita a aplicação desta tecnologia (GAN; LAU; NG, 2009; HU; LI; ZENG, 2013; QIN et al., 2015). Outrossim, as cinzas e o efluente do lavador de gases gerados durante o processo de incineração são tóxicos e precisam de tratamento adicional. Em geral, a incineração requer elevados custos de capital e de operação, sendo que um custo superior a US\$ 800 por tonelada de borra de petróleo foi relatado na literatura (HU; LI; ZENG, 2013).

O coprocessamento é a utilização de resíduos como matéria-prima (sem alterar a qualidade do produto final) como fonte de energia ou para substituir os recursos naturais minerais (reciclagem de materiais) e os combustíveis fósseis (recuperação de energia) em processos industriais, principalmente nas indústrias de energia intensiva, tais como cimento, cal, aço, vidro e geração de energia (LAMAS; PALAU; CAMARGO, 2013). Os principais combustíveis alternativos utilizados nas indústrias de cimento são: óleos usados, borras de petróleo, solventes orgânicos, solos contaminados com óleos, escória de metais, lodos de ETE, resíduos de plástico e papel, entre outros (MADLOOL et al., 2011; LAMAS; PALAU; CAMARGO, 2013). As indústrias de cimento são particularmente adequadas para o coprocessamento de resíduos, devido às altas temperaturas atingidas dentro de seus fornos, faixa de 1200 °C a 1500 °C, as quais favorecem a degradação de compostos tóxicos formados durante a queima dos resíduos (STAFFORD et al., 2015). Conseqüentemente, quantidades significativas de gases de efeito estufa são liberados para a atmosfera devido a queima de combustíveis fósseis para suprir a necessidade energética das indústrias de cimento (MADLOOL et al., 2011). Além das dimensões ambientais do coprocessamento, esta técnica se não for utilizada corretamente pode causar riscos para a saúde dos trabalhadores e da população vizinha (STAFFORD et al., 2015).

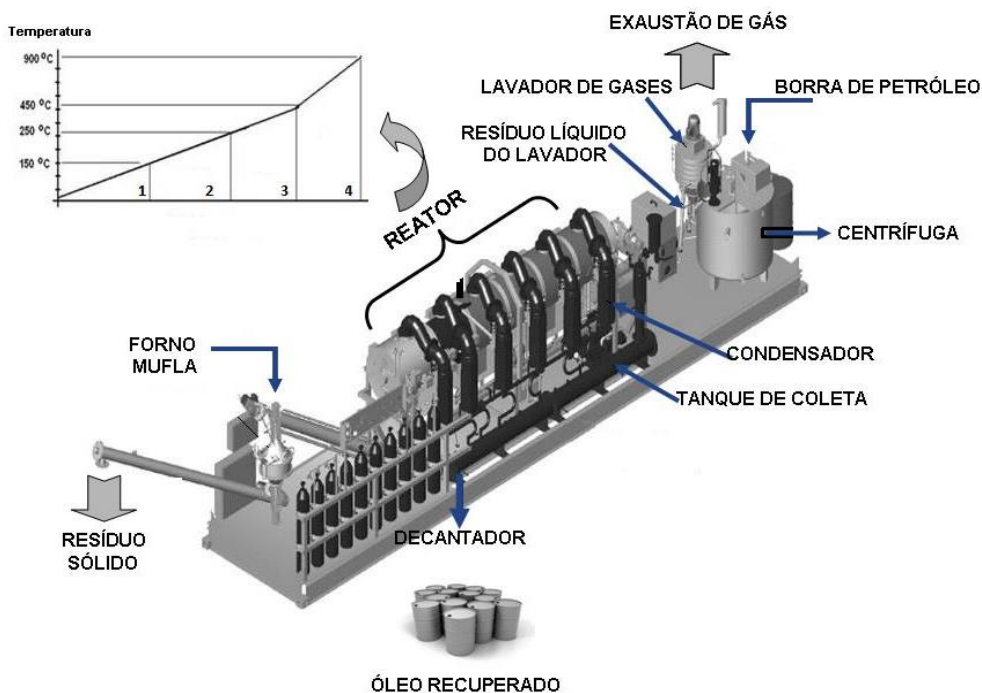
A pirólise é a decomposição térmica de materiais orgânicos em temperaturas elevadas (faixa de 200 °C a 1000 °C) e ambiente inerte. Durante a pirólise, o resíduo passa por processos de vaporização, craqueamento e condensação dentro de um reator (HOSSAIN; DAVIS, 2013). O processo de pirólise produz hidrocarbonetos de baixo peso molar na fração líquida, gases não condensáveis e carvão. A pirólise tem a vantagem de recuperar o óleo da borra de petróleo que pode ser facilmente armazenado e transportado (HU; LI; ZENG, 2013). Em comparação com o processo de incineração, a pirólise de borra de petróleo tem recebido mais atenção por causa de suas condições suaves de operação, recuperação de energia (óleo e gás) e baixa emissão de poluentes

(QIN et al., 2015). O carvão gerado na pirólise, geralmente representa de 30-50 % em massa da borra de petróleo e pode ser aplicado como um sorvente para a remoção de diferentes poluentes em correntes gasosas, tais como o H<sub>2</sub>S ou NO<sub>x</sub>. Apesar destas vantagens, a implementação da pirólise em larga escala pode ser restringida pelo baixo valor econômico dos produtos gerados e os equipamentos de processamento relativamente complexos. O elevado custo operacional é principalmente devido à grande quantidade de energia externa necessária para que a reação endotérmica ocorra. Além disso, a borra de petróleo normalmente contém um teor de água relativamente elevado. Desta forma, a remoção da água antes do tratamento da pirólise pode aumentar significativamente o custo global do processo (HU; LI; ZENG, 2013).

Conesa et al. (2014) investigaram o processo de pirólise de uma borra de petróleo proveniente de uma refinaria de petróleo. Os experimentos foram conduzidos em um reator piloto equipado com um sistema de condensação de compostos semivoláteis, no qual foi introduzido aproximadamente 700 g de borra de petróleo antes do aquecimento do reator. As condições operacionais foram as seguintes: faixa de temperatura (350 °C – 530 °C), atmosfera de nitrogênio (1,5 L min<sup>-1</sup>) e tempo de processo (mais de duas horas). Em baixas temperaturas, a geração de fração sólida (carvão) é elevada e diminui à medida que a temperatura de pirólise aumenta, ao contrário da fração líquida, a qual aumenta com o aumento da temperatura. Na fração gasosa os principais compostos gerados foram: metano, etano, etileno, propano e propileno. Na fração líquida, o rendimento de hidrocarbonetos leves (C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>) aumentou com o aumento da temperatura (30 % em massa na temperatura de 530 °C), enquanto que dos compostos aromáticos diminuiu.

#### 2.3.4.1 Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos (TTRM)

A empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda (Joinville – SC) por meio de um contrato de cooperação tecnológica com a Petrobras S/A desenvolveu um processo intitulado Tratamento Térmico de Resíduos Multifásicos (TTRM). O processo TTRM (Figura 5) possibilita o tratamento de resíduos contendo água, óleo e sólidos, permitindo de modo integrado o aproveitamento do óleo agregado ao resíduo.



**Figura 5** - Representação simplificada do sistema TTRM.

Fonte: o autor.

No equipamento denominado TELAB K200 (planta semi-industrial com capacidade de processamento de  $200 \text{ kg h}^{-1}$ ), o resíduo (tipicamente borras de petróleo) é submetido a processos térmicos de dessorção, volatilização e pirólise branda, os quais permitem a quebra de moléculas pesadas, como as resinas e os asfaltenos.

O sistema consiste essencialmente de um reator horizontal com três zonas distintas de aquecimento (Figura 6). A planta semi-industrial possui seis condensadores acoplados no topo do reator (Figura 7), os quais funcionam como saída para cada zona de aquecimento do processo.





**Figura 6** - Unidade térmica semi-industrial TELAB K200.

Fonte: o autor.



**Figura 7** - Sistema de condensação da unidade térmica semi-industrial TELAB K200.

Fonte: o autor.

Primeiramente, a borra de petróleo passa por uma centrífuga, para separar a água livre do resíduo. Em seguida, a borra de petróleo centrifugada é bombeada para dentro do reator, o qual opera sob vácuo e atmosfera inerte (nitrogênio). No reator, a borra de petróleo é conduzida por uma rosca transportadora e então é submetida às diferentes zonas de aquecimento, as quais são:

Zona 1 – Temperaturas de até 150 °C para volatilização da água e dos hidrocarbonetos leves;

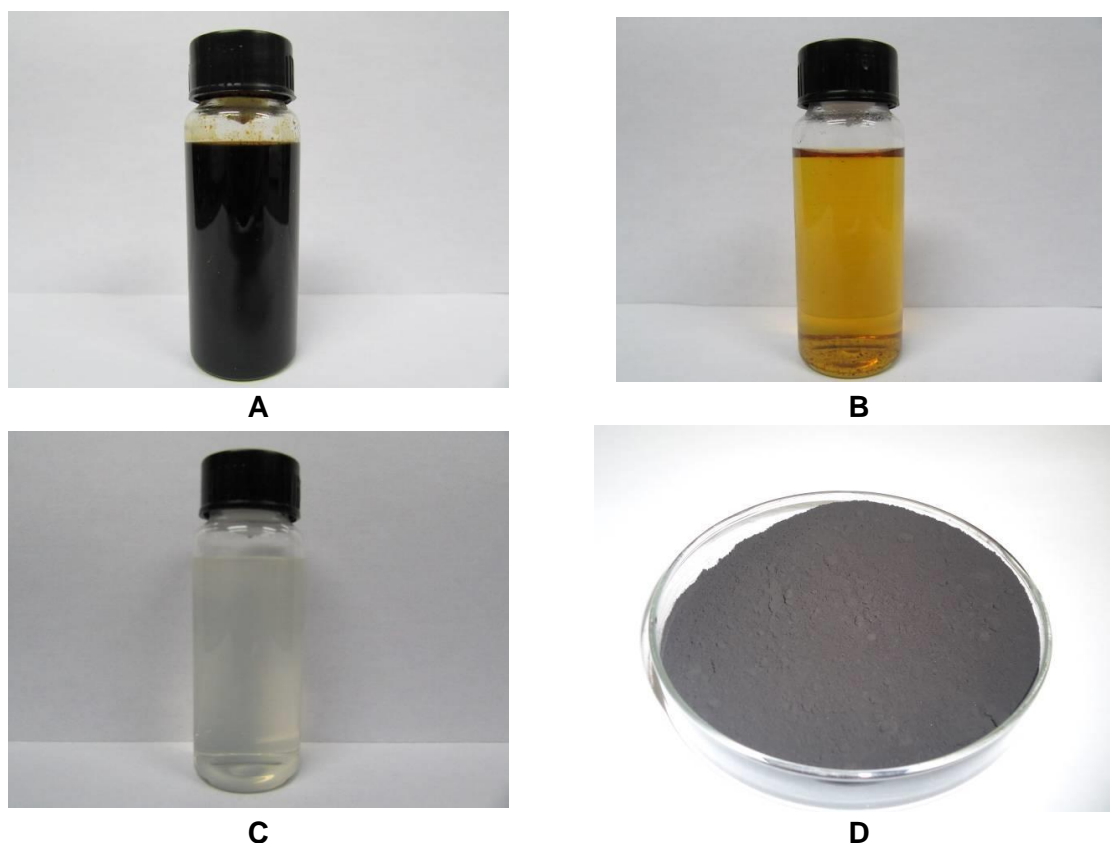
Zona 2 - Temperaturas de até 250 °C para promover a dessorção térmica e o início das reações de pirólise;

Zona 3 - Temperaturas de até 450 °C para efetuar a pirólise branda e converter os compostos mais pesados em compostos com massas molares inferiores.

Enquanto a borra de petróleo é transportada pelo reator, os gases volatilizados (água e óleo) são condensados e armazenados em um tanque de coleta, os quais são posteriormente separados por decantação. Os gases não condensáveis são direcionados para o lavador de gases, no qual é gerado um resíduo líquido após a lavagem.

No final do reator, a fração sólida é direcionada à uma mufla, na qual podem ser programadas temperaturas maiores do que as temperaturas das zonas de aquecimento. A temperatura média usada na mufla é de 900 °C. Esse processo permite a remoção dos compostos orgânicos que eventualmente ainda estejam presentes nos sólidos.

Quando a borra de petróleo é submetida ao tratamento térmico no equipamento TELAB, são geradas basicamente três frações (aquosa, oleosa e sólida), conforme mostrado na Figura 8.



**Figura 8** - Fração oleosa (A), resíduo líquido decantado (R1) (B), resíduo líquido proveniente do lavador de gases (R2) (C) e resíduo sólido (D) gerados no tratamento térmico da borra de petróleo no processo TTRM.

Fonte: o autor.

A possível rota para a fração oleosa recuperada das borras de petróleo é o seu reaproveitamento no processo de refino do petróleo. As frações aquosas e sólida foram objetos de estudo, visando a sua remediação frente aos parâmetros contidos nas legislações ambientais vigentes.

O resíduo líquido decantado (R1) apresenta elevada concentração de espécies fenólicas, nitrogênio amoniacal e DQO, presença de algumas espécies metálicas (por exemplo, ferro e zinco) e alto teor de óleos e graxas.

O resíduo líquido proveniente do lavador de gases (R2) é caracterizado por alta concentração de compostos orgânicos voláteis, DQO e baixo teor de espécies fenólicas.

Por sua vez, o resíduo sólido é composto basicamente de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, material inorgânico (areia, silte e argila), compostos minerais (calcita, magnetita, caulinita, barita, quartzo entre outros) e uma significativa concentração de espécies metálicas como ferro, cálcio, sódio, alumínio e bário (COSTA, 2010).

Em virtude da elevada heterogeneidade e diversidade na origem das borras de petróleo, o balanço de massas do processo TTRM apresenta grande variedade. Em média, o balanço de massas da borra de petróleo da UO-SEAL apresenta um teor de 19 % de óleo, 27 % de resíduo sólido, 48 % de resíduo líquido (R1) e 6 % de gases não condensáveis. Geralmente, as vazões da borra de petróleo, do resíduo sólido e do resíduo líquido proveniente do lavador de gases (R2) no equipamento TELAB K200 são de 160 kg h<sup>-1</sup>, 55 kg h<sup>-1</sup> e 140 L h<sup>-1</sup>, respectivamente.

## 2.4 TRATAMENTO CONVENCIONAL DE RESÍDUOS LÍQUIDOS

Em função da sua natureza, os processos de remediação de resíduos podem ser classificados em biológicos, físicos e químicos, cada um dos quais apresentando peculiaridades que serão resumidamente discutidas a seguir.

### 2.4.1 Processos Biológicos

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais frequentemente utilizados no contexto industrial, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente, transformando compostos orgânicos tóxicos em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (processos aeróbios) ou CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (processos anaeróbios), com custos relativamente baixos (ASHRAFI; YERUSHALMI; HAGHIGHAT, 2015; TRELLU et al., 2016).

Os processos aeróbios se fundamentam na utilização de consórcios de microrganismos, usualmente bactérias, fungos e protozoários, que metabolizam matéria orgânica na presença de oxigênio molecular. As suas formas mais comuns de aplicação industrial estão representadas pelas lagoas aeradas e pelos sistemas de lodos ativados. Os principais inconvenientes associados ao tratamento biológico aeróbio são a formação de grandes quantidades de lodo, exige grandes áreas para implementação e por se tratar de uma tecnologia de longo prazo (FARHADIAN et al., 2008; ASHRAFI; YERUSHALMI; HAGHIGHAT, 2015).

Os processos anaeróbios são aqueles que utilizam microrganismos que proliferam na ausência de oxigênio. A degradação anaeróbia da matéria orgânica produz metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), a qual envolve a interação de quatro grupos metabólicos diferentes de bactérias: hidrolíticas, acidogênicas, acetogênicas e metanogênicas (SKOUTERIS et al., 2012). Uma série de indústrias tem utilizado diferentes tecnologias anaeróbias devido a menor geração de lodos, menor exigência nutricional, capacidade de degradar alta carga orgânica, menor área para implementação e finalmente a produção de energia renovável (biogás). No entanto, os processos anaeróbios são significativamente influenciados por um número de fatores como o tipo e a variabilidade do efluente, o tipo de contaminante orgânico no afluente e o seu pH, entre outros (SKOUTERIS et al., 2012; ASHRAFI; YERUSHALMI; HAGHIGHAT, 2015).

Firmino et al. (2015) investigaram a bioremediação anaeróbia *ex situ* de um efluente sintético contendo BTEXs ( $18 \text{ mg L}^{-1}$ ) em escala de bancada utilizando um bioreator de fluxo contínuo. A influência do tempo de retenção hidráulico, da recirculação do efluente e da concentração do co-substrato (etanol) foi investigada em um bioreator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) operado sob condições metanogênicas. Os BTEXs alcançaram uma boa remoção (63 %) com um tempo de retenção hidráulico de 24 h. A recirculação do efluente na remoção dos BTEXs não foi evidente quando se utilizaram elevadas concentrações do co-substrato (etanol), mas foi significativa quando baixas concentrações foram aplicadas. A redução da concentração de etanol teve um impacto positivo na remoção de BTEXs (de 80 % para 86 %), especialmente para o benzeno (de 51 % para 62 %).

#### **2.4.2 Processos Físicos**

Os tratamentos físicos de efluentes são caracterizados basicamente por processos de separação de fases (ex. sedimentação, decantação, filtração, centrifugação e flotação), transferência de fases (ex. adsorção, *air-stripping* e extração por solventes) e

processos de separação molecular envolvendo membranas (ex. hiperfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e diálise) (ASHRAFI; YERUSHALMI; HAGHIGHAT, 2015; TEE et al., 2016; PATIL; CHAVAN; OUBAGARANADIN, 2016).

De maneira geral, os procedimentos citados podem permitir uma eficiente depuração dos efluentes. Entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Embora o volume dos resíduos seja significativamente reduzido, a disposição destas fases representa um problema adicional, em função da usual elevada concentração das substâncias poluentes. Apesar disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento final se apresenta praticamente insubstituível, principalmente em razão de se tratar de tecnologia consolidada. Neste sentido, a tecnologia de filtração com membranas vem demonstrando um grande potencial, principalmente no tratamento e reaproveitamento de águas residuais de processos industriais (FREIRE et al., 2000; AHMED et al., 2010; ZHENG et al., 2015).

A remoção de fenóis de uma solução aquosa foi avaliada por Víctor-Ortega, Ochando-Pulido e Martínez-Férez (2016), os quais utilizaram uma coluna contendo resinas de troca iônica (Amberlyst A26, uma resina de troca aniônica de base forte; e Amberlite IRA-67, uma resina de troca aniônica de base fraca). A influência da concentração de fenóis ( $1 - 200 \text{ mg L}^{-1}$ ) na corrente de alimentação foi investigada, assim como o efeito do tempo de recirculação da solução (0-60 min). Para a resina Amberlyst A26, o equilíbrio foi obtido em cerca de 7 minutos para as concentrações de fenóis inferiores a  $20 \text{ mg L}^{-1}$ , e para as concentrações de fenóis na faixa de  $20 - 200 \text{ mg L}^{-1}$  foi da ordem de 15 minutos. No entanto, para a resina Amberlite IRA-67, o equilíbrio foi atingido em torno dos primeiros 15 minutos para todas as concentrações de fenóis estudadas. A eficiência de remoção de fenóis para a resina Amberlyst A26 diminuiu de 99,6 % ( $1 \text{ mg L}^{-1}$  de fenóis na alimentação) para 74,2 % para a maior concentração ensaiada ( $200 \text{ mg L}^{-1}$  de fenóis na alimentação). Por outro lado, a eficiência de remoção de fenóis para a resina Amberlite IRA-67 diminuiu de 65,7 % ( $1 \text{ mg L}^{-1}$  de fenóis na alimentação) para 22,1 % para a maior concentração utilizada ( $200 \text{ mg L}^{-1}$  de fenóis na alimentação). Os pesquisadores confirmaram que a resina Amberlyst A26 pode ser consideravelmente mais eficiente na remoção de fenol de efluentes industriais.

A sorção de BTX em uma organo-zeólita Na-P1 foi avaliada por Szala et al., (2015). Os autores utilizaram cinzas da combustão de carvão para sintetizar a zeólita Na-P1, a qual foi modificada com um surfactante brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) nas seguintes quantidades de capacidade de troca catiônica externa (ECEC): 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0. Os pesquisadores avaliaram as propriedades de sorção das organo-zeólitas em uma solução aquosa contendo benzeno ( $50 \text{ mg L}^{-1}$ ), tolueno ( $100 \text{ mg}$

L<sup>-1</sup>), p-xileno (250 mg L<sup>-1</sup>). Os resultados mostraram que a modificação da zeólita Na-P1 por HDTMA melhora as propriedades de sorção para o benzeno e tolueno, sendo que a modificação com ECEC de 1,0 provou ser o melhor sorvente desses compostos. O xileno foi o composto mais sorvido na zeólita, no entanto, a eficiência de sorção a partir de soluções aquosas não depende da quantidade do agente surfactante utilizado. Os experimentos provaram que é possível remover mais de 95 % de tolueno e xileno e mais do que 85 % de benzeno a partir de soluções aquosas.

### 2.4.3 Processos Químicos

Os tratamentos químicos vêm apresentando uma enorme aplicabilidade em processos ambientais, principalmente objetivando a desinfecção e purificação de água e de efluentes industriais. Dentre os vários processos químicos disponíveis, importante destaque deve ser dado aos processos de cloração e ozonização, os quais, além de apresentar custos competitivos com praticamente qualquer outro agente químico, apresentam importante capacidade desinfetante (PRASSE et al., 2015; LEE et al., 2015).

Processos oxidativos fundamentados em cloração e ozonização também são alternativas para a degradação de poluentes orgânicos. A cloração é o método de desinfecção mais tradicional usado nos tratamentos de água e efluentes, devido à sua boa relação custo-eficiência e simplicidade (LEE et al., 2015). No entanto, durante o processo de cloração dos efluentes, o cloro pode reagir com a matéria orgânica dissolvida e produzir vários subprodutos da desinfecção. Os trihalometanos (THMs) e os ácidos haloacéticos (HAAs) são considerados dois grandes grupos dos subprodutos da desinfecção. Verificou-se que muitos destes subprodutos foram identificados com atividade genotóxica, mutagênica e/ou carcinogênica e considerados como risco tóxico para os seres humanos e organismos aquáticos (SUN et al., 2009; NOUTSOPOULOS et al., 2015).

A ozonização é relatada como sendo mais eficaz em relação à cloração com uma forte característica biocida. O ozônio tem um alto poder de oxidação e pode facilmente difundir-se através de uma membrana microbiana para o citoplasma das células. A inativação dos microrganismos por ozonização é causada principalmente pela oxidação direta de moléculas de ozônio dissolvidas (LEE et al., 2015). Além disso, a ozonização é uma tecnologia bem estabelecida e amplamente utilizada. Porém, apesar dos excelentes resultados obtidos na degradação de compostos orgânicos, este processo é um tratamento intensivo de energia, caracterizado por elevados custos operacionais, principalmente associados à geração de ozônio (FU et al., 2015; GIMENO et al., 2016).

Ademais, o processo de ozonização também pode gerar subprodutos indesejáveis no tratamento de efluentes, tais como os aldeídos e compostos bromados, os quais podem causar câncer renal (LEE et al., 2015).

A integração de processos de cloração e oxidação por Fenton foi proposta por Zhang et al. (2013) com o objetivo de remover compostos fenólicos ( $27,2 \text{ g L}^{-1}$ ) de um efluente industrial com elevada carga orgânica ( $\text{DQO} = 70.600 \text{ mg L}^{-1}$ ). No processo de cloração, os pesquisadores utilizaram 2 L de efluente, no qual foram adicionadas quantidades otimizadas de clorato de sódio. Quando o clorato de sódio é adicionado ao efluente, o cloro é produzido e reage com os fenóis do efluente para produzir os clorofenóis. No processo de cloração do efluente a DQO reduziu 98,3 %. Em seguida, os autores empregaram a oxidação por Fenton no efluente industrial para a remoção dos fenóis remanescentes, os quais utilizaram as seguintes condições experimentais:  $\text{Fe}^{2+}$ :  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $4700 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH: 3,0 e 5 h de reação. Os autores verificaram que os fenóis remanescentes podem ser removidos de forma eficaz pelo processo Fenton, no qual a DQO reduziu para  $72 \text{ mg L}^{-1}$  nas condições otimizadas.

Ziabari, Khezri e Kalantary (2016) estudaram o efeito do processo de ozonização no tratamento de água contaminada por diesel. Os experimentos foram conduzidos em escala de bancada com uma solução aquosa de diesel ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ), temperatura ambiente, diferentes valores de pH da solução (3 – 11), taxa de vazão do gás entre ( $1 - 2 \text{ L min}^{-1}$ ) e concentração de ozônio de  $20 \text{ mg L}^{-1}$ . Os resultados mostraram que os valores ótimos do pH da solução, vazão de ozônio e tempo de reação foram de 7,0 ;  $1,5 \text{ L min}^{-1}$  e 35 minutos. Nestas condições, a eficiência de remoção dos hidrocarbonetos totais do petróleo variou entre 53 % e 61 %.

## 2.5 PROCESSOS DE OXIDAÇÃO AVANÇADA (POAs)

Normalmente, as técnicas convencionais de remediação de resíduos industriais não conseguem se adequar aos parâmetros exigidos pela legislação ambiental. Seja pelo caráter não destrutivo dos processos físicos, pela resistência de alguns poluentes orgânicos aos processos biológicos, pela formação de compostos recalcitrantes no processo de cloração ou ainda pelo alto custo do processo de ozonização; é possível observar que inexistem alternativas eficientes e economicamente viáveis para a remediação de resíduos industriais contendo compostos orgânicos tóxicos. Diante desta realidade, nos últimos anos vem crescendo o interesse pelo desenvolvimento de novas tecnologias, dentre as quais destacam-se os processos de oxidação avançada (YAP; GAN; NG, 2011; MARTÍN et al., 2010; HUANG et al., 2010; DUAN et al., 2013).

Os processos de oxidação avançada são basicamente processos físico-químicos que se fundamentam na geração *in situ* de espécies radicalares, principalmente radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), que apresenta um potencial redox de aproximadamente  $E^0 = 2,8 \text{ V}$ . Os POAs têm sido empregados com sucesso no tratamento de inúmeros resíduos contendo espécies recalcitrantes e tóxicas, em alguns casos promovendo a sua mineralização praticamente completa (KLAMERTH et al., 2010; BOKARE; CHOI, 2014).

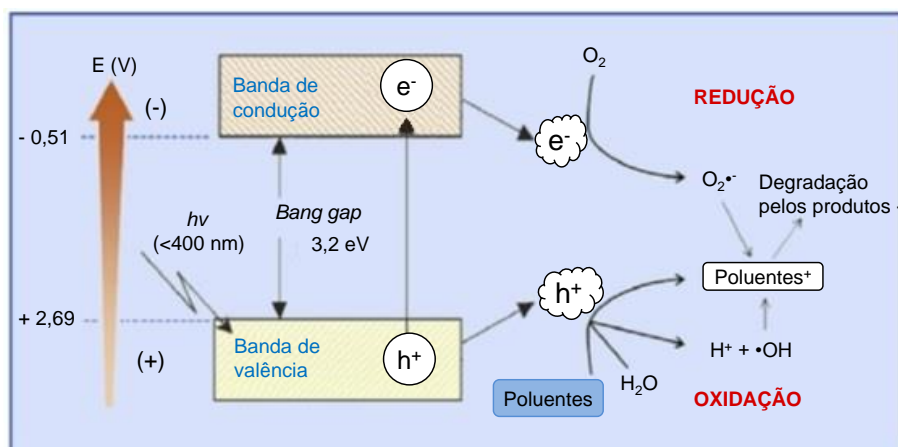
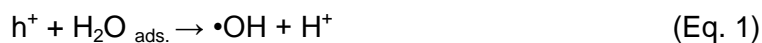
### 2.5.1 Fotocatálise Heterogênea

Dentro do contexto dos POAs, a fotocatálise heterogênea pode ser considerada uma técnica clássica, a partir da qual grande parte dos conceitos envolvidos nos processos oxidativos avançados foram elucidados. A degradação de compostos orgânicos pela fotocatálise heterogênea, assim como os princípios que fundamentam o processo, tem sido bem documentada (MOREIRA et al., 2012; EMELINE et al., 2012; NAEEM; OUYANG, 2013; SUZUKI; ARAKI; YAMAMOTO, 2015; BORGES et al., 2016b).

Muitos semicondutores, tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{GaP}$ , têm sido testados como fotocatalisadores. O catalisador mais utilizado no processo de fotocatálise heterogênea é o semicondutor  $\text{TiO}_2$ . O  $\text{TiO}_2$  provou ser o fotocatalisador mais adequado em muitas aplicações ambientais devido as suas características de inércia química, fotoestabilidade a longo prazo, baixo custo, atoxicidade e facilidade de obtenção (BORGES et al., 2016a; BORGES et al., 2016b; MALATO et al., 2016; CHENG et al., 2016).

A fotocatálise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (geralmente  $\text{TiO}_2$ ) por luz solar ou artificial. Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), sendo a região entre elas chamadas de “*band gap*”. A absorção de fótons com energia superior à energia do “*band gap*” resulta na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, com geração concomitante de uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência. Estas lacunas mostram potenciais bastante positivos, na faixa de 2,0 a 3,5 eV, o que permite a geração de radicais hidroxilas a partir das moléculas de água (ou íons hidroxila) sorvidas na superfície do semicondutor (Equações 1 e 2), os quais podem subseqüentemente oxidar o contaminante orgânico (AHMED et al., 2011; CHENG et al., 2016). A Figura 9 apresenta o diagrama esquemático da remoção de poluentes orgânicos pelo processo de fotocatálise heterogênea com  $\text{TiO}_2$ .





**Figura 9** - Ilustração esquemática da decomposição de poluentes orgânicos por fotocatalise heterogênea com  $TiO_2$ .

Fonte: CHENG et al.(2016).

Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes, gerando  $CO_2$ ,  $H_2O$  e íons do heteroátomo presente (MALATO et al., 2016). Algumas classes de compostos suscetíveis de degradação por fotocatalise são alcanos, cloroalifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, clorofenóis, herbicidas, surfactantes e corantes (AHMED et al., 2011; CHENG et al., 2016).

Métodos heterogêneos orientados à remediação de efluentes industriais, ou pelo menos para substratos de interesse ambiental, são abundantes (SHABAN et al., 2012; KHRAISHEN et al., 2012; BORGES et al., 2016a; CARBAJO et al., 2016). Entretanto, a aplicação destes procedimentos em níveis industriais é bastante discutida, principalmente em função de desvantagens que derivam do seu caráter heterogêneo. Neste sentido, a dificuldade na penetração da radiação em um meio que contém uma fina suspensão de partículas opacas e a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores uma vez terminado o processo, constituem-se nas principais desvantagens destes métodos (BORGES et al., 2016a). Com o intuito de contornar estes problemas, muitos trabalhos sobre imobilização de semicondutores, em suportes como carvão ativado, zeólitas, cerâmicas, sílicas, vidros, polímeros e outros, têm sido desenvolvidos (KHALILIAN et al., 2015; SARKAR;

CHAKRABORTY; BHATTACHARJE, 2015; VAIANO et al., 2015; HE et al., 2016; SHET; VIDYA, 2016 ).

É importante salientar que, em função da fotosensibilidade de muitos substratos, a degradação fotocatalítica pode ser em função, não apenas dos mecanismos mediados por radical hidroxila, mas também pela quebra de ligações lábeis que é propiciada pela incidência de radiação (SANCHES et al., 2011; XU et al., 2013; ALLAN et al., 2016). Por exemplo, Nguyen, Hsieh e Juang (2016) aplicaram a fotólise direta utilizando uma lâmpada de UV (100 W) em soluções aquosas contendo fenol, o-cresol e 4-clorofenol, os quais alcançaram as eficiências de remoção de 14 %, 11 % e 33 %, respectivamente, em 3 h de tratamento.

A degradação fotocatalítica com  $\text{TiO}_2$  e irradiação UV-A de fenol e 4-clorofenol em suspensões aquosas foi investigada por Naeem e Ouyang (2013). O efeito de diferentes materiais de suporte (carvão ativado, zeólita, sílica e casca de arroz) misturados com  $\text{TiO}_2$  foram estudados para atingir a máxima eficiência de degradação dos poluentes. A suspensão foi preparada pela adição de 50 mg de  $\text{TiO}_2$  em 200 mL de solução aquosa de fenol ou de 4-clorofenol ( $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), utilizando diferentes quantidades (25 mg, 50 mg e 100 mg) de material de suporte em pH 5. Todos os suportes com  $\text{TiO}_2$  aumentaram a degradação fotocatalítica de fenol e 4-clorofenol em relação a degradação somente com o  $\text{TiO}_2$  em 120 minutos de reação. A quantidade ótima para todos os materiais de suporte foi de 50 mg. A ordem de eficiência de degradação para os três suportes foram: carvão ativado > zeólita > sílica. A degradação de fenol e 4-clorofenol melhorou de 70,6 % para 87,6 % e 80,6 % para 89,7 %, respectivamente, em 120 min de fotocatalise na presença de carvão ativado. Um resultado semelhante foi obtido quando a casca de arroz foi utilizada como material de suporte. Os autores concluíram que a casca de arroz pode ser utilizada como uma alternativa ao carvão ativado e as zeólitas.

A degradação de soluções aquosas de fenol, o-cresol e 4-clorofenol pelo processo de fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  e radiação UV foi estudada por Nguyen, Hsieh e Juang (2016). Os experimentos foram conduzidos em um reator de bancada, no qual foi adicionado 1 L de solução aquosa de poluente e 1 g de  $\text{TiO}_2$ . A suspensão foi mantida em agitação e fotoassistida por radiação UV (100 W) por 3 h de tratamento. As eficiências de remoção alcançadas para o fenol, o-cresol e 4-clorofenol foram de 70 %, 65 % e 74 %, respectivamente.

### 2.5.2 Processos Fenton

Os processos Fenton englobam reações de peróxidos (geralmente peróxido de hidrogênio,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) com íons de ferro, para formar espécies ativas de oxigênio que oxidam

compostos orgânicos ou inorgânicos. A reação de Fenton foi descoberta por H.J.H Fenton em 1894, quem relatou a ativação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  por sais ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) na oxidação de ácido tartárico (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

O mecanismo tradicionalmente aceito para o processo Fenton é representado pelas Equações 3 a 11, que descrevem reações bem caracterizadas na literatura (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CHENG et al., 2016).

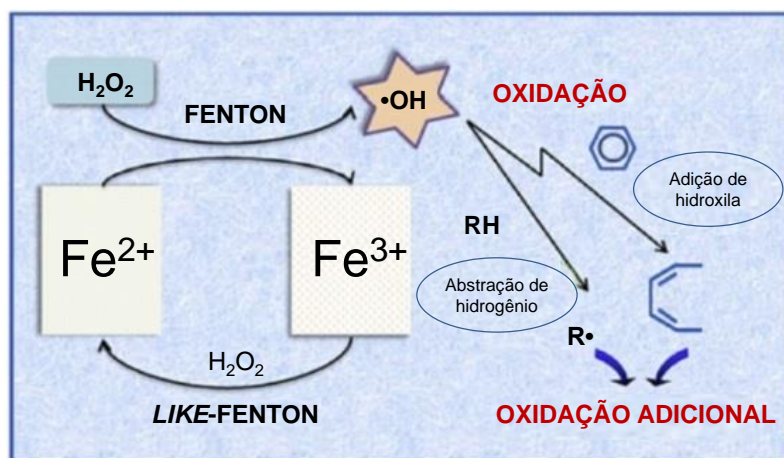


A Eq. (3) é reconhecida como o núcleo da química de Fenton e implica na oxidação de íons ferrosos à íons férricos e a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em radicais hidroxila. Deve ser notado que a adição de ferro em pequenas quantidades atua como um catalisador, enquanto o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é continuamente consumido para a produção de radicais hidroxila (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; CHENG et al., 2016).

Os íons férricos gerados podem ser reduzidos pela reação com excesso de peróxido de hidrogênio para formar novamente íon ferroso e mais radicais, como mostrado na equação 4. Esta reação é chamada de *like*-Fenton e, embora mais lenta do que a reação de Fenton, permite regenerar  $\text{Fe}^{2+}$  num mecanismo cíclico eficaz. Além de regenerar o íon ferroso, esta reação leva à geração de radicais hidropéroxila ( $\bullet\text{O}_2\text{H}$ ), os quais, apesar de apresentarem um menor potencial padrão de redução do que o radical hidroxila, também podem reagir com contaminantes orgânicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CHENG et al., 2016).

As equações 4 a 7 representam os passos limitantes na química do Fenton, na qual o peróxido de hidrogênio é consumido e o íon ferroso é regenerado a partir do íon férrico. As reações representadas pelas equações 8 a 11 também foram relatadas nos processos Fenton, correspondendo as reações radical-radical que normalmente diminuem a capacidade de oxidação do sistema (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR,

2014). A Figura 10 representa a degradação de compostos orgânicos por processos Fenton.



**Figura 10** - Ilustração esquemática da decomposição de compostos orgânicos por processos Fenton.

Fonte: CHENG et al. (2016).

Na ausência ou na presença de qualquer molécula orgânica a ser oxidada, a decomposição do peróxido de hidrogênio em oxigênio molecular e água ocorre de acordo com a Equação (12). Esta reação leva a um grande consumo de oxidante e, portanto, a um aumento desnecessário no custo do tratamento (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).



O radical hidroxila pode oxidar espécies orgânicas (RH) por abstração de prótons (equação 13), produzindo radicais bastante reativos, os quais podem acoplar formando dímeros (Equação 14) ou reagir com os íons ferrosos e férricos, como mostrado nas equações 15 e 16 (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CHENG et al., 2016).



A grande vantagem do processo Fenton está associada à sua elevada capacidade de mineralização, o que o diferencia de outros processos físico-químicos fundamentados em processos de floculação, precipitação e adsorção em carvão ativado, que geram poluição secundária (BAGAL; GOGATE, 2014). Além do mais, o tratamento de efluentes utilizando o processo Fenton resulta na redução da toxicidade, melhora na biodegradabilidade e remoção de cor e odor (ZENG et al., 2013; ANTONOPOULOU et al., 2014; HAYAT et al., 2015).

O processo Fenton pode ser realizado em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Desta forma, equipamentos altamente complicados e sistemas pressurizados não são necessários para o processo de oxidação, tornando-se uma tecnologia viável para a aplicação direta em escala de laboratório ou em grande escala industrial. Além disso, os reagentes necessários estão prontamente disponíveis, são fáceis de armazenar e manusear, são seguros e não causam danos ao meio ambiente (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; CHENG et al., 2016).

No entanto, o processo apresenta dois inconvenientes importantes. O primeiro é relativo ao desperdício de oxidantes, devido ao efeito sequestrante de radical hidroxila por parte do excesso de peróxido de hidrogênio (Equação 9) e a sua autodecomposição (Equação 12). O segundo refere-se à perda contínua de íons de ferro em solução e à formação de lama. Enquanto a constante de velocidade do processo representado pela equação 3 varia entre 40 e 80 L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, a constante de velocidade do processo descrito pela equação 4 é da ordem de 9,1 x 10<sup>-7</sup> L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>. Isto indica que o consumo de íons ferrosos é mais rápido do que a sua regeneração, resultando na formação de uma grande quantidade de lama de hidróxido de ferro durante o processo, a qual causa problemas de separação adicional e disposição final. Vários inconvenientes econômicos e ambientais têm sido relatados com a geração de lama pelos processos Fenton (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; CHENG et al., 2016).

Para contornar este último inconveniente tem sido proposto o uso de ferro imobilizado, em matrizes como argila, sílicas, alumina, cinzas, carbono e dentre outras (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Adicionalmente, processos heterogêneos fundamentados no uso de ferro metálico têm recebido muita atenção nos últimos anos, uma vez que evita a formação de lama (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

A remoção de fenol (100 mg L<sup>-1</sup>) de um efluente sintético pelo processo Fenton em um reator de leito fluidizado gás-líquido foi estudada por Zhou et al. (2012). Os fatores que afetam a taxa de remoção de fenol foram investigados, como por exemplo, a concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup>, a razão molar de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>], o pH do meio, temperatura, tempo de reação e vazão de ar. Verificou-se que as condições ótimas de trabalho foram: [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 12 mmol L<sup>-1</sup>, [Fe<sup>2+</sup>] = 3 mmol L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>] = 4 : 1, pH = 4, T = 60 °C, tempo de

reação de 30 min e vazão de ar de  $0,12 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ . Nestas condições, os autores alcançaram uma elevada eficiência de remoção de fenol, cerca de 96 %.

Ramteke e Gogate (2015) avaliaram o pré-tratamento pelo processo Fenton combinado com ultrassom de um efluente contendo benzeno, tolueno, naftaleno e o-xileno. Os experimentos foram conduzidos em escala de bancada utilizando um reator de vidro com agitação mecânica e ultrassom (22 kHz , 120 W). As condições experimentais ótimas estudadas foram: pH (3 – 3,5), concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $2 \text{ g L}^{-1}$ ), concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ), presença de ultrassom e agitação mecânica. Nestas condições, as eficiências de remoção para o benzeno, tolueno, naftaleno e o-xileno foram de 84,1 %, 93,5 %, 93,6 e 85,3 %, respectivamente. Os resultados exibiram uma favorável redução da DQO (faixa de 80-95 %) e melhorou significativamente o índice de biodegradabilidade ( $\text{DBO}_5/\text{DQO}$ ), a qual aumentou de 0,17 para 0,39 em 40 min de tratamento. Os autores concluíram que apesar do processo Fenton combinado com ultrassom e agitação apresentar os melhores resultados neste estudo, é necessário avaliar a aplicação do ultrassom devido aos custos do tratamento e aos problemas de operação em grande escala.

O pré-tratamento de um efluente de elevada recalcitrância de uma refinaria de petróleo aplicando o processo Fenton foi estudado por Diya'uddeen et al. (2015). O efluente da refinaria de petróleo com razão  $[\text{DBO}_5]/[\text{DQO}] = 0,14$  foi tratado em escala de bancada em temperatura ambiente e pressão atmosférica. As condições ótimas do processo Fenton foram:  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{DQO}]$  de 6,  $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^0]$  de 10 e  $\text{pH} = 3,0$ . O processo Fenton removeu totalmente o teor de óleos e graxas e mais de 95 % de fenol do efluente petroquímico. Ademais, cerca de 80 % de DQO e 45 % de carbono orgânico total (COT) também foram removidos. A biodegradabilidade do efluente também aumentou de 0,14 para 0,37, tornando viável o posterior tratamento deste efluente por processos biológicos aeróbios. Os compostos recalcitrantes foram degradados em compostos inócuos uma vez que não se observou qualquer efeito inibidor sobre os microorganismos aeróbios utilizados no pós-tratamento. Os resultados indicaram que o pré-tratamento do efluente petroquímico altamente recalcitrante pode ser alcançado com sucesso empregando baixas concentrações de reagentes Fenton e posterior processo biológico aeróbio no modo batelada.

### 2.5.3 Processo Foto-Fenton

A combinação de peróxido de hidrogênio e de radiação UV-VIS ( $\lambda < 580 \text{ nm}$ ) com  $\text{Fe}^{2+}$  (processo foto-Fenton) produz mais radicais hidroxila em comparação com o método

convencional de Fenton ou fotólise e, por sua vez, aumenta a taxa de degradação dos poluentes orgânicos. A reação de Fenton acumula íons  $\text{Fe}^{3+}$  no sistema e a reação não se processa quando todos os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  são consumidos. A regeneração fotoquímica dos íons ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) pela foto-redução (Equação 17) dos íons férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) ocorre no processo foto-Fenton. Os novos íons ferrosos gerados reagem com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e geram radical hidroxila e íon férrico, e o ciclo continua (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015; CHENG et al., 2016).



A fotólise direta do  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\lambda < 310$  nm) produz radicais hidroxilas que podem ser utilizados para a degradação de compostos orgânicos (Equação 18). No entanto, apesar do rendimento quântico da fotólise de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ser alto, a fotólise dificilmente ocorre, devido a: (i) a baixa absorvidade molecular do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em comprimentos de onda  $> 310$  nm e (ii) a baixa proporção de fótons com comprimento de onda  $< 310$  nm na radiação solar. Outrossim, na presença de complexos de ferro, que absorvem fortemente a radiação, esta reação só contribuirá para uma menor extensão da foto-degradação dos contaminantes orgânicos (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).



O processo foto-Fenton oferece melhor desempenho em pH 3,0 devido aos hidroxí-complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  serem mais solúveis e o  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  mais fotoativo (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

O processo foto-Fenton foi relatado como mais eficiente do que o processo Fenton, pois a eficiência de degradação dos poluentes é acelerada por irradiação com luz UV ou visível. A melhoria deve-se à contínua redução de íons férricos para íons ferrosos sob irradiação, a reação de Fenton termina quando o peróxido de hidrogênio é esgotado. Ademais, os processos irradiados com energia solar foram estudados a fim de diminuir os custos associados com a utilização de luz a partir de fontes não-naturais. No entanto, os processos de energia baseado em fonte solar têm restringido aplicações em países que recebem menos radiação solar (BABUPONNUSAMI; MUTHUKUMAR, 2014).

A degradação pelo processo foto-Fenton de uma solução aquosa altamente salina contendo fenol ( $580 \text{ mg L}^{-1}$ ), ácido 2,4-diclorofenoxiacético ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 2,4-diclorofenol ( $700 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi investigada por Luna et al. (2012). As reações fotoquímicas foram realizadas para analisar a influência das variáveis do processo, tais

como: a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (1 a 2,5 mM), a vazão da alimentação de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3,67 a 7,33  $\text{mM min}^{-1}$ , pH da solução (3 a 9) e presença ou ausência de NaCl (60  $\text{g L}^{-1}$ ). Um volume de 2 L de efluente sintético foi tratado em escala de bancada pelo processo foto-Fenton UV-C (450 W) por 120 min de reação. A maior taxa de remoção de carbono orgânico da solução aquosa foi de 87,6 % utilizando as condições operacionais otimizadas de  $[\text{Fe}^{2+}] = 2,5 \text{ mM}$ , vazão da alimentação de  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 7,33 \text{ mM min}^{-1}$  e  $\text{pH} = 7,0$ . Embora o pH ótimo para o processo foto-Fenton é de aproximadamente 3, este sistema em particular, apresentou um bom desempenho em pH neutro e alcalino. Os resultados obtidos são promissores para aplicações industriais, particularmente tendo em conta a elevada concentração de cloreto, o qual é um sequestrante de radical hidroxila, sendo que o radical hidroxila é o principal oxidante presente nos processos foto-Fenton.

Hadjltaief et al. (2014) avaliaram a degradação de fenol por processo foto-Fenton heterogêneo aplicando um catalisador em placa que foi preparado pela imobilização de espécies de ferro na superfície de uma argila natural. As condições operacionais utilizadas foram: pH (3,5), agitação (350 rpm), irradiação UV-A ou UV-C, catalisador em placa de Fe-argila, 100 mL de solução aquosa de fenol, 8 mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (1000  $\text{mg L}^{-1}$ ) e tempo de reação de 3 h. A eficiência de remoção de fenol foi de 100 % em 60 min e 120 min aplicando a irradiação UV-C e UV-A, respectivamente. As análises cromatográficas via HPLC confirmaram a mineralização praticamente completa do fenol e a formação de pequenas quantidades de ácidos orgânicos de cadeia curta (ácido fumárico, maléico e acético) após 120 minutos de reação sob radiação UV-C. Perdas negligenciáveis foram observadas após a realização de cinco ciclos consecutivos de reação reutilizando o mesmo catalisador em placa. As análises por TEM-EDX não evidenciaram modificações visíveis na morfologia da superfície e na composição química após a reutilização do catalisador por vários ciclos consecutivos de reação, atestando a boa estabilidade do sistema catalítico heterogêneo do catalisador em placa de Fe-argila.

Akhi, Irani e Olya (2016) investigaram a degradação de fenol e paracetamol utilizando um compósito nanofibroso (carbono/MWCNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como catalisador pelo processo foto-like-Fenton. Os efeitos de alguns parâmetros operacionais foram estudados na remoção dos poluentes, tais como: pH (3 – 5), concentração do fenol e paracetamol (50  $\text{mg L}^{-1}$  – 250  $\text{mg L}^{-1}$ ), concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (5 – 25 mM), tempo de reação (5 – 25 min), temperatura (35 -55  $^\circ\text{C}$ ) e a concentração do catalisador nanofibroso (0,05 – 0,10  $\text{g L}^{-1}$ ). Os experimentos foram realizados em escala de bancada empregando 4 lâmpadas UV (15 W,  $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). As eficiências de remoção do fenol e paracetamol foram de 99,9 % e 99,0 %, respectivamente, nas seguintes condições experimentais: concentração de fenol e paracetamol de 50  $\text{mg L}^{-1}$ , concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  de 15 mM, tempo de reação de 25 min, temperatura de 45  $^\circ\text{C}$ , concentração de catalisador de 0,075



g L<sup>-1</sup> e pH de 3,4. O catalisador nanofibroso foi reutilizado com sucesso por cinco vezes depois da sua recuperação. Os resultados obtidos revelaram o grande potencial do catalisador nanofibroso (carbono/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) na rápida mineralização de compostos fenólicos de efluentes durante o processo foto-*like*-Fenton.

## 2.6 TRATAMENTO DE RESÍDUOS SÓLIDOS

A remediação de solos contaminados é um dos desafios dos próximos anos. Em particular, os solos contaminados por compostos orgânicos hidrofóbicos (HOCs), tais como os hidrocarbonetos de petróleo e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são de grande preocupação, uma vez que são extremamente difíceis de remover devido à sua forte afinidade de ligação com o solo (MOUSSE et al., 2016). A persistência dos HOCs nos solos é uma questão de interesse público, científico e regulamentar devido à sua potencial toxicidade, mutagenicidade, carcinogenicidade e capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar. A maioria destes poluentes são persistentes no ambiente natural devido à sua lenta degradação por processos biológicos. Além disso, apresentam baixa solubilidade em água, elevado coeficiente de partição octanol/água e elevado coeficiente de partição carbono orgânico/água, os quais influenciam na acumulação, mobilidade e disponibilidade dos HOCs no solo, assim como na eficiência de remoção durante o tratamento (SANTOS et al., 2016).

A remoção dos HOCs de solos contaminados por abordagens tradicionais de remediação, como o tratamento térmico, é muitas vezes considerada excessivamente cara e modifica significativamente a textura do solo. Outrossim, os processos físicos (como o bombeamento e tratamento) e os tratamentos biológicos são tratamentos de longo prazo devido à baixa solubilidade em água e baixa biodisponibilidade destes compostos. Neste contexto, processos mais eficientes, menos dispendiosos e ambientalmente corretos foram tecnologicamente avançados nos últimos anos, tais como a fitoremediação, extração por fluido subcrítico e *soil washing* (MOUSSE et al., 2016; SANTOS et al., 2016).

A fitorremediação é um método de biorremediação *in situ* que utiliza plantas para degradar, extrair, conter ou imobilizar poluentes ambientais presentes nos solos, sedimentos, águas superficiais e águas subterrâneas (LIAO et al., 2015; XIAO et al., 2015). As plantas têm sido amplamente estudadas para melhor compreensão das suas capacidades genéticas, bioquímicas e fisiológicas, mineralizando uma grande variedade de poluentes orgânicos complexos em compostos não tóxicos, tais como dióxido de carbono, nitrato, amônia e cloro (GAN; LAU; NG, 2009; LIAO et al., 2015). Tais

propriedades das plantas têm sido utilizadas para a eliminação eficaz de resíduos contendo metais, compostos fenólicos, HPAs, corantes e vários outros contaminantes orgânicos e inorgânicos (TAHIR; YASMIN; KHAN, 2015).

A extração por fluido subcrítico é uma tecnologia de remediação de solos contaminados, a qual utiliza a água sobreaquecida como solvente nas seguintes condições (temperatura de 100-374 °C e pressão <221 bar). A pressão de operação é mantida constante acima da pressão de vapor para manter a água no estado líquido em condições subcríticas. A água subcrítica tem características únicas, sendo que a alta temperatura e pressão reduz fortemente a sua constante dielétrica, tensão superficial, viscosidade, densidade e conseqüentemente as ligações de hidrogênio das moléculas de água são enfraquecidas. A polaridade da água muda de completamente polar a moderadamente não polar nas regiões subcríticas e isso tende a aumentar a afinidade da água com os hidrocarbonetos orgânicos não-polares (ISLAM; JO; PARK, 2012; RAMAN; CHIEW, 2015; THIRUVENKADAM et al., 2015).

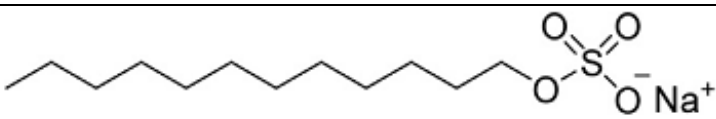
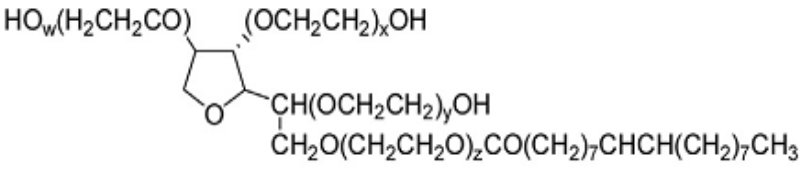
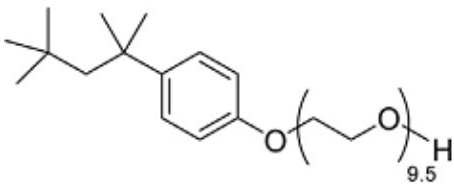
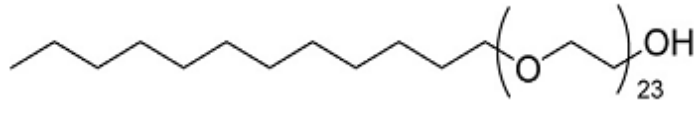
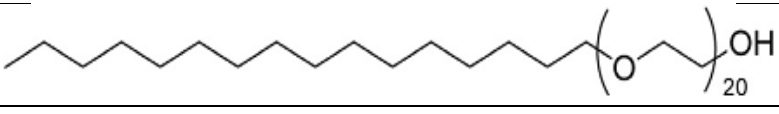
### **2.6.1 Soil Washing**

Um dos processos comumente empregados na remediação de solos é o processo de *soil washing* ou extração por solventes (LAU et al., 2014). O *soil washing* é um processo físico usado para tratar o solo contaminado que envolve a transferência do contaminante para uma fase líquida (VILLA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2010). Na remediação por *soil washing*, devido à baixa solubilidade em água dos contaminantes sorvidos às partículas do solo, aditivos tais como ácidos, surfactantes e agentes quelantes são adicionados na solução extratora para solubilizar os contaminantes do solo (MAO et al., 2015). As soluções aquosas de extração, com ou sem aditivos são utilizadas para mobilizar os compostos orgânicos hidrofóbicos do solo para a solução extratora. Os aditivos são utilizados para aumentar a solubilidade dos compostos orgânicos hidrofóbicos e favorecer a dessorção desses contaminantes, melhorando o desempenho do processo *soil washing*. Estes agentes de extração reduzem o tempo necessário para tratar um solo em comparação com a remediação utilizando somente a água. Entre os agentes de extração, os surfactantes sintéticos têm a melhor eficiência de extração (TRELLU et al., 2016). Na Tabela 4 é mostrada a estrutura química de alguns surfactantes.

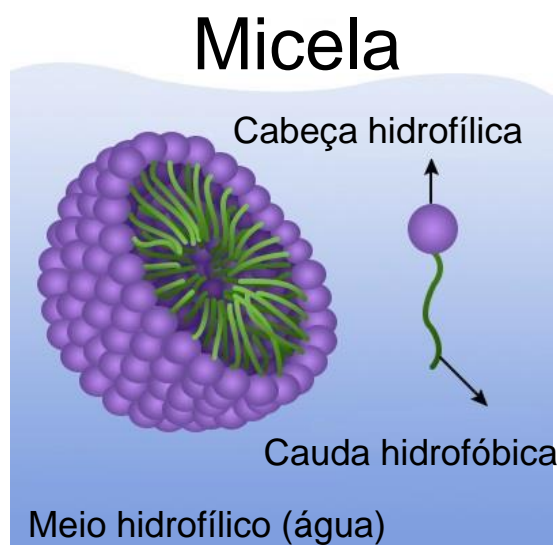
Os surfactantes são moléculas anfífilas compostas por dois componentes principais, o grupo de cauda hidrofóbica e o grupo de cabeça hidrófila (Figura 11). O grupo hidrofílico do surfactante é um grupo iônico ou altamente polar. Dependendo da natureza do grupo hidrofílico, os surfactantes podem ser classificados como aniônicos,

catiônicos, não iônicos ou anfóteros. O grupo hidrofílico é geralmente um grupo sulfato, um grupo sulfonato ou um grupo carboxilato (para os surfactanes aniônicos), um grupo quaternário de amônio (para os surfactantes catiônicos) e polioxietileno, sacarose ou polipeptídeo (para os surfactantes não iônicos). As partes hidrofóbicas mais comuns dos surfactantes sintéticos são as parafinas, olefinas, alquilbenzenos, alquilfenóis e álcoois (PARIA, 2008; TRELLU et al., 2016). Os surfactantes não iônicos são preferivelmente utilizados em comparação com os surfactantes iônicos, devido à menor capacidade de sorção no solo, maior solubilização e maior custo-eficiência (TRELLU et al., 2016). A Tabela 5 apresenta as propriedades físico-químicas de alguns surfactantes.

**Tabela 1** - Fórmula estrutural geral de alguns surfactantes.

Sufactante	Fórmula Estrutural Geral
SDS	
Tween 80	
Triton X-100	
Brij-35	
Brij-58	

Fonte: Mao et al. (2015).



**Figura 11** - Representação ilustrativa de uma micela.

Fonte: Buzzle (2016).

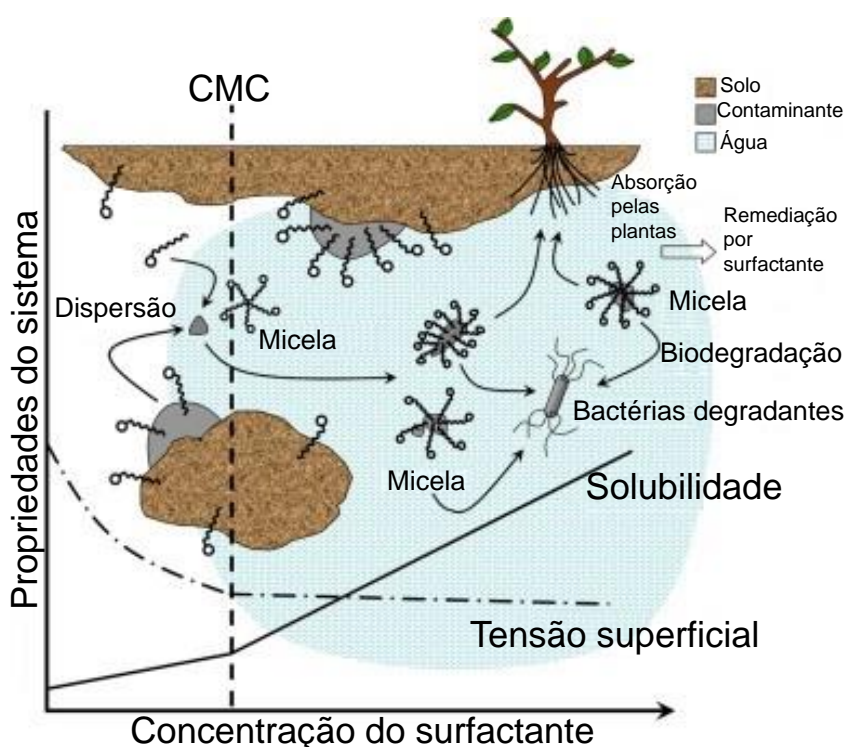
**Tabela 2** - Propriedades físico-químicas dos surfactantes.

Surfactante	Fórmula Molecular	Tipo	MM (g mol <sup>-1</sup> )	CMC (mg L <sup>-1</sup> )
Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	Aniônico	288,38	2249 <sup>a</sup>
Monooleato de polioxietileno sorbitano (Tween 80)	C <sub>64</sub> H <sub>124</sub> O <sub>26</sub>	Não iônico	1310	15,7 <sup>b</sup>
Polietileno glicol éter terc-octilfenil (Triton X-100)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>9,5</sub> H	Não iônico	628	181 <sup>c</sup>
Polioxietileno (23) lauril éter (Brij-35)	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>23</sub> OH	Não iônico	1198	74 <sup>d</sup>
Polioxietileno (20) éter de cetilo (Brij-58)	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> OH	Não iônico	1123,5	86 <sup>e</sup>

CMC: Concentração Micelar Crítica

Fonte: Mao et al. (2015); <sup>a,c</sup>Zhou; Zhu (2008); <sup>b</sup>Mousse et al., (2014); <sup>d</sup>Elsayed; Prasher; Patel (2013); <sup>e</sup>Sowmiya; Tiwari; Saha (2010).

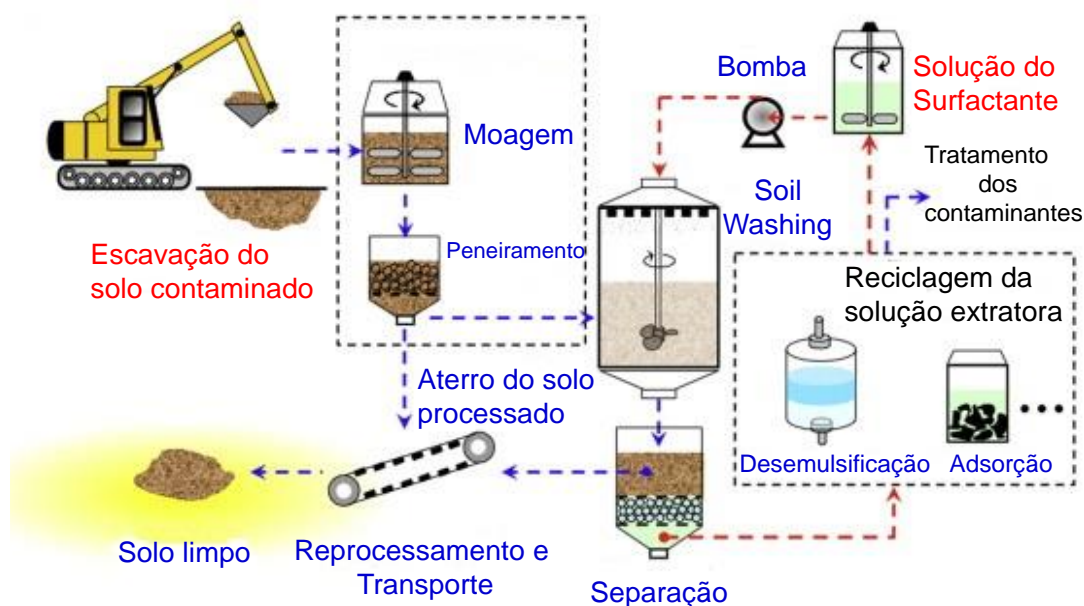
Quando as moléculas dos surfactantes estão presentes num sistema heterogêneo de água-solo, eles podem sorver na superfície das partículas do solo e interagir no local, como mostrado na Figura 12. Normalmente, os grupos hidrofílicos (grupos de cabeça) estão aptos para entrar na fase aquosa e os grupos lipofílicos tendem a combinar com contaminantes hidrofóbicos ou partículas do solo. Portanto, os surfactantes em baixas concentrações acumulam principalmente na interface sólido-líquido ou líquido-líquido sob a forma de monômeros. Em concentrações mais elevadas, as moléculas dos surfactantes gradualmente substituem o solvente interfacial como a água, o que resulta em uma baixa polaridade da fase aquosa e diminuição da tensão superficial. Ao mesmo tempo, a dissolução dos contaminantes, pode ser acelerada. Quando a concentração do surfactante aumenta ainda mais, as micelas esferoidais ou elipsoidais se formam, e o limiar da concentração do surfactante no qual as micelas iniciam a sua formação designa-se como a concentração micelar crítica (CMC). Estas micelas com superfícies hidrofílicas e núcleos lipofílicos podem facilmente dispersar os contaminantes e melhorar drasticamente a sua solubilidade na fase aquosa, assim, promovendo a desorção dos contaminantes do solo. Os contaminantes dissolvidos na fase aquosa têm uma melhor mobilidade, sendo conducentes para a subsequente remoção (MAO et al., 2015).



**Figura 12** - Esquema da remediação de solos contaminados reforçada por surfactantes.

Fonte: Mao et al. (2015).

O fluxograma geral do processo *soil washing ex situ* utilizando uma solução aquosa de agente surfactante é ilustrado esquematicamente na Figura 13. O solo contaminado escavado é pré-tratado e misturado com a água contendo o surfactante, e agitado. Depois da lavagem, a fração sólida é decantada, e o eluente (isto é, a solução extratora) pode ser separado e regenerado para a próxima utilização. A lavagem do solo *ex situ* pode tratar uma ampla faixa de concentrações dos contaminantes, e permitir o retorno das frações remediadas dos solos para o local de origem a um baixo custo (MAO et al., 2015).



**Figura 13** - Fluxograma geral do processo *soil washing ex situ* para a remediação de solo contaminado.

Fonte: Mao et al. ( 2015).

A fim de implementar com sucesso a remediação de solos contaminados pelo processo *soil washing*, existem alguns fatores que devem ser considerados, incluindo o comportamento da sorção dos surfactantes no solo, a capacidade de solubilização/eluição dos surfactantes em relação aos contaminantes, a toxicidade e a biodegradabilidade dos surfactantes. Além do mais, o custo dos surfactantes e a extensão do solo contaminado também devem ser considerados em paralelo. Idealmente, além da sua capacidade de solubilização e de extração, o surfactante deve possuir baixa CMC e funcionar com pequenas dosagens nas soluções extratoras, com o intuito de reduzir o custo dos processos de remediação e assegurar ainda mais a economia global do processo (MAO et al., 2015).

A tecnologia de *soil washing* tem sido amplamente estudada e avaliada durante os últimos 15 e 20 anos na remediação de solos contaminados, devido ao seu foco na remoção e destruição dos contaminantes com o mínimo de perturbação para a ecologia do solo (LAU et al., 2014). O solo remediado pode retornar ao local de origem e a solução extratora pode ser reciclada e reusada novamente na etapa de extração dos contaminantes (MAO et al. 2015). Além disso, o processo de *soil washing* é um tratamento eficiente, econômico e rápido para a remediação de solos contaminados com compostos orgânicos hidrofóbicos (ZHONG-YI et al., 2014). Embora o processo de *soil washing* seja eficiente, os contaminantes não são destruídos, de modo que é necessário outro tratamento para remover os contaminantes da solução extratora (VILLA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2010). Outrossim, alguns surfactantes sintéticos possuem baixa biodegradabilidade e são afetados pela precipitação ou sorção no solo, exigindo maiores quantidades e causando possíveis danos para a inocuidade do solo. Os surfactantes também podem formar emulsões com elevada viscosidade, as quais são difíceis de remover e degradar (TRELLU et al., 2016).

O processo de *soil washing* tem sido utilizado com sucesso na remediação de solos contaminados com HPAs sendo objeto de estudo para vários grupos de pesquisa. Adicionalmente, a literatura relacionada com a aplicação deste processo é bastante abundante, por exemplo, López-Vizcaíno, Cañizares e Rodrigo (2012) realizaram um estudo de remediação por *soil washing* de um solo com baixa permeabilidade (caolinita) contaminado artificialmente por HPA (fenantreno 500 mg kg<sup>-1</sup>). Foram utilizados três tipos de surfactantes, os quais foram: SDS (aniônico), ABDMA (catiônico) e Tween 80 (não iônico). Os ensaios foram realizados em um reator de bancada utilizando 15 g de solo e 200 mL de surfactante, os quais foram agitados por 6 h a 120 rpm. Os pesquisadores estudaram a eficiência de extração do fenantreno frente aos três surfactantes, bem como a concentração dos surfactantes (0,5 %; 1 % e 2 % m/m). Os resultados mostraram que o surfactante aniônico (SDS a 1 %) foi a solução extratora mais eficiente na remoção do fenantreno, alcançando uma eficiência de remoção superior a 90 %. As eficiências de remoção dos surfactantes não-iônico e catiônico foram de 70 % e 30 %, respectivamente.

A remoção de HPAs (12, 6 mg kg<sup>-1</sup>) de um solo contaminado de uma fábrica abandonada de produção de carvão utilizando o processo *soil washing* foi investigada por Peng, Wu e Chen (2011). As soluções extradoras utilizadas nos ensaios foram o Tween 80 e o Triton X-100. Vários experimentos foram realizados para estudar o efeito da velocidade de agitação (100 – 300 rpm), tempo de extração (10 – 180 min), concentração de surfactante (2 – 20 g L<sup>-1</sup>), relação líquido/sólido (2 :1 – 20:1) e temperatura (10 – 40 °C). Os resultados demonstraram que as melhores condições experimentais foram: velocidade de agitação = 250 rpm, concentração do surfactante = 5 g L<sup>-1</sup>, relação L/S=

10:1 para ambos os surfactantes e tempo de extração de 60 e 30 min para o Tween 80 e Triton X-100, respectivamente. A temperatura não mostrou significativa influência sobre a remoção dos HPAs. A eficiência de remoção dos HPAs foi de 79 % e 83 % para o Tween 80 e Triton X-100, respectivamente.

Zhong-Yi et al. (2014) avaliaram a dessorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de um solo oriundo de uma planta abandonada de produção de gás. Os pesquisadores utilizaram quatro soluções extratoras, as quais foram: Triton X-100 (TX100), dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), solução aquosa de ramnolípideo (RWS) e caldo de fermentação de ramnolípideo (RFB). As condições experimentais estudadas foram: solo contaminado (2 g), volume da solução extratora (20 mL), concentração da solução extratora (0 a 8 g L<sup>-1</sup>), agitação (150 rpm) e tempo de extração de 24 horas em temperatura ambiente. Os resultados evidenciaram que a ordem de solubilização dos HPAs foi TX100 > SDBS > RWS > RFB. A remoção dos HPAs do solo contaminado (207,86 mg kg<sup>-1</sup>) utilizando 8 g L<sup>-1</sup> de TX100, SDBS e RWS e 100% de RFB foi de 48,0 %, 45,7 %, 1,9 %, e 8,6 %, respectivamente, enquanto que diminuiu para 41,6 %, 37 %, 0,38 %, e 1,3% para o solo que apresentava elevada concentração de HPAs (3494,78 mg kg<sup>-1</sup>). Apenas o TX100 (8 g L<sup>-1</sup>) poderia remover parcialmente todos os 16 HPAs do solo, na qual a eficiência de remoção variou de 13 % (Acy) a 77,8 % (BKF). Portanto, os autores sugeriram que o surfactante TX100 tem grande potencial para ser usado na remediação de solos contaminados com HPAs provenientes de zonas industriais.

Em função dos antecedentes antes comentados, foi possível perceber que muitos esforços são dedicados ao estudo de novas alternativas de tratamento para remediação de resíduos ou de áreas contaminadas. No caso de resíduos de elevada complexidade (ex. borras de petróleo), parece claro que as alternativas de melhor relação custo/benefício correspondem a processos combinados, nos quais se associam processos que se complementam e que permitem remediar os principais parâmetros associados ao processo de contaminação.



### 3. OBJETIVOS

O principal objetivo desta proposta de trabalho está representado pelo estudo da potencialidade de processos de oxidação avançada, principalmente fotocatalise heterogênea e sistemas Fenton, em relação à remediação de resíduos oriundos de um sistema de tratamento térmico de borras de petróleo.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar os resíduos do estudo, que correspondem a frações líquidas e sólidas obtidas durante o tratamento térmico de resíduos sólidos oriundos da indústria petroquímica (borras de petróleo).

Otimizar o processo de fotocatalise heterogênea em escala de bancada, frente à degradação de substratos modelos em fase aquosa.

Otimizar os processos Fenton, foto-Fenton e *like*-Fenton em escala de bancada, frente à degradação de substratos modelos em fase aquosa.

Realizar estudos de remediação do resíduo líquido em escala de bancada, enfatizando-se a degradação de espécies fenólicas.

Fazer estudos de extração de hidrocarbonetos do resíduo sólido, utilizando-se processos de *soil washing*.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES E INSUMOS

Os reagentes fenol (Synth), dióxido de titânio da marca Degussa P25 (tamanho de partículas entre 20 - 50 nm e área superficial de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), óxido de zinco da marca Nuclear (tamanho médio de partículas de  $0,8 \mu\text{m}$  e área superficial de  $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), sulfato ferroso (ISOFAR) e peróxido de hidrogênio (10 % v/v) (Peróxidos do Brasil) foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Os padrões de hidroquinona e resorcinol (Synth, mínimo de 99 % de pureza), p-benzoquinona e catecol (Merck, mínimo de 98 % de pureza) e fenol (Sigma-Aldrich, mínimo de 99 % de pureza) foram utilizados em solução aquosa.

As soluções analíticas dos HPAs foram preparadas a partir da diluição da solução padrão adquirida da Ultra Scientific, contendo os 16 compostos prioritários (acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, naftaleno e pireno) na concentração individual de  $2000 \mu\text{g mL}^{-1}$  em diclorometano:benzeno (1:1, v/v).

Os solventes empregados na extração dos HPAs do resíduo sólido por ultrassom foram a acetona P.A. (Química Moderna), acetonitrila P.A. (JTBacker), diclorometano P.A. (Merck), hexano P.A. (Fmaia) e metanol P.A. (QEEL).

Os solventes utilizados na extração em fase sólida (SPE) foram o diclorometano P.A. (Merck) e metanol P.A. (QEEL).

A sílica gel 60 (0,063 – 0,200 mm) aplicada na etapa de *clean up* foi adquirida da marca Merck, o sulfato de sódio anidro P.A. da marca Vetec, o hexano P.A. da marca Fmaia, a acetona P.A. da Química Moderna e o ciclohexano P.A. da marca Dinâmica.

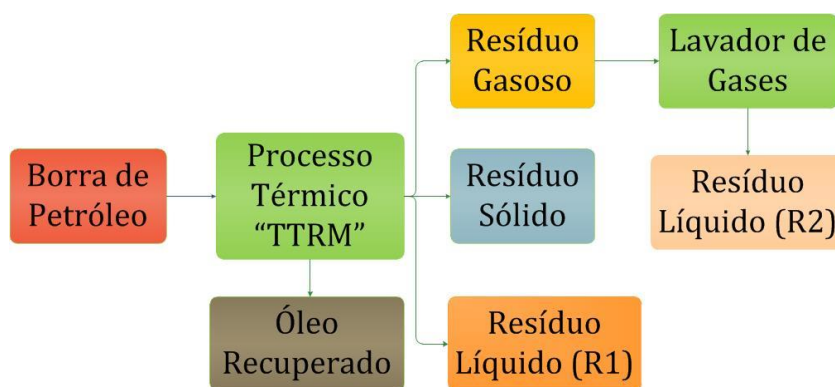
Os surfactantes utilizados no processo de *soil washing* foram o dodecil sulfato de sódio (Merck), Brij-35 (Sigma-Aldrich), Brij-58 (Sigma-Aldrich), Tween 80 (Synth) e Triton X-100 (Synth).

O solvente (acetonitrila) utilizado nas determinações cromatográficas dos substratos em estudo foi de grau cromatográfico de pureza (JTBaker). A água utilizada no preparo das amostras e nas determinações cromatográficas foi de grau ultrapura (resistividade de  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) (Millipore-Simplicity UV).

Os demais reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico (P.A.).

#### 4.1.1 Resíduos de Trabalho

As amostras dos resíduos petrolíferos foram coletadas na Petrobras (UO-SEAL), unidade de Carmópolis (SE), na qual está localizado o equipamento TELAB K200 (unidade semi-industrial). Após o processamento da borra de petróleo no equipamento TELAB K200, realizaram-se as coletas do resíduo líquido decantado (R1), resíduo sólido e do resíduo líquido proveniente do lavador de gases (R2). As referidas amostras foram armazenadas sob refrigeração em frascos de vidro âmbar. Posteriormente, os resíduos líquidos foram submetidos ao tratamento fotoquímico e o resíduo sólido ao processo de *soil washing* e processos POAs. A Figura 14 mostra a origem das amostras deste estudo no fluxograma do processo térmico TTRM.



**Figura 14** - Resíduos produzidos durante o processamento térmico da borra de petróleo no TTRM.

Fonte: o autor.

## 4.2 SISTEMAS DE TRATAMENTO

### 4.2.1 Tratamento Fotoquímico

Os processos fotoquímicos foram preliminarmente aplicados em escala de bancada, utilizando-se reator de 250 mL equipado com agitação magnética e sistema de refrigeração por água (Figura 15). A radiação foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W (sem o bulbo protetor), inserida na solução por meio de um bulbo de quartzo (radiação UV-C) ou vidro Pyrex (radiação UV-A).

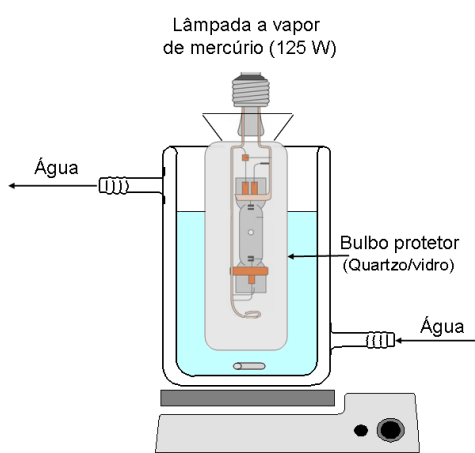
Nos processos de fotocatalise heterogênea, volumes de 200 mL de solução de fenol ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) foram adicionados no reator fotoquímico com quantidades previamente

otimizadas (50 mg) de fotocatalisador ( $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ ) e irradiadas por tempos de até 120 min.

As mesmas condições operacionais citadas acima foram empregadas nos processos de sorção, no entanto, com ausência de radiação. Já nos processos de fotólise não se utilizou o fotocatalisador, enquanto que para avaliar as perdas de fenol por volatilização as amostras foram submetidas, apenas, a agitação.

Com base nas otimizações desenvolvidas em estudos prévios do grupo, os processos Fenton foram aplicados em pH 3, utilizando-se quantidades previamente otimizadas de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e realizados em triplicata. Nestas condições, estudos cinéticos foram realizados com 200 mL de solução aquosa de fenol por tempos de até 120 min. Nas amostras coletadas para a determinação cromatográfica, a reação de Fenton foi interrompida pela adição de  $\text{NaHSO}_3$  (40 % m/v).

Em todos os processos, alíquotas de 4 mL foram coletadas em intervalos regulares, filtradas em membrana de éster de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade (Schleicher & Schuell) e submetidas às análises.



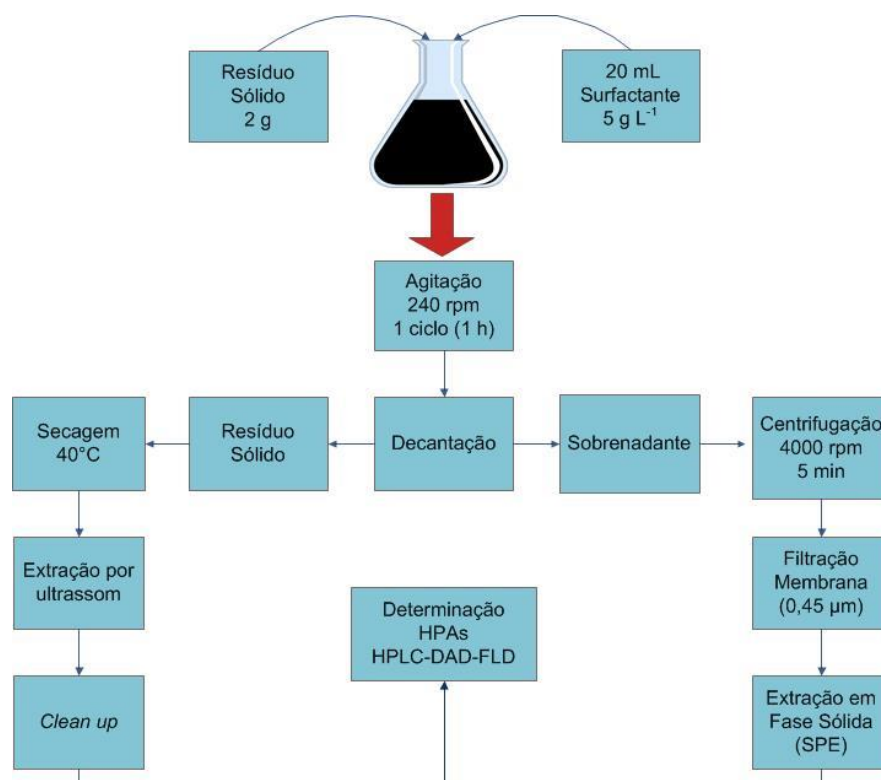
**Figura 15** - Representação do reator fotoquímico de bancada.

Fonte: o autor.

#### 4.2.2 Remediação do Resíduo Sólido por Processo de *Soil Washing*

Os estudos de remediação do resíduo sólido contendo HPAs por processos de *soil washing* foram realizados de acordo com um método modificado da literatura (PENG; WU; CHEN, 2011; ZHONG-YI et al., 2014). Neste estudo, foram utilizados surfactantes sintéticos como soluções extratoras, com o objetivo de avaliar a eficiência de extração

destes surfactantes frente aos HPAs. Os surfactantes empregados no processo *soil washing* foram: o SDS, Triton X-100, Tween 80, Brij-35 e Brij-58. Por conseguinte, os experimentos foram realizados no modo batelada, sistema fechado e em temperatura ambiente, nos quais amostras de 2 g de resíduo sólido (base seca) foram colocadas em erlenmeyers de 50 mL de capacidade. Posteriormente, adicionaram-se 20 mL de solução extratora ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ), deixando-se em contato por 1 hora sob agitação orbital (240 rpm) em mesa agitadora (Tecnal TE-420). Ao final da extração, deixou-se o resíduo sólido sedimentar e coletou-se o sobrenadante com auxílio de uma seringa de vidro. O sobrenadante coletado foi centrifugado a 4000 rpm por 5 minutos (Centrífuga Eppendorf 5702) e depois filtrado em membrana de éster de celulose ( $0,45 \mu\text{m}$ ). Após esta etapa, o sobrenadante foi submetido a controle analítico (extração em fase sólida - SPE) e determinação cromatográfica em fase líquida dos HPAs). O resíduo sólido decantado foi seco em estufa a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (Estufa Odontobras EL – 1.0) e posteriormente submetido a controle analítico (extração por ultrassom, *clean up* e determinação cromatográfica em fase líquida dos HPAs). Uma representação esquemática da remediação do resíduo sólido por processo de *soil washing* é mostrada na Figura 16.



**Figura 16** - Representação esquemática da remediação do resíduo sólido por processo de soil washing.

Fonte: o autor.

#### 4.2.3 Remediação do Resíduo Sólido por Processos de Oxidação Avançada

Em todos os processos o resíduo sólido foi aplicado em forma de suspensão, desta forma, amostras de 1 g de resíduo sólido foram colocadas no reator fotoquímico e acrescentadas de 200 mL de água deionizada.

No processo Fenton, após o ajuste do pH com solução aquosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH 3,0) nas amostras foram adicionados sulfato ferroso ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) e peróxido de hidrogênio ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ). No processo *like*-Fenton, a quantidade de peróxido de hidrogênio foi aumentada ( $500 \text{ mg L}^{-1}$ ) e realizado na ausência de sulfato ferroso. Todos os experimentos foram conduzidos no escuro, em temperatura ambiente, sob agitação mecânica com rotação de aproximadamente 500 rpm e tempos de 120 minutos.

No processo foto-Fenton foram conduzidos dois experimentos com diferentes concentrações do oxidante, para avaliar o efeito da quantidade de peróxido na degradação dos HPAs. No primeiro experimento utilizou-se  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de sulfato ferroso e  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio. No segundo experimento, a quantidade de sulfato ferroso foi mantida, contudo, o peróxido de hidrogênio ( $300 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi adicionado nos tempos de 0, 30, 60 e 90 minutos de reação. Todos os experimentos foram realizados em pH 3, fotoassistidos por radiação UV-A e em tratamentos de 120 minutos.

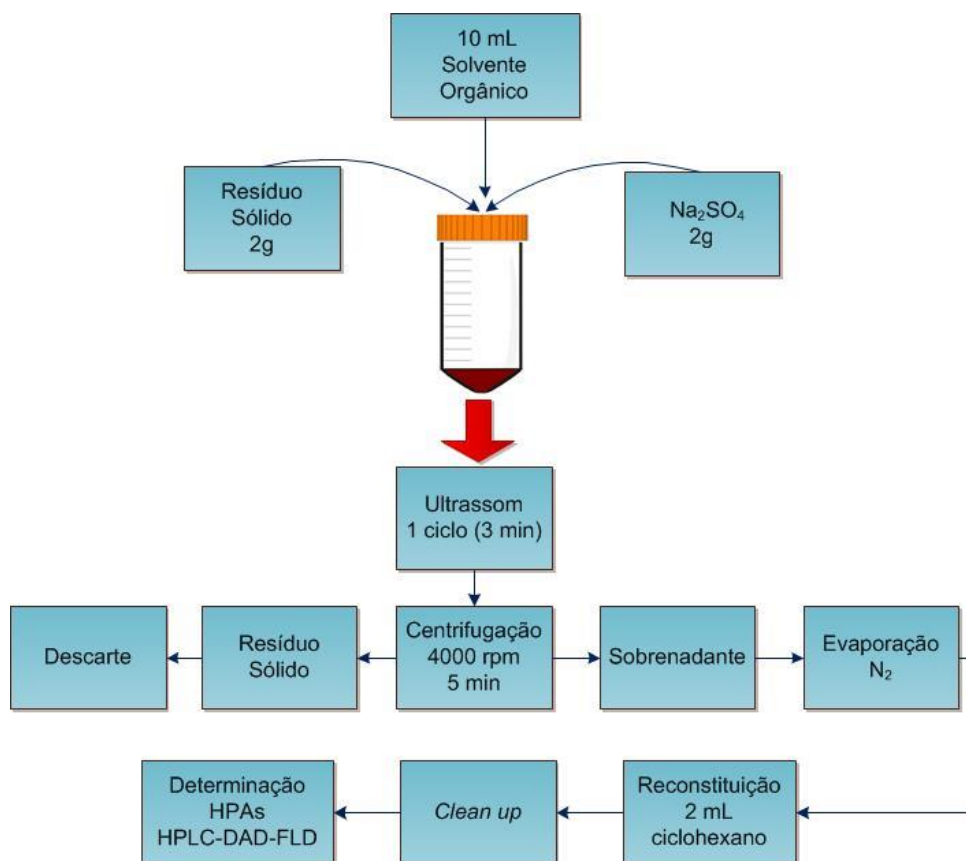
No processo de fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  também foram realizados dois experimentos modificando a quantidade de fotocatalisador, com o objetivo de analisar o efeito da quantidade de  $\text{TiO}_2$  na degradação dos HPAs. No primeiro experimento utilizou-se 50 mg de  $\text{TiO}_2$  e no segundo experimento aumentou-se a quantidade de fotocatalisador para 100 mg. Os experimentos foram conduzidos no reator de bancada, em pH natural, fotoassistidos por radiação UV-A e em tratamentos de 120 minutos.

Em todos os processos, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 5 minutos (Centrifuga Eppendorf 5702). Após esta etapa, a fase aquosa foi submetida a controle analítico (determinação cromatográfica em fase líquida dos HPAs). O resíduo sólido foi seco em estufa a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  (Estufa Odontobras EL – 1.0) e posteriormente submetido a controle analítico (extração por ultrassom, *clean up* e determinação cromatográfica em fase líquida dos HPAs).

## 4.3 PREPARO DE AMOSTRAS

### 4.3.1 Extração dos HPAs do Resíduo Sólido

A extração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos do resíduo sólido foi realizada por processos assistidos por ultrassom (Sonicador de Ponteira - Unique DES500), de acordo com o método adaptado da literatura (U.S. EPA, 2007; HUSSAIN; HOQUE, 2015). Neste estudo, foram testados vários solventes orgânicos para avaliar a eficiência de extração destes solventes frente aos HPAs. Os solventes empregados no processo de extração dos HPAs foram: acetona, acetonitrila, diclorometano, hexano, metanol, acetona:hexano (1:1, v/v) e acetona:diclorometano (1:1, v/v). Neste procedimento, uma porção de 2 g de resíduo sólido (base seca) foi misturada com 2 g de sulfato de sódio anidro, o qual foi previamente calcinado em mufla a 450 °C por 4 horas (para eliminação de água remanescente e impurezas), em um tubo falcon de 15 mL. Em seguida, inseriu-se um volume de 10 mL de solvente e imergiu-se a ponteira do sonicador dentro do tubo. Foram realizadas extrações de 1 ciclo por 3 minutos (20 kHz e 500 W). Após a extração, a mistura foi centrifugada a 4000 rpm por 5 minutos (Centrífuga Eppendorf 5702), o sobrenadante foi evaporado sob fluxo de nitrogênio e o extrato reconstituído em 2 mL de ciclohexano para posterior realização do *clean up*. A seqüência de etapas do procedimento de extração dos HPAs do resíduo sólido por ultrassom é resumidamente apresentada no fluxograma da Figura 17.



**Figura 17** - Fluxograma do procedimento de extração dos HPAs do resíduo sólido pelo método de ultrassom.

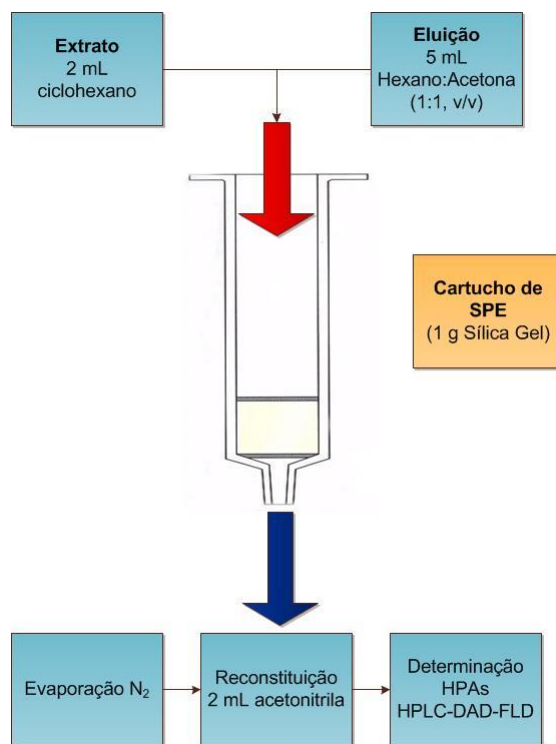
Fonte: o autor.

#### 4.3.2 Clean Up

A purificação dos extratos foi realizada conforme metodologias descritas na literatura (HUANG et al., 2013; HUSSAIN; HOQUE, 2015). Todos os processos foram aplicados em cartuchos de capacidade de 6 mL contendo sílica gel e recorrendo-se a um sistema *manifold* da Waters (WAT200608) operado com bomba de vácuo (Tecnal TE-0581). Para reter a fase sólida, um chumaço de lã de vidro calcinado foi introduzido no fundo da coluna. Em seguida, foram transferidos 1 g de sílica gel (ativada a 130 °C por 16 horas em estufa). Posteriormente, os extratos foram passados pelo cartucho, com vazão aproximada de 4 mL min<sup>-1</sup>. Finalmente, a eluição foi realizada com 5 mL da mistura de solventes hexano:acetona (1:1, v/v). Os eluatos foram evaporados sob fluxo de nitrogênio e depois reconstituídos em 2 mL de acetonitrila. Os extratos resultantes foram analisados



utilizando o sistema de HPLC-DAD-FLD. Um fluxograma que representa as etapas envolvidas no procedimento de *clean up* é apresentado na Figura 18.



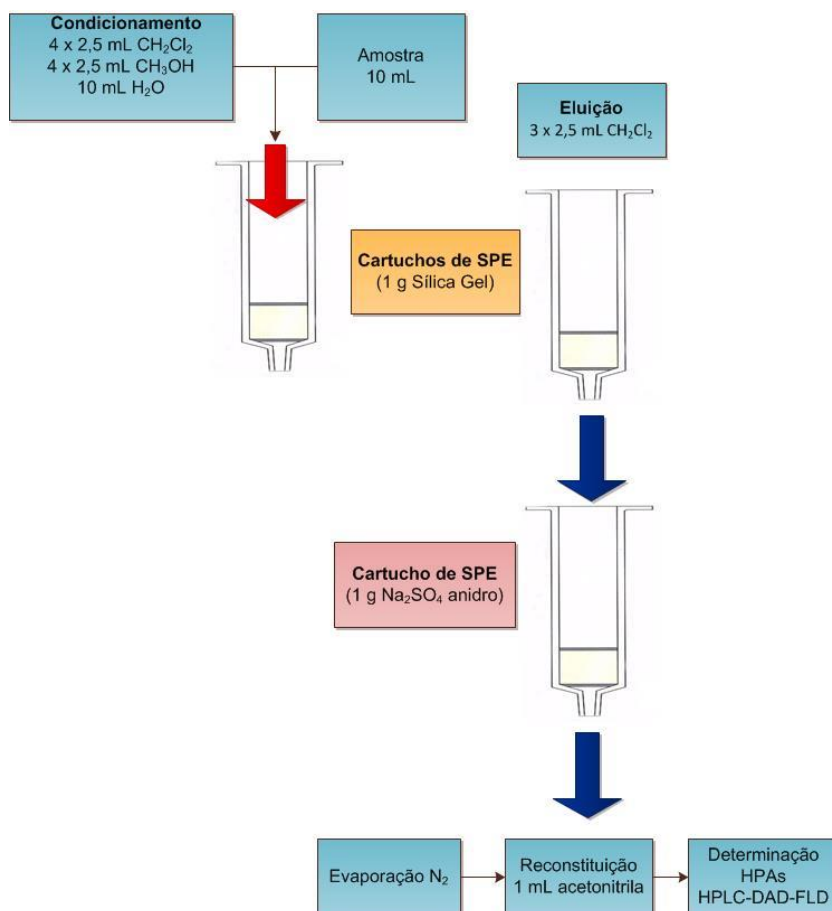
**Figura 18** - Fluxograma do procedimento de *clean up* das amostras contendo HPAs.

Fonte: o autor.

#### 4.3.3 Extração em fase sólida (SPE) de HPAs em solução aquosa

As amostras dos extratos dos surfactantes contendo HPAs foram submetidas a processo de extração em fase sólida de acordo com metodologia empregada por Sarria-Villa et al. (2016), utilizando-se cartuchos de SPE contendo 1 g de sílica gel (ativada a 130 °C por 16 horas em estufa). O processo de condicionamento foi realizado empregando-se 4 x 2,5 mL de diclorometano, 4 x 2,5 mL de metanol e 10 mL de água ultrapura. Posteriormente, amostras de 10 mL foram passadas pelo cartucho, com vazão de 4,0 mL min<sup>-1</sup>. Finalmente, a eluição foi realizada com 3 porções de diclorometano (2,5 mL). Então os extratos foram passados por um cartucho de SPE contendo 1 g de sulfato de sódio anidro, o qual foi previamente calcinado em mufla a 450 °C por 4 horas (para eliminação de água remanescente e impurezas). Os eluatos foram evaporados sob fluxo de nitrogênio e depois reconstituídos em 1 mL de acetonitrila. Os extratos

resultantes foram analisados utilizando o sistema de HPLC-DAD-FLD. A seqüência de etapas do procedimento de extração em fase sólida é resumidamente apresentada no fluxograma da Figura 19.



**Figura 19** - Representação esquemática do processo de extração em fase sólida (SPE).

Fonte: o autor.

#### 4.4 CONTROLE ANALÍTICO

##### 4.4.1 Espectroscopia UV-VIS

O acompanhamento do perfil espectrofotométrico das amostras submetidas aos tratamentos pelos POAs foi realizado em espectrofotômetro Hewlet Packard HP8452A, monitorando-se a região compreendida entre 190 e 800 nm. Todas as medidas foram realizadas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

#### 4.4.2 Determinação de Fenóis Totais

A determinação de espécies fenólicas totais foi realizada por espectroscopia UV-Vis, segundo metodologia padrão (APHA-5550B, 1995). O método se fundamenta na reação de oxido-redução entre espécies de caráter fenólico e o reagente de Folin-Ciocalteu (ácidos tungstofosfórico e molibodofosfórico), em tampão carbonato-tartarato, com formação de um composto com absorção máxima em 700 nm.

A 0,50 mL de amostra adicionaram-se 1,5 mL de água destilada, 500 µL de solução tampão carbonato-tartarato (10 % m/m) e 50 µL do reagente de Folin-Ciocalteu. Deixou-se a solução em repouso por 30 min e mediu-se o valor de absorbância em 700 nm.

O ácido gálico foi utilizado como padrão de calibração, elaborando-se curvas analíticas na faixa compreendida entre 1,00 e 100 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.4.3 Quantificação de Ferro II e Ferro III

As determinações de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> foram realizadas por espectroscopia UV-VIS, utilizando metodologia fundamentada na reação de complexação entre Fe<sup>2+</sup> e o-fenantrolina (ISO 6232:1998). O teor de Fe<sup>2+</sup> é determinado diretamente, enquanto que a concentração de Fe<sup>3+</sup> é avaliada após redução com hidroquinona. Em ambos os casos, íons ferrosos reagem com o-fenantrolina formando um composto intensamente colorido, que pode ser medido por espectrofotometria na região do visível (508 nm). As concentrações foram determinadas a partir de uma curva analítica elaborada com solução de sulfato ferroso amoniacal [Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O], na faixa de concentração compreendida entre 0,10 e 4,00 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.4.4 Determinação de Peróxido de Hidrogênio Residual

Os níveis de peróxido de hidrogênio residual foram avaliados espectrometricamente, utilizando uma metodologia modificada a partir de procedimentos descritos na literatura (OLIVEIRA et al., 2001). Neste procedimento, o peróxido de hidrogênio reage com metavanadato de amônio, o que leva à formação do cátion peroxovanádio que absorve fortemente em 446 nm. Curvas analíticas foram elaboradas com padrão de peróxido de hidrogênio, na faixa de concentração compreendida entre 2,50 e 200 mg L<sup>-1</sup>.

#### 4.4.5 Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO corresponde à quantidade de oxigênio consumida na oxidação química da amostra por dicromato de potássio, em meio fortemente ácido, em temperaturas elevadas e na presença de catalisador. A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão (APHA-5220D, 1995). O procedimento consiste basicamente na digestão da amostra em tubo fechado seguida de determinação colorimétrica em 600 nm. Curvas de calibração foram elaboradas entre 100 e 800 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, utilizando-se padrões de biftalato de potássio. A metodologia foi validada por análise em triplicata de um padrão de biftalato de potássio (300 mg L<sup>-1</sup>) observando-se desvios de até 10 %, os quais foram considerados satisfatórios (SMITH, 1997).

#### 4.4.6 Determinação de compostos fenólicos por cromatografia em fase líquida

As determinações dos subprodutos da degradação de fenol (hidroquinona, resorcinol, p-benzoquinona, catecol e fenol) foram realizadas em cromatógrafo em fase líquida de alta eficiência (Agilent Technologies 1200 Series), equipado com detector UV-Vis (DAD). Em todas as análises foi utilizada uma coluna de sílica C18 (Zorbax Eclipse XDB-C18, 4,6 x 150 mm ; 5 µm), pré coluna de sílica C18 da mesma marca e *software* EZChrom Elite version 3.3.1 SP1.

O método fundamentado em detecção UV foi definido a partir de antecedentes disponíveis na literatura (CESARINO et al., 2012). Com base nestas informações, a fase móvel utilizada foi uma mistura de água ultrapura (solvente A) e acetonitrila (solvente C) de acordo com o programa: 0-10 min, 15 % C (isocrática); 10-16 min, 15-60 % C (gradiente); 16-22 min, 100 % C (gradiente), 22-26 min, 100 % C (isocrática), 26-27 min, 15 % C (gradiente), 27- 36 min, 15 % C (isocrática). As condições cromatográficas foram: vazão de 0,6 mL min<sup>-1</sup>; volume de injeção de 50 µL; e detector UV foi utilizado no comprimento de onda de 212 nm para quantificar hidroquinona, resorcinol, catecol e fenol e 247 nm para a p-benzoquinona.

#### 4.4.7 Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por cromatografia em fase líquida

As determinações foram realizadas em cromatógrafo em fase líquida de alta eficiência (Agilent 1260), equipado com detector UV (DAD) e de fluorescência (FLD). Em

todas as análises foi utilizada uma coluna Zorbax Eclipse PAH (Agilent Technologies, 50 x 4,6 mm; 1,8  $\mu$ m), pré coluna de mesma fase e *software* OpenLab EZChrom.

O método fundamentado em detecção UV e fluorescência foi estabelecido a partir de informações descritas na literatura (PULE; MMUALEFE; TORTO, 2012; RAMOS et al., 2012). Com base nesses antecedentes, a fase móvel utilizada foi uma mistura de água ultrapura (solvente A) e acetonitrila (solvente B) de acordo com o programa apresentado na Tabela 6.

**Tabela 3** - Programa de gradiente de eluição da fase móvel para a separação dos 16 HPAs.

Tempo (min)	Água (%)	Acetonitrila (%)
0	40	60
3	40	60
6	30	70
9	10	90
15	0	100
17	0	100
18	40	60
22	40	60

As condições cromatográficas foram: temperatura do forno de 18 °C; vazão de 0,8 mL min<sup>-1</sup> e volume de injeção de 10  $\mu$ L. Os comprimentos de onda utilizados na detecção por UV (DAD) para a determinação simultânea dos HPAs foram de 230 nm e 254 nm, e na detecção por fluorescência (FLD) os comprimentos de onda de excitação e emissão foram: Sinal A ( $\lambda_{EX}$  = 260 nm/ $\lambda_{EM}$  = 352 nm), Sinal B ( $\lambda_{EX}$  = 260 nm/ $\lambda_{EM}$  = 420 nm) e Sinal C ( $\lambda_{EX}$  = 260 nm/ $\lambda_{EM}$  = 460 nm). A Tabela 7 exhibe o programa de detecção dos HPAs estudados por UV (DAD) e fluorescência (FLD).

**Tabela 4** - Programa de detecção dos HPAs por UV (DAD) e fluorescência (FLD).

Detecção	HPAs Detectados
DAD 230 nm	Acy, Ace, Flu, Pyr, BaA, Chr, BkF
DAD 254 nm	Nap, Phe, Ant, Flt, BaP, BbF, DahA
FLD ( $\lambda_{EX}$ = 260 nm/ $\lambda_{EM}$ = 352 nm)	Acy, Flu, Phe, Ant, BaP
FLD ( $\lambda_{EX}$ = 260 nm/ $\lambda_{EM}$ = 420 nm)	Flt, BaA, Chr, BkF, DahA, BghiP, InP
FLD ( $\lambda_{EX}$ = 260 nm/ $\lambda_{EM}$ = 460 nm)	Pyr, BbF

## 4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS

### 4.5.1 Análises Físico-Químicas

A caracterização físico-química do resíduo líquido bruto foi realizada no laboratório TASQA (Paulínia – SP) e no laboratório LaQam (UFPR), segundo as orientações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). Os parâmetros determinados foram: Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (COT), óleos e graxas, turbidez, sólidos totais, pH, nitrogênio amoniacal total e fenóis totais.

### 4.5.2 Determinação dos Compostos Orgânicos Voláteis (BTEXs)

A identificação e quantificação do teor de BTEXs do resíduo líquido petrolífero foi realizada no laboratório TASQA (Paulínia – SP), baseada na norma americana U.S. EPA 8260B. As determinações foram realizadas em um cromatógrafo a gás marca Agilent (Modelo 7890A), acoplado a um espectrômetro de massa com analisador quadrupolo (Modelo 5975C) e amostrador automático por *headspace*. A separação dos compostos foi realizada em uma coluna capilar apolar de sílica fundida Agilent HP-5 (5 % de fenil em 95 % de polidimetilsiloxano – comprimento: 30 m, diâmetro interno: 0,25 mm, espessura do filme: 1 µm). Na extração dos BTEXs utilizou-se a técnica de *headspace* no modo estático. Utilizaram-se *vials* de 20 mL aos quais foram adicionados um determinado volume da amostra aquosa. Em seguida os *vials* foram transportados para a incubadora do *headspace* onde foram aquecidos a uma temperatura constante de 70°C para promover a volatilização dos analitos. Os analitos foram extraídos dos *vials* por uma seringa aquecida, especial para gases, e transportados para o injetor do cromatógrafo e assim separados na coluna cromatográfica e quantificados. A curva analítica foi elaborada a partir de um padrão certificado, contendo a mistura de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEXs) em metanol, na faixa de concentração compreendida entre 1,00 e 80,0 µg L<sup>-1</sup>.

#### 4.5.3 Determinação dos Compostos Orgânicos Semivoláteis (HPAs e Fenóis)

As determinações cromatográficas dos HPAs e compostos fenólicos do resíduo líquido petrolífero foram realizadas no Laboratório TASQA (Paulínia – SP), baseadas nas normas americanas U.S. EPA 8270D e U.S. EPA 3510C (extração líquido-líquido com diclorometano). Utilizou-se um cromatógrafo à gás marca Agilent (modelo 7890A), equipado com um espectrômetro de massas com analisador quadrupolo (Modelo 5975C). Uma coluna capilar *J&W Scientific* DB-5 de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 1 µm foi utilizada em todas as análises. A identificação dos HPAs e compostos fenólicos foi conduzida pela injeção de padrão contendo uma mistura de 16 HPAs, padrão de fenóis e consulta a biblioteca do *software* do equipamento, com base nos seus íons de quantificação. A curva analítica para os HPAs foi realizada na faixa de concentração de 100 a 1500 µg L<sup>-1</sup> e para os compostos fenólicos foi de 100 a 10000 µg L<sup>-1</sup>.

#### 4.5.4 Determinação da Toxicidade Aguda Frente à *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*

A avaliação da toxicidade aguda frente à *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* foi realizada no laboratório LABOPRIME (Timbó – SC) conforme as normas brasileiras ABNT NBR 12713:2009 e ABNT NBR 15411-3:2012, respectivamente. Esses ensaios consistem na exposição dos bioindicadores à amostra em diluições sucessivas, sob condições experimentais estritamente controladas, e na avaliação do efeito tóxico da mesma, que se manifesta através da inibição da capacidade natatória do microcrustáceo e da inibição da luminescência da bactéria indicadora. O teste com *Daphnia magna* envolve a avaliação da mobilidade do microcrustáceo após 24 e 48 h de exposição, enquanto que o teste com *Vibrio fischeri* (Lumistox é um equipamento que determina a intensidade da luz e controla a temperatura) envolve a detecção da concentração de agente-teste que causa inibição na produção de luz emitida por essas bactérias. No Brasil, os resultados de ensaios toxicológicos são citados pelas legislações federais e estaduais como fator de toxicidade (FT). O fator de toxicidade é um número adimensional o qual expressa a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos, num determinado período de exposição (ABNT, 2009, 2012). O fator de toxicidade é expresso em números inteiros e é igual ao fator de diluição da solução-teste

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO LÍQUIDO (R1)

Em geral, os resíduos industriais, líquidos e sólidos, são resultantes da mistura de diversas correntes geradas no processo. Assim, as suas características podem apresentar grande variação ao longo do tempo, em função de mudanças na operação, de atividades de limpeza, dentre outros fatores, o que faz com que complexidade e variabilidade sejam atributos típicos dos resíduos industriais.

Com o propósito de conhecer a composição química do resíduo proposto neste estudo (fração líquida proveniente do tratamento da borra de petróleo no processo TTRM), foram realizadas as determinações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEXs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), compostos fenólicos determinados por cromatografia em fase gasosa, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), toxicidade aguda, turbidez, pH, sólidos totais, nitrogênio amoniacal total e fenóis totais. Na Tabela 8 encontram-se os resultados referentes à concentração dos BTEXs no resíduo líquido bruto.

**Tabela 5** - Concentração de compostos orgânicos voláteis no resíduo líquido bruto.

BTEXs ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Resultado	LOQ <sup>1</sup>	Recuperação (%)	VMP <sup>2</sup>
Benzeno	911	2	85	1200
Tolueno	868	4	90	1200
Etilbenzeno	146	2	95	840
Xilenos	256	2	NA <sup>3</sup>	1600

<sup>1</sup> LOQ: Limite de Quantificação

<sup>2</sup> VMP: Valor Máximo Permitido de acordo com a Resolução Nacional do CONAMA nº 430 de 2011

<sup>3</sup> NA: Não Avaliado

No resíduo líquido bruto, a concentração dos compostos orgânicos voláteis (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) estava abaixo do limite máximo permitido pela legislação que rege o lançamento de efluentes em corpo receptor (CONAMA nº 430 de 2011). Contudo, benzeno e tolueno apresentaram concentrações bem significativas no resíduo líquido bruto, o que pode implicar em impacto no ambiente aquático, principalmente em função do seu acúmulo nos organismos presentes. Pode-se sugerir que os BTEXs permaneceram na fase aquosa após o tratamento térmico da borra de



petróleo, pois apresentam solubilidade relativamente elevada em água e baixos valores dos coeficientes de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) (PENG et al., 2015), o que faz com que estes compostos não permaneçam na fase sólida da borra de petróleo.

A Tabela 9 apresenta os resultados da determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no resíduo líquido bruto por cromatografia em fase gasosa. De acordo com os resultados apresentados, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos se apresentaram abaixo do limite de quantificação utilizado para a determinação, com exceção do fenantreno, para o qual foi obtida a concentração de  $6,79 \mu\text{g L}^{-1}$ .

**Tabela 6** - Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no resíduo líquido bruto.

HPAs ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Resultado	LOQ	Recuperação (%)
Acenafteno	<4	4	63
Acenaftileno	<4	4	NA
Antraceno	<4	4	NA
Benzo(a)antraceno	<4	4	NA
Benzo(b)fluoranteno	<4	4	NA
Benzo(k)fluoranteno	<4	4	NA
Benzo(g,h,i)perileno	<4	4	NA
Benzo(a)pireno	<4	4	NA
Criseno	<4	4	NA
Dibenzo(a,h)antraceno	<4	4	NA
Fenantreno	<b>6,79</b>	4	NA
Fluoranteno	<4	4	NA
Fluoreno	<4	4	NA
Indeno(1,2,3-cd)pireno	<4	4	NA
Naftaleno	<4	4	NA
Pireno	<4	4	51

Em função destes resultados, pode-se inferir que durante o tratamento térmico da borra de petróleo no processo TTRM os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos não permanecem na fase aquosa da borra, o que implica na sua migração para outras fases, tais como a fase sólida. Isto pode ser explicado, pois os HPAs são compostos orgânicos persistentes devido à sua natureza hidrofóbica (altos valores de  $K_{ow}$ ), baixa solubilidade em água e relativa estabilidade química, desta forma, são fortemente sorvidos nos solos e sedimentos (HUSSAIN; HOQUE, 2015; AL-SBANI et al., 2016).

Em relação aos compostos fenólicos determinados por cromatografia em fase gasosa (Tabela 10), o fenol, o 2-Metilfenol, o 3-Metilfenol e o 4-Metilfenol apresentaram alta concentração no resíduo líquido bruto, sendo que a somatória da concentração destas três espécies fenólicas ficou acima do valor máximo permitido de fenóis totais

(0,5 mg L<sup>-1</sup>) estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430. Após o tratamento térmico da borra de petróleo, as espécies fenólicas ficaram na fase aquosa da borra, pois o fenol e a maior parte dos seus derivados são solúveis em água (AHMED et al., 2010).

**Tabela 7** - Concentração de compostos fenólicos no resíduo líquido bruto.

Fenóis (µg L <sup>-1</sup> )	Resultado	LOQ	Recuperação (%)
2-Clorofenol	<100	100	59
4-Cloro-3-Metilfenol	<100	100	51
2,4-Diclorofenol	<100	100	NA
2,6-Diclorofenol	<100	100	NA
2,4-Dimetilfenol	700	100	NA
Fenol	<b>3757</b>	100	52
2-Metilfenol	<b>1702</b>	1000	NA
3-Metilfenol	<b>3011</b>	2000	NA
4-Metilfenol			
2-Metil-4,6-dinitrofenol	<100	100	NA
2-Nitrofenol	<100	100	NA
4-Nitrofenol	<100	100	31
Pentaclorofenol	<50	50	NA
2,4,5-Triclorofenol	<100	100	NA
2,4,6-Triclorofenol	<100	100	NA
2,3,4,6-Tetraclorofenol	<10	10	NA

Na caracterização físico-química e toxicológica do resíduo líquido bruto (Tabela 11), grande parte dos parâmetros determinados ficou em desacordo com os padrões estabelecidos pelas leis que regem o lançamento de efluentes, os quais foram:

- DBO<sub>5</sub>: por lei (Resolução CONSEMA nº 128 de 24/11/2006) o efluente tratado deve apresentar a concentração máxima de 40 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup> (valor mais restritivo de acordo com a faixa de vazão do efluente);

- DQO: de acordo com a Resolução CONSEMA nº 128 de 24/11/2006 o efluente tratado deve apresentar uma carga orgânica residual de 150 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>;

- Nitrogênio amoniacal total: segundo a Resolução CONAMA nº 430 de 13/05/2011, uma concentração de no máximo 20 mg L<sup>-1</sup> pode estar presente no efluente a ser lançado;

- Óleos e graxas: em concordância com a Resolução CONAMA nº 430 de 13/05/2011, a concentração máxima permitida de óleos e graxas para o lançamento de efluentes é de 70 mg L<sup>-1</sup>;

- Fenóis Totais: conforme a Resolução CONAMA nº 430 de 13/05/2011, a concentração máxima permitida de fenóis totais no efluente é de 0,5 mg L<sup>-1</sup>, para lançamento direto em corpo receptor;

- Toxicidade Aguda para *Daphnia magna*: segundo a portaria nº 017/02 de 18/04/2002 (FATMA), o efluente pode apresentar um fator de toxicidade (FT) para *Daphnia magna* de no máximo 2;

- Toxicidade Aguda para *Vibrio fischeri*: segundo a portaria nº 017/02 de 18/04/2002 (FATMA), o efluente pode apresentar um fator de toxicidade (FT) para *Vibrio fischeri* de no máximo 4.

Tabela 8 - Características físico-químicas e toxicológicas do resíduo líquido bruto.

Parâmetro	Resultado	LOQ	VMP <sup>1</sup>
DBO <sub>5</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	<b>3134</b>	100	40
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	<b>6300</b>	100	150
COT (mg L <sup>-1</sup> )	1570	1	-
Óleos e Graxas (mg L <sup>-1</sup> )	<b>73,6 ± 0,7</b>	0,5	70
Turbidez (NTU)	85,2 ± 5,9	0,4	-
Sólidos Totais (mg L <sup>-1</sup> )	2778 ± 83	5	-
pH	7,38 ± 0,03	0-14	5,0 a 9,0
Nitrogênio Amoniacal Total (mg L <sup>-1</sup> )	<b>257 ± 0,1</b>	0,1	20
Fenóis Totais (mg L <sup>-1</sup> )	<b>212 ± 11</b>	0,05	0,5
Toxicidade Aguda para <i>Daphnia magna</i> (FT) <sup>2</sup>	<b>154</b>	1	2
Toxicidade Aguda para <i>Vibrio fischeri</i> (FT)	<b>4096</b>	1	4

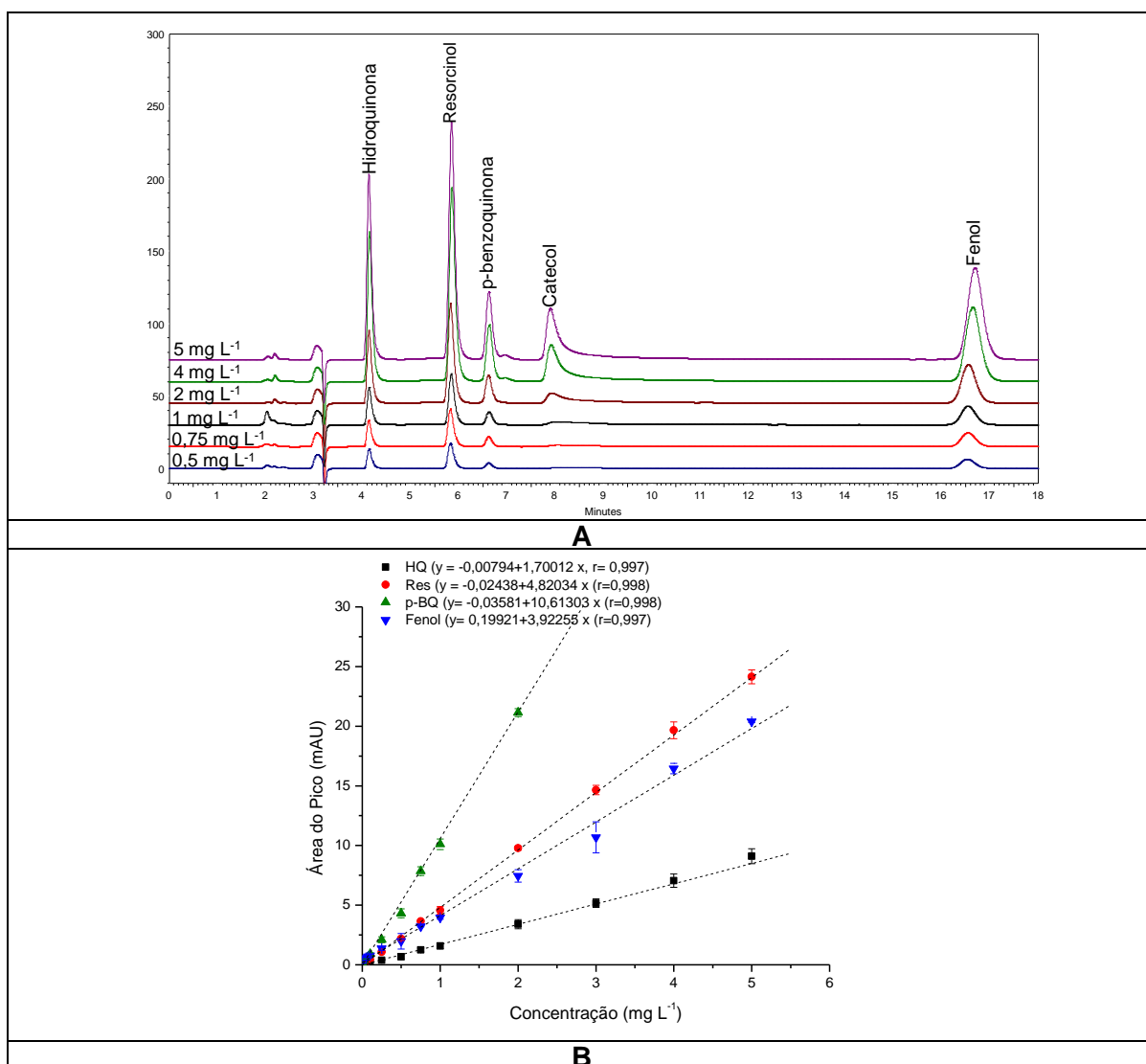
O resíduo líquido bruto apresentou várias substâncias que são prejudiciais para os ecossistemas e para os seres humanos, principalmente as espécies fenólicas. Portanto, foi possível observar a necessidade de submissão desse resíduo líquido a algum tratamento eficiente antes de seu descarte em um corpo receptor, visando a remoção destes compostos ou o enquadramento das suas concentrações na legislação ambiental vigente.

<sup>1</sup>VMP: Valor máximo permitido conforme Resolução Nacional do CONAMA nº 430 de 2011, Portaria FATMA nº 017 (2002) e Resolução CONSEMA nº 128 de 2006.

<sup>2</sup> Fator de Toxicidade: Menor valor de diluição da amostra na qual não se observa imobilidade inferior ou igual a 10 % dos organismos expostos (*Daphnia magna*) e efeito significativo de inibição da luminescência do organismo-teste (*Vibrio fischeri*).

## 5.2 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA

Inicialmente, um método cromatográfico foi estabelecido para determinação de fenol e das principais espécies transientes identificadas na sua degradação, utilizando-se cromatografia em fase líquida de alta eficiência. O método foi definido a partir de antecedentes disponíveis na literatura (CESARINO et al., 2012), e permitiu o monitoramento de fenol, hidroquinona, resorcinol, p-benzoquinona e catecol em concentrações entre 0,005 e 5,00 mg L<sup>-1</sup>. O sistema de eluição utilizado permitiu uma boa resolução das espécies de interesse (Figura 20A), assim como curvas analíticas com linearidade compatível com as necessidades do estudo (Figura 20B).



**Figura 20** - Cromatogramas (A) e curvas analíticas (B) obtidas por cromatografia em fase líquida para determinação das espécies fenólicas.

A identificação dos compostos fenólicos foi realizada comparando os seus tempos de retenção ( $t_R$ , min) com os dos padrões fenólicos. O método de padrão externo foi usado para quantificação, no qual quinze concentrações na faixa compreendida entre 0,005 a 5,00 mg L<sup>-1</sup> foram preparadas em triplicata a partir de padrões puros para a construção das curvas de regressão linear (área do pico x concentração das espécies fenólicas).

O limite de detecção e quantificação foram avaliados pela análise das três curvas analíticas de forma independente, com concentração variando entre 0,005 mg L<sup>-1</sup> e 5,00 mg L<sup>-1</sup>, utilizando o método visual de acordo com U.S. FDA (2001). O INMETRO (2003) e a IUPAC (THOMPSON et al., 2002) consideram o LOQ como a menor concentração que pode ser quantitativamente determinada com valores aceitáveis de precisão e exatidão, usualmente considerando-se variações máximas de 20 % (U.S. FDA, 2001). Na Tabela 12 são exibidas as principais figuras de mérito para determinação cromatográfica dos compostos fenólicos em solução padrão aquosa.

**Tabela 9** - Figuras de mérito para determinação cromatográfica dos compostos fenólicos em solução padrão aquosa.

Parâmetro	Hidroquinona	Resorcinol	p-benzoquinona	Fenol
Coefficiente linear (A)	-0,00794	-0,02438	-0,03581	0,19921
Coefficiente angular (B)	1,70012	4,82034	10,61303	3,92255
Coefficiente de correlação(r)	0,9970	0,9986	0,9986	0,9974
FLC (mg L <sup>-1</sup> )	0,075-5,00	0,025-5,00	0,025-5,00	0,075-5,00
N	3	3	3	3
LOD (mg L <sup>-1</sup> )	0,05	0,01	0,01	0,005
LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	0,075	0,025	0,025	0,0075

FLC: Faixa Linear de Calibração; N: número de medições; LOD: Limite de Detecção; LOQ: Limite de Quantificação.

### 5.3 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DE FENOL

Em função de grande parte da carga poluente do resíduo líquido estar representada por compostos de natureza fenólica, um estudo preliminar orientado a investigar a potencialidade dos processos de oxidação avançada propostos neste trabalho foi realizado com soluções aquosas de fenol.

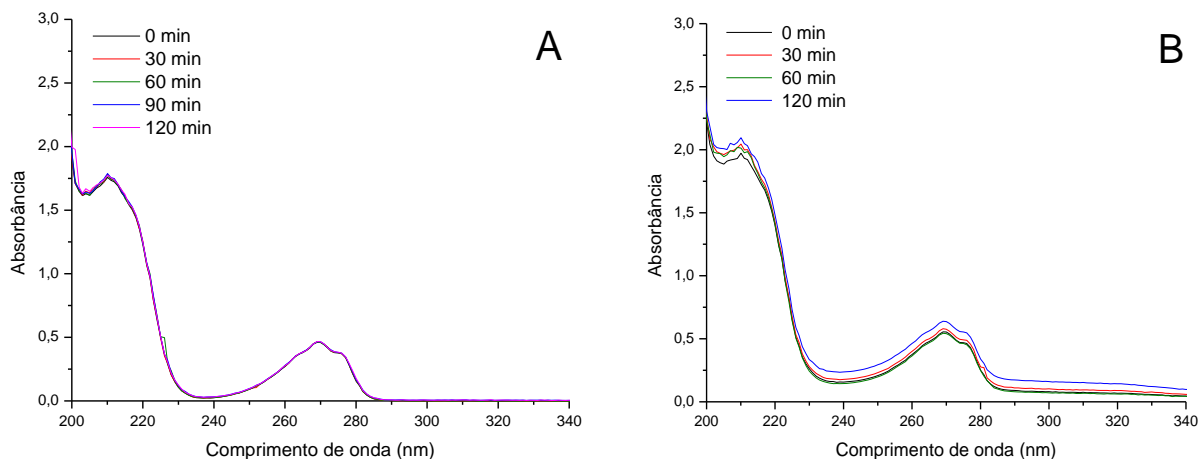
### 5.3.1 Fotocatálise Heterogênea

#### 5.3.1.1 Estudos Preliminares

Em função da sua natureza, o processo fotocatalítico permite a remoção dos compostos alvo por meio de vários processos que agem de forma concomitante. Portanto, é sempre importante verificar a remoção do substrato em estudo, não apenas pelo processo fotocatalítico, mas também em função de processos isolados de volatilização, favorecida pela agitação ou oxigenação do sistema, degradação fotolítica, viabilizada pelo uso de radiação UV-A ou UV-C e de sorção, na superfície do fotocatalisador.

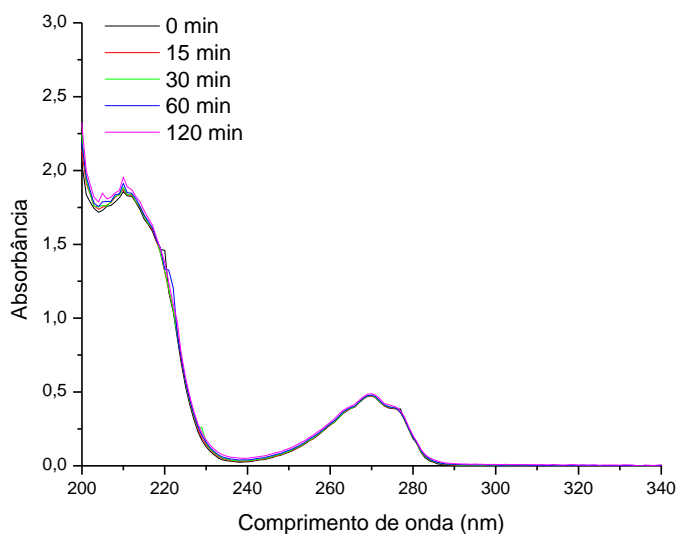
A avaliação da volatilização de fenol foi realizada com solução padrão de fenol (30 mg L<sup>-1</sup>) e agitação, na qual utilizou-se a espectroscopia UV-Vis como técnica de controle. Nestas condições de trabalho a remoção de fenol por volatilização foi praticamente desprezível (2,3 %), mesmo em tratamentos de até 120 min (Figura 21A).

Os estudos de sorção no fotocatalisador (TiO<sub>2</sub>) foram realizados nas mesmas condições da fotocatálise (fenol: 30 mg L<sup>-1</sup>; TiO<sub>2</sub>: 50 mg), porém, na ausência de radiação. Durante o monitoramento por espectroscopia UV-Vis a concentração do fenol na solução oscilou muito pouco no decorrer do tempo, o que demonstrou baixa sorção (2,4 %) do substrato na superfície do dióxido de titânio (Figura 21B). Estes resultados corroboram os resultados de Matos, Laine e Herrmann (1998) e Serrano e Lasa (1999), que relatam remoções entre 5 e 8 % de fenol em processos de sorção realizados em condições similares. Por sua vez, Lin et al. (2011) relatam que a quantidade de fenol sorvida sobre as partículas do catalisador é praticamente insignificante.



**Figura 21** - Espectros de absorção UV-VIS do fenol durante o processo de volatilização (A) e sorção no TiO<sub>2</sub> (B).

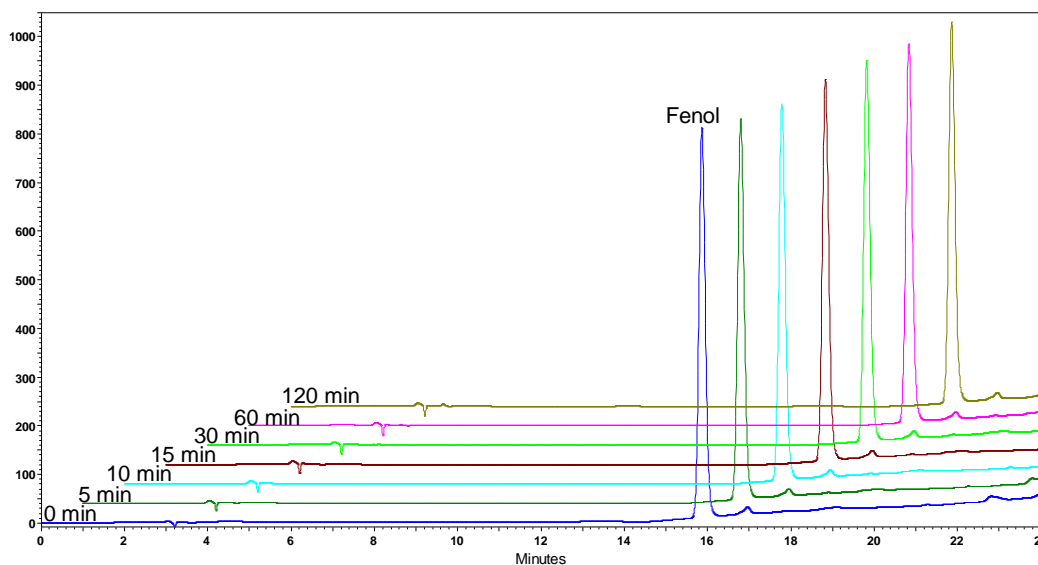
Para avaliar a influência da fotólise no processo de degradação do fenol os ensaios foram realizados com concentração inicial de fenol de 30 mg L<sup>-1</sup>, utilizando-se radiação UV-A ou radiação UV-C. Os resultados (Figura 22) demonstraram que a ação isolada da radiação UV-A não propiciou a degradação do fenol (remoção de 0,05 %), o que se manifesta como modificação praticamente negligenciável dos sinais espectrais monitorados. Em concordância com os resultados obtidos neste trabalho, Naeem e Ouyang (2009) relatam degradações inferiores a 6 % em processos fotolíticos mediados por radiação UV-A (365 nm, 15 W), em tempos de contato de até 10 h. Em trabalhos similares, Naeem e Ouyang (2013) relataram degradações máximas da ordem de 8 %, utilizando-se radiação UV-A de maior potência (125 W).



**Figura 22** - Espectros de absorção UV-VIS do fenol durante o processo de fotólise UV-A.

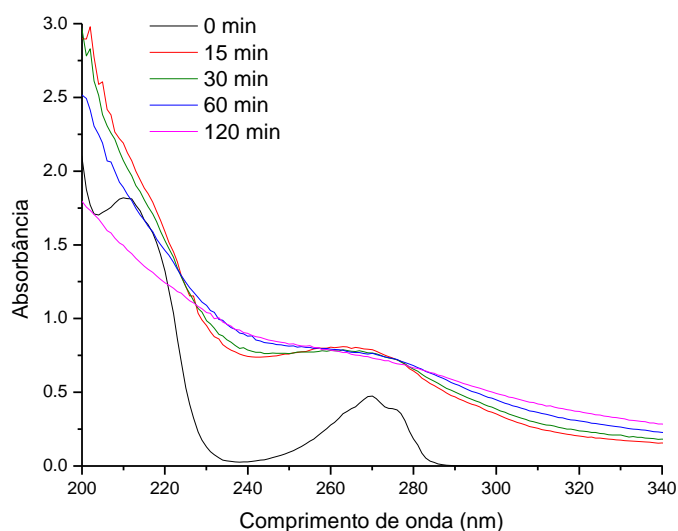
Conforme a Figura 22, o espectro típico de fenol demonstrou absorção praticamente nula na região do ultravioleta A (centrada em 365 nm), o que mostra a baixa degradação do processo de fotólise mediado por este tipo de radiação. Da mesma maneira, o monitoramento cromatográfico confirmou a escassa degradação do fenol pelo processo de fotólise UV-A em tempos de tratamento de 120 min, no qual pode-se verificar que não houve a formação de espécies transientes (Figura 23). Resultados condizentes foram obtidos por Chun, Yizhong e Hongxiao (2000), os quais não observaram um processo significativo de fotólise UV-A quando a solução de fenol de 100 mg L<sup>-1</sup> foi irradiada por uma lâmpada de vapor de mercúrio (500 W) em comprimento de onda maior que 330 nm.





**Figura 23** - Cromatogramas do processo de degradação de fenol por fotólise UV-A.

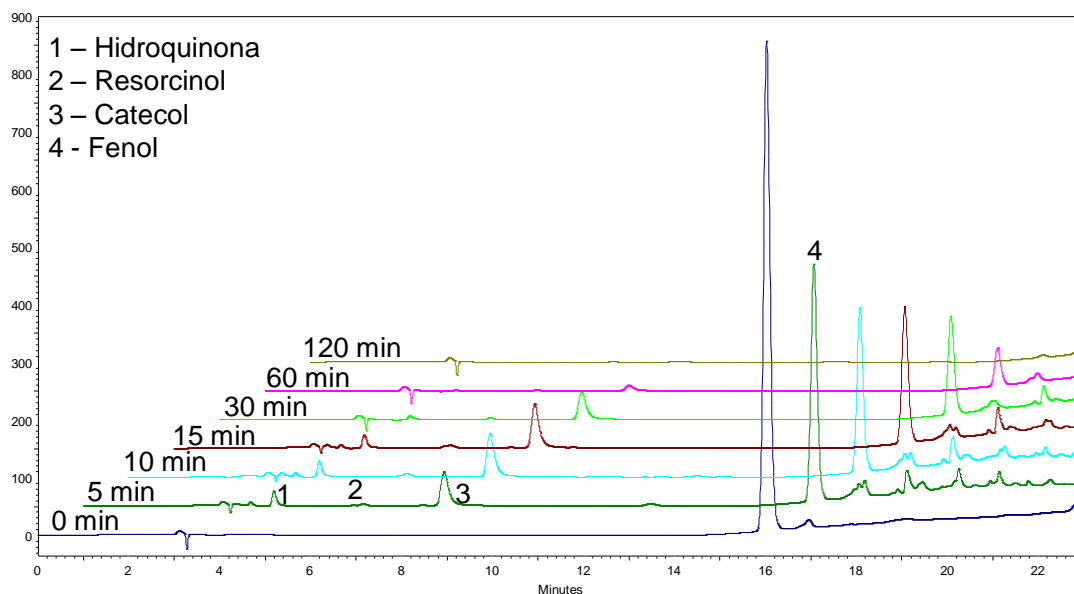
Na presença de radiação UV-C (Figura 24), a banda característica de fenol, centrada em 270 nm, sofreu um aumento significativo de intensidade nos primeiros 15 min de tratamento, permanecendo praticamente inalterada até os últimos tempos de reação monitorados (120 min), resultando na remoção de 86 % de fenóis totais.



**Figura 24** - Espectros de absorção UV-VIS do fenol durante o processo de fotólise UV-C.

De acordo com observações de Chun, Yizhong e Hongxiao (2000), o fenol foi rapidamente transformado por fotólise assistida por radiação UV-C, produzindo, entretanto, formas poliméricas (precipitado polimérico com coloração marrom-amarela) que permaneceram por longos tempos de tratamento, o que implica em taxas de

mineralização da ordem de 10 % em tratamentos de 100 min. No entanto conforme a Figura 25, nas condições em que este estudo foi realizado, o monitoramento cromatográfico permitiu observar a degradação completa de fenol em tempos de exposição de 120 min, assim como o surgimento de hidroquinona, resorcinol, p-benzoquinona e catecol, subprodutos que, entretanto, também foram degradados (<LOQ) no final do tratamento.



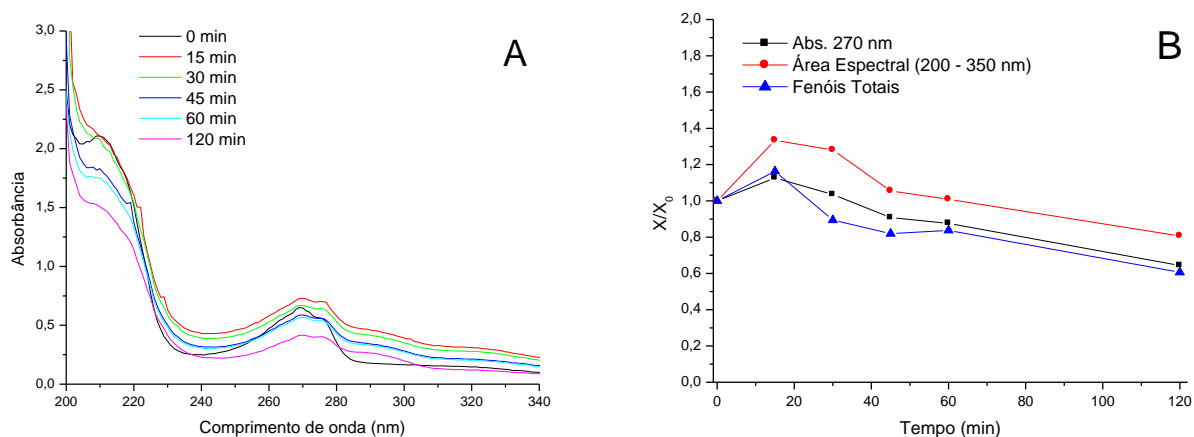
**Figura 25** - Cromatogramas do processo de degradação de fenol por fotólise UV-C.

#### 5.3.1.2 Fotocatálise $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$

Nos processos fotocatalíticos mediados por  $\text{TiO}_2$  e radiação UV-A foi possível observar algumas mudanças no perfil espectral característico, basicamente representadas por um aumento do sinal de absorção na região monitorada seguido de leve diminuição nos maiores tempos de reação praticados (Figura 26A). Em função desta constatação e de um comportamento similar apresentado com base no teor de fenóis totais (Figura 26B), foi possível supor a degradação de fenol, a formação de intermediários também de caráter fenólico, assim como escassa mineralização.

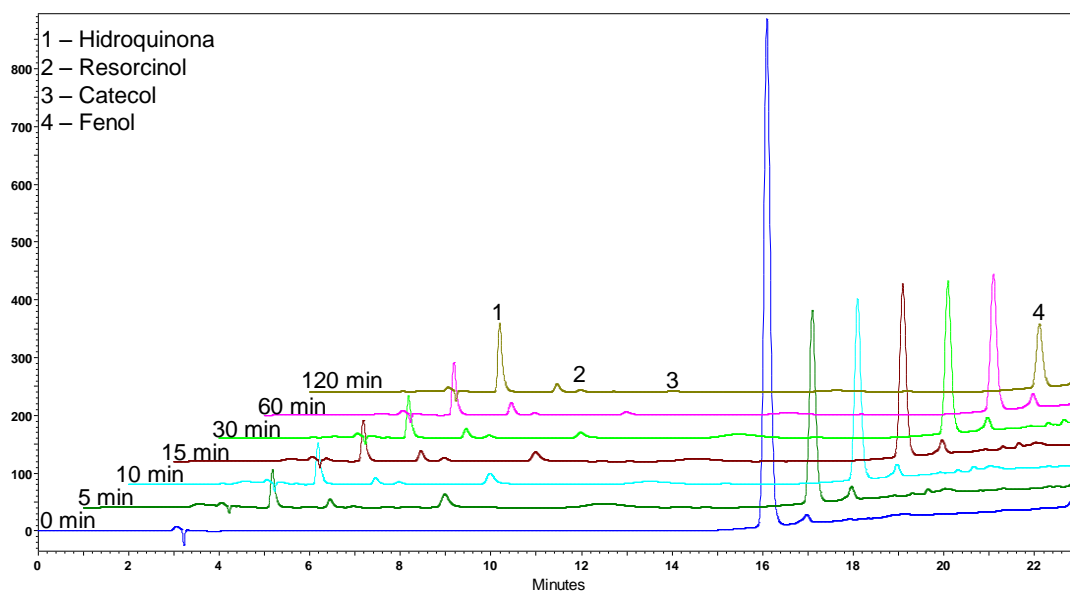
De acordo com observações de Sobczynski, Duczmal e Zmudzinski (2004), em condições similares às utilizadas neste trabalho a degradação de fenol se processa lentamente, o que implica em remoções da ordem de 60 % em 3 h de tratamento. Os autores verificaram o surgimento e o acúmulo de espécies transientes, principalmente benzoquinona, hidroquinona e catecol, o que leva a mineralizações discretas, da ordem

de 20 %. Por sua vez, neste presente estudo (Fenol: 30 mg L<sup>-1</sup>; TiO<sub>2</sub>: 50 mg; radiação UV-A; 120 min de tratamento) a remoção de fenóis totais foi de 46 %.



**Figura 26** - Espectros de absorção UV-VIS (A) e evolução dos sinais espectrais e do teor de formas fenólicas totais durante a degradação de fenol por fotocatalise UV-A com TiO<sub>2</sub>.

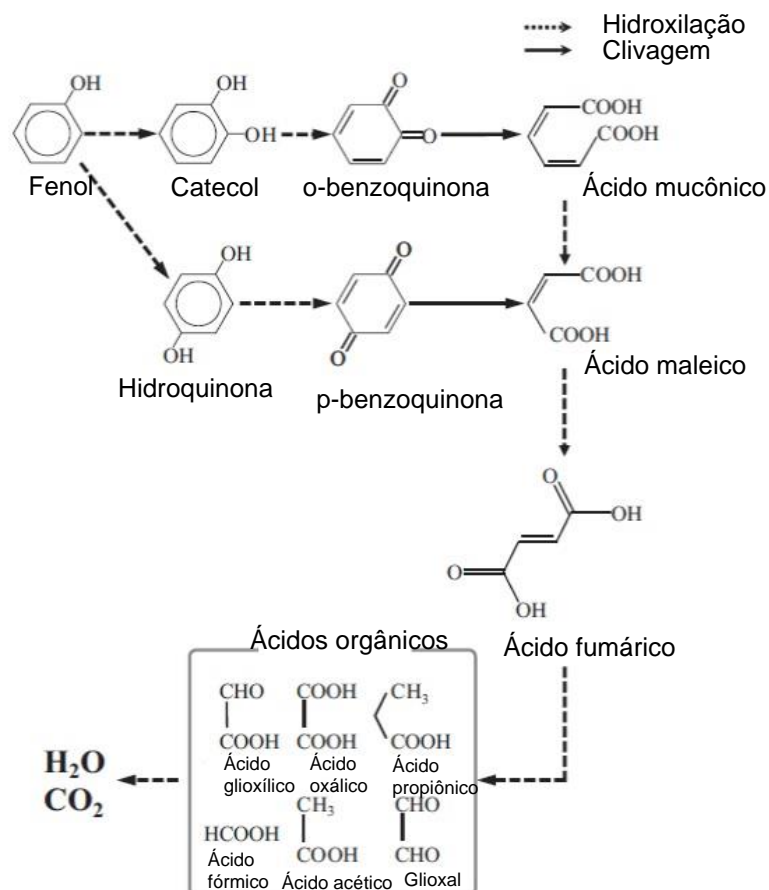
O monitoramento cromatográfico do processo permitiu verificar a degradação incompleta de fenol (88 %) em tratamentos de 120 min, assim como o surgimento de intermediários nos primeiros 5 min de reação, tais como hidroquinona (2,54 mg L<sup>-1</sup>), resorcinol, p-benzoquinona e catecol (1,74 mg L<sup>-1</sup>). Os subprodutos hidroquinona e catecol permaneceram até os maiores tempos de reação avaliados (Figura 27), sendo que a concentração de hidroquinona aumentou (4,56 mg L<sup>-1</sup>) e a do catecol reduziu (0,29 mg L<sup>-1</sup>).



**Figura 27** - Monitoramento cromatográfico do processo de degradação de fenol por fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  e radiação UV-A.

### 5.3.1.3 Fotocatálise $\text{TiO}_2$ /UV-C

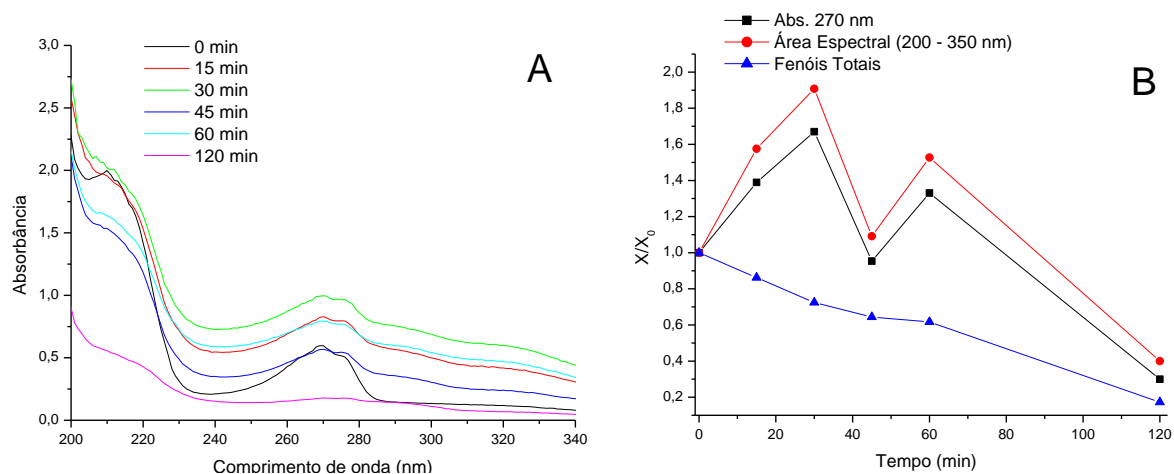
Em vários trabalhos têm sido proposta a remoção de fenol por processos oxidativos avançados (PEIRÓ et al., 2001; SOBCZYNSKI; DUCZMAL; ZMUDZINSKI, 2004; DEVI; RAJASHEKHAR, 2011), demonstrando que a principal rota de degradação se fundamenta na hidroxilação preliminar do anel aromático, com formação de derivados como hidroquinona e catecol, em seguida são rapidamente oxidados à o-benzoquinona e p-benzoquinona, respectivamente. Posteriormente, ocorre a clivagem do anel, com formação de ácidos orgânicos (ácido mucônico e maleico), e sucessivamente de outros ácidos carboxílicos, tais como ácido fórmico, acético, propiônico e fumárico. Finalmente, estes ácidos carboxílicos são oxidados a dióxido de carbono e água (Figura 28).



**Figura 28** - Esquema simplificado da oxidação de fenol mediada por radical hidroxila.

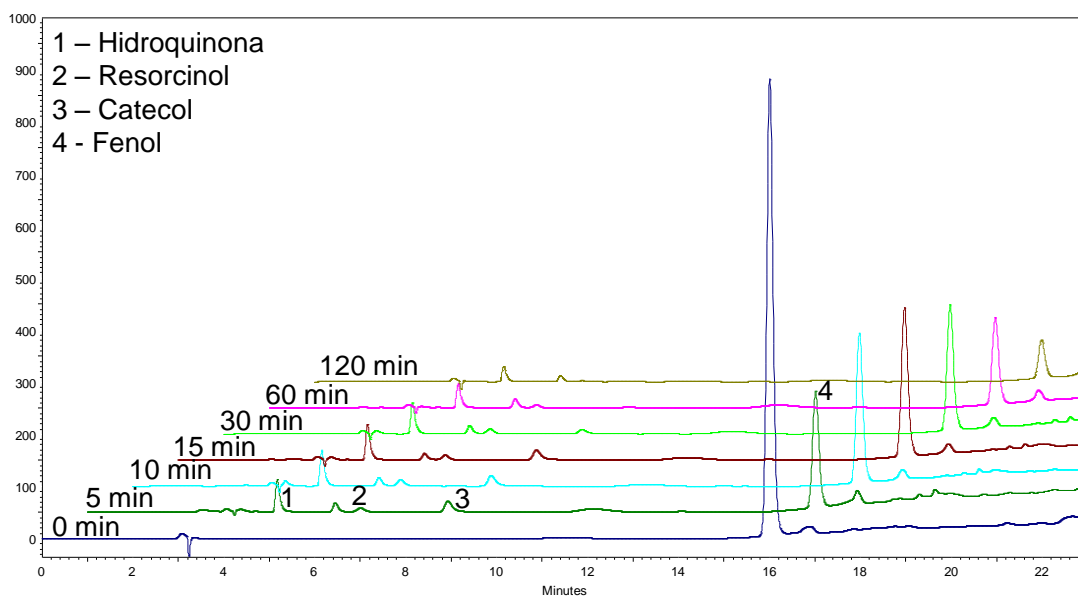
Fonte: Suzuki; Araki; Yamamoto, (2015).

Os resultados apresentados na Figura 29 confirmam este tipo de comportamento, em razão de mostrar um aumento preliminar do sinal espectral, em função da formação de intermediários que respondem positivamente ao teste de Folin-Ciocalteu, e a sua redução em maiores tempos de reação. Particularmente interessante foi a diminuição de sinal observada em 210 nm, que representa estruturas aromáticas, assim como a significativa redução da área espectral integrada, o que normalmente sugere elevados graus de mineralização. Adicionalmente, o sinal residual observado em 200-220 nm pode ser em função da presença de estruturas orgânicas não-aromáticas, tipicamente ácidos carboxílicos de cadeia curta (YANG et al., 2009 ; DUAN et al., 2013).



**Figura 29** - Espectros de absorção UV-VIS (A) e evolução dos sinais espectrais e do teor de formas fenólicas totais durante a degradação de fenol por fotocatalise UV-C com TiO<sub>2</sub>.

Assim como no caso anterior, o monitoramento cromatográfico do processo de fotocatalise TiO<sub>2</sub>/UV-C (Figura 30) permitiu verificar a degradação incompleta de fenol (91 %) e a geração de intermediários característicos em 5 min de tratamento, tais como hidroquinona (2,43 mg L<sup>-1</sup>) e catecol (1,68 mg L<sup>-1</sup>), no qual a hidroquinona (1,19 mg L<sup>-1</sup>) permaneceu até os maiores tempos de reação avaliados (120 min).



**Figura 30** - Monitoramento cromatográfico do processo de degradação de fenol por fotocatalise com TiO<sub>2</sub> e radiação UV-C.

Roig et al. (2003) utilizaram uma abordagem espectroscópica multivariada e confirmaram a presença de fenol, catecol, benzoquinona, hidroquinona, ácido mucônico e ácido fórmico em estudos de degradação fotoquímica de fenol. As concentrações estimadas por espectrofotometria UV-VIS foram comparadas com as obtidas por HPLC, o que permitiu confirmar a degradação de fenol e a concomitante formação dos intermediários. Os autores observaram que todos os compostos foram degradados dando lugar a ácidos orgânicos característicos (tais como o ácido fórmico). O sistema fotoquímico fundamentado na utilização do catalisador  $\text{TiO}_2$  promoveu a completa degradação do fenol em 120 minutos de processo e diminuiu consideravelmente o teor de estruturas fenólicas.

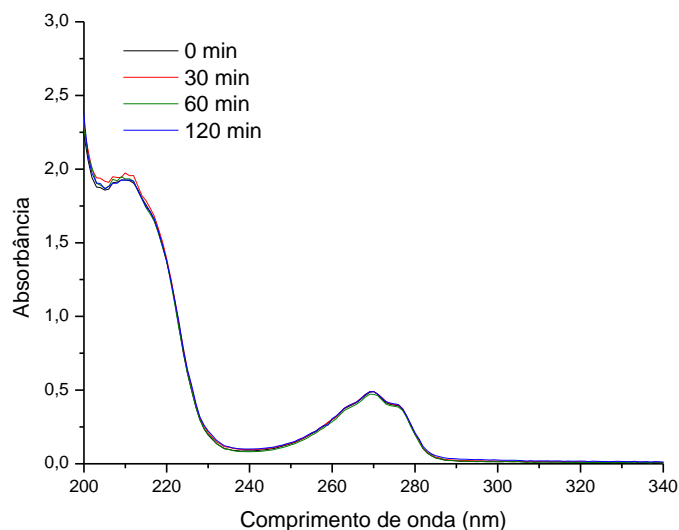
Na degradação de fenol por processo de fotocatalise UV-C observou-se uma coloração marrom-amarelo da solução após tratamento. A mesma observação foi verificada por Wang et al. (1995), que sugerem a formação de formas poliméricas de fenol, a sua transformação em produtos hidroxilados (catecol e hidroquinona), a formação de ácidos orgânicos e, por último, de  $\text{CO}_2$ . Em estudo similar, Lachheb et al. (2008) relatam a degradação de 93 % de fenol ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) em 150 minutos de reação, utilizando  $\text{TiO}_2$  ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ) e radiação UV-C (lâmpada de 125 W). Os experimentos conduzidos por Salah et al. (2004) também mostraram ótimos resultados na fotodegradação do fenol, utilizando-se  $\text{TiO}_2$  como catalisador. Taxas de degradação da ordem de 90 % foram observadas em 6 h de processo fotocatalítico UV-C, utilizando-se solução de fenol de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  e catalisador ( $\text{TiO}_2$ ) com concentração de  $2 \text{ g L}^{-1}$ .

Górska et al. (2009) estudaram a degradação do fenol assistida por  $\text{TiO}_2$  e radiação proveniente de uma lâmpada de xenônio (1000 W) que emite radiação em  $\lambda > 250 \text{ nm}$ . Os resultados mostraram elevada fotoatividade do  $\text{TiO}_2$ , o que permitiu degradações próximas a 70 % em 60 min de reação.

Nas condições em que este estudo foi realizado (Fenol:  $30 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{TiO}_2$ :  $50 \text{ mg}$ ; radiação UV-C) foi alcançada degradações de fenóis totais da ordem de 93 % em tratamentos de 120 min.

#### 5.3.1.4 Fotocatálise ZnO/UV-A e ZnO/UV-C

Estudos similares ao anterior foram realizados com o uso de ZnO como fotocatalisador (Figura 31). Nestes estudos, a remoção de fenol por sorção na superfície do ZnO foi baixa (remoção de 9 %), o que se mostra coerente com os relatos de Lathasree et al. (2004) que confirmam remoções máximas da ordem de 10 % da concentração inicial de fenol, utilizando elevada concentração de ZnO ( $2 \text{ g L}^{-1}$ ) e pH 7.

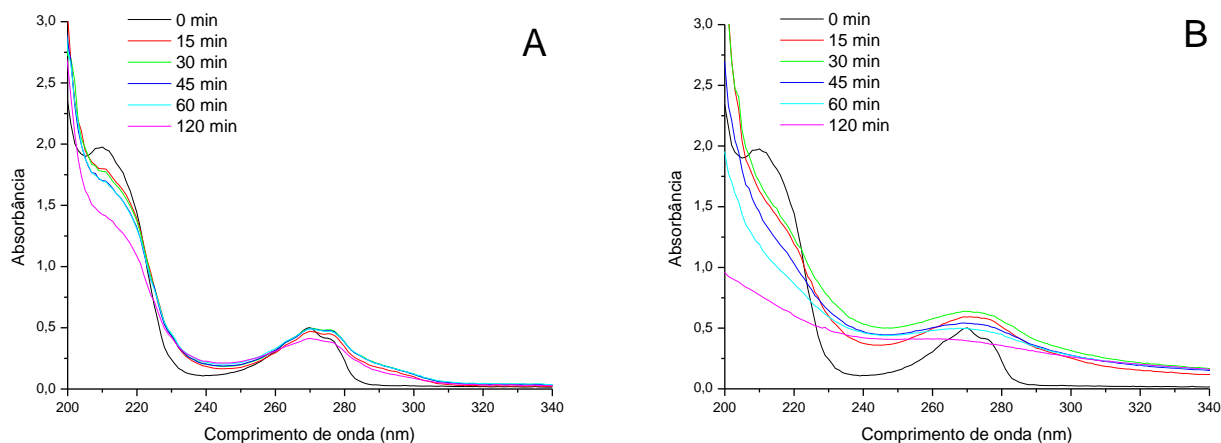


**Figura 31** - Espectros de absorção UV-Vis do fenol durante o processo de sorção no ZnO.

Nos estudos de degradação fotocatalítica na presença de radiação UV-A foi observada uma baixa eficiência de degradação (remoção de 33 %). Na sequência de espectros apresentada na Figura 32A é possível observar um aumento no valor da absorbância na região em que fenol absorve (270 nm), provavelmente em decorrência da formação das espécies transientes já comentadas. Em função da escassa redução da área espectral integrada é possível admitir também um acúmulo de espécies de natureza orgânica, o que implica em baixa capacidade de mineralização.

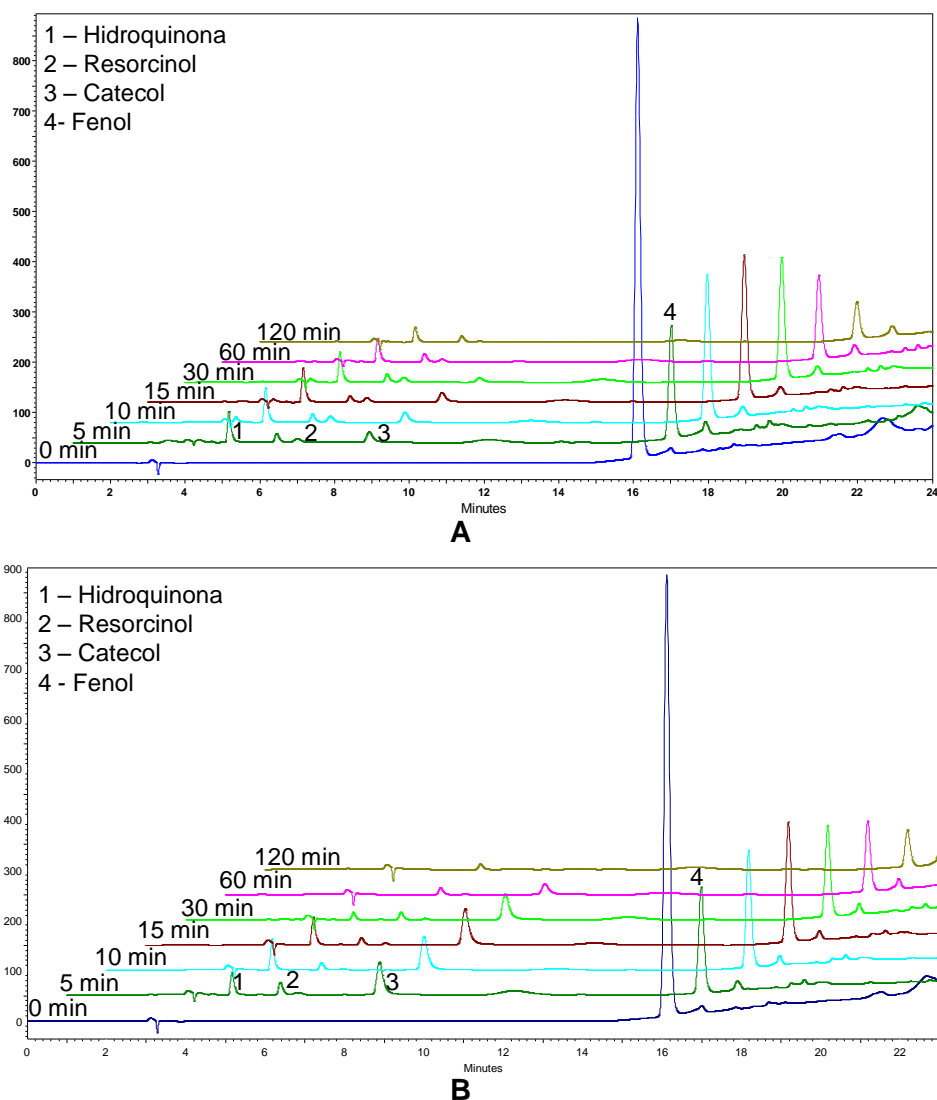
De acordo com os resultados apresentados na Figuras 32B, a fotodegradação do fenol no sistema ZnO/UV-C também não se mostrou eficiente (remoção de 50 %). Embora os maiores tempos de tratamento tenham provocado uma diminuição do sinal registrado em algumas regiões do espectro, por exemplo, na região de espécies benzenóides (200-300 nm), esta diminuição é discreta em relação aos resultados observados na fotocatalise com  $\text{TiO}_2$





**Figura 32** - Espectros de absorção UV-VIS do fenol durante o processo de fotocatalise ZnO/UV-A (A) e ZnO/UV-C (B).

O monitoramento cromatográfico do processo de fotocatalise ZnO/UV-A (Figura 33A) permitiu observar uma degradação parcial de fenol (77 %), assim como o surgimento dos derivados hidroxilados em 5 min de reação, tais como hidroquinona ( $0,73 \text{ mg L}^{-1}$ ) e catecol ( $0,87 \text{ mg L}^{-1}$ ), os quais permaneceram até o final do processo (hidroquinona:  $3,49 \text{ mg L}^{-1}$  e catecol:  $4,75 \text{ mg L}^{-1}$ ). Por sua vez, o monitoramento cromatográfico do processo de fotocatalise ZnO/UV-C (Figura 33B) permitiu observar a degradação incompleta de fenol (91 %) em tempos de exposição de 120 min, assim como o surgimento de intermediários nos primeiros 5 min de processo, tais como hidroquinona ( $1,80 \text{ mg L}^{-1}$ ), resorcinol, p-benzoquinona e catecol ( $4,74 \text{ mg L}^{-1}$ ) subprodutos que, entretanto, também foram degradados ( $< \text{LOQ}$ ) no final do tratamento.

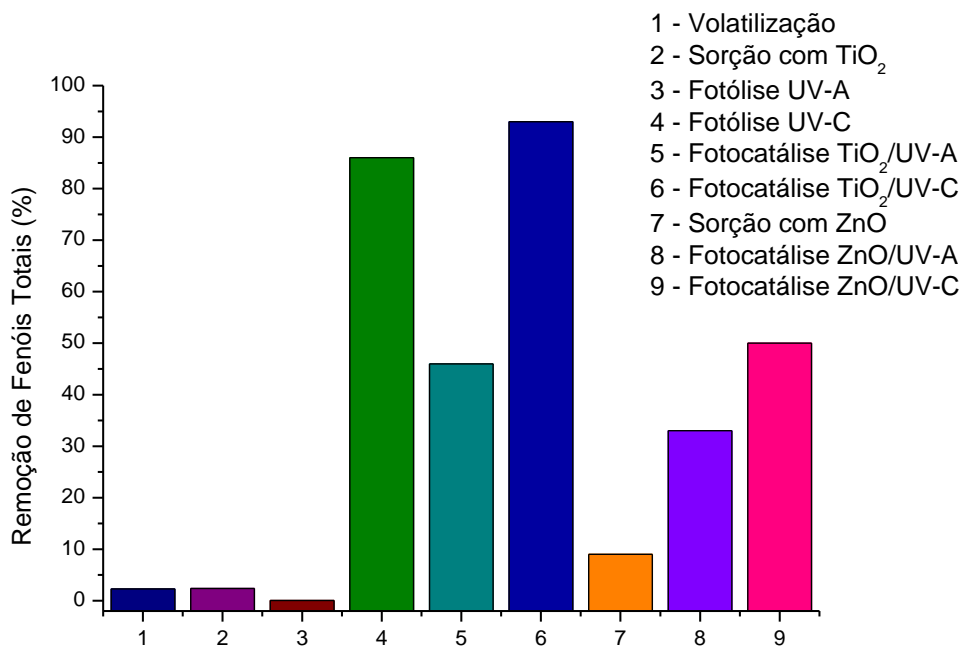


**Figura 33** - Monitoramento cromatográfico do processo de degradação de fenol por fotocatalise com ZnO e radiação UV-A (A) e radiação UV-C (B).

Em geral, observou-se que os processos mediados por  $\text{TiO}_2$  ocorreram de forma mais rápida, provavelmente em razão do menor tamanho de partícula e, conseqüentemente, da maior área superficial apresentada pelo  $\text{TiO}_2$ . A este respeito, é importante salientar que houve certa dificuldade na manutenção do ZnO na forma suspensa, mesmo com contínua agitação, fator que pode ter contribuído para a diminuição da eficiência do processo.

Embora diferenças qualitativas e quantitativas tenham sido observadas nos processos fotoquímicos conduzidos na presença de  $\text{TiO}_2$  e ZnO, principalmente em relação ao surgimento de intermediários, é difícil propor alternativas mecanísticas diferenciadas. Em função de todos os antecedentes coletados foi possível estimar que os

mecanismos de reação foram bastante similares, sendo que as diferenças observadas são devidas principalmente a problemas de irreprodutibilidade nas condições experimentais em que cada semicondutor foi utilizado. Dentre deste contexto, especial destaque pode ser dado às diferenças na homogeneidade das suspensões, como foi comentado anteriormente. A Figura 34 mostra as eficiências de remoção dos fenóis totais na degradação de fenol por processos de fotocatalise heterogênea.



**Figura 34** - Eficiências de remoção dos fenóis totais na degradação de fenol (30 mg L<sup>-1</sup>) por processos de fotocatalise heterogênea.

### 5.3.2 Processos Fenton

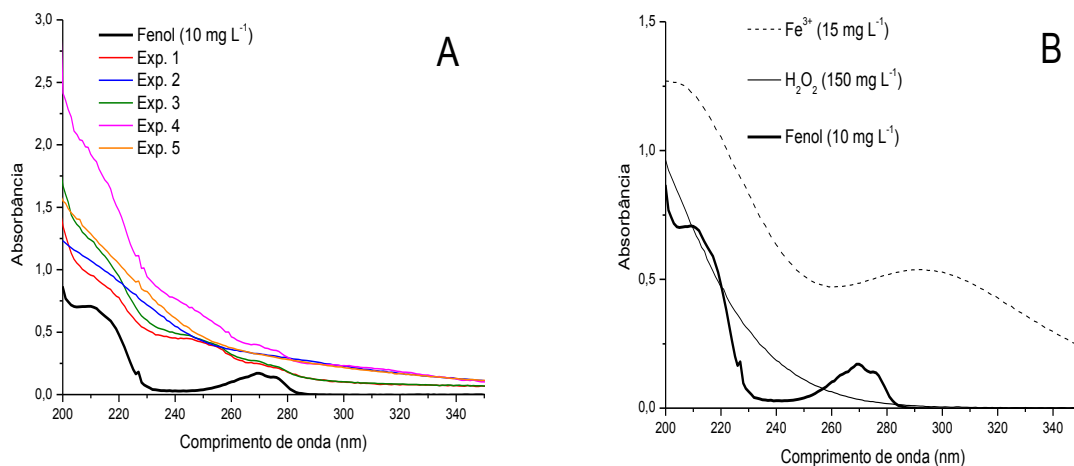
Inicialmente, a degradação de fenol pelo processo Fenton foi estudada por um sistema de planejamento fatorial de experimentos, objetivando-se avaliar o efeito da concentração de Fe<sup>2+</sup> e de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em solução. Cada variável foi estudada em dois níveis, o que configura o planejamento 2<sup>2</sup> apresentado na Tabela 13, o qual foi acrescido de um ponto central realizado em triplicata, para avaliação do desvio experimental.

**Tabela 10** - Condições utilizadas para avaliar o efeito da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na degradação de fenol ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) por processos Fenton.

Variável	(-)	(0)	(+)
$\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	5	10	15
$\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	100	200	300
Experimento	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2$	
1	-	-	
2	+	-	
3	-	+	
4	+	+	
5	0	0	

As reações foram efetuadas em pH 3, em função da usual maior eficiência de degradação observada nestas condições (POURAN; AZIZ; DAUD, 2015). Em geral, admite-se que em valores de pH superiores a 3 dá início à precipitação de Fe (III), o que diminui drasticamente a sua interação com peróxido de hidrogênio, enquanto que em pH inferior a 2,5 a velocidade de degradação também diminui, em razão do efeito sequestrante de radicais hidroxila do  $\text{H}^+$  (BAGAL; GOGATE, 2014).

A partir dos espectros apresentados na Figura 35A, que correspondem à solução padrão de fenol ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) e ao sinal residual obtido após 30 min de reação em cada uma das condições experimentais realizadas, foi possível observar um aumento de sinal em toda a região espectral monitorada, o que pode sugerir a formação de produtos de degradação com maior coeficiente de absorção, tipicamente espécies polihidroxiladas. Entretanto, esta evidência deve ser interpretada com cautela, em razão do peróxido residual e das soluções aquosas de ferro III absorverem fortemente na região espectral em questão, tal como evidenciado na Figura 35B.



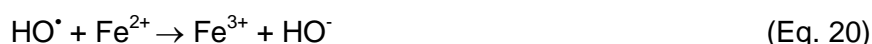
**Figura 35** - Perfil espectral das amostras de fenol após 30 min de tratamento por processos Fenton nas condições indicadas na Tabela 13 (A) e espectros padrão de soluções aquosas de fenol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Fe<sup>2+</sup> nas concentrações indicadas (B).

De maneira geral, admite-se que a degradação de fenol mediada por radical hidroxila leva a formação de espécies como catecol e hidroquinona, as quais, por abertura do anel aromático, produzem ácidos carboxílicos, como mucônico, succínico, oxálico e fórmico, até completa mineralização (HUANG et al., 2010). Em função de todas estas espécies absorverem na região UV, a evolução do sinal espectral não permite uma adequada avaliação do efeito das condições experimentais na degradação do fenol. Sendo assim, foi monitorado o teor de espécies fenólicas totais, parâmetro que permite avaliar a formação preliminar de formas polihidroxiladas e, o que é de maior interesse, a sua degradação em etapas subsequentes.

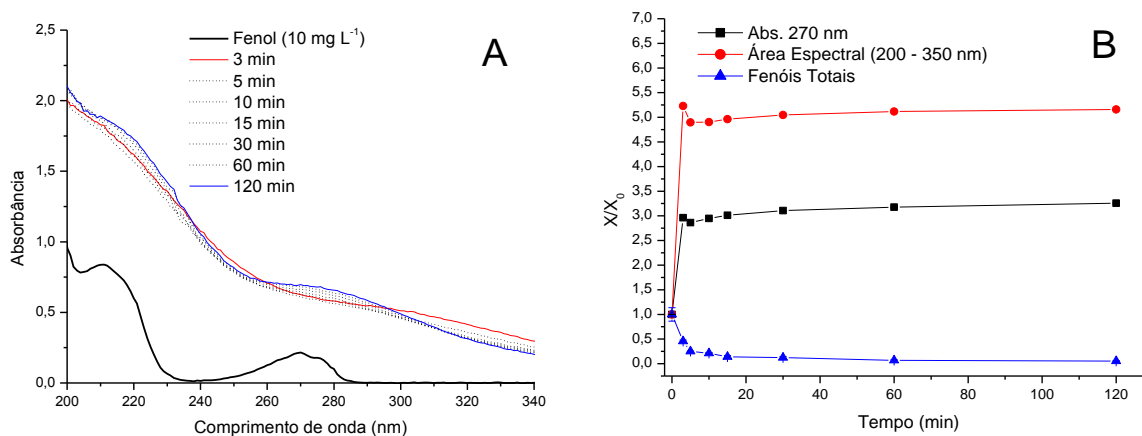
Admitindo-se que as espécies transientes de natureza polifenólica foram degradadas rapidamente (PONTES et al., 2010), usualmente antes de 30 min, foi possível admitir que a maior atividade do processo Fenton esteja representada por uma menor concentração de formas fenólicas em tempos de reação desta ordem. Neste presente estudo, o menor teor de fenóis totais após 30 min de tratamento foi observado em condições intermediárias, incluindo aquelas do ponto central.

Estudos adicionais foram realizados utilizando-se todas as combinações possíveis dos 3 níveis de concentração avaliados para Fe<sup>2+</sup> (5, 10 e 15 mg L<sup>-1</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (100, 200 e 300 mg L<sup>-1</sup>), observando-se uma maior eficiência na degradação de formas fenólicas com o uso de 10 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> e 100 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, condição que foi selecionada para estudos subsequentes.

Em uma primeira análise, é possível admitir que a reação de Fenton possa ser favorecida pelo uso de maiores concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Entretanto, ambas as espécies exercem um efeito sequestrante de radical hidroxila, conforme representado nas equações 19 e 20 (LI; ZHANG, 2014). Para minimizar o referido efeito sequestrante, que diminui significativamente a eficiência de degradação dos processos Fenton, a razão molar de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  deve ser mantida abaixo de 1, o que é coerente com os resultados observados neste estudo, que indicaram maior eficiência de degradação para razões molares de  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  da ordem de 0,06.

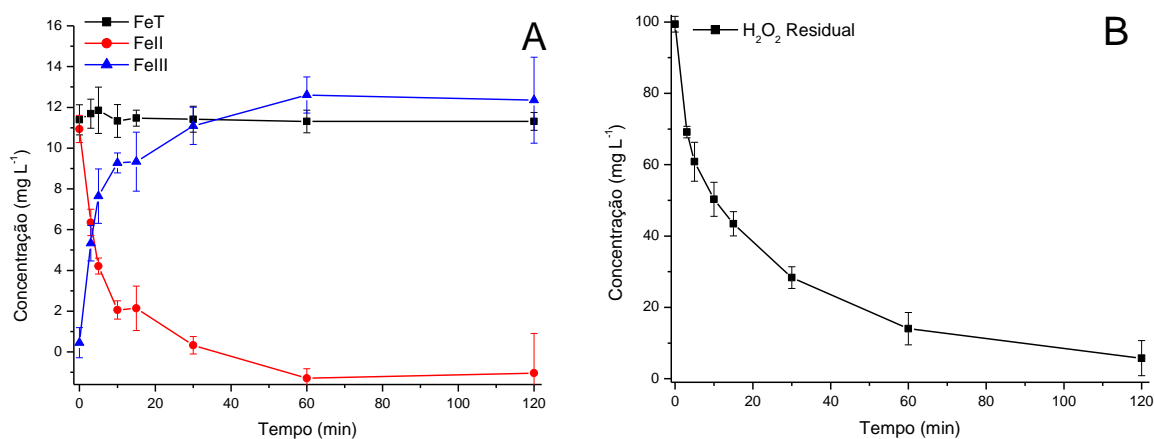


Nestas condições, a adição de peróxido e a geração de  $\text{Fe}^{3+}$  faz com que o sinal espectral aumente em toda a região monitorada, modificando-se muito pouco no decorrer do tratamento (Figura 36A). Desta forma, o sinal registrado em 270 nm, característico de fenol, e a área espectral integrada, aumentam significativamente na primeira amostragem, sem sofrer modificação até o último tempo de reação amostrado (120 min). Em contraste, o teor de fenóis totais reduziu rapidamente durante o tratamento, o qual apresentou 94 % de remoção em 10 min de reação (Figura 36B).



**Figura 36** - Perfil espectral das amostras de fenol (A) e evolução da absorbância em 270 nm, da área espectral integrada e do teor de fenóis totais (B) durante o tratamento por processos Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ : 100 mg L<sup>-1</sup>,  $\text{Fe}^{2+}$ : 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 3,0).

O monitoramento de formas solúveis de ferro (Figura 37A) permitiu verificar uma rápida conversão de formas ferrosas em férricas, com conversão da ordem de 50 % nos primeiros 5 min de reação. A concentração de peróxido de hidrogênio residual apresentou um perfil similar, indicando um consumo de aproximadamente metade da concentração inicial em 10 min de reação (Figura 37B).



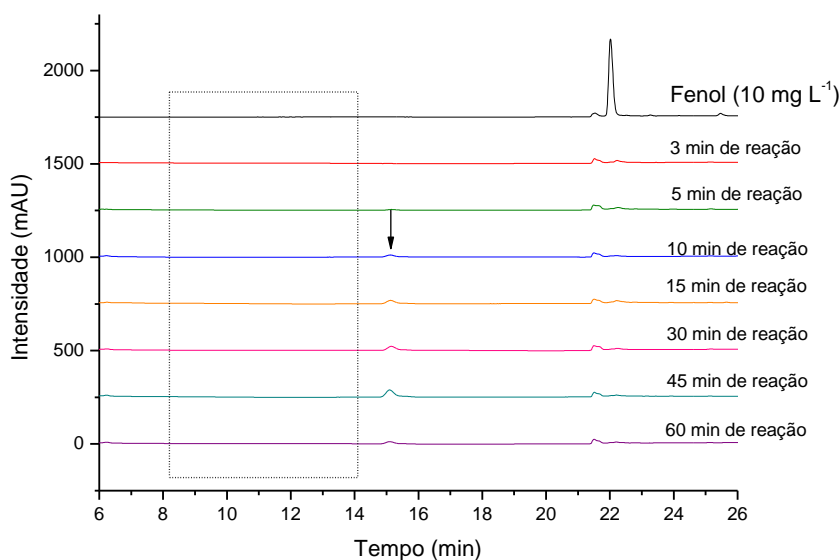
**Figura 37** - Evolução das formas férricas e ferrosas (A) e do peróxido de hidrogênio residual (B) durante o tratamento de fenol (10 mg L<sup>-1</sup>) por processos Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>, Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 3,0).

Em função do rápido consumo de Fe<sup>2+</sup> e da concomitante formação de Fe<sup>3+</sup>, seria esperado que a reação se tornasse cineticamente menos favorecida, mesmo na presença de elevadas concentrações de peróxido. Isto porque a reação catalisada por espécies ferrosas se mostra muito mais favorável do que as reações mediadas por íons férricos (NEYENS; BEYENS, 2003).

O monitoramento cromatográfico permitiu verificar uma rápida degradação do fenol (Figura 38), o que resultou na sua remoção praticamente completa (<LOQ = 0,0075 mg L<sup>-1</sup>) em tratamentos de 3 min. Esta elevada atividade do processo Fenton nos primeiros minutos de reação é coerente com o rápido consumo de Fe<sup>2+</sup> e de peróxido de hidrogênio, tal como observado nos resultados apresentados na Figura 37.

Nas condições em que este estudo foi realizado não foi observada a formação das espécies transientes que caracterizam a degradação de fenol (ex. catecol, hidroquinona, p-benzoquinona, etc.), provavelmente em função da baixa concentração inicial de fenol. De acordo com resultados relatados por Zazo et al. (2009) em estudo de degradação de

fenol por processo Fenton semicontínuo em escala de bancada, a degradação de fenol ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) se processa rapidamente, observando a formação de baixas concentrações de hidroquinona (aproximadamente  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e um pico equivalente a aproximadamente  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de p-benzoquinona e de cerca de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de catecol, nos primeiros 20 min de tratamento. Os autores verificaram mineralizações inferiores a 50 %, em razão da geração de ácidos carboxílicos, como maléico, acético e fórmico.



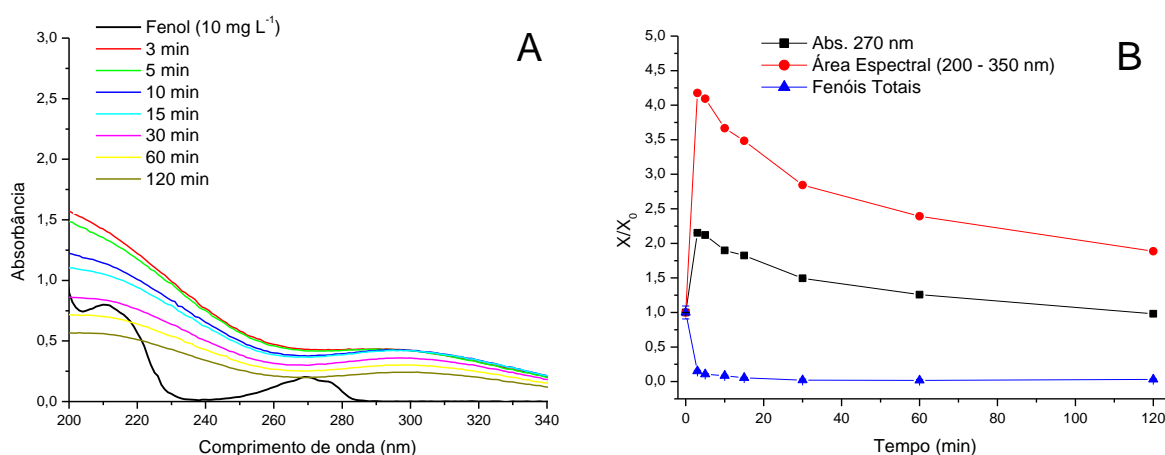
**Figura 38** - Modificação do perfil cromatográfico durante o tratamento de fenol ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) por processos Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).

#### 5.3.2.1 Degradação de Fenol por Processos Foto-Fenton (UV-A)

Os estudos de degradação de fenol pelo processo foto-Fenton foram inicialmente conduzidos no reator fotoquímico assistido por radiação UV-A, utilizando-se as condições experimentais previamente otimizadas para o sistema Fenton.

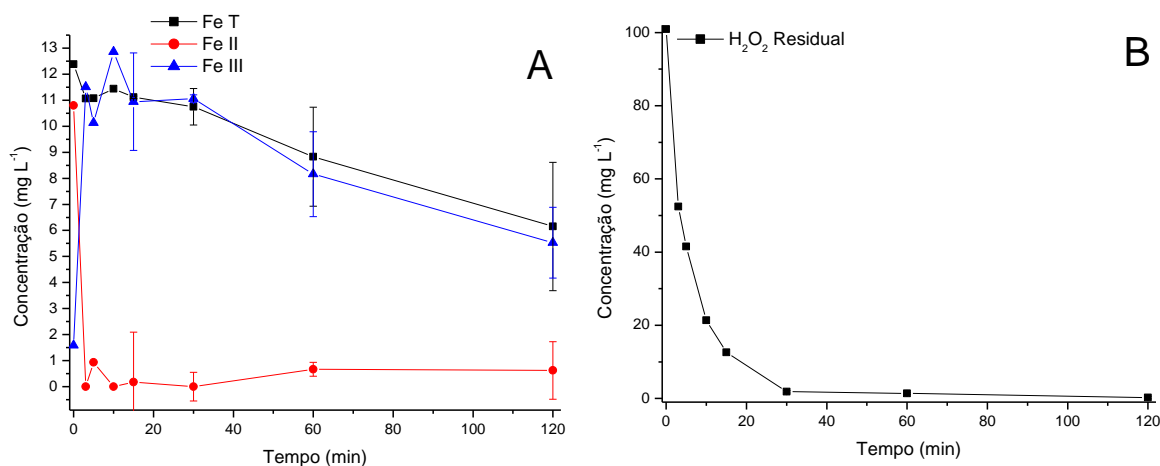
Na sequência de espectros apresentada na Figura 39A é possível observar um significativo aumento no sinal de absorvância em toda a região espectral no primeiro tempo monitorado (3 min), o que pode ser explicado pela presença de elevadas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pela formação de  $\text{Fe}^{3+}$  e pela geração de espécies transientes com maior coeficiente de absorvância molar em relação ao fenol. A partir do terceiro minuto de reação o sinal espectral diminui progressivamente, tal como mostrado pelo decaimento da área espectral integrada e do sinal característico centrado em 270 nm (Figura 39B). Por sua vez, o teor de espécies fenólicas decresceu rapidamente no processo, o qual apresentou remoção de 98 % em aproximadamente 3 min de reação.





**Figura 39** - Perfil espectral das amostras de fenol (A) e evolução da absorbância em 270 nm, da área espectral integrada e do teor de fenóis totais (B) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ : 100 mg L<sup>-1</sup>,  $\text{Fe}^{2+}$ : 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 3,0).

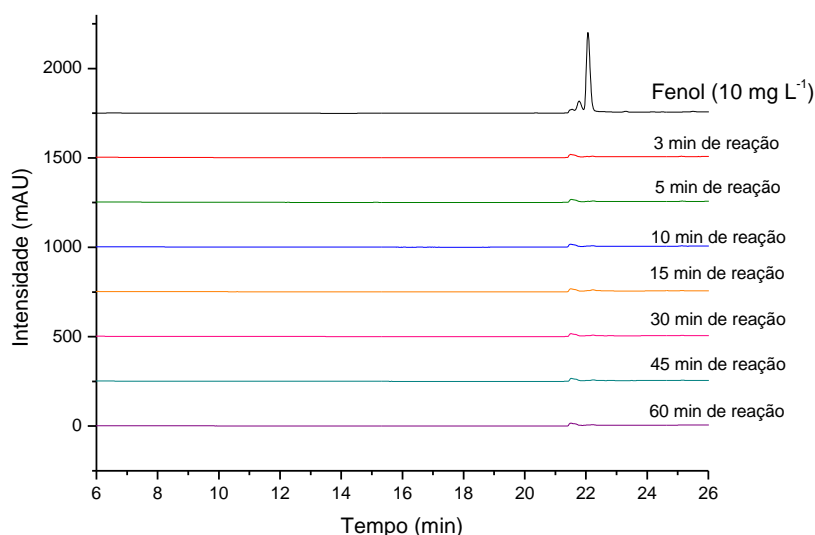
Na presença de radiação UV-A (processo foto-Fenton), a capacidade de degradação dos sistemas Fenton costuma ser significativamente melhorada, em razão da ocorrência de reações fotoquímicas que permitem a regeneração das formas ferrosas e a concomitante geração de mais um equivalente de radical hidroxila. Nas condições experimentais em que este estudo foi realizado, o  $\text{Fe}^{2+}$  foi rapidamente transformado em  $\text{Fe}^{3+}$  nos primeiros 3 min de reação, regenerando-se lentamente a partir deste tempo de reação (Figura 40A). A concentração de peróxido residual demonstrou uma decomposição rápida no início da reação (cerca de 50 %), desta forma, alcançando concentrações residuais da ordem de 2 mg L<sup>-1</sup> a partir de 30 min de reação (Figura 40B).



**Figura 40** - Evolução das formas férricas e ferrosas (A) e do peróxido de hidrogênio residual (B) durante o tratamento de fenol ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) por processos foto-Fenton UV-A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).

O monitoramento cromatográfico permitiu verificar uma rápida degradação de fenol ( $<\text{LOQ} = 0,0075 \text{ mg L}^{-1}$ ) e, assim como no processo Fenton, ausência de espécies transientes que caracterizam este processo de degradação (Figura 41).

Estudos realizados por Huang et al. (2010) também demonstraram elevada eficiência do processo foto-Fenton UV-A na degradação do fenol. Em processos assistidos por 3 lâmpadas fluorescentes de luz negra (15 W, 365 nm), a solução aquosa de fenol ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) foi rapidamente degradada, o que permitiu a remoção de 90 % das formas fenólicas em apenas 10 min de tratamento. Os autores observaram a formação de ácidos orgânicos no processo de degradação, incluindo ácido fórmico, acético, oxálico e succínico.



**Figura 41** - Modificação do perfil cromatográfico durante o tratamento de fenol (10 mg L<sup>-1</sup>) por processos foto-Fenton UV-A (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>, Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 3,0).

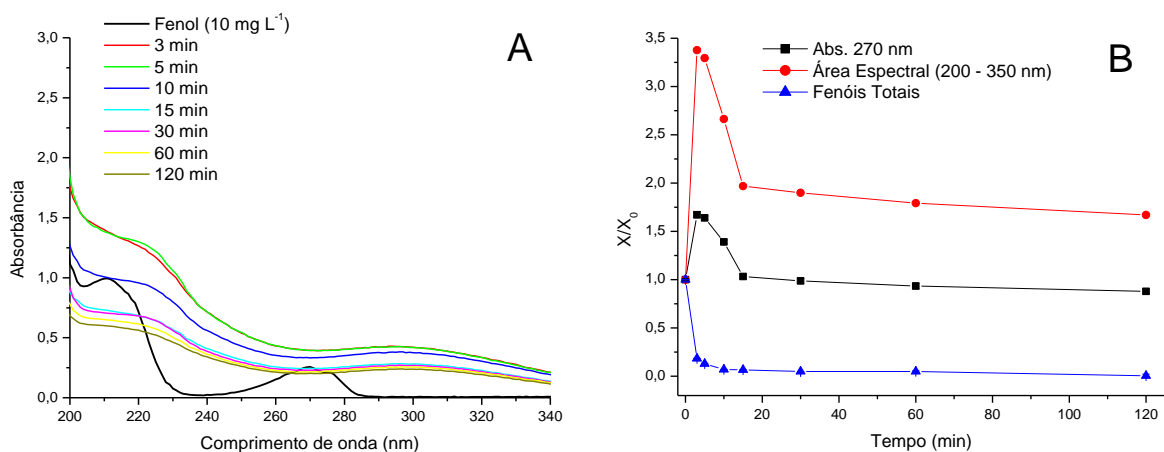
#### 5.3.2.2 Degradação de Fenol por Processos Foto-Fenton (UV-C)

Como comentado anteriormente, os processos Fenton fotoassistidos costumam apresentar uma maior eficiência de degradação que os sistemas convencionais, em razão da radiação permitir a regeneração de íon ferroso e a formação de quantidades adicionais de radical hidroxila. Com uso de radiação UV-C surge uma vantagem adicional, representada pela fotodegradação dos complexos formados entre ferro e ácidos carboxílicos, os quais se acumulam nas etapas finais de tratamento interrompendo o processo de degradação (PEREIRA, 2006).

Para avaliar a degradação do fenol pelo processo foto-Fenton UV-C ensaios foram realizados no reator fotoquímico convencional de bancada, utilizando-se uma lâmpada a vapor de mercúrio de 125 W como fonte de radiação e as condições experimentais previamente otimizadas para o sistema Fenton convencional.

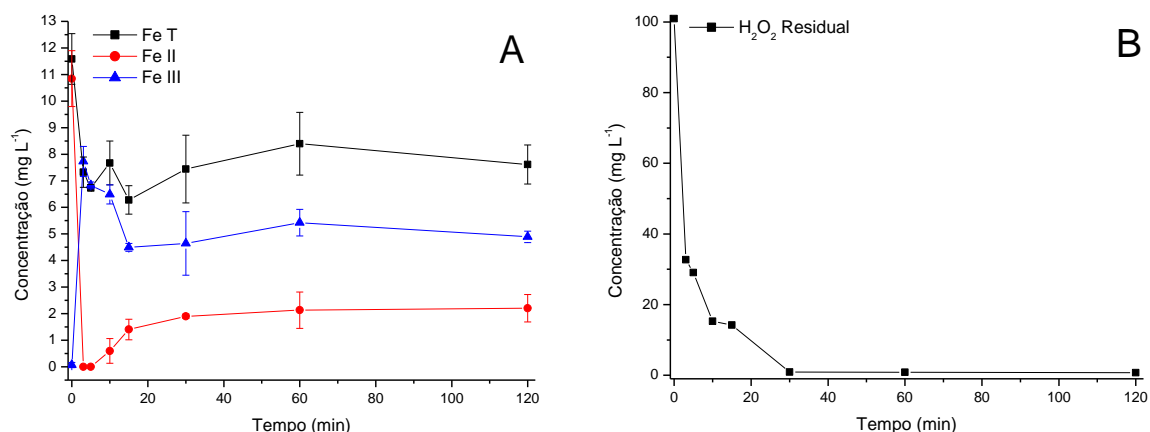
Nestas condições, o monitoramento espectrofotométrico permitiu verificar novamente o aumento preliminar do sinal espectral em toda a região monitorada, seguido por uma diminuição sistemática para maiores tempos de reação (Figura 42A). Após 120 min de tratamento, o espectro não apresentou mais as bandas de absorção características do fenol, o que permitiu supor a sua completa degradação. Do mesmo modo, o sinal de absorbância em 270 nm aumenta nos 3 primeiros minutos da reação e posteriormente decaiu até o término da reação (120 min). Por outro lado, o teor de fenóis

totais diminuiu drasticamente durante o tratamento, sendo removido em 98 % em 3 min de reação (Figura 42B).



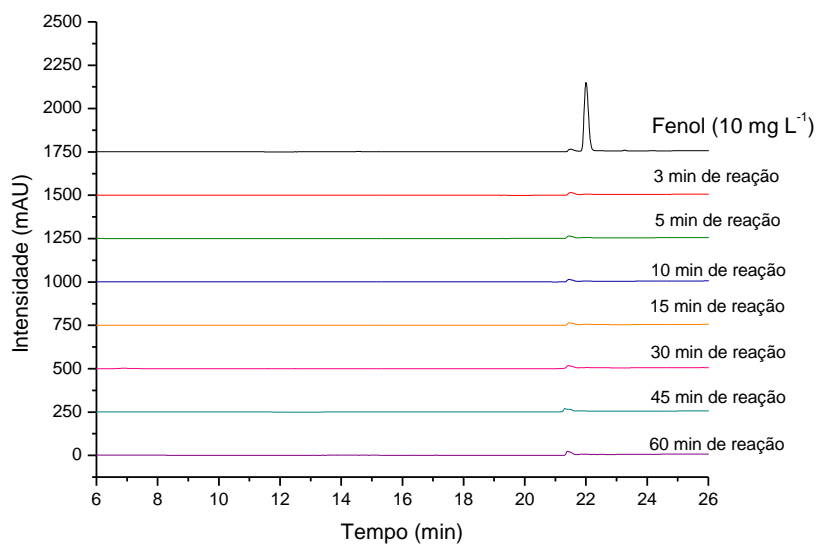
**Figura 42** - Perfil espectral das amostras de fenol (A) e evolução da absorvância em 270 nm, da área espectral integrada e do teor de fenóis totais (B) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-C ( $\text{H}_2\text{O}_2$ : 100 mg L<sup>-1</sup>,  $\text{Fe}^{2+}$ : 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 3,0).

A evolução das formas férricas e ferrosas em solução (Figura 43A) sugere uma rápida reação durante os primeiros 3 min de tratamento, o que provocou uma significativa diminuição na concentração de íon ferroso. Na presença de radiação UV-C a regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  foi evidente, permitindo a manutenção de concentrações da ordem de 2 mg L<sup>-1</sup> até o final do processo. O monitoramento da concentração de peróxido residual demonstrou uma decomposição acelerada no início da reação (consumo da ordem de 70 % da concentração inicial), alcançando concentrações residuais da ordem de 1 mg L<sup>-1</sup> a partir de 30 min de reação (Figura 43B).

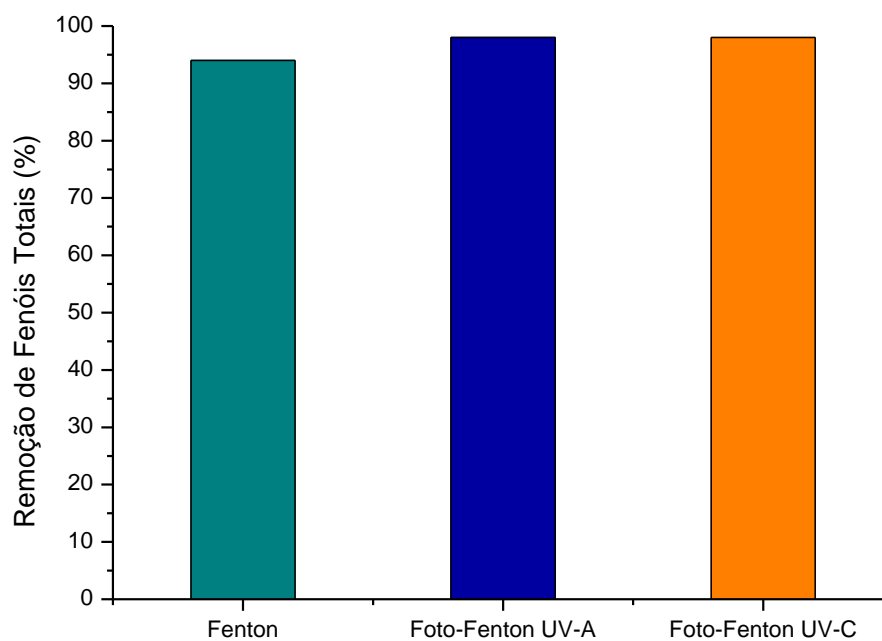


**Figura 43** - Evolução das formas férricas e ferrosas (A) e do peróxido de hidrogênio residual (B) durante o tratamento de fenol (10 mg L<sup>-1</sup>) por processos foto-Fenton UV-C (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>, Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 3,0).

Tal como nos casos anteriores, o monitoramento cromatográfico permitiu verificar uma rápida degradação de fenol (<LOQ = 0,0075 mg L<sup>-1</sup>) e ausência de espécies transientes que caracterizam o processo de degradação (Figura 44). Estes resultados estão de acordo com antecedentes da literatura, os quais demonstraram elevada eficiência de degradação dos processos Fenton assistidos por radiação UV-C. Kusic et al. (2006) realizaram o tratamento do fenol (0,1 g L<sup>-1</sup>; pH = 3,0) em um reator de vidro equipado com uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W) por um período de 60 min. A maior eficiência de mineralização alcançada foi quando se utilizou a concentração de 1 mM de Fe<sup>2+</sup> e a proporção molar de Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1:8. Nestas condições, o fenol e os seus subprodutos aromáticos (catecol, hidroquinona e benzoquinona) foram completamente degradados nos dois primeiros minutos de reação. No final do processo, remoções de carbono orgânico total da ordem de 98 % foram observadas, assim como um residual de peróxido equivalente a 2 % da concentração inicial. A Figura 45 mostra as eficiências de remoção dos fenóis totais na degradação de fenol por processos Fenton.



**Figura 44** - Modificação do perfil cromatográfico durante o tratamento de fenol (10 mg L<sup>-1</sup>) por processos foto-Fenton UV-C (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>, Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>, pH 3,0).



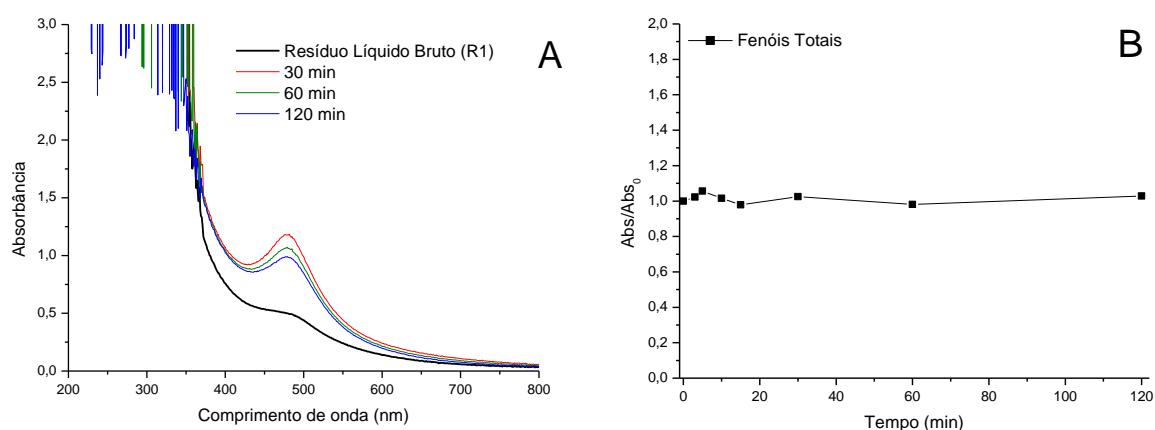
**Figura 45** - Eficiências de remoção dos fenóis totais na degradação de fenol (10 mg L<sup>-1</sup>) por processos Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 100 mg L<sup>-1</sup>, Fe<sup>2+</sup>: 10 mg L<sup>-1</sup>, t: 120 min, pH 3,0).

## 5.4 ESTUDOS DE DEGRADAÇÃO DO RESÍDUO LÍQUIDO

### 5.4.1 Tratamento do Resíduo Líquido por Processos Fenton

Em função da eficiente degradação de fenol observada nos estudos preliminares, o tratamento do resíduo líquido, que corresponde a um dos principais objetivos deste trabalho, foi realizado por processos Fenton convencionais e as suas versões fotoassistidas por radiação UV-A e UV-C.

Embora o resíduo apresente uma carga orgânica elevada (DQO de aproximadamente  $6000 \text{ mg L}^{-1}$ ) optou-se por um tratamento sem diluição prévia, o que, infelizmente, não permitiu a significativa degradação dos compostos presentes. Em geral, o monitoramento espectrofotométrico permitiu verificar grande absorção do resíduo na região do UV, assim como uma banda de menor intensidade na região do visível, sinal este provavelmente relacionado com a presença de compostos de natureza fenólica (Figura 46A). Nos primeiros 15 min de tratamento foi verificado um significativo aumento no sinal espectral registrado nesta região, provavelmente em decorrência da formação de espécies de caráter quinônico. Uma lenta diminuição do sinal foi observada para maiores tempos de reação. Por outro lado, o monitoramento do teor de espécies fenólicas totais sugeriu uma cinética de degradação bastante desfavorável, o que resultou na sua permanência até os maiores tempos de tratamento praticados (Figura 46B).

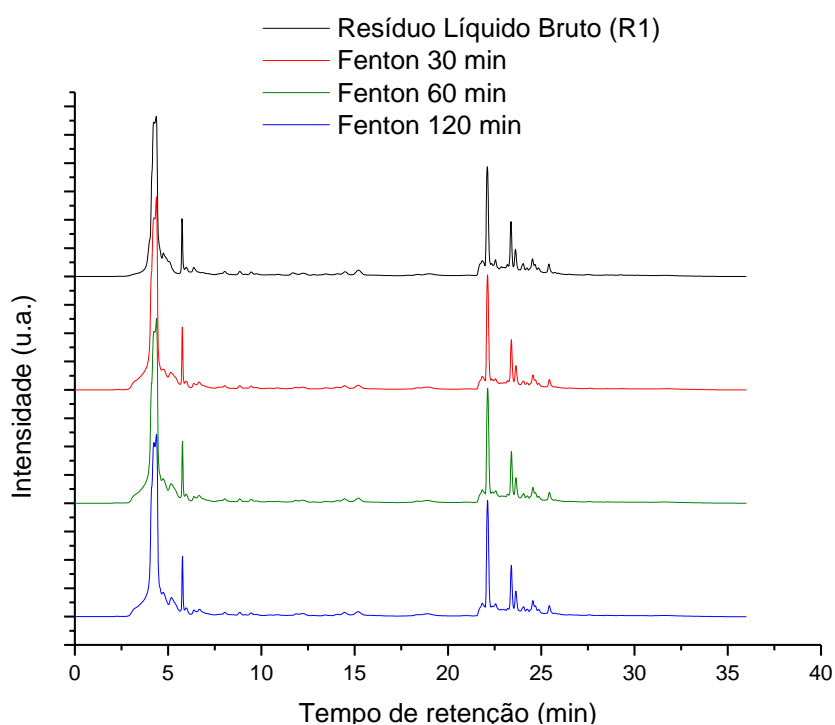


**Figura 46** - Perfil espectral do resíduo líquido bruto (A) e evolução do teor de fenóis totais (B) durante o tratamento por processos Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).

Objetivando complementar a avaliação da eficiência de degradação do processo Fenton frente ao resíduo líquido bruto, o monitoramento cromatográfico foi realizado,

principalmente com o intuito de verificar o surgimento de intermediários. Segundo Bautiz e Nogueira (2010) este tipo de estudo foi importante, especialmente no caso dos processos oxidativos avançados, porque tanto a presença de matéria orgânica como de espécies inorgânicas pode afetar a eficiência de degradação, em razão do seu efeito sequestrante de radicais hidroxila.

Conforme mostrado na Figura 47, a composição do resíduo líquido bruto foi complexa, principalmente em função da presença de alta carga orgânica, a qual é essencialmente constituída de compostos fenólicos e hidrocarbonetos do petróleo (BTEXs). No cromatograma do resíduo líquido bruto observou-se compostos orgânicos que possuem tempos de retenção muito similares ao fenol e aos principais subprodutos aromáticos da oxidação do fenol (hidroquinona, catecol, resorcinol e p-benzoquinona), os quais não sofreram grandes alterações no decorrer do processo.



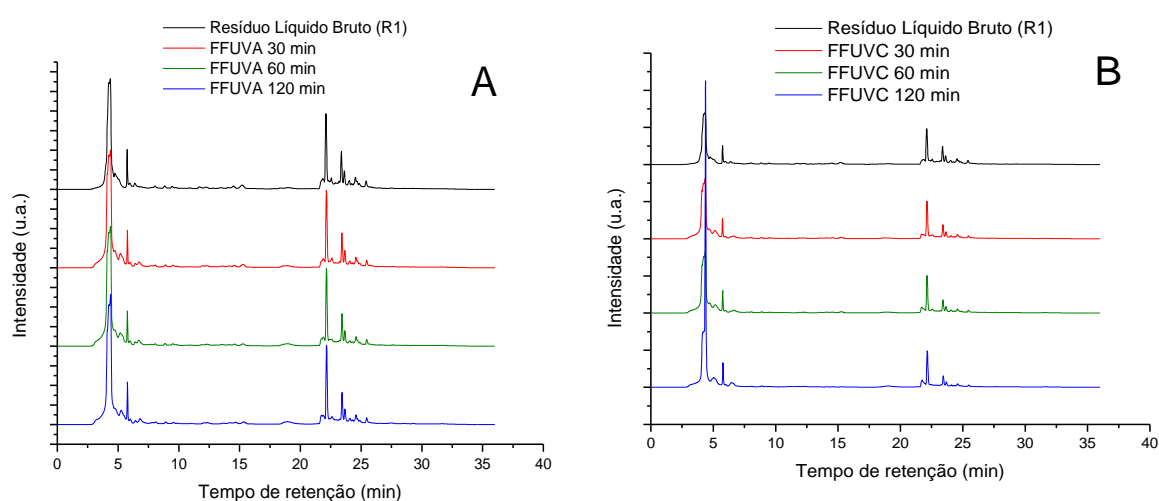
**Figura 47** - Modificação do perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto durante o tratamento por processos Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3).

Este resultado se mostra coerente com as observações de Coelho et al. (2006), que avaliaram a degradação de fenol ( $98\text{-}128 \text{ mg L}^{-1}$ ) a partir de um efluente oriundo de uma refinaria de petróleo. Os experimentos foram realizados em batelada, utilizando-se elevadas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $4 \text{ g L}^{-1}$ ) e concentrações entre  $0,13$  e  $0,40 \text{ g L}^{-1}$  de



$\text{FeSO}_4$ . Nestas condições o processo Fenton se mostrou muito rápido na degradação de fenol, contudo, alcançou baixos níveis de remoção de carbono orgânico dissolvido (13 a 27 %), dependendo da concentração de sulfato ferroso usada.

Estudos de degradação do resíduo líquido bruto também foram realizados recorrendo-se a processos foto-Fenton UV-A e foto-Fenton UV-C, sendo conduzidos no reator de bancada nas condições experimentais previamente otimizadas. Em ambos processos foram observados resultados similares aos anteriormente descritos, o que pode ser ilustrado pelas escassas mudanças observadas no perfil cromatográfico das amostras durante os tratamentos avaliados (Figura 48).



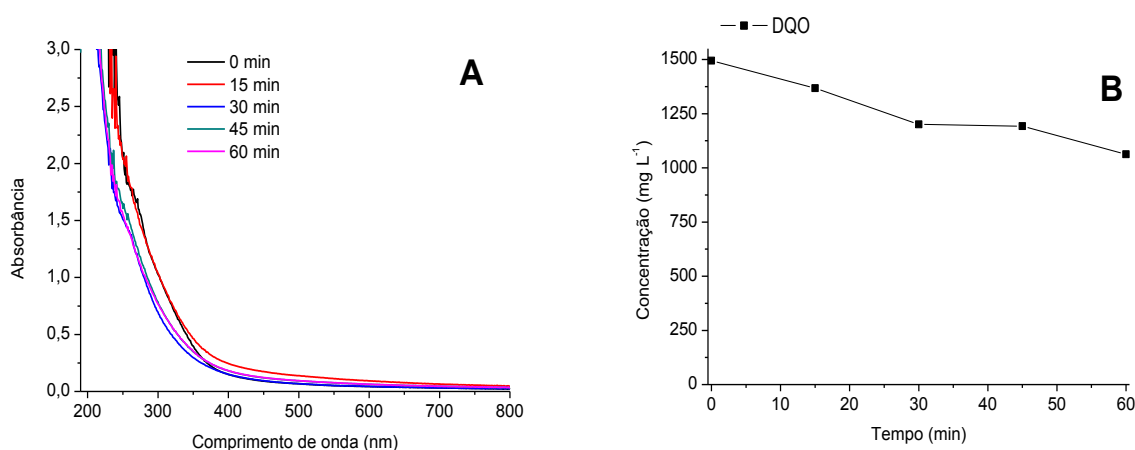
**Figura 48** - Modificação do perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A (A) e foto-Fenton UV-C (B) ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3).

#### 5.4.2 Tratamento do Resíduo Diluído por Processos Fenton

Nas condições em que o resíduo líquido foi estudado anteriormente, a carga orgânica, medida em termos de demanda química de oxigênio, foi da ordem de  $6.300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{O}_2$ . Em função dos processos oxidativos avançados apresentarem uma baixa eficiência de degradação frente a cargas orgânicas desta magnitude (MALATO et al., 2002), o resíduo líquido bruto foi previamente diluído em água, até uma carga orgânica de aproximadamente  $2000 \text{ mg L}^{-1}$ , considerada como limite máximo para os processos de oxidação avançada.

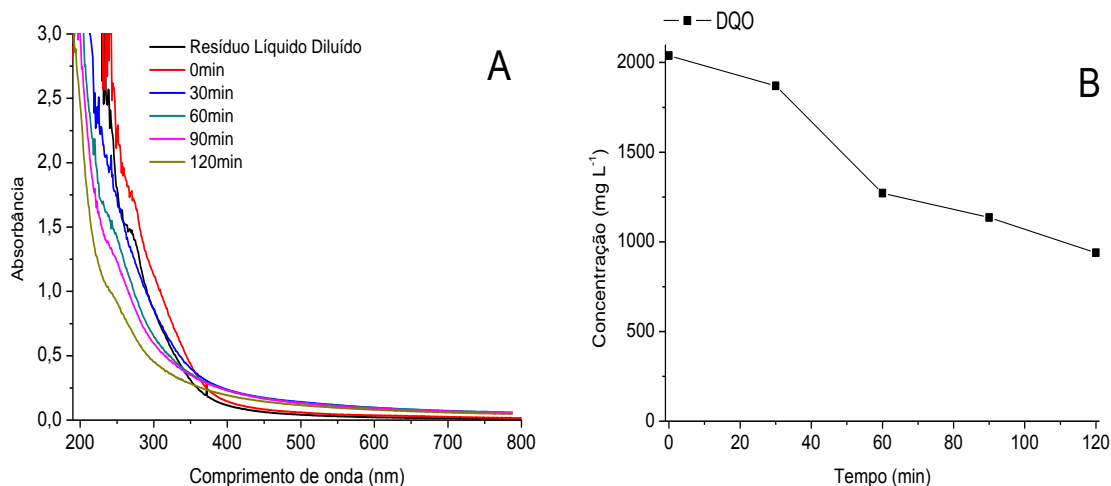
Em função da eficiente capacidade de degradação do composto modelo apresentada pelo processo Fenton fotoassistido, o tratamento do resíduo líquido diluído foi realizado por processo foto-Fenton UV-A, utilizando-se as condições experimentais otimizadas anteriormente, modificando-se, entretanto, o modo de adição de peróxido. Assim, o sistema de batelada, fundamentado em uma única adição no início do tratamento, foi modificado para sistema de adições múltiplas ao longo do tratamento. De acordo com Zazo et al. (2009), a alimentação de peróxido em batelada promove a sua rápida decomposição e, por conseguinte, maior produção de  $\cdot\text{OH}$  no sistema, o que favorece as reações sequestrantes envolvendo  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o próprio  $\cdot\text{OH}$ . Por outro lado, quando a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  é distribuída de forma contínua ao longo do experimento, os radicais hidroxila estão mais prontamente disponíveis durante o tempo de processo. Além disso, já foi comprovado em estudos anteriores que a adição contínua de  $\text{H}_2\text{O}_2$  proporciona melhores resultados de degradação do que o modo em batelada (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009; ZAZO et al., 2005).

A partir dos resultados obtidos no monitoramento do processo de degradação por espectrofotometria UV-VIS (Figura 49A), foi possível observar grande absorção do resíduo líquido diluído na região do ultravioleta, assim como uma desprezível diminuição do sinal de absorbância nesta região no decorrer do tratamento. Por sua vez, o monitoramento da DQO também indicou uma discreta atenuação na concentração de matéria orgânica, com remoção máxima da ordem de 25 % em tratamentos de 60 min (Figura 49B).



**Figura 49** - Perfil espectral do resíduo líquido diluído 5 vezes em água (A) e evolução da demanda química de oxigênio (B) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $100 \text{ mg L}^{-1}$  com adição a cada 15 min do tratamento,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).

Em virtude da baixa eficiência de degradação observada, optou-se por aumentar a concentração de ferro e peróxido, bem como o tempo de adição do oxidante. Segundo Zazo et al. (2009), a taxa de oxidação do fenol aumenta quando se aumenta a concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , como resultado de um aumento na taxa de decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e, conseqüentemente, de produção de  $\bullet\text{OH}$ . Por outro lado, o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  influencia a extensão da reação, permitindo uma maior redução do teor de carbono orgânico total. Assim, decidiu-se utilizar uma concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , que corresponde ao valor limite estabelecido pela Resolução CONAMA nº 430 para o lançamento de efluentes, enquanto que a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi aumentada para  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , sendo adicionado a cada 30 min do tratamento. Nestas condições foi possível observar uma diminuição mais significativa do sinal espectral na região monitorada (Figura 50A), assim como uma remoção mais eficiente da carga orgânica representada pela DQO, com reduções da ordem de 50 % em tratamentos de 120 min (Figura 50B).

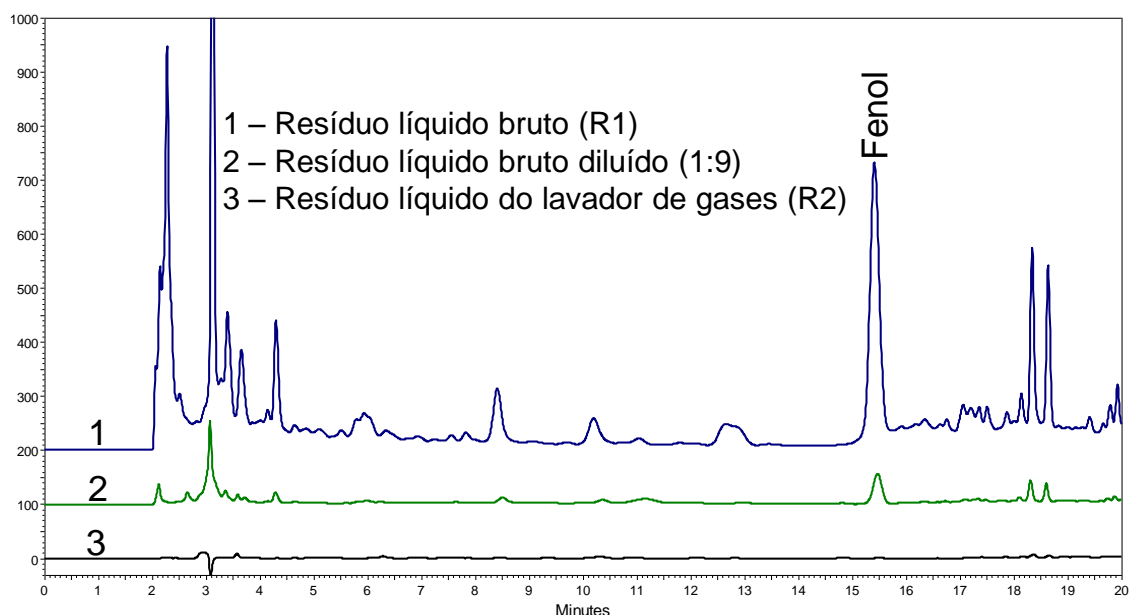


**Figura 50** - Perfil espectral do resíduo líquido diluído 5 vezes em água (A) e evolução da demanda química de oxigênio (B) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $200 \text{ mg L}^{-1}$  com adição a cada 30 min de tratamento,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).

A água doce é o recurso natural mais importante, no entanto, o aumento da demanda de água para o cultivo de alimentos, atividade industrial, populações urbanas e rurais levaram a escassez crescente de água doce em muitas partes do mundo (VÖRÖSMARTY et al, 2010). Assim, a reutilização de efluentes tem sido reconhecida como uma solução promissora para enfrentar o problema da escassez de água ao redor

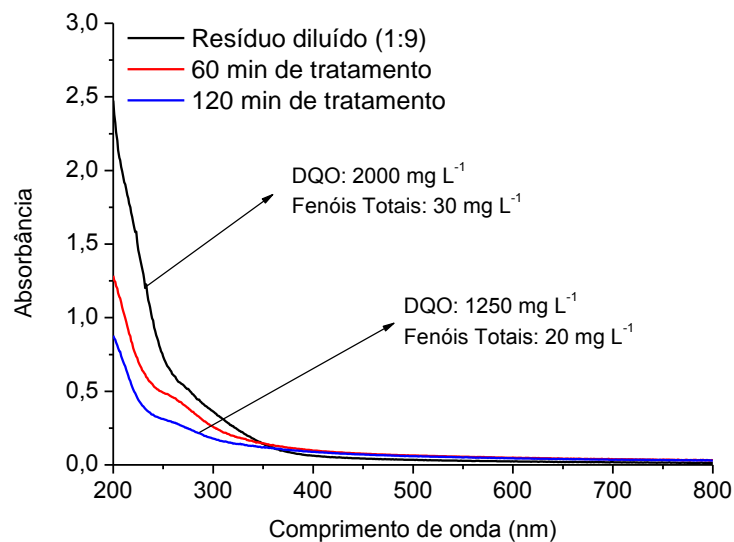
do mundo (GARCIA; PARGAMENT, 2015). Desta forma, neste estudo optou-se pelo uso de outro resíduo líquido de baixa carga orgânica produzido pelo sistema TTRM para a diluição do resíduo líquido bruto. O referido resíduo foi resultante de operações de lavagem de gases, sendo caracterizado por um baixo teor de carga orgânica e de formas fenólicas totais, assim como por um perfil cromatográfico que não se observa a detecção de formas fenólicas (Figura 51).

Utilizando-se este resíduo como agente de diluição (1:9), obtém-se um resíduo caracterizado por uma DQO de aproximadamente de 2000 mg L<sup>-1</sup> e pelo perfil cromatográfico apresentado na Figura 51.

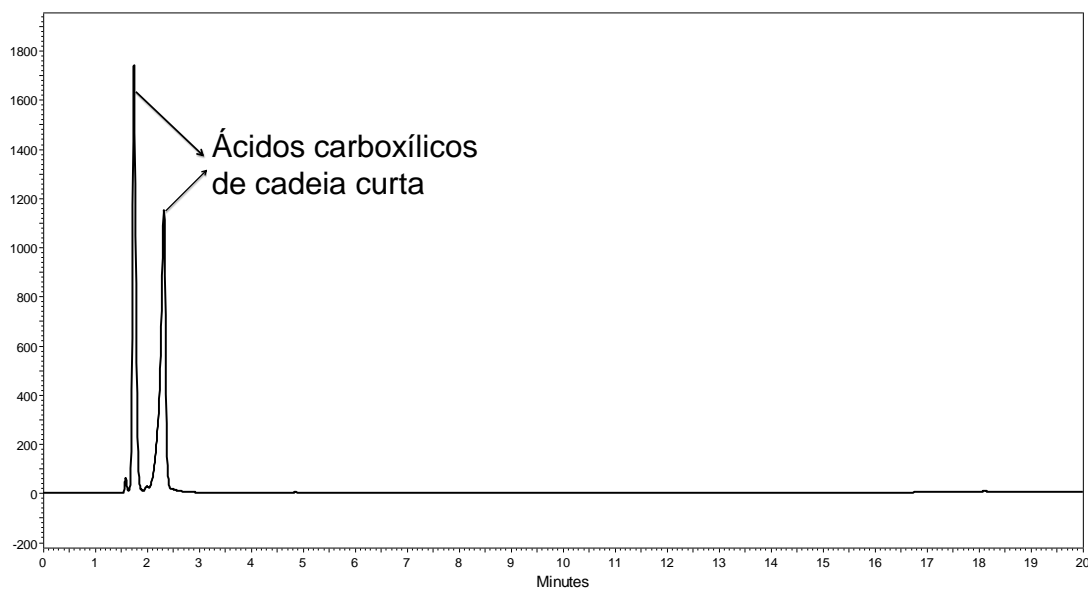


**Figura 51** - Perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto, do resíduo líquido do lavador de gases e do resíduo líquido bruto diluído no resíduo líquido do lavador de gases (1:9).

Os estudos de degradação do resíduo diluído (1:9) permitiram verificar uma diminuição progressiva de sinal em toda a região espectral monitorada (Figura 52), assim como a completa ausência de sinais cromatográficos associados a espécies de caráter fenólico após 120 min de tratamento (Figura 53). Entretanto, evidenciou-se um leve aumento no teor de fenóis totais nos primeiros 60 min de tratamento, seguido de redução para cerca de 20 mg L<sup>-1</sup> (35 %) no final do processo, enquanto que a redução máxima de DQO foi somente da ordem de 40 %.



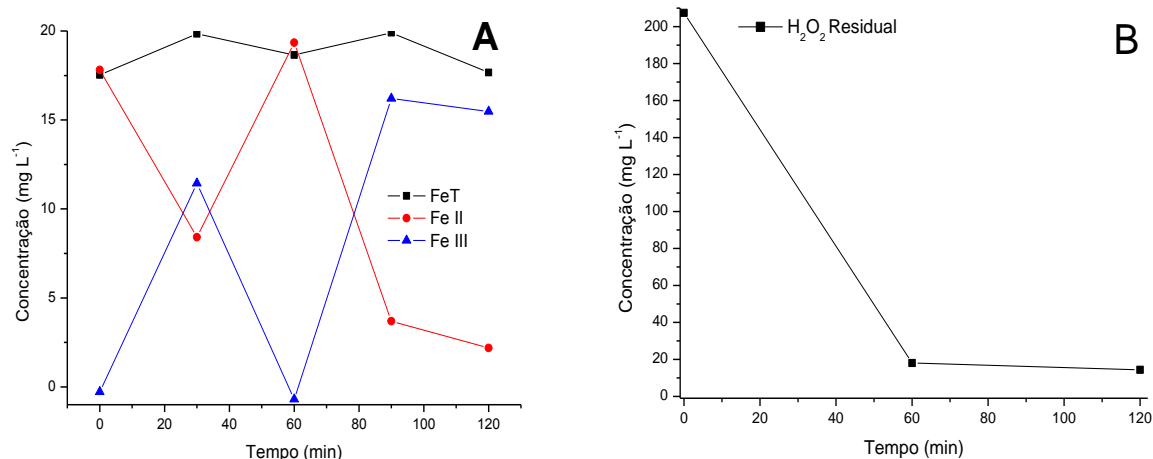
**Figura 52** - Perfil espectral do resíduo líquido bruto diluído no resíduo líquido do lavador de gases (1:9) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $200 \text{ mg L}^{-1}$  com adição a cada 30 min do tratamento,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).



**Figura 53** - Perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto diluído no resíduo líquido do lavador de gases (1:9) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $200 \text{ mg L}^{-1}$  com adição a cada 30 min do tratamento,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).

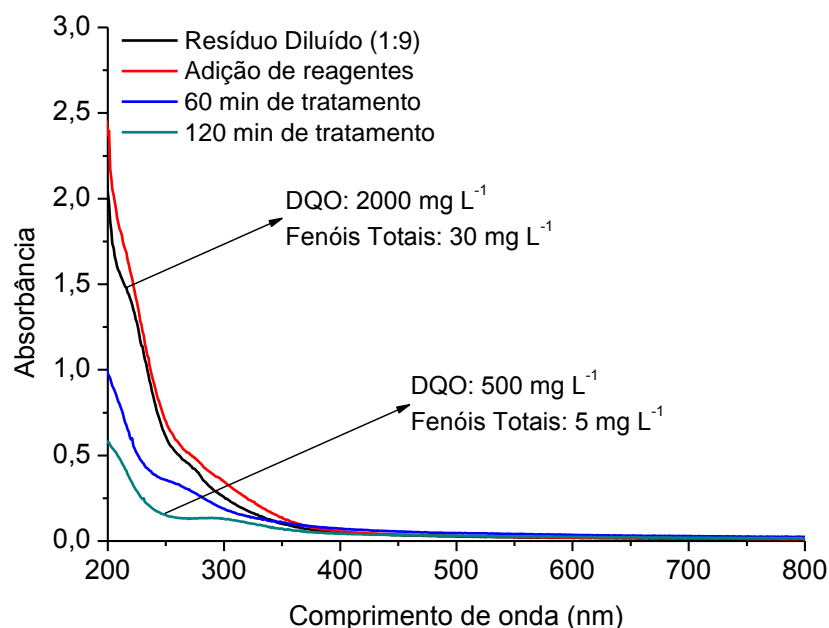
No acompanhamento das concentrações das espécies solúveis de ferro (Figura 54A) observou-se uma rápida transformação do  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{Fe}^{3+}$  no início do tratamento, seguida da regeneração de  $\text{Fe}^{2+}$  e da manutenção deste durante praticamente todo o tratamento. Por outro lado, o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se deu rapidamente, o que levou a concentrações residuais muito baixas ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) a partir de 60 min de reação (Figura 54B). Em função desta última constatação, novos estudos foram realizados com adições sucessivas de peróxido, desta vez a cada 20 min.

Em geral, elevados valores de DQO exigem maiores concentrações de peróxido de hidrogênio (POURAN, AZIZ e DAUD, 2015), pois quantidades subestequiométricas deste agente levam à formação de subprodutos de condensação com maior potencial ecotoxicológico (MUNOZ et al., 2011;. PLIEGO et al., 2012; MUNOZ et al., 2012a ; PLIEGO et al, 2013).



**Figura 54** - Evolução das formas férricas e ferrosas (A) e do peróxido de hidrogênio residual (B) do resíduo diluído (1:9) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $200 \text{ mg L}^{-1}$  com adição a cada 30 min do tratamento,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).

As adições de peróxido a cada 20 min permitiram uma favorável remoção dos sinais espectrais monitorados (Figura 55), assim como mais significativas reduções de DQO (75 %) e do teor de formas fenólicas totais (80 %), em tratamentos de 120 min. A evolução da concentração das formas solúveis de ferro permitiu confirmar a regeneração de íons ferrosos, enquanto que o monitoramento do teor residual de peróxido possibilitou observar um consumo praticamente completo das múltiplas adições realizadas.

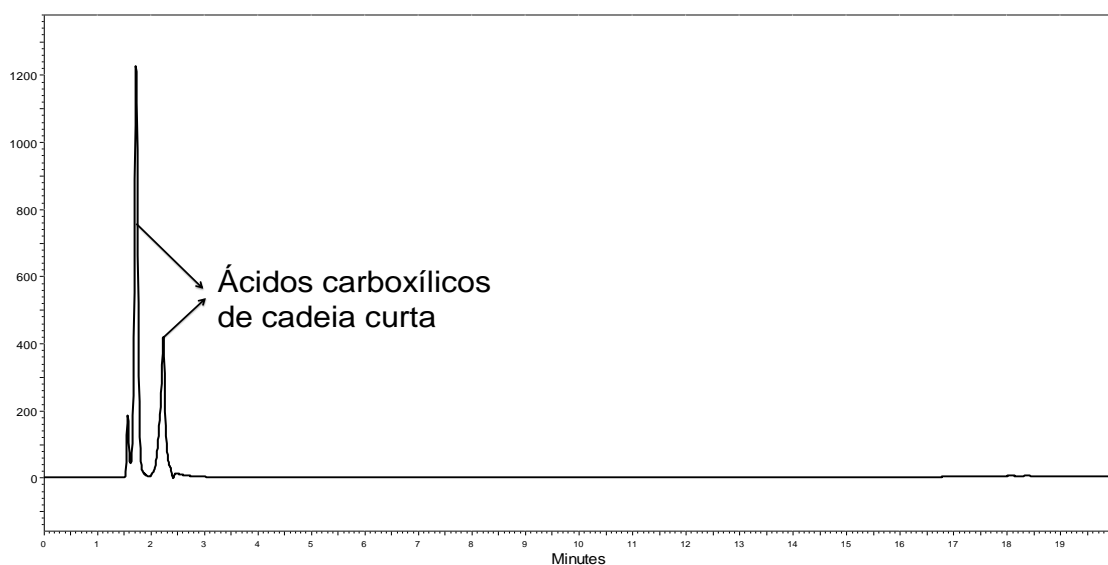


**Figura 55** - Perfil espectral do resíduo líquido bruto diluído no resíduo líquido do lavador de gases (1:9) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $200 \text{ mg L}^{-1}$  com adição a cada 20 min do tratamento,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).

O monitoramento cromatográfico permitiu averiguar uma completa degradação das espécies fenólicas que caracterizam o resíduo (Figura 56) e, assim como no caso anterior (Figura 53), o surgimento de sinais em tempos de retenção mais baixos, provavelmente associados à ácidos orgânicos de cadeia curta. Estudos cromatográficos qualitativos permitem supor a presença de ácidos carboxílicos, como oxálico, fórmico, acético, maléico e fumárico (CHRISTOSKOVA; STOYANOVA; GEORGIEVA, 2001; DU; ZHOU; LEI, 2006; YANG et al., 2009; WU et al., 2011; YIYU et al., 2012; DUAN et al., 2013), que surgem de reações de abertura do anel aromático (YALFANI et al., 2009). Estas espécies acumulam no final do processo, em função de serem mais resistentes ao tratamento oxidativo (HERMOSILLA; CORTIJO; HUANG, 2009), fato que pode explicar as dificuldades encontradas na remoção total da DQO nas condições em que este trabalho foi realizado.

Merayo et al. (2013) identificaram os ácidos oxálico, acético e fórmico como subprodutos da degradação de fenol pelo processo Fenton. A presença e a persistência destes ácidos em solução foram confirmadas por cromatografia e avaliação do comportamento da DQO. A presença de ácido oxálico foi detectada a partir do início da

reação, enquanto que os ácidos acético e fórmico foram identificados em estágios de oxidação mais avançados, o que sugere a sua formação a partir de outros subprodutos intermediários da reação. Outros relatos da literatura propõem o aumento da temperatura durante o tratamento, para favorecer a mineralização destas espécies (ZAZO et al., 2005; PLIEGO et al., 2012 ; MUNOZ et al., 2012b).



**Figura 56** - Perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto diluído no resíduo líquido do lavador de gases (1:9) durante o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $200 \text{ mg L}^{-1}$  com adição a cada 20 min do tratamento,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3,0).

Após este último tratamento, as amostras foram caracterizadas cromatograficamente para quantificação de BTEXs e compostos fenólicos. Os resultados (Tabela 14) mostraram que o tratamento possibilitou reduzir a concentração de todas as espécies monitoradas, até valores inferiores ao limite de quantificação das técnicas utilizadas.



**Tabela 11** - Concentração de BTEXs e compostos fenólicos no resíduo diluído (1:9) e no resíduo tratado (foto-Fenton UV-A; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 200 mg L<sup>-1</sup> com adição a cada 20 min; Fe<sup>2+</sup>: 15 mg L<sup>-1</sup>; pH 3,0; t: 120 min).

Parâmetros (µg L <sup>-1</sup> )	Resíduo Diluído	Resíduo Tratado	LOQ	VMP <sup>1</sup>
<b>BTEXs</b>				
Benzeno	65,4 ± 25,2	<2	2	1200
Tolueno	4577 ± 1705	<4	4	1200
Etilbenzeno	25,4 ± 12,8	<2	2	840
Xilenos	31,1 ± 12,4	<2	2	1600
<b>FENÓIS</b>				
2,3,4,5-Tetraclorofenol	<0,25	<0,25	0,25	-
2,3,4,6-Tetraclorofenol	<0,25	<0,25	0,25	-
2,3,5,6 Tetraclorofenol	<0,25	<0,25	0,25	-
2,4,5-Triclorofenol	<0,25	<0,25	0,25	-
2,4,6-Triclorofenol	<0,25	<0,25	0,25	-
2,4-Diclorofenol	<0,25	<0,25	0,25	-
2,4-Dimetilfenol	<0,25	<0,25	0,25	-
2,4-Dinitrofenol	<0,25	<0,25	0,25	-
2,6-Diclorofenol	<0,25	<0,25	0,25	-
2-Clorofenol	<0,25	<0,25	0,25	-
2-Metilfenol	6,24 ± 2,18	<0,25	0,25	-
3-Metilfenol	135 ± 34	<0,25	0,25	-
4-Cloro-3-Metilfenol	<0,25	<0,25	0,25	-
4-Metilfenol	135 ± 34	<0,25	0,25	-
4-Nitrofenol	<0,25	<0,25	0,25	-
Pentaclorofenol	<0,25	<0,25	0,25	-
Fenol	99,7	<0,1	0,1	-

Em paralelo, foram realizadas avaliações da toxicidade, utilizando-se *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri* como organismos teste. Trata-se de uma avaliação relevante, sendo recomendada na avaliação da eficiência de um tratamento aplicado a qualquer efluente contendo compostos tóxicos (MUNOZ et al., 2014).

Apesar da elevada eficiência do processo foto-Fenton UV-A em relação à degradação de espécies fenólicas e hidrocarbonetos do petróleo, a toxicidade aguda do resíduo não se modificou após o tratamento (Tabela 15). Os resultados dos efeitos observados foram expressos em fator de toxicidade (FT). Esta unidade representa quantas vezes o efluente precisa ser diluído no corpo receptor para que ele deixe de ser tóxico para os organismos. O fator de toxicidade para o microcrustáceo *Daphnia magna* no resíduo diluído e tratado foi igual a 16. Enquanto que para a bactéria *Vibrio fisheri*, o

<sup>1</sup> VMP: Valor Máximo Permitido de acordo com a Resolução Nacional do CONAMA nº 430 de 2011.

fator de toxicidade no resíduo diluído e tratado foi igual a 64. No Estado de Santa Catarina, a Fundação do Meio Ambiente (FATMA) estabelece por meio da Portaria FATMA nº 17 de 2002, o limite de toxicidade FT=2 para *Daphnia magna* e FT=4 de toxicidade para a *Vibrio fischeri*, para o lançamento de efluentes petroquímicos. Logo, o resíduo tratado não atende ao limite máximo permitido pela Portaria FATMA 17/02 referente à toxicidade aguda para *Daphnia magna* e *Vibrio fischeri*.

**Tabela 12** - Toxicidade aguda do resíduo diluído (1:9) e do resíduo tratado (foto-Fenton UV-A; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 200 mg L<sup>-1</sup> com adição a cada 20 min; Fe<sup>2+</sup>: 15 mg L<sup>-1</sup>; pH 3,0; t: 120 min).

Parâmetros (FT)	Resíduo Diluído	Resíduo Tratado	LOQ	VMP <sup>1</sup>
Toxicidade Aguda para <i>Daphnia magna</i>	16	16	1,0	2
Toxicidade Aguda para <i>Vibrio fischeri</i>	64	64	1,0	4

Pode-se deduzir que estes resultados estejam vinculados com a toxicidade associada a outras espécies químicas presentes no resíduo líquido petrolífero, tais como nitrogênio amoniacal e espécies metálicas, bem como ácidos carboxílicos oriundos da oxidação do fenol. Estes ácidos carboxílicos são inevitavelmente formados durante a degradação oxidativa do fenol, os quais são moderadamente recalcitrantes para os processos Fenton (BIGDA, 1995; ABBAS et al., 2008). Na verdade, esta capacidade limitada para degradar os ácidos carboxílicos é um dos principais inconvenientes para alcançar a completa mineralização do fenol pelo reagente de Fenton (HERMOSILLA; CORTIJO ; HUANG, 2009; YALFANI et al., 2009). Contudo, os ácidos carboxílicos são considerados altamente biodegradáveis e podem ser tratados por um posterior processo biológico (ZEYULLAH et al., 2009; PRAMPARO et al., 2012; HERMOSILLA et al., 2012).

Recentemente, Méndez et al. (2015) avaliaram a degradação de um efluente sintético contendo fenol (75 mg L<sup>-1</sup>) pelos processos Fenton, bem como a toxicidade aguda para o organismo *Lemna minor* antes e após o tratamento. Os autores alcançaram elevada eficiência de degradação e mineralização somente quando utilizaram proporção molar acima de 1:43 de Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 2h de tratamento. Com baixas concentrações de peróxido, os intermediários da reação não foram degradados e a toxicidade aumentou.

<sup>1</sup> VMP: Valor máximo permitido conforme Portaria FATMA nº 017 (2002).

Os principais intermediários da oxidação do fenol foram a hidroquinona e o catecol, os quais apresentaram níveis de toxicidade mais elevados em relação ao fenol, em baixas concentrações. Dentre estes subprodutos, a hidroquinona apresentou maior toxicidade, com mais de 50 % de inibição (*Lemna minor*) quando a concentração inicial de carbono orgânico total (COT<sub>0</sub>) era da ordem de 5 mg L<sup>-1</sup>.

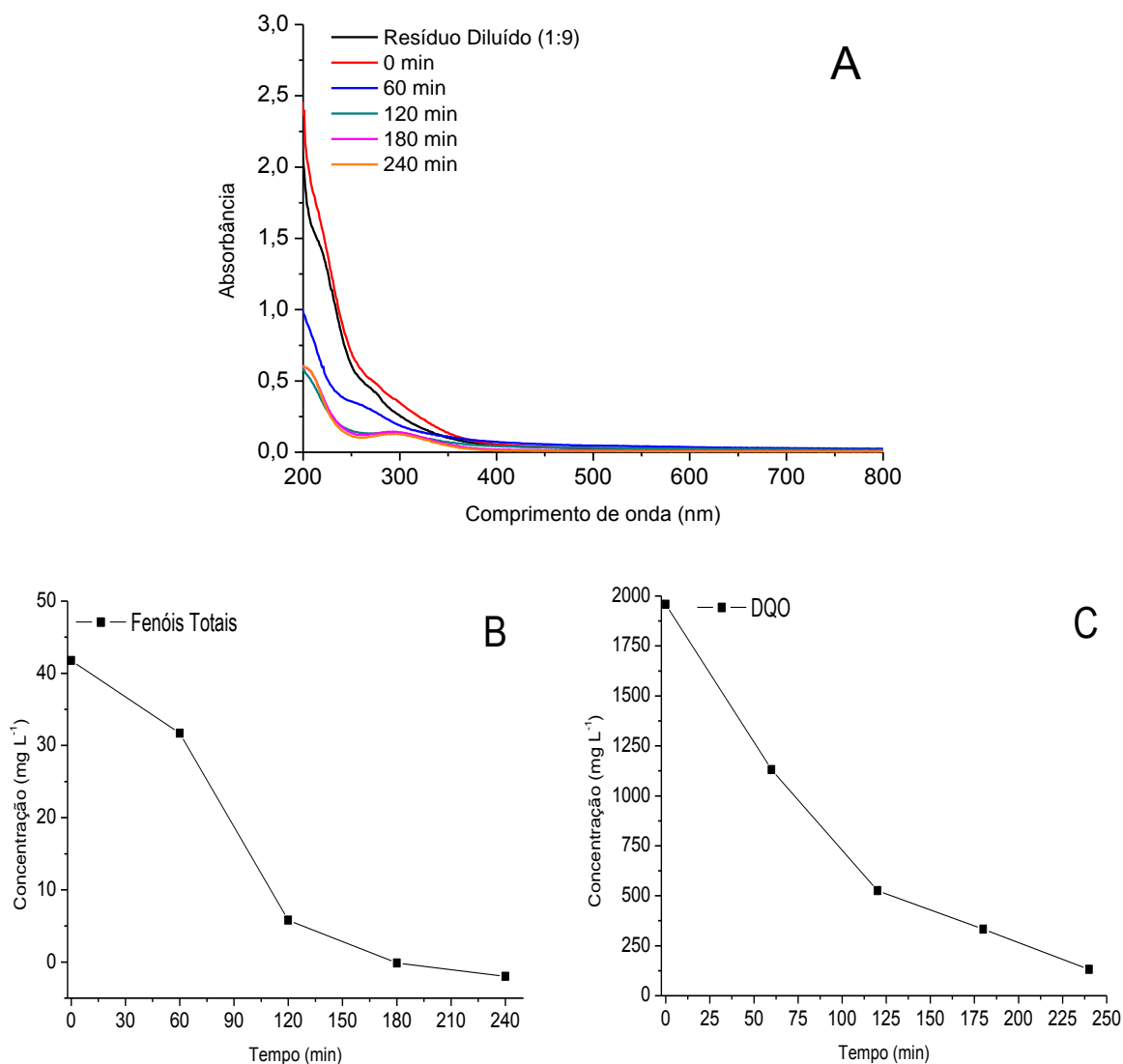
Zazo et al. (2007) também estudaram a oxidação de fenol (100 mg L<sup>-1</sup>) em solução aquosa pelo processo Fenton e a evolução da ecotoxicidade dos intermediários da reação pelo ensaio de Microtox (*Vibrio fischeri*). O fenol foi rapidamente transformado em catecol, hidroquinona e p-benzoquinona, os quais posteriormente foram oxidados em ácidos orgânicos de baixa toxicidade, principalmente oxálico e fórmico. Em relação à ecotoxicidade, os resultados obtidos para as amostras tratadas foram baixos, ao contrário do que esperava-se, pois as amostras apresentam concentrações significativas de compostos altamente tóxicos em solução, tais como a hidroquinona ou p-benzoquinona. Para confirmar estes resultados, os pesquisadores mediram os valores de ecotoxicidade de amostras sintéticas contendo a mesma composição que as amostras tratadas pelo processo Fenton (fenol, subprodutos aromáticos e ácidos orgânicos de baixa massa molar). Os autores observaram que a p-benzoquinona e hidroquinona são de longe os compostos mais críticos da via de oxidação de fenol em termos de toxicidade. Ambos os valores de ecotoxicidade são quatro ordens de grandeza maiores quando comparados ao do fenol, enquanto os ácidos orgânicos são pelo menos uma ordem de grandeza menos tóxicos do que o fenol. Os valores inesperados de baixa ecotoxicidade para as amostras tratadas podem ser explicados por uma redução da concentração de intermediários aromáticos, quando o pH foi ajustado de 3 para a faixa de 6-8 (de acordo com o bioensaio padrão de ecotoxicidade ISO 11348-3). A formação de complexos entre a hidroquinona e p-benzoquinona com o aumento do pH da solução pode remover esses intermediários altamente tóxicos, cuja a ecotoxicidade é elevada, mesmo em concentrações relativamente baixas.

Em virtude do teor de fenóis totais (da ordem de 5 mg L<sup>-1</sup>) do resíduo tratado no experimento anterior se apresentar acima do valor máximo permitido (0,5 mg L<sup>-1</sup>) pela Resolução CONAMA nº 430 para lançamento direto em corpo receptor, e também pelo alto valor de DQO (da ordem de 500 mg L<sup>-1</sup>) do resíduo após o tratamento, optou-se por prolongar o tempo de reação do processo, objetivando a redução da concentração destes parâmetros supracitados e um possível enquadramento na legislação ambiental vigente. Nesse contexto, os experimentos de degradação foram efetuados pelo processo foto-Fenton UV-A nas seguintes condições experimentais: 200 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> com adição a cada 20 min do tratamento, Fe<sup>2+</sup>: 15 mg L<sup>-1</sup>, pH 3 e tempo de reação de 240 minutos.

Embora o monitoramento espectral não tenha mostrado nenhuma diferença significativa entre tratamentos de 120 e 240 min (Figura 57A), o aumento no tempo de tratamento permitiu estender a remoção de fenóis totais até valores superiores a 99 % (Figura 57B) e a remoção de DQO até uma carga residual da ordem de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (Figura 57C), o que representa enquadramento dentro dos valores regulatórios da Resolução CONAMA nº 430.

Estes resultados se mostram coerentes com os valores reportados em outros trabalhos envolvendo o tratamento de efluente de refinaria de petróleo pelos processos oxidativos avançados. Coelho et al. (2006) conduziram o tratamento de um efluente petroquímico pelo processo foto-Fenton. O efluente oriundo de uma refinaria de petróleo também apresentava uma composição química complexa, a qual consistia de óleo emulsionado, fenol ( $98\text{-}128 \text{ mg L}^{-1}$ ), sulfetos, mercaptanas, amônia, DQO ( $850\text{-}1020 \text{ mg L}^{-1}$ ) e outros micropoluentes. Estudos em batelada, empregando elevadas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $4 \text{ g L}^{-1}$ ) e  $\text{FeSO}_4$  ( $0,4 \text{ g L}^{-1}$ ), revelaram que a reação de foto-Fenton foi capaz de melhorar a remoção de DQO em um período adicional de 60 min de tratamento, a qual atingiu a remoção máxima de 87 %.

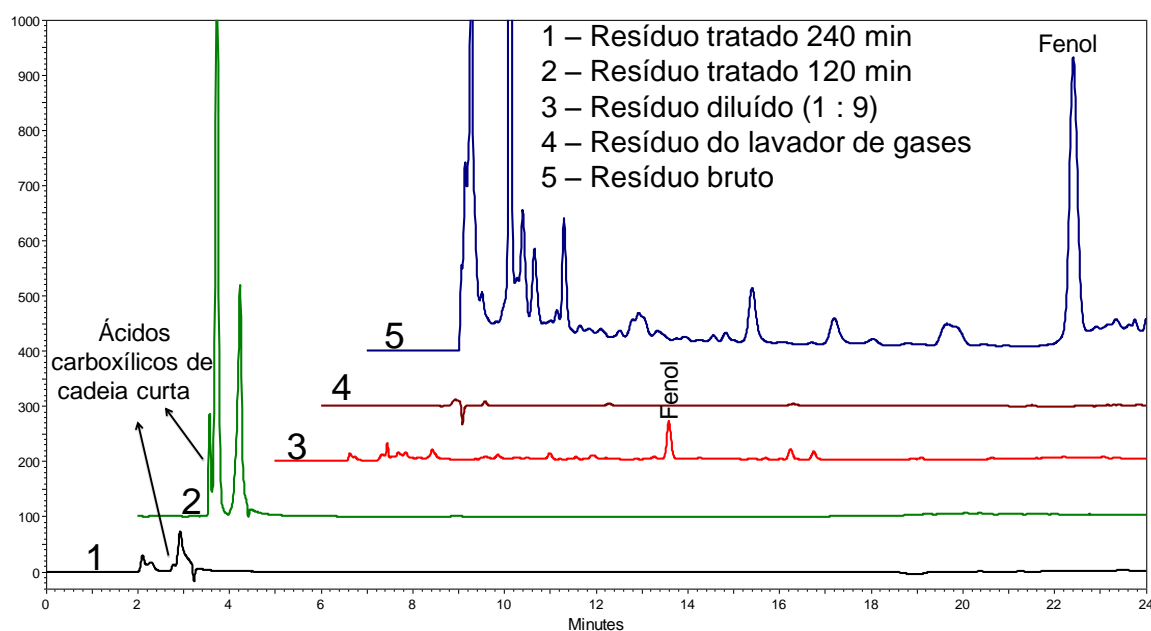
Huang et al. (2010) também relataram resultados satisfatórios com a degradação de fenol pelo processo foto-Fenton em escala de bancada. Os autores estudaram a degradação de fenol ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) empregando baixa concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $1080 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e três lâmpadas de UV (365 nm). A eficiência de degradação de fenol atingiu 90 % e a DQO foi removida com sucesso abaixo de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (98 % de remoção) em 120 min de tratamento, o qual atendeu aos padrões de lançamento de efluentes da EPA em Taiwan.



**Figura 57** - Perfil espectral (A) e modificação do teor de fenóis totais (B) e da DQO (C) durante o tratamento do resíduo diluído (1:9) por processos foto-Fenton UV-A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ : 200  $\text{mg L}^{-1}$  com adição a cada 20 min do tratamento;  $\text{Fe}^{2+}$ : 15  $\text{mg L}^{-1}$ ; pH 3,0; t: 240 min).

O monitoramento cromatográfico confirmou a eficiente capacidade de degradação das espécies fenólicas e hidrocarbonetos do petróleo pelo processo foto-Fenton UV-A em 240 min de tratamento (Figura 58). Pode-se notar também que a concentração dos ácidos carboxílicos diminuiu drasticamente no tratamento de 240 min, corroborando com a elevada redução de DQO apresentada neste experimento. Segundo Merayo et al. (2013), a DQO residual (5 %) está associada principalmente com o agrupamento remanescente de subprodutos oxirecalcitrantes, tais como os ácidos carboxílicos.

Semelhantemente a este estudo, Huang et al. (2010) constataram que os principais subprodutos da degradação do fenol pelo processo foto-Fenton foram os ácidos orgânicos, tais como o ácido fórmico, acético, oxálico e o succínico. Inicialmente, o ácido succínico foi produzido e atingiu a concentração máxima, antes da formação do ácido oxálico e ácido acético. Após 1 h de reação, o ácido succínico foi quase completamente consumido, e os ácidos oxálico e acético apresentaram concentrações relativamente mais elevadas. Finalmente, quase todos esses ácidos carboxílicos foram degradados pelo processo foto-Fenton, sendo mineralizados a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A Tabela 16 apresenta as eficiências de remoção dos fenóis totais e DQO na degradação do resíduo líquido por processos Fenton.



**Figura 58** - Modificação do perfil cromatográfico do resíduo líquido bruto diluído antes e após o tratamento por processos foto-Fenton UV-A ( $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $200 \text{ mg L}^{-1}$  com adição a cada 20 min do tratamento,  $\text{Fe}^{2+}$ :  $15 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 3, t: 120 min e 240 min).

**Tabela 13** - Eficiências de remoção dos fenóis totais e DQO na degradação do resíduo líquido por processos Fenton.

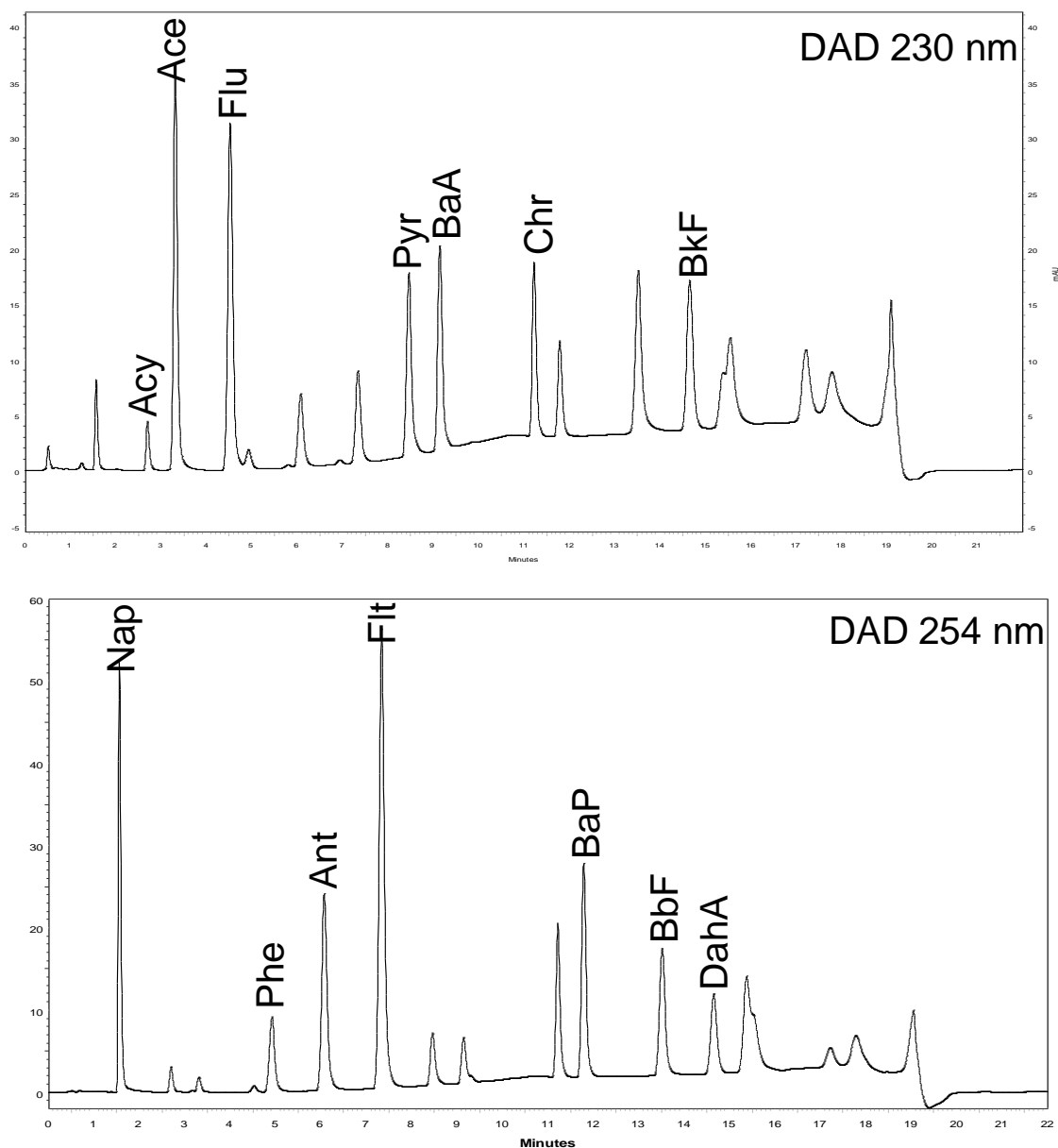
Amostra	Processo	Condições operacionais	Remoção (%)	
			Fenóis Totais	DQO
Resíduo líquido bruto (R1)	Fenton	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , t: 120 min, pH: 3,0	0	NA
Resíduo líquido bruto (R1)	foto-Fenton UV-A	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , t: 120 min, pH: 3,0	0	NA
Resíduo líquido bruto (R1)	foto-Fenton UV-C	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> , Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , t: 120 min, pH: 3,0	0	NA
Resíduo líquido diluído em água (5x)	foto-Fenton UV-A	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 100 mg L <sup>-1</sup> (adição a cada 15 min), Fe <sup>2+</sup> : 10 mg L <sup>-1</sup> , t: 60 min, pH: 3,0	NA	25
Resíduo líquido diluído em água (5x)	foto-Fenton UV-A	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 200 mg L <sup>-1</sup> (adição a cada 30 min), Fe <sup>2+</sup> : 15 mg L <sup>-1</sup> , t: 120 min, pH: 3,0	NA	50
Resíduo diluído no resíduo do lavador de gases ( 1 : 9)	foto-Fenton UV-A	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 200 mg L <sup>-1</sup> (adição a cada 30 min), Fe <sup>2+</sup> : 15 mg L <sup>-1</sup> , t: 120 min, pH: 3,0	35	40
Resíduo diluído no resíduo do lavador de gases ( 1 : 9)	foto-Fenton UV-A	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 200 mg L <sup>-1</sup> (adição a cada 20 min), Fe <sup>2+</sup> : 15 mg L <sup>-1</sup> , t: 120 min, pH: 3,0	80	75
Resíduo diluído no resíduo do lavador de gases ( 1 : 9)	foto-Fenton UV-A	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 200 mg L <sup>-1</sup> (adição a cada 20 min), Fe <sup>2+</sup> : 15 mg L <sup>-1</sup> , t: 240 min, pH: 3,0	>99	95

## 5.5 REMEDIAÇÃO DO RESÍDUO SÓLIDO

### 5.5.1 Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos por Cromatografia em Fase Líquida

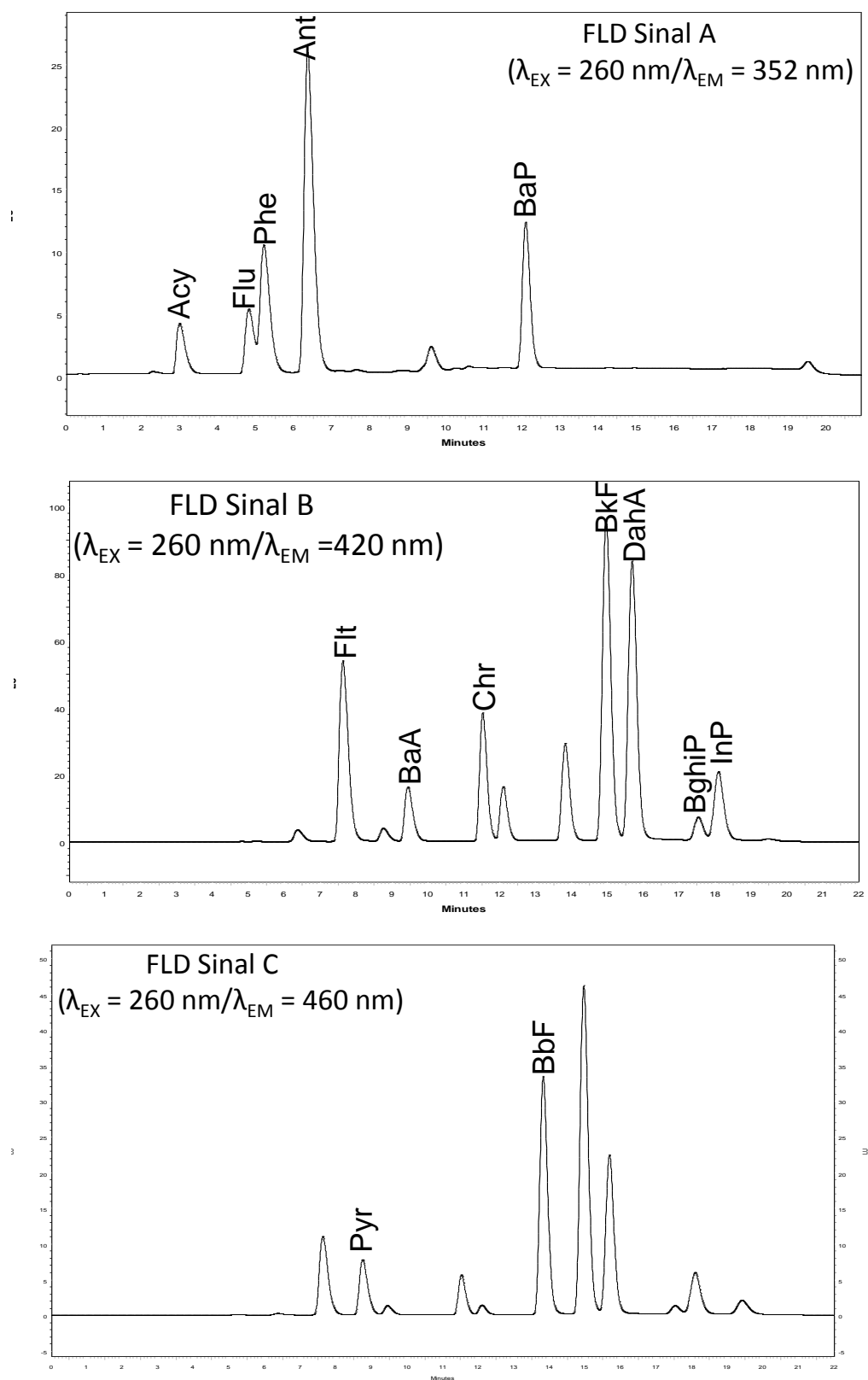
As condições iniciais de trabalho foram definidas em função de dados disponíveis na literatura envolvendo a determinação de HPAs por cromatografia em fase líquida com detecção por UV e fluorescência. A detecção por fluorescência tem sido amplamente empregada na quantificação de HPAs em uma variedade de amostras ambientais devido a sua natureza altamente fluorescente, a qual permite a sua determinação em concentrações muito baixas (PAN et al., 2013; HUANG et al., 2013 ).

Nas condições desenvolvidas para a determinação cromatográfica dos HPAs por HPLC-DAD-FLD foi obtida uma boa resolução para os 16 HPAs utilizando o detector UV (DAD) e fluorescência (FLD), com tempos de retenção variando de 1,6 a 18,8 minutos. Nas Figuras 59 e 60 são apresentados os cromatogramas do padrão dos 16 HPAs obtidos no modo de detecção por ultravioleta e fluorescência, respectivamente.



**Figura 59** - Cromatogramas do padrão dos 16 HPAs obtidos por cromatografia em fase líquida com detecção por ultravioleta (DAD).





**Figura 60** - Cromatogramas do padrão dos 16 HPAs obtidos por cromatografia em fase líquida com detecção por fluorescência (FLD).

A identificação dos HPAs foi realizada comparando os seus tempos de retenção ( $t_R$ , min) com os dos padrões de HPAs. O método de padrão externo foi usado para quantificação, no qual quatorze concentrações na faixa compreendida entre 2 a 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram preparadas em triplicata a partir do padrão puro para a construção das curvas de regressão linear (área do pico x concentração dos HPAs).

Os limites de detecção e quantificação foram avaliados pela análise de três curvas analíticas preparadas de forma independente com concentração variando entre 2 a 2000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , através do método baseado em parâmetros da curva analítica, conforme proposto por Ribani et al. (2004), sendo obtidos os resultados apresentados nas Tabelas 17 e 18.

**Tabela 14** - Figuras de mérito para determinação cromatográfica dos HPAs em solução padrão nos sinais de UV (DAD).

HPAs	DAD (nm)	Coefficiente Linear (A)	Coefficiente Angular (B)	Coefficiente de Correlação (r)	FLC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	N	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Nap	254	-80,41	357,30	0,9968	272,2 - 2000	3	81,65	272,2
Acy	230	60,02	47,68	0,9997	7,816 - 2000	3	2,345	7,816
Ace	230	-125,01	480,89	0,9999	2,71 - 2000	3	0,813	2,71
Flu	230	-0,06	518,38	0,9999	13,99 - 2000	3	4,199	13,99
Phe	254	-182,10	154,99	0,9998	4,868 - 2000	3	1,461	4,868
Ant	254	-97,84	420,05	0,9999	13,49 - 2000	3	4,046	13,49
Flt	254	-220,60	988,60	0,9998	24,3 - 2000	3	7,289	24,3
Pyr	230	-270,02	276,07	0,9999	2,214 - 2000	3	0,6643	2,214
BaA	230	-276,42	288,40	0,9999	8,805 - 2000	3	2,641	8,805
Chr	230	-100,34	211,18	0,9998	11,37 - 2000	3	3,41	11,37
BaP	254	330,97	383,10	0,9998	27,21 - 2000	3	8,162	27,21
BbF	254	6532,45	280,04	0,9999	24,55 - 2000	3	10,37	24,55
BkF	230	-186,56	273,31	0,9999	3,269 - 2000	3	0,9809	3,269
DahA	254	-357,51	199,77	0,9998	7,251 - 2000	3	2,175	7,251
BghiP	ND	-	-	-	-	-	-	-
InP	ND	-	-	-	-	-	-	-

FLC: Faixa Linear de Calibração; N: número de medições; LOD: Limite de Detecção; LOQ: Limite de Quantificação; ND: Não Detectado.

**Tabela 15** - Figuras de mérito para determinação cromatográfica dos HPAs em solução padrão nos sinais de fluorescência (FLD).

HPAs	FLD $\lambda_{EX}$ 260 nm	Coefficiente Linear (A)	Coefficiente Angular (B)	Coefficiente de Correlação (r)	FLC ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	N	LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Nap	ND	-	-	-	-	-	-	-
Acy	$\lambda_{EM}$ 352	3174,61	10700,47	0,9998	19,69 - 2000	3	5,9	19,69
Ace	ND	-	-	-	-	-	-	-
Flu	$\lambda_{EM}$ 352	-15534,61	13569,03	0,9992	20,05 - 2000	3	6,015	20,05
Phe	$\lambda_{EM}$ 352	-23089,80	31935,19	0,9998	16,67 - 2000	3	5,002	16,67
Ant	$\lambda_{EM}$ 352	13558,83	77827,54	0,9998	26,54 - 2000	3	7,96	26,54
Flt	$\lambda_{EM}$ 420	45915,49	158915,28	0,9994	71,56 - 2000	3	21,47	71,56
Pyr	$\lambda_{EM}$ 460	4439,56	21030,49	0,9998	37,74 - 2000	3	11,32	37,74
BaA	$\lambda_{EM}$ 420	1009,52	44048,43	0,9998	22,66 - 2000	3	6,797	22,66
Chr	$\lambda_{EM}$ 420	67773,91	94985,43	0,9995	34,34 - 2000	3	10,3	34,34
BaP	$\lambda_{EM}$ 352	14416,83	28345,70	0,9998	17,41 - 2000	3	5,223	17,41
BbF	$\lambda_{EM}$ 460	25901,21	86840,85	0,9997	32,04 - 2000	3	9,611	32,04
BkF	$\lambda_{EM}$ 420	127426,51	278556,86	0,9983	26,8 - 2000	3	8,042	26,8
DahA	$\lambda_{EM}$ 420	100532,27	242952,01	0,9989	29,27 - 2000	3	8,781	29,27
BghiP	$\lambda_{EM}$ 420	135485,82	19363,88	0,9991	22,87 - 2000	3	6,859	22,87
InP	$\lambda_{EM}$ 420	645368,85	64592,81	0,9998	35,25 - 2000	3	10,57	35,25

FLC: Faixa Linear de Calibração; N: número de medições; LOD: Limite de Detecção; LOQ: Limite de Quantificação; ND: Não Detectado.

### 5.5.2 Caracterização do Resíduo

De acordo com antecedentes preliminares, o resíduo sólido se caracteriza por uma significativa concentração de HPAs. Embora a legislação brasileira não apresente limites máximos de concentração para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na massa bruta do resíduo sólido, existe uma classificação que leva em consideração, apenas, a sua presença. Assim, de acordo com a norma brasileira NBR 10004:2004, este resíduo sólido petrolífero é classificado como Classe I – Perigoso, por apresentar diversos HPAs na sua massa bruta.

Objetivando a caracterização do resíduo por HPLC, vários métodos de extração foram preliminarmente avaliados. Como salientado na literatura, a complexidade da matriz sólida, a diversidade de potenciais interferentes e a forma em que os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos estão ligados são as principais dificuldades encontradas no processo de extração, o que faz com que o rendimento da extração dependa do método usado e especialmente do tipo de solvente (HOLLENDER et al., 2003; PENA et al., 2010; GUO; JIANG; PAWLISZYN, 2013; ALARCÓN et al 2013; CHOI et al., 2014).

Sendo assim, estudos prévios foram realizados com diversos solventes (ex. acetona, acetonitrila, diclorometano, hexano, metanol, acetona:hexano (1:1, v/v) e acetona:diclorometano (1:1, v/v), utilizando-se extração assistida por ultrassom (sonicador de ponteira). No geral, o diclorometano se revelou o melhor solvente extrator para os HPAs estudados, e por consequência foi escolhido como o solvente de extração.

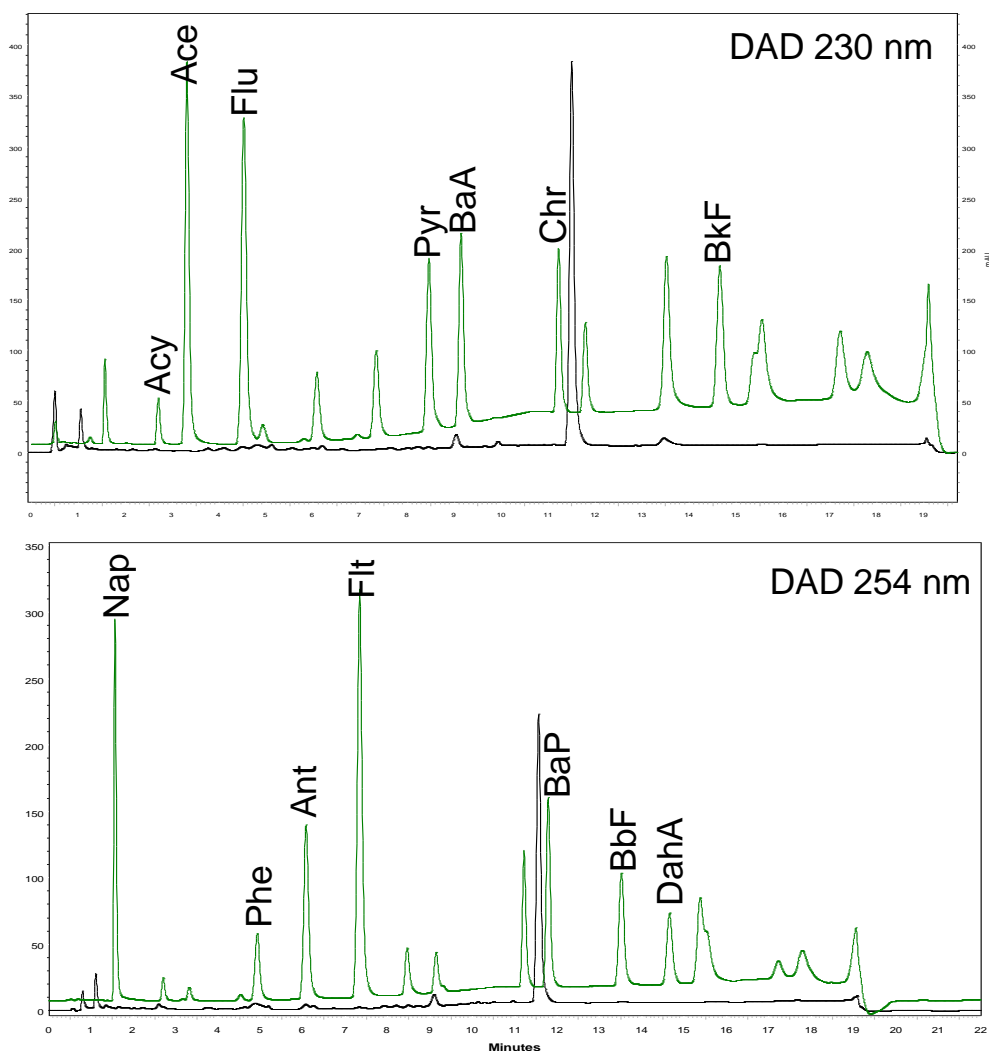
Como pode ser verificado na Tabela 19, dentre os 16 HPAs estudados, apenas o naftaleno, acenafteno e o benzo(g,h,i)perileno não foram detectados no resíduo sólido. Todos os outros HPAs estavam presentes em quantidades quantificáveis, exceto o fluoranteno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e o dibenzo(a,h)antraceno. A concentração dos HPAs totais quantificados no resíduo sólido foi da ordem de  $1,86 \mu\text{g g}^{-1}$ . Em geral, os HPAs com 3 anéis (acenaftileno, antraceno, fluoreno e fenantreno) foram extraídos mais eficientemente utilizando o diclorometano como solvente extrator, já que esses compostos são os mais polares e com menores massas molares. A limitada extração dos HPAs de maiores massas molares provavelmente ocorreu em função da elevada hidrofobicidade apresentada por estes compostos. Segundo Mousset et al. (2016) os hidrocarbonetos mais hidrofóbicos tendem a permanecer sorvidos no resíduo sólido, e desta forma, são menos susceptíveis aos processos de extração.

**Tabela 16** - Concentração dos HPAs no extrato do resíduo sólido utilizando o diclorometano como solvente extrator.

HPAs	LOQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Naftaleno	0,2722	ND <sup>1</sup>
Acenaftileno	0,0197	0,7248
Acenafteno	0,0027	ND
Fluoreno	0,0201	0,2545
Fenantreno	0,0167	0,0859
Antraceno	0,0265	0,3142
Fluoranteno	0,0716	<0,0716
Pireno	0,0377	0,0902
Criseno	0,0343	<0,0343
Benzo(a)antraceno	0,0227	0,0496
Benzo(b)fluoranteno	0,0320	<0,0320
Benzo(k)fluoranteno	0,0268	<0,0268
Benzo(a)pireno	0,0174	0,2657
Dibenzo(a,h)antraceno	0,0293	<0,0293
Benzo(g,h,i)perileno	0,0229	ND
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,0353	0,0759
$\Sigma$ HPAs	-	1,8608

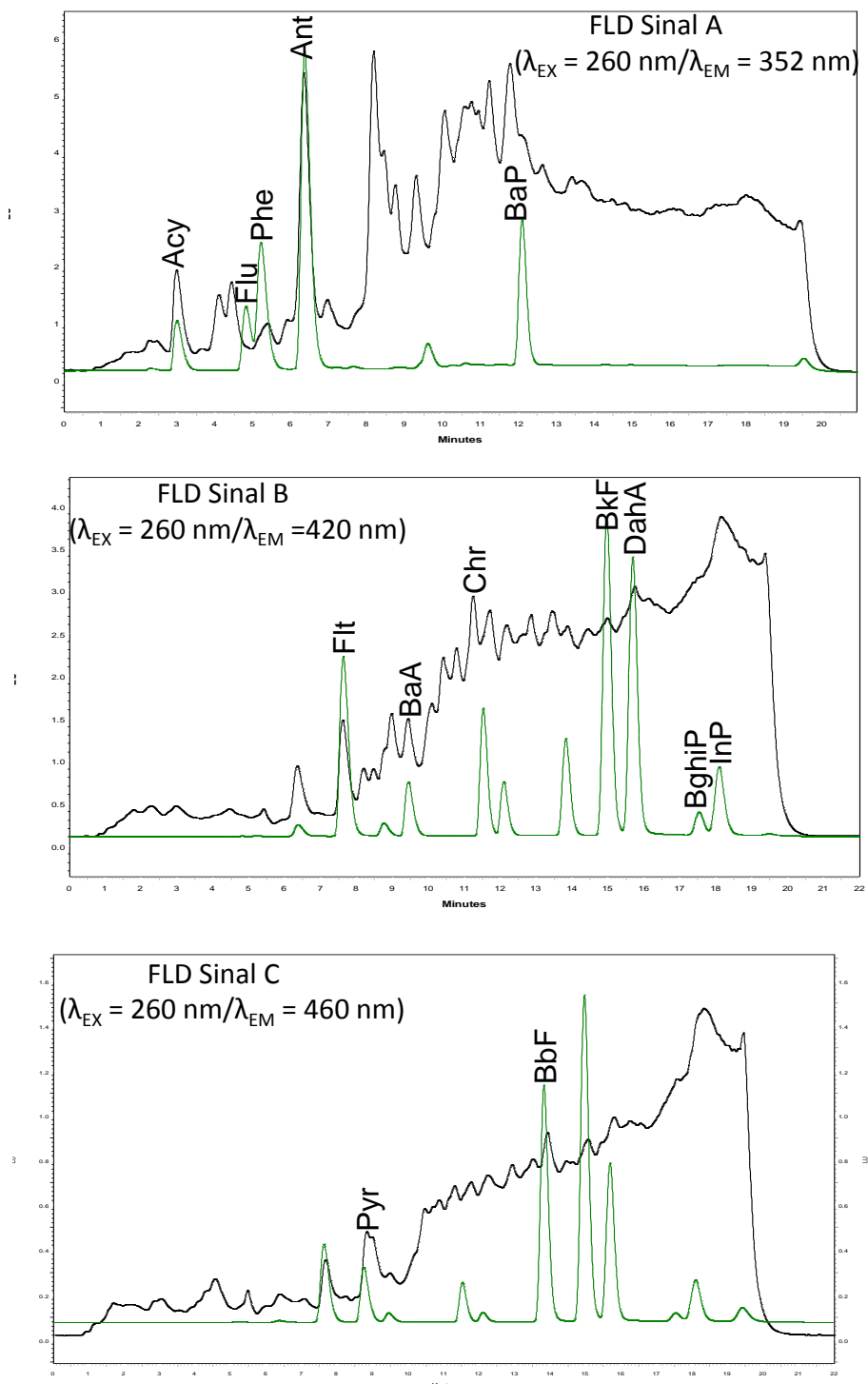
<sup>1</sup> ND: Não Detectado

No sinal DAD registrado em 230 nm (Figura 61) é possível observar os picos com menores intensidades referentes aos compostos acenaftileno (Acy), fluoreno (Flu) e benzo(a)antraceno (BaA), enquanto que no sinal registrado em 254 nm é possível constatar a presença dos HPAs Naftaleno (Nap), fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Flt) e benzo(b)fluoranteno (BbF). Em ambos os sinais do UV (230 nm e 254 nm) foi verificado um pico de intensidade elevada com tempo de retenção muito próximo aos sinais de criseno (Chr) e benzo(a)pireno (BaP). Com o intuito de identificar este pico, o seu espectro de absorção foi comparado com os espectros do Chr e BaP, entretanto, os comprimentos de ondas referentes a absorção máxima dos referidos HPAs eram diferentes. Desta forma, não foi possível identificar este pico somente pela comparação com o padrão dos 16 HPAs prioritários da U.S. EPA.



**Figura 61** - Cromatogramas com detecção UV da extração dos HPAs do resíduo sólido com diclorometano. Padrão  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  (verde) e resíduo sólido bruto (preto).

Utilizando-se detector de fluorescência foram observados os cromatogramas apresentados na Figura 62. No sinal A, pode-se observar picos com grandes intensidades referentes aos compostos Acy, Flu, Phe, Ant e BaP. No sinal B verifica-se a presença dos HPAs Flt, BaA, Chr, benzo(k)fluoranteno (BkF), dibenzo(a,h)antraceno (DahA) e indeno (InP). Por sua vez, no sinal C somente os picos do pireno (Pyr) e BbF são identificados.



**Figura 62** - Cromatogramas com detecção FLD da extração dos HPAs do resíduo sólido com diclorometano. Padrão  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$  (verde) e resíduo sólido bruto (preto).

Embora a elevada complexidade da matriz tenha contribuído com um sinal cromatográfico que revela forte interferência, a detecção por fluorescência foi selecionada para etapas posteriores, em razão da sua significativa maior sensibilidade.

De acordo com Hollender et al. (2003) os resultados dos diferentes métodos de extração dependem fortemente das características físicas e químicas dos analitos. A extração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras de solo, lodo ou sedimento, por exemplo, costuma ser difícil e incompleta, devido às fortes interações dos HPAs com a matriz da amostra. Adicionalmente, a eficiência do processo de extração também é dependente do tempo de contaminação, devido à forte interação destes compostos com a matéria orgânica do solo (Haleyur et al., 2016).

Em função destas dificuldades, Guo e Lee (2013) salientam que o preparo de amostras, especialmente envolvendo a extração e isolamento dos analitos alvo de matrizes sólidas complexas, continua a ser um sério desafio.

### **5.5.3 Remediação do Resíduo Sólido por Processo de *Soil Washing***

A remediação de solos contaminados é um dos desafios dos próximos anos, particularmente quando envolve solos contaminados por compostos orgânicos hidrofóbicos, tais como os hidrocarbonetos de petróleo e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Ambos os contaminantes são um problema ambiental generalizado, uma vez que são extremamente difíceis de remover devido à sua forte afinidade de sorção com o solo. Uma tecnologia potencial para a rápida remoção dos compostos orgânicos hidrofóbicos sorvidos aos solos é o processo de *soil washing* utilizando um agente solubilizante (MOUSSET et al., 2016; ROSAS et al., 2013).

A remediação por *soil washing* usando uma solução surfactante é uma tecnologia promissora, econômica e efetiva para a dessorção dos HPAs. Os surfactantes são um grande grupo de moléculas que tem como principal característica a capacidade de reduzir a tensão interfacial entre o poluente e a água, favorecendo a solubilidade de compostos orgânicos hidrofóbicos por meio de um processo chamado de solubilização micelar (GHARIBZADEH et al., 2016; BOULAKRADECHE et al., 2015).

Vários trabalhos relatam o uso de surfactantes para a remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos utilizando o processo de *soil washing* (UHMANN; ASPRAY, 2012; ZHONG-YI et al., 2014; WEI et al., 2015; CHEN et al., 2016; LIANG et al., 2016).

Dentro deste contexto, o desempenho do processo de *soil washing* foi avaliado frente à remoção dos HPAs do resíduo sólido empregando-se diversos surfactantes.

Primeiramente, a seleção dos agentes surfactantes e das condições operacionais tais como: concentração do surfactante, razão líquido/sólido, velocidade de agitação e tempo de extração foi baseada em estudos anteriores (PENG; WU; CHEN, 2011; AHN et al., 2008, ALCÁNTARA et al., 2009; BOULAKRADECHE et al., 2015; LÓPEZ-VIZCAÍNO; CAÑIZARES; RODRIGO, 2012; MOUSSE et al., 2016; LI; GU; HU, 2016; LIANG et al., 2016). Verificou-se na literatura que os agentes surfactantes mais utilizados são o Tween 80 e o Triton X-100. Com o propósito de complementar este estudo, alguns agentes surfactantes não iônicos, tais como o Brij 35 e Brij 58, e o aniônico dodecil sulfato de sódio também foram investigados.

Dentre os surfactantes estudados, os surfactantes não iônicos Tween 80 e Brij 35 apresentaram as melhores eficiências de remoção dos HPAs do resíduo sólido. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos por Ahn et al. (2008), os quais investigaram a eficiência do processo de *soil washing* num solo contaminado artificialmente com fenantreno utilizando quatro surfactantes não iônicos diferentes (Tween 40, Tween 80, Brij 30 e Brij 35). O desempenho geral, combinando ambas as etapas de *soil washing* e recuperação do surfactante, foi melhor com a utilização do Tween 80 e Brij 35.

Comparativamente, os resultados da remediação dos surfactantes Tween 80 e Brij 35 foram muito semelhantes. Entretanto, defrontando a remediação em geral (remoção dos HPAs e outros compostos orgânicos não identificados) utilizando os surfactantes Tween 80 e Brij 35, os melhores resultados foram obtidos quando o Tween 80 foi empregado como solução extratora. Estes resultados estão de acordo com os estudos realizados por Cheng e Wong (2006), os quais estudaram a eficiência de quatro agentes surfactantes (Tween 80, Triton X-100, Brij 35 e SDS) na remoção de HPAs de um solo contaminado artificialmente. As investigações demonstraram que o Tween 80 obteve a melhor capacidade de extração de ambos os HPAs (fenantreno e pireno), seguido do Triton X-100 e Brij 35. Os autores sugeriram que o Tween 80 seria o candidato mais adequado entre os quatro surfactantes para melhorar a solubilização e extração dos HPAs no solo contaminado. Dhenain et al. (2006) também relataram que o surfactante Tween 80 (0,5 %) apresentou melhores resultados na remoção dos HPAs de um lodo industrial em relação ao Brij 35, alcançando remoções na faixa de 35 % a 50 % para vários HPAs (BaA, BaP, BbF, BjF, BkF e Flt).

Os surfactantes não iônicos têm demonstrado bom desempenho como agentes extratores, especialmente devido à baixa sorção no solo a qual reduz a presença do surfactante residual sobre o solo tratado, melhor custo-eficiência, elevada capacidade de solubilização, baixa concentração micelar crítica (CMC), são mais biodegradáveis que os surfactantes catiônicos e aniônicos e apresentam alta eficiência de extração de



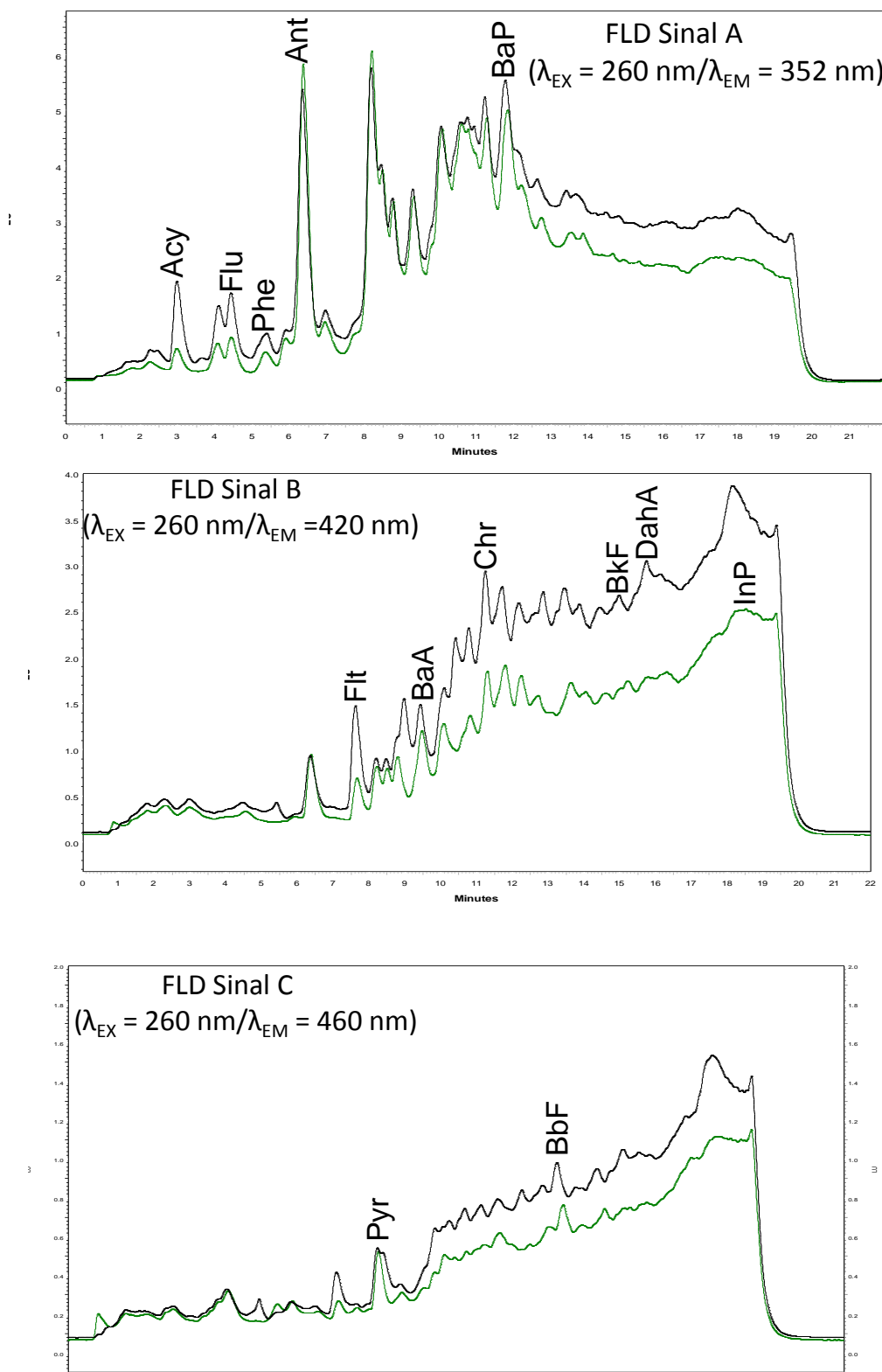
compostos orgânicos hidrofóbicos, conforme relatado por muitos autores (ALCÁNTARA et al., 2008; PARIÁ, 2008; ROSAS et al., 2011; GÓMEZ et al., 2010; MOUSSET et al., 2014; GHARIBZADEH et al., 2016). Destes agentes surfactantes, o Tween 80 tem apresentado resultados promissores, principalmente na remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos. Em comparação com outros surfactantes, suas características químicas, juntamente com seu baixo custo e baixa toxicidade sobre microrganismos do solo, são de grande interesse para as empresas de recuperação de solos contaminados (HUGUENOT et al., 2015). Em consequência da sua elevada eficiência na remoção de HPAs, o surfactante Tween 80 foi selecionado em muitos estudos (ROSAS et al., 2011, 2013; UHMANN; ASPRAY, 2012; BOULAKRADECHE et al., 2015; HUGUENOT et al., 2015; LONG et al., 2016; MOUSSET et al., 2014, 2016; GHARIBZADEH et al., 2016).

Neste presente estudo, o monitoramento cromatográfico dos HPAs foi realizado no resíduo sólido após extração e na fração aquosa obtida na lavagem. Entretanto, como o foco deste trabalho é a remoção dos HPAs do resíduo sólido e, conseqüentemente, verificar a concentração remanescente após o tratamento, escolheu-se somente a fração sólida como controle do monitoramento da degradação dos HPAs. Assim sendo, os resultados da determinação dos HPAs na fração aquosa não foram mostrados neste trabalho.

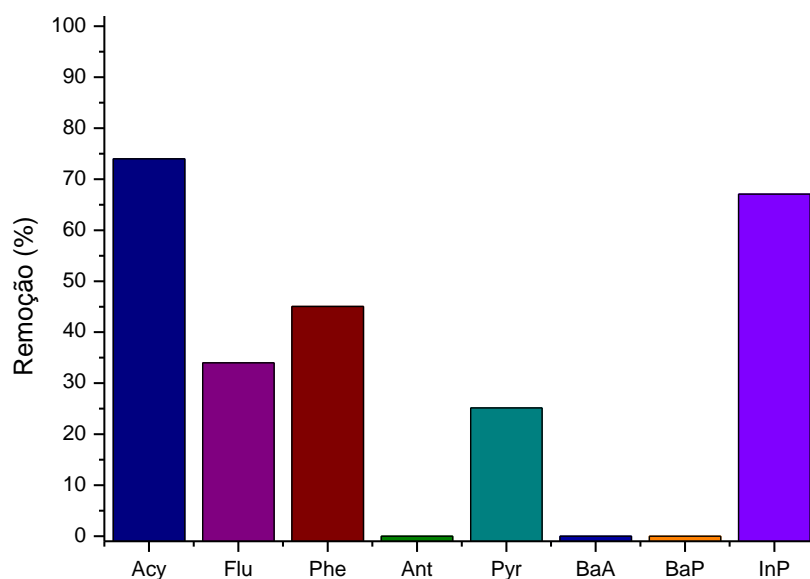
A Figura 63 apresenta os cromatogramas associados ao tratamento do resíduo sólido pelo processo de *soil washing* utilizando o surfactante Tween 80 como agente extrator. De acordo com estes resultados, o processo de extração com Tween 80 leva a uma remoção parcial dos HPAs presentes no resíduo sólido, o que se manifesta como incompleta remoção dos sinais cromatográficos associados. No sinal A de fluorescência se observa uma significativa diminuição na intensidade do pico de Acy, e uma remoção apenas parcial de Flu e Phe. Grande parte dos sinais obtidos no modo de detecção B (Flt, Chr, BkF, DahA e InP) também foram levemente reduzidos, enquanto que no sinal C é possível observar uma escassa diminuição na intensidade dos picos associados a Pyr e BbF.

Embora a integração dos sinais cromatográficos tenha sido bastante difícil, em razão da complexidade dos cromatogramas e da co-eluição de espécies, a eficiência de remoção dos HPAs foi calculada, obtendo-se os resultados apresentados na Figura 64. De acordo com estes resultados, as maiores remoções foram alcançadas para os compostos Acy e InP, da ordem de 70 %. As remoções de Flu e Phe foram entre 30 e 45 %, enquanto que para o Pyr foi de aproximadamente 25 %. Por sua vez, os compostos Ant, BaA e BaP apresentaram as piores eficiências de remoção, permanecendo no resíduo sólido após lavagem. Assim, a remoção dos HPAs totais do

resíduo sólido alcançada pelo processo de *soil washing* foi da ordem de 30 %, não melhorando significativamente pela aplicação de um maior número de ciclos de lavagem.



**Figura 63** - Cromatogramas do tratamento de *soil washing* do resíduo sólido utilizando o surfactante Tween 80 como agente extrator. Resíduo sólido bruto (preto) e resíduo sólido tratado (verde).



**Figura 64** - Eficiência de remoção dos HPAs do resíduo sólido pelo processo de *soil washing* utilizando o surfactante Tween 80 como agente extrator.

O insatisfatório desempenho do processo de *soil washing* utilizando o surfactante Tween 80 em relação à remediação dos HPAs totais pode ser justificado pelas características físico-químicas do resíduo sólido petrolífero (Tabela 20).

**Tabela 17** - Caracterização físico-química do resíduo sólido petrolífero.

Parâmetros	Resultados
pH	9,51
Umidade (%)	2,77
Carbono Orgânico Total (%)	5,5
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	46137
<b>Distribuição Granulométrica</b>	
Areia (%)	44,67
Silte (%)	44,74
Argila (%)	10,59
Classificação textural	Resíduo sólido fino
<b>Mineralogia (Análise qualitativa por Difração de Raios X)</b>	
Quartzo (SiO <sub>2</sub> ), Barita (BaSO <sub>4</sub> ), Calcita (CaCO <sub>3</sub> ), Muscovita (Mica) (KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> ) Microclínio (Feldspato Alcalino) (KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ) Halita (NaCl), Caulinita (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ), Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	

Fonte: Costa (2010).

De acordo com a Tabela 21, verificou-se que o resíduo sólido petrolífero apresentou um alto teor de carbono orgânico total, e é constituído principalmente pela fração de silte, mas também contém uma concentração significativa de argila, desta forma sendo classificado como um solo fino. O resíduo sólido foi composto majoritariamente por óxidos minerais, como por exemplo, a caulinita que é um argilomineral e a magnetita (presentes na fração fina) e pelo quartzo, muscovita e microclínio (presentes na fração grossa). Este resíduo sólido foi bastante complexo e suas características tais como a alta concentração de matéria orgânica e óxidos minerais influenciaram negativamente na remoção dos HPAs pelo processo de *soil washing* utilizando o agente extrator Tween 80.

Conforme a literatura, a textura do solo é um fator que pode influenciar fortemente os processos de remediação, como pode ser verificado em solos argilosos, que possuem alta capacidade de sorção, principalmente, devido à grande área superficial (VILLA; TROVÓ; NOGUEIRA, 2010; JONSSON et al., 2007). Segundo Uhmann e Asprey (2012), a remoção de contaminantes orgânicos pelo processo *soil washing* é mais complicada em solos constituídos de várias frações como cascalho, areia, silte e argila. Lau, Gan e Ng (2010) também mencionaram que o tamanho das partículas do solo afeta a eficiência da extração de HPAs. Segundo os autores, os HPAs se acumulam preferencialmente em partículas de menores dimensões.

A matéria orgânica presente no solo, bem como a mineralogia, também exercem um papel importante nos processos de sorção, podendo influenciar de forma significativa a eficiência do processo de remediação (TRELLU et al., 2016). A sorção de contaminantes orgânicos é um processo complexo e envolve tanto a fração orgânica do solo quanto a inorgânica (CHEN et al., 2016). Sun et al. (2009) alegaram que a presença de matéria orgânica do solo reduziu a eficiência de extração dos HPAs. A ligação dos HPAs com o ácido húmico presente no solo limita a sua dessorção e conseqüentemente aumenta a sua persistência. Wei et al. (2015) estudaram a dessorção do pireno de um solo contendo o argilomineral montmorilonita pelo processo de *soil washing* empregando os surfactantes Triton X-100 e dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS). No entanto, a eficiência de dessorção do pireno no solo permaneceu praticamente inalterada durante o tratamento de 5 min à 48 horas por ambos os surfactantes, indicando que o processo de *soil washing* para tratamento do solo contaminado com pireno depende significativamente da composição mineral do solo.

Silva et al., (2006) relataram que a interação dos HPAs com o solo ocorre pela matéria orgânica aderida às partículas do solo e essa interação será maior quanto maior for a superfície de contato. Um estudo realizado para o benzo(a)pireno demonstrou que a argila pode contribuir para um aumento de sorção do solo, provavelmente por causa do

aumento da área superficial, que favoreceu a sorção da matéria orgânica ao argilomineral e a sorção do benzo(a)pireno à matéria orgânica (D'AGOSTINHO; FLUES, 2006).

A sorção do surfactante Tween 80 pelo resíduo sólido também pode ter prejudicado o processo de remoção dos HPAs. Pois segundo Mao et al. (2015) quando os agentes surfactantes são adicionados no solo, uma certa quantidade destes surfactantes serão inevitavelmente sorvidos pelas partículas do solo. Quanto mais surfactantes sorvidos, menos os surfactantes contribuem para a solubilização dos poluentes. Além disso, a hidrofobicidade do solo é aumentada com os surfactantes sorvidos sobre as partículas do solo. Como resultado, o composto orgânico que foi solubilizado pode ser ressorvido sobre a superfície do solo.

De acordo com Paria et al. (2008), alguns pesquisadores têm relatado a sorção de surfactantes não iônicos nos solos, a qual aumenta com o aumento da matéria orgânica dos solos, enquanto outros pesquisadores têm encontrado uma relação entre a sorção e o teor de argila.

Conforme Alcántara et al. (2009), é bastante difícil comparar o processo de *soil washing* dos artigos científicos pois as condições operacionais (tipo de surfactante e sua concentração, preparação do solo, procedimento experimental), bem como os problemas ambientais (tipo de HPAs e suas concentrações, tipo de solo e suas características físico-químicas, entre outros) são geralmente muito distintas. Conseqüentemente, estes fatores podem levar a resultados bastante diferentes. Todavia, vários autores têm apontado a elevada eficiência dos surfactantes na remoção dos HPAs.

Em discordância com os resultados obtidos neste estudo, Alcántara et al. (2009) atingiram uma ótima eficiência de extração dos compostos BaA, Flu e Pyr de um solo contaminado artificialmente por estes HPAs ( $500 \text{ mg kg}^{-1}$ ). O solo utilizado foi um solo argiloso formado principalmente pelo argilomineral caulim, o qual foi caracterizado por uma baixa permeabilidade. O solo foi remediado por 2 dias empregando o surfactante Tween 80 em elevada concentração ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ). Nestas condições, os autores alcançaram uma eficiência de remoção de 85 % para os HPAs totais.

Gharibzadeh et al. (2016) remediaram dois solos contaminados com fenantreno (amostras reais). Os autores também utilizaram o Tween 80 como agente extrator na mesma concentração adotada neste estudo ( $5 \text{ g L}^{-1}$ ), contudo a razão líquido/sólido foi três vezes superior, assim como o tempo de remediação (2 horas). A eficiência de extração para o solo com baixa contaminação por fenantreno ( $38 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foi excelente (94 %), já para o solo com alta concentração de fenantreno ( $310 \text{ mg kg}^{-1}$ ) a eficiência de remoção foi reduzida (59 %).

Os estudos conduzidos por Mousset et al. (2016) referentes ao tratamento por *soil washing* de um solo contaminado por HPAs (Ace, Phe, Flu, Pyr, BaP, BghiP) foram

bastante satisfatórios. O solo contaminado também era classificado como solo fino, apresentava 4,7 % de matéria orgânica e 1090 mg kg<sup>-1</sup> de HPAs totais. A razão líquido/sólido foi a mesma utilizada neste estudo, entretanto, a concentração do surfactante Tween 80 (7,5 g L<sup>-1</sup>) e o tempo de tratamento (24 h) foram maiores. Os autores conseguiram remover 85 % dos HPAs totais do solo contaminado.

Os resultados reportados por Peng, Wu e Chen (2011) também ficaram em divergência com os resultados obtidos neste estudo. As condições operacionais empregadas foram exatamente as mesmas deste estudo, entretanto, o solo utilizado no trabalho dos autores era formado majoritariamente por fração grossa e apresentava baixo teor de COT (0,5 %). Os compostos presentes no solo foram o BaA, BbF, BkF, BaP e InP (12,6 mg kg<sup>-1</sup> de HPAs totais). A eficiência de extração dos HPAs totais alcançada pelos autores foi muito boa, da ordem de 80 %.

Inicialmente, pretendeu-se realizar a remoção dos HPAs do resíduo sólido pelo processo de *soil washing* e posteriormente degradá-los na fase aquosa (surfactante + HPAs) pelos processos de oxidação avançada. Entretanto, em função da baixa eficiência de remoção dos HPAs obtida pelo processo de *soil washing*, optou-se pela aplicação direta dos POAs no resíduo sólido (em forma de suspensão).

#### **5.5.4 Remediação do Resíduo Sólido por Processos de Oxidação Avançada**

##### **5.5.4.1 Degradação de HPAs por Processo Fenton**

Vários trabalhos têm sido dedicados ao desenvolvimento de técnicas de recuperação de solos e, conseqüentemente, diversas soluções inovadoras foram propostas para a remoção ou a redução da concentração de contaminantes para um teor seguro e aceitável. Entre estas técnicas de tratamento, a oxidação química tem o potencial para o rápido tratamento de solos contaminados com compostos orgânicos tóxicos e biorefratários. Nas últimas duas décadas, diversas pesquisas têm sido relacionadas a este objetivo, as quais salientam o papel proeminente dos processos oxidativos avançados (POAs). A versatilidade dos POAs também é reforçada pelo fato de que eles oferecem diferentes possíveis processos para a geração do radical hidroxila, permitindo assim uma melhor conformidade com os requisitos específicos dos tratamentos (CHENG et al., 2016). Dentre os POAs, merecem destaque os processos Fenton e a fotocatalise heterogênea.

Deste modo, a capacidade dos sistemas Fenton foi avaliada em relação à degradação dos HPAs do resíduo sólido petrolífero, utilizando-se uma suspensão do

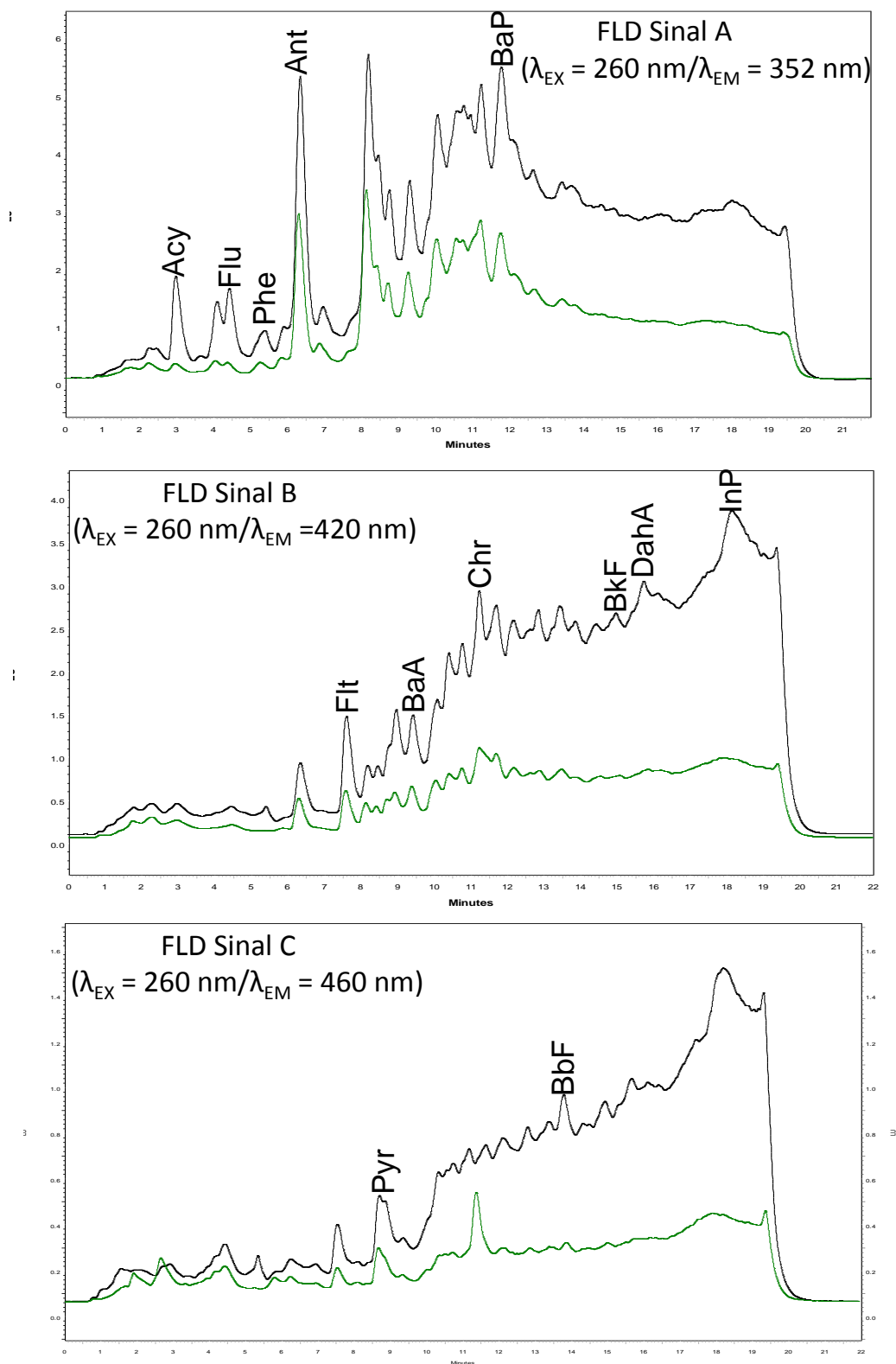
resíduo em água. Foram conduzidos dois experimentos em diferentes condições operacionais. No primeiro experimento utilizou-se  $300 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , já no segundo experimento a concentração de peróxido foi aumentada para  $500 \text{ mg L}^{-1}$  e na ausência de íons ferrosos, de maneira a se aproveitar o ferro mineral (magnetita) presente no resíduo sólido petrolífero. De acordo com Usman, Hanna e Haderlein (2016) o ferro mineral de ocorrência natural (por exemplo, a magnetita, hematita, goethita e ferrihidrita) pode ser usado para catalisar a decomposição do peróxido de hidrogênio e iniciar a reação do processo *like*-Fenton.

Os resultados dos processos Fenton na remediação do resíduo sólido foram confrontados e a eficiência de remoção dos HPAs pelo processo Fenton com adição de íons ferrosos foi significativamente maior. Estes resultados se mostram coerentes com os resultados reportados por Silva et al. (2009), nos quais foram confirmados que a adição de íons ferrosos aumentou a eficiência de tratamento (de 87 % para 97,4 %) pelo processo Fenton de um solo contaminado com fenantreno. Neste presente estudo, a eficiência de remoção dos HPAs totais aumentou de 55,10 % para 79,76 % referentes aos processos *like*-Fenton (sem adição de íons ferrosos) e Fenton (com adição de íons ferrosos), respectivamente.

A Figura 65 exibe os cromatogramas do tratamento do resíduo sólido pelo processo Fenton. Estes resultados mostram uma importante redução da concentração de praticamente todas as espécies estudadas em tempos de reação de 120 minutos, o que leva a uma remoção de HPAs totais da ordem de 80 %. Após o tratamento pelo processo Fenton, a concentração dos compostos Flu, Phe, Pyr, BaA e InP diminuiu até valores abaixo dos seus respectivos limites de quantificação, o que evidencia uma elevada eficiência de degradação. O composto Acy também foi removido eficazmente do resíduo sólido, no entanto, a degradação dos compostos Ant e BaP não foi satisfatória (abaixo de 50 %). Não se observou diferença na taxa de degradação dos HPAs com 3 anéis aromáticos (Acy, Flu, Phe e Ant), 4 (Pyr e BaA), 5 (BaP) e 6 (InP). Todavia, verificou-se que os HPAs com menor concentração no resíduo bruto, foram os compostos que apresentaram as maiores eficiências de remoção.

De maneira geral, os resultados confirmam o positivo efeito da adição de formas solúveis de ferro (II) na degradação dos HPAs do resíduo sólido pelo processo Fenton. Estes resultados estão de acordo com antecedentes da literatura, que demonstraram uma expressiva remoção de pireno em três tipos de solos arenosos contaminados artificialmente. Em comparação com o presente estudo, Sun e Yan (2008) utilizaram concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{Fe}^{2+}$  muito superiores, cerca de 400 e 22 vezes, respectivamente. O tempo de tratamento foi de 30 minutos e a relação sólido/líquido de 1:5. A eficiência de degradação do composto pireno pelo processo Fenton nos três solos

estudados variou bastante, com valores de 88,9 %, 79,4 % e 65,4 %, para os solos 1, 2 e 3, respectivamente.



**Figura 65** - Cromatogramas do tratamento do resíduo sólido pelo processo Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ :  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $300 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3; t: 120 min de reação). Resíduo sólido bruto (preto) e resíduo sólido tratado (verde).



Embora a eficiência de degradação do processo Fenton na remediação de HPAs do resíduo sólido tenha sido alta (da ordem de 80 %), o tratamento foi limitado em virtude de alguns fatores, tais como: características da matriz sólida e a disponibilidade dos HPAs.

O resíduo sólido petrolífero apresenta uma elevada concentração de matéria orgânica (5,5 %), a qual pode contribuir com o consumo de peróxido de hidrogênio e comprometer ainda mais a eficiência do processo. De acordo com Ranc et al. (2016) o teor de matéria orgânica presente no resíduo sólido é um parâmetro relevante no que diz respeito à eficiência na remoção de poluentes orgânicos. Em geral, alto teor de carbono orgânico total (COT) pode reduzir a eficiência do processo de degradação dos contaminantes, já que a matéria orgânica irá consumir parte do  $H_2O_2$  e  $\bullet OH$  durante o tratamento.

A textura (classificado como resíduo sólido fino) e a mineralogia (presença de argilomineral) do resíduo sólido provavelmente influenciaram na disponibilidade dos HPAs para o tratamento pelo processo Fenton. As características deste resíduo sólido como a grande área superficial (predominância da fração silte e presença da fração argilosa), as quais favorecem a sorção dos contaminantes, e a baixa permeabilidade dos resíduos finos, que pode prejudicar a dispersão das espécies oxidantes, são fatores que dificultam o tratamento deste tipo de resíduo. Os efeitos da textura do solo no comportamento da sorção de poluentes já foram documentados anteriormente. Por exemplo, Pernot et al. (2013) investigaram a distribuição de HPAs em um solo antigo de uma indústria de coque, os quais observaram que os HPAs estavam muito mais concentrados na fração de silte do que nas outras frações do solo. Os autores sugeriram que o tamanho das partículas e os minerais encontrados na fração de silte poderiam ser responsáveis por este comportamento.

A alta concentração de ferro mineral ( $46137 \text{ mg kg}^{-1}$ ) neste resíduo sólido pode ter afetado negativamente a eficiência do tratamento. Segundo Lu et al. (2010) quando o  $Fe^{3+}$  está em excesso ele atua como agente sequestrante de radicais hidroxila.

#### 5.5.4.2 Degradação de HPAs por Processo Foto-Fenton UV-A

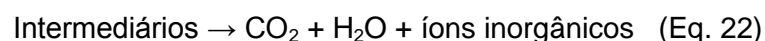
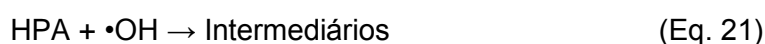
A combinação da radiação UV-VIS ( $\lambda < 600 \text{ nm}$ ) e do processo Fenton ( $H_2O_2 + Fe^{2+}$ ), denominado processo foto-Fenton, foi desenvolvido a fim de melhorar a eficiência da oxidação dos compostos orgânicos refratários. Neste processo, a taxa de oxidação aumenta, resultando em um maior grau de mineralização, devido ao aumento da produção de radicais  $\bullet OH$ . Os radicais hidroxila são gerados pela fotólise do peróxido de

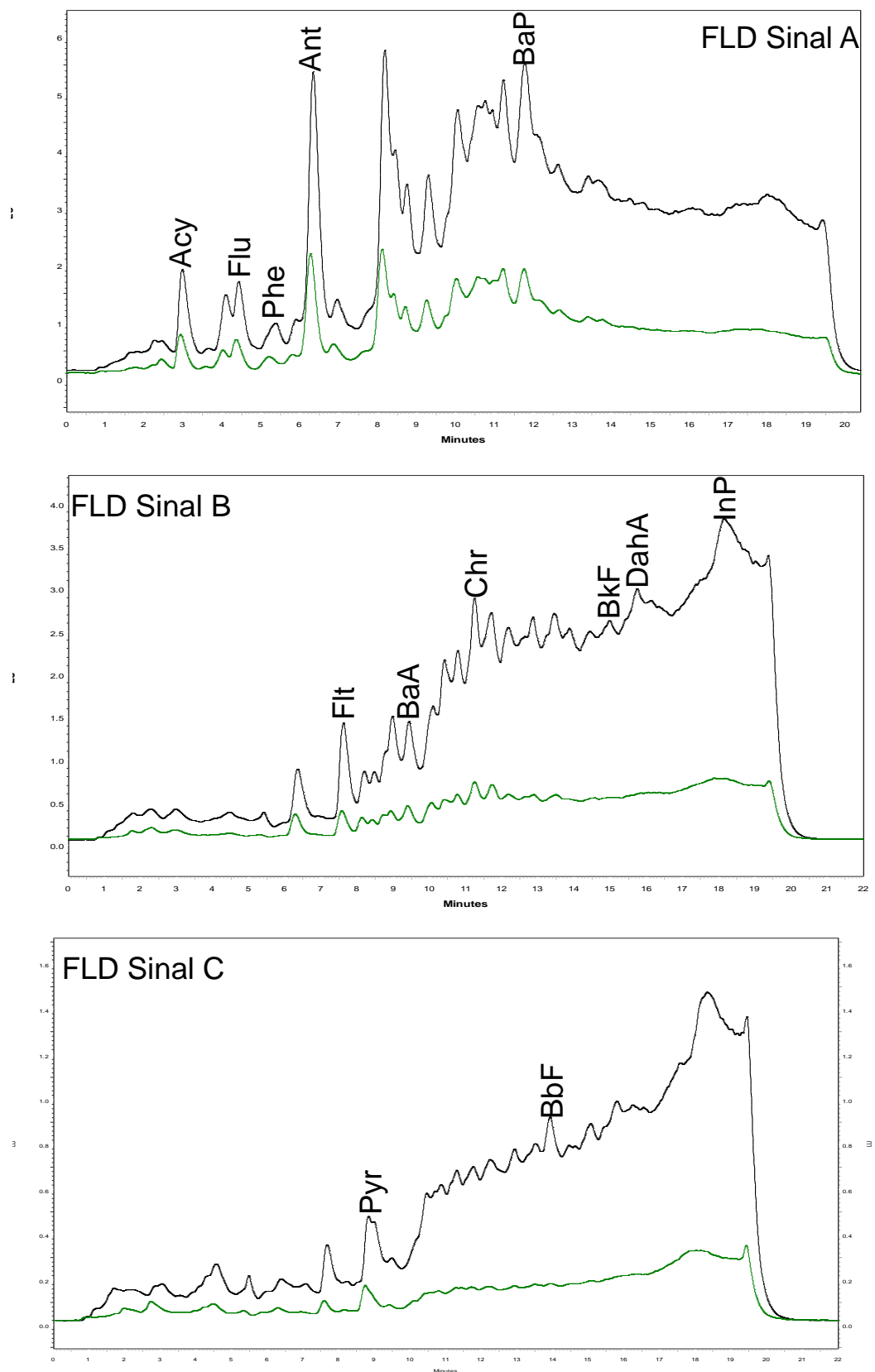
hidrogênio e pela sua decomposição catalisada pelo ferro (HADJLTAIEF et al., 2014; POURAN; AZIZ; DAUD, 2015).

Neste trabalho, a potencialidade do processo foto-Fenton UV-A foi avaliada na remediação do resíduo sólido contendo HPAs. Assim, foram realizados dois experimentos modificando-se a concentração do agente oxidante, com o intuito de investigar o efeito da concentração do peróxido de hidrogênio na degradação dos HPAs. No primeiro experimento, empregou-se 15 mg L<sup>-1</sup> de Fe<sup>2+</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante 120 minutos de tratamento. Já no segundo experimento, manteve-se a concentração de Fe<sup>2+</sup> e o tempo de tratamento, contudo, foram realizadas múltiplas adições de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (300 mg L<sup>-1</sup>) nos tempos de reação de 0, 30, 60 e 90 minutos.

A eficiência de remoção do experimento foto-Fenton empregando uma única adição de peróxido foi superior em relação ao experimento com múltiplas adições de oxidante (remoções de HPAs totais da ordem de 65 % e 36 %, respectivamente). A concentração mais elevada do agente oxidante (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) não apresentou um efeito positivo na remoção dos HPAs. A esse respeito, os resultados do presente estudo estão congruentes com os estudos realizados por Ferrarese, Andreottola e Oprea (2008). Os autores reportaram que o aumento na dose do oxidante não resultou na remoção dos HPAs desfavorecendo o processo de remediação, provavelmente devido ao rápido consumo do oxidante por reações paralelas (sequestrantes de radicais hidroxila). Na Figura 66 são apresentados os cromatogramas da remediação do resíduo sólido pelo processo foto-Fenton UV-A.

Possivelmente, as principais reações envolvidas no tratamento dos HPAs do resíduo sólido petrolífero pelos processos Fenton e foto-Fenton estão descritas abaixo, conforme relatos de Rubio-Clemente, Torres-Palma e Peñuela (2014). O radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) é uma espécie altamente reativa e não seletiva capaz de atacar e destruir as moléculas orgânicas mais persistentes e tóxicas. Nos HPAs, a adição eletrofílica de radical hidroxila resulta na formação de um radical orgânico, até conseguir a mineralização completa, produzindo CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e íons inorgânicos tais como Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Equação 21-22). Além de ser oxidado pelo radical hidroxila, os HPAs estão sujeitos ao processo de fotólise direta sob radiação UV (Equação 23).





**Figura 66** - Cromatogramas do tratamento do resíduo sólido pelo processo foto-Fenton UV-A ( $\text{Fe}^{2+}$ :  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $300 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH 3; t: 120 min de reação). Resíduo sólido bruto (preto) e resíduo sólido tratado (verde).

De acordo com os cromatogramas apresentados na Figura 66, o processo permitiu uma significativa diminuição na intensidade de fluorescência dos HPAs e de outros compostos orgânicos não identificados. Entretanto, a eficiência de remoção do processo foto-Fenton foi inferior quando comparada com a eficiência de remoção do processo Fenton (aproximadamente 65 % e 80 %, respectivamente). A presença de radiação UV-A não melhorou a eficiência de degradação dos HPAs, possivelmente em razão da suspensão do resíduo sólido em água apresentar uma coloração escura, a qual pode ter causado um bloqueamento da passagem da luz no meio.

A concentração dos compostos Pyr, BaA e InP ficaram abaixo dos seus respectivos limites de quantificação, comprovando uma elevada eficiência de remoção pelo processo foto-Fenton. No entanto, a eficiência de remoção para os compostos Acy, BaP, Ant, Phe e Flu não foi muito satisfatória, com valores na faixa de 47 a 66 %.

No tratamento do resíduo sólido pelo processo foto-Fenton, não se averiguou nenhuma correlação entre a eficiência do processo de oxidação e as propriedades físico-químicas dos HPAs, tais como a massa molar e número de anéis benzênicos. Esses resultados foram consistentes com as observações relatadas por Shih et al. (2016).

Diferentemente deste presente estudo, Silva et al. (2009) atingiram uma elevada eficiência de remoção de fenantreno aplicando o processo foto-Fenton num solo contaminado artificialmente. Os pesquisadores estudaram a influência dos parâmetros operacionais na eficiência dos processos foto-Fenton e foto-*like*-Fenton utilizando radiação UV artificial. O fator mais importante foi o tempo de reação, seguido pela radiação UV,  $\text{Fe}^{2+}$ , concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e pH. A remoção total de fenantreno alcançou mais de 97 % num período de 8 h de tratamento pelo processo *like*-Fenton, utilizando solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$   $7 \text{ mol L}^{-1}$  catalisada pelo ferro nativo e assistida por radiação UV de 125 W. Por outro lado, foi observada a remoção de apenas 14,4 % no mesmo sistema, mas sem qualquer assistência de radiação UV. Isto revelou que a oxidação de HPA pelo processo *like*-Fenton pode ser conseguida empregando uma concentração moderada de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e assistida pela radiação UV.

Assim como no processo Fenton, a eficiência do tratamento do processo foto-Fenton foi fortemente dependente das características da matriz sólida e da disponibilidade dos contaminantes. O alto teor de matéria orgânica no resíduo sólido (da ordem de 5 %) pode ter prejudicado a eficiência do tratamento, pois a mesma pode reagir com o peróxido e com os radicais formados, e desta forma impedindo a oxidação do contaminante. Conforme Biache et al. (2015) o teor de matéria orgânica está negativamente correlacionada com a eficiência do tratamento pelos processos POAs na degradação dos HPAs, devido a existência de uma competição entre a matéria orgânica e os HPAs em relação ao agente oxidante. De acordo com Ranc et al. (2016), os HPAs são

vigorosamente sorvidos pela matéria orgânica, e portanto, apresentam disponibilidade limitada se tornando altamente recalcitrantes à degradação. Vários trabalhos relataram a diminuição da eficiência do processo com o aumento do teor de matéria orgânica na matriz sólida (ROMERO et al., 2009; LEMAIRE et al., 2013; JIA et al., 2013; SHIH et al., 2016).

A textura do resíduo sólido bem como a sua mineralogia também podem ter contribuído negativamente na eficiência de remoção dos HPAs. Estas características resultam em desvantagens quando a matriz sólida foi submetida a processos de remediação, pois a grande área superficial dos solos finos favorece a sorção dos contaminantes, deixando-os menos susceptíveis ao ataque dos radicais hidroxila. Os poluentes sorvidos não são atacados facilmente por estes radicais devido a limitações de transferência de massa. Além disso, a baixa permeabilidade e alta coesão entre as partículas presentes nos solos finos dificultam a dispersão das espécies oxidantes (WATTS et al., 1994). Ademais, segundo Ranc et al. (2016) alguns compostos minerais (argilominerais) também desempenham um papel sequestrante de HPAs. A importância da textura do solo na sorção e seqüestro de contaminantes foi demonstrada no trabalho desenvolvido por Hwang e Cutright (2004) onde os autores verificaram que os argilominerais apresentavam capacidade de sorção de HPAs equivalente à fração orgânica do solo.

Como comentado anteriormente no processo Fenton, o teor de ferro mineral e os íons associados aos minerais do resíduo sólido (por exemplo, carbonato, bicarbonato, cloreto, nitrato, fosfato e sulfato) supostamente colaboraram de forma desfavorável na remediação dos HPAs. De acordo com Ranc et al. (2016) o excesso de ferro faz com que o consumo não produtivo de peróxido aumente (sequestro de radicais hidroxila). Da mesma maneira, os íons associados aos minerais possivelmente diminuem a eficiência de oxidação do tratamento, pois os mesmos podem reagir com os radicais hidroxila.

#### 5.5.4.3 Remediação de HPAs por Fotocatálise Heterogênea UV-A com $\text{TiO}_2$

Entre os POAs, a fotocatálise heterogênea destaca-se como uma tecnologia promissora, versátil, de baixo custo e ambientalmente correta para o tratamento de uma série de poluentes ambientais (BORGES et al., 2016a). A oxidação fotocatalítica permite a utilização de irradiação UV ou solar, desta forma, resultando numa economia considerável, especialmente em operações de grande escala. Estes processos implicam na degradação fotoquímica de uma grande quantidade de compostos presentes em água

e efluentes, capazes de alcançar a mineralização total em condições suaves de temperatura e pressão (ROCHA et al., 2010).

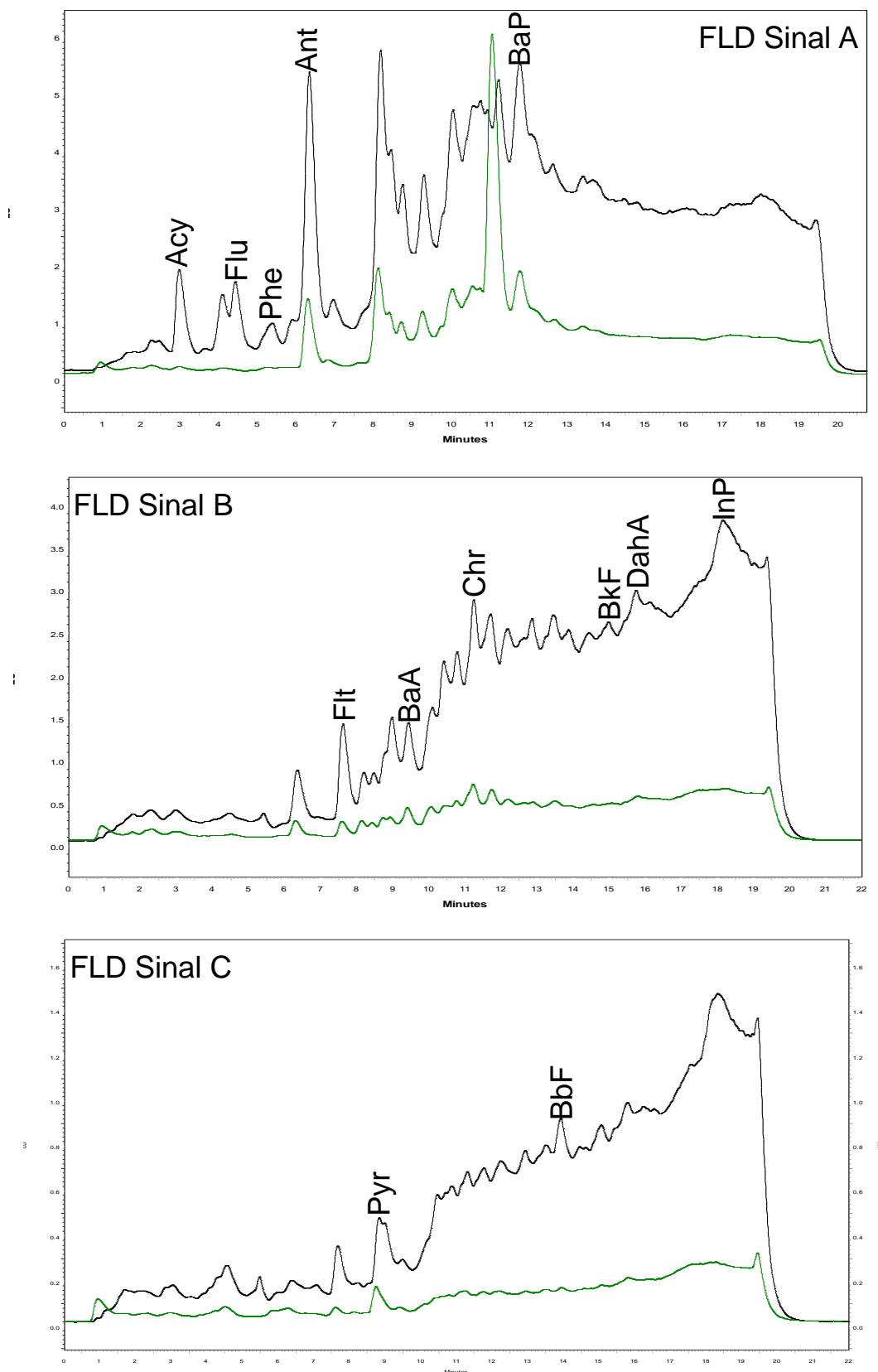
A fotocatalise heterogênea também é um processo eficiente para degradar HPAs no solo. Assim, a aplicação do  $\text{TiO}_2$  como catalisador sob luz UV na degradação de HPAs tem sido estudada desde a década passada (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014; CHENG et al., 2016).

Neste estudo, a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  assistida por radiação UV-A foi investigada frente a remediação dos HPAs do resíduo sólido petrolífero. Desse modo, foram realizados dois experimentos alterando apenas a quantidade de fotocatalisador: experimento 1 (50 mg de  $\text{TiO}_2$ ) e experimento 2 (100 mg de  $\text{TiO}_2$ ), objetivando avaliar o efeito da concentração de fotocatalisador na degradação dos HPAs.

Confrontando os resultados dos dois experimentos, constatou-se que a degradação da fotocatalise heterogênea empregando menor quantidade de fotocatalisador foi superior em relação ao experimento com maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  (cerca de 90 % e 50 % de remoção dos HPAs totais, respectivamente). Este resultado é consistente com os resultados evidenciados por Zhang et al. (2008) e Karaca e Tadesmir (2014). O aumento do número de partículas de  $\text{TiO}_2$  causaram o espalhamento dos raios UV, reduzindo a penetração dos raios UV no resíduo e, conseqüentemente, resultando na diminuição da taxa de remoção dos HPAs.

Na Figura 67 são apresentados os cromatogramas da remediação do resíduo sólido pelo processo de fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  e radiação UV-A. Como pode ser observado nestes cromatogramas, o processo de fotocatalise permitiu uma significativa redução dos sinais de fluorescência dos HPAs, proporcionando uma elevada eficiência de remoção. A concentração dos compostos Acy, Flu, Phe, Pyr, BaA e InP ficaram abaixo dos seus respectivos limites de quantificação, demonstrando que esses HPAs foram praticamente removidos em sua totalidade. O antraceno também alcançou uma ótima eficiência de remoção (da ordem de 75 %), entretanto, o composto benzo(a)pireno não foi satisfatoriamente removido (cerca de 55 %). Em geral, a degradação dos HPAs totais do resíduo sólido pelo processo de fotocatalise heterogênea foi bastante eficiente (da ordem de 90 %).

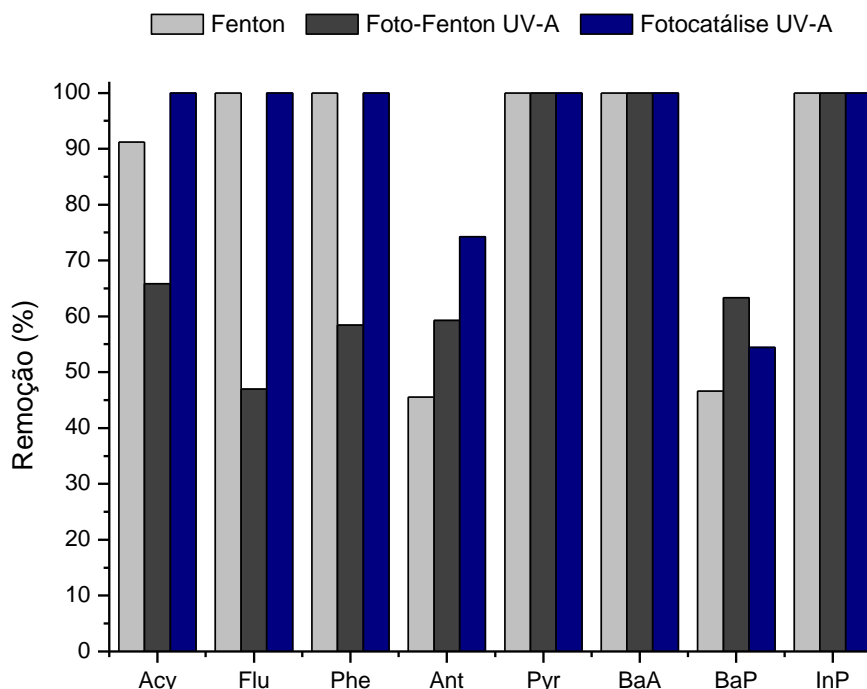
De maneira geral, considera-se que nos tratamentos fotocatalíticos a principal via de degradação é mediada por radical hidroxila, agente que surge da interação preliminar entre o semicondutor e a radiação fornecida. Contudo, a incidência de radiação ultravioleta pode ocasionar a degradação dos substratos em estudo (fotólise), o que é particularmente importante no caso de substratos fotossensíveis.



**Figura 67** - Cromatogramas do tratamento do resíduo sólido pelo processo de fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  e radiação UV-A ( $\text{TiO}_2$ : 50 mg; pH natural; t: 120 min de reação). Resíduo sólido bruto (preto) e resíduo sólido tratado (verde).

Conforme Gu et al. (2012), está bem estabelecido que os elétrons da banda de condução ( $e^-$ ) e as lacunas da banda de valência ( $h^+$ ) são gerados quando o  $TiO_2$  é irradiado com energia maior que a energia do band gap (3,2 eV). Os elétrons foto gerados podem reduzir os compostos orgânicos ou reagir com aceptores de elétrons, tais como  $O_2$ , reduzindo-o em superóxido  $O_2^{\cdot-}$ . As lacunas foto geradas podem oxidar as moléculas diretamente, ou os íons  $OH^-$  e as moléculas de  $H_2O$  sorvidas na superfície do  $TiO_2$ , para gerar radicais  $\cdot OH$ . As lacunas foto geradas juntamente com outras espécies altamente oxidantes são responsáveis pela fotodegradação com  $TiO_2$  dos compostos orgânicos. Assim, os processos fotocatalíticos usando  $TiO_2$  pode ser um método de remediação eficaz para matrizes sólidas contaminadas com HPAs.

Comparando a eficiência dos três processos estudados (Fenton, foto-Fenton e fotocatalise heterogênea) foi possível verificar uma maior capacidade do processo de fotocatalise heterogênea, para degradação de praticamente todos os HPAs monitorados (Figura 68), com exceção de BaP que foi mais eficientemente degradado pelo processo foto-Fenton. A sequência das maiores eficiências de remoção dos HPAs totais alcançadas neste estudo foram para os processos de fotocatalise heterogênea, Fenton e foto-Fenton (da ordem de 90 %, 80 % e 65 %, respectivamente).



**Figura 68** - Comparativo das eficiências de remoção dos processos Fenton, foto-Fenton e fotocatalise heterogênea empregados na remediação dos HPAs do resíduo sólido.



De acordo com antecedentes da literatura (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014), as espécies  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  e  $\text{h}^+$  desempenham um papel importante na oxidação dos HPAs por processos de fotocatalise. A rota mecanística é iniciada com a abertura de um anel aromático e com os processos de hidroxilação e reações com cetonas. Como acontece com outros POAs, os intermediários formados são quinonas, hidroquinonas, formaldeído e ácidos orgânicos lineares de cadeia curta, os quais conduzem à produção de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos. Os produtos intermediários são caracterizados pela sua elevada solubilidade e facilidade de oxidação. Assim, eles podem ser oxidados pela ação de microrganismos em um subsequente tratamento biológico.

Existem poucos estudos em relação a degradação de HPAs em matrizes sólidas aplicando o processo de fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$ . Somente três relatos semelhantes às condições utilizadas no presente estudo foram encontrados na literatura. Karaca e Tadesmir (2014) investigaram o processo de fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  no tratamento de um resíduo sólido de uma indústria alimentícia contendo 5 HPAs (Ant, Phe, Flt, Pyr e BaP). Entretanto, a concentração dos HPAs totais do resíduo deles era cerca de cinco vezes menor em relação à concentração dos HPAs totais deste presente estudo. Os autores também utilizaram uma radiação mais energética (UV-C), porém com menor potência (24 W). As condições experimentais otimizadas foram: 20 g de resíduo, 5 % de  $\text{TiO}_2$  (m/m), 40 °C e 24 horas de tratamento. Nestas condições, a eficiência de degradação dos HPAs totais do resíduo industrial foi de 95 %.

Chien et al. (2011) avaliaram o tratamento por fotocatalise heterogênea com  $\text{TiO}_2$  fotoassistido por radiação solar de três tipos de solos (arenoso, aluvial e vermelho) contaminados artificialmente com pireno ( $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Utilizando 10 g de solo em água, 5 % (m/m) de  $\text{TiO}_2$  e 5 horas de reação, as eficiências de degradação do pireno foram: 78,3 % (solo arenoso), 23,4 % (solo aluvial) e 31,8 % (solo vermelho). Os autores alegaram que a eficiência de degradação do pireno seguiu esta ordem: solo arenoso>solo vermelho>solo aluvial, devido às diferenças na textura e no teor de carbono orgânico total do solo arenoso e dos outros solos.

A degradação fotocatalítica com  $\text{TiO}_2$  de fenantreno, pireno e benzo(a)pireno na superfície de um solo contaminado artificialmente (HPAs totais =  $120 \text{ mg kg}^{-1}$ ) utilizando diferentes comprimentos de onda UV (UV-A, UV-B e UV-C) foi investigada por Zhang et al. (2008). Foram estudados os efeitos de vários fatores, tais como quantidade de  $\text{TiO}_2$ , o pH do solo e comprimentos de onda UV sobre o desempenho da degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. As taxas de degradação fotocatalítica dos HPAs variaram com diferentes comprimentos de onda UV. As taxas de degradação fotocatalítica do benzo(a)pireno na presença de  $\text{TiO}_2$  foram nesta ordem: radiação de

254 nm>310 nm>365 nm. Enquanto as do pireno seguiram esta ordem: radiação de 310 nm>365 nm>254 nm. Nas condições otimizadas de 5 g de solo, 2 % (m/m) de TiO<sub>2</sub>, radiação UV-A e 120 horas de tratamento, as eficiências de remoção foram de aproximadamente 70 % em pH 9,7 (fenantreno), 80 % em pH 4,2 (pireno) e 90 % em pH 4,2 (benzo(a)pireno).

Independente do processo de fotocatalise heterogênea ter atingido uma elevada eficiência de remoção dos HPAs totais, a mineralização completa não foi alcançada, cerca de 10 % destes HPAs ainda ficaram remanescentes no resíduo sólido. Considerando-se que a remoção dos HPAs é significativamente influenciada pela sua difusão através da matriz sólida, a disponibilidade dos HPAs e a interferência da matriz sólida (elevado teor de COT, textura e mineralogia), possivelmente contribuíram para limitar a mineralização completa destes poluentes.

Dentro do contexto da contaminação de solos, o teor de matéria orgânica se apresenta bastante importante, uma vez que a sua interação com os HPAs pode influenciar os processos de sorção, dessorção e degradação, definindo o tempo de permanência. Normalmente, a matéria orgânica é considerada como um sequestrador de espécies oxidantes, a qual tende a inibir a mineralização dos HPAs, competindo com os poluentes para a reação com o radical hidroxila (FERRASE; ANDREOTTOLA; OPREA, 2008; LEMAIRE et al., 2013). De acordo com antecedentes reportados por Ranc et al. (2016), a remoção de HPAs pode ser extensivamente influenciada pela textura do solo, sendo que, em geral, a sorção de hidrocarbonetos em partículas de menor tamanho (solo fino ou argiloso) implica em menor eficiência de remoção pelos POAs. A presença do argilomineral caulinita e outros óxidos metálicos no resíduo sólido também pode ter limitado a eficiência de degradação do processo, pois estas espécies possuem uma elevada capacidade de sorção de HPAs (YAP; GAN; NG, 2011).

É importante ressaltar que, apesar destas limitações que influenciaram a eficiência do processo, os resultados discutidos neste trabalho demonstraram a promissora potencialidade dos processos oxidativos avançados fundamentados em reações de fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> assistidos por radiação UV-A, em relação à remediação de resíduos sólidos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

## 6. CONCLUSÕES

Os resíduos líquido e sólido foram caracterizados, o que permitiu revelar vários parâmetros críticos que devem ser considerados nos estudos de remediação. Dentre os parâmetros que caracterizam o resíduo líquido foi possível salientar a elevada concentração de fenóis totais, toxicidade aguda, DBO, DQO e nitrogênio amoniacal. Em função da sua complexidade, este resíduo necessita de tratamento eficiente antes de seu descarte, de maneira a atender os padrões de lançamento de efluentes exigidos na legislação ambiental vigente. Por sua vez, a caracterização do resíduo sólido comprovou que o mesmo é altamente heterogêneo e muito complexo, devido a grande variedade de compostos minerais, alto teor de matéria orgânica e espécies metálicas e elevada presença de partículas finas (silte e argila). O resíduo sólido também apresentou significativa concentração de HPAs, o qual foi classificado pela norma NBR 10004:2004 como Resíduo Classe I – Perigoso, desta forma requerendo um tratamento eficaz para degradar os HPAs antes da sua disposição final.

Dentre os processos fotocatíticos homogêneos empregados na degradação de fenol, a fotólise UV-C foi identificada como a de melhor eficiência, promovendo a completa remoção de fenol e dos subprodutos de caráter fenólico em tratamentos de 120 min.

Comparando os processos de fotocatalise heterogênea utilizando os catalisadores de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , verificou-se que os dois sistemas apresentaram eficiência de remoção muito similar, atingindo cerca de 91 % de remoção de fenol. No entanto, o sistema  $\text{TiO}_2/\text{UVC}$  mostrou uma cinética de degradação mais rápida, conseqüentemente, obtendo quedas mais acentuadas em relação aos sinais de absorbância na região espectral atribuída ao fenol.

Em ambos os sistemas  $\text{TiO}_2/\text{UV-C}$  e  $\text{ZnO}/\text{UV-C}$ , a degradação do fenol e dos seus derivados polihidroxilados deu-se em forma praticamente paralela, não permitindo a estabilização ou o acúmulo apreciável de algum destes derivados, em qualquer tempo de reação. Pode-se dizer que a atividade catalítica do  $\text{ZnO}$  é comparável a do  $\text{TiO}_2$ .

O processo Fenton convencional e os seus análogos irradiados (foto-Fenton UV-A e UV-C) permitiram eficiente degradação de fenol (substrato modelo) e dos subprodutos característicos, em tempos de reação da ordem de 10 min. Em função desta elevada eficiência, os processos foto-Fenton assistidos por radiação UV-A foram selecionados para o tratamento do resíduo líquido.

Em geral, a elevada carga orgânica do resíduo líquido (DQO de aproximadamente  $6000 \text{ mg L}^{-1}$ ) não permitiu a eficiente degradação das espécies fenólicas presentes por processos foto-Fenton UV-A. Assim, o resíduo foi diluído até uma carga orgânica

equivalente a  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de DQO, utilizando-se um resíduo aquoso de baixa carga orgânica produzido nas operações de lavagem de gases do sistema TTRM. Nestas condições o processo foto-Fenton UV-A permitiu eficiente degradação do resíduo líquido diluído, com remoção de 99 % das formas fenólicas e redução da DQO da ordem de 95 %. Após o tratamento, o resíduo líquido tratado se enquadrou nos padrões estabelecidos pela legislação ambiental vigente, no que se refere aos parâmetros de fenóis totais, BTEXs e DQO. No entanto, a toxicidade aguda apresentada pelo resíduo não foi eliminada, provavelmente em função da presença de outras espécies químicas que manifestam toxicidade nos organismos avaliados (ex. íons metálicos, formas nitrogenadas, ácidos carboxílicos, dentre outras).

A remediação do resíduo sólido pelo processo de *soil washing* assistida pelo uso de surfactantes não foi satisfatória. O surfactante Tween 80 foi o agente extrator que apresentou melhor desempenho na remoção dos HPAS totais, alcançando valores da ordem de 30 %. Este resultado é contraditório com muitos relatos da literatura, que admitem uma elevada capacidade de extração dos processos de lavagem mediados por este tipo de agente químico. Entretanto, duas observações podem ser realizadas em relação a esta discrepância: em primeiro lugar, a eficiência do processo de extração é altamente dependente das características do sólido tratado, o que comanda fortemente a interação entre os HPAs e a matriz e, conseqüentemente, a viabilidade do processo de extração por lavagem. Adicionalmente, é importante salientar que grande parte dos estudos de extração por lavagem envolve o uso de solos artificialmente contaminados, o que não necessariamente representa a condição de solos com histórico antigo de contaminação ou de materiais sólidos oriundos de um processo térmico.

Em virtude da baixa capacidade de extração do processo de lavagem, estudos de degradação por processos oxidativos avançados (processos Fenton, foto-Fenton e fotocatalise heterogênea) foram realizados diretamente no resíduo sólido. O sistema de fotocatalise heterogênea fundamentado no uso de  $\text{TiO}_2$  e radiação UV-A mostrou o melhor desempenho na degradação dos HPAs, permitindo uma taxa de degradação da ordem de 90 %.

Em função destas observações é possível concluir que os processos de oxidação avançada fundamentados em processos Fenton e fotocatalise heterogênea permitiram eficiente degradação de espécies fenólicas em solução aquosa e de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes em uma matriz sólida. Os resultados apresentados sugeriram uma promissora potencialidade destes processos na remediação de resíduos líquidos e sólidos oriundos de um sistema de tratamento térmico de borras de petróleo.

Adicionalmente, os resultados reforçaram a necessidade de se associar processos para a eficiente remediação de resíduos complexos. Neste caso, os POAs

poderiam ser utilizados como técnica de polimento final, sendo aplicados com relativa facilidade, em função do menor volume e carga orgânica obtido após o tratamento térmico proposto.

## 7. REFERÊNCIAS

- ABBAS, O.; REBUFA, C.; DUPUY, N.; KISTER, J. FTIR-multivariate curve resolution monitoring of photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions: Comparison with HPLC as a reference method. **Talanta**, v. 77, p.200–209, 2008.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ATSDR. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**. U.S. department of health and human services. Georgia, 1995.
- AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. **Desalination**, v. 261, p. 3–18, 2010.
- AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 311–330, 2011.
- AHN, C. K.; KIM, Y. M.; WOO, S. H.; PARK, J. M. Soil washing using various nonionic surfactants and their recovery by selective adsorption with activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 153–160, 2008.
- AKHI, Y.; IRANI, M.; OLYA, M. Simultaneous degradation of phenol and paracetamol using carbon/MWCNT/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanofibers during photo-like-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 327–335, 2016.
- ALARCÓN, F.; BÁEZ, M. E.; BRAVO, M.; RICHTER, P.; ESCANDAR, G. M.; OLIVIERI, A. C.; FUENTES, E. Feasibility of the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils via unfolded partial least-squares/residual bilinearization and parallel factor analysis of fluorescence excitation emission matrices. **Talanta**, v. 103, p. 361–370, 2013.
- ALBUQUERQUE, M.; COUTINHO, M.; BORREGO, C. Long-term monitoring and seasonal analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) measured over a decade in the ambient air of Porto, Portugal. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 439–448, 2016.
- ALCÁNTARA, M. T.; GÓMEZ, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extraction with surfactant electrochemical degradation. **Chemosphere**, v. 70, p. 1438–1444, 2008.
- ALCÁNTARA, M. T.; GÓMEZ, J.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. PAHs soil decontamination in two steps: Desorption and electrochemical treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 462–468, 2009.

- ALLAN, I. J.; CHRISTENSEN, G.; BÆK, K.; EVENSET, A. Photodegradation of PAHs in passive water samplers. **Marine Pollution Bulletin**, v. 105, p. 249–254, 2016.
- ALJUBOURY, D. A. D.A.; PALANIANDY, P.; AZIZ, H. B. A. A.; FERROZ, S. Treatment of petroleum wastewater using combination of solar photo-two catalyst  $\text{TiO}_2$  and photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, p. 1117–1124, 2015.
- AL-SBANI, N. H.; ABDULLAH, S. R. S.; IDRIS, M.; HASAN, H. A.; JEHAWI, O. H.; ISMAIL, N. Sub-surface flow system for PAHs removal in water using *Lepironia articulate* under greenhouse conditions. **Ecological Engineering**, v. 87, p. 1–8, 2016.
- ANTONOPOULOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOU, I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, v. 53, p. 215-234, 2014.
- APHA. STANDART METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER (**APHA 5220D, APHA-5550B**). 19th edition, New York, 1995.
- APHA. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 21th ed. Washington D.C., 2005.
- ASHRAFI, O.; YERUSHALMI, L.; HAGHIGHAT, F. Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. **Journal of Environmental Management**, v. 158, p.146-157, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 15411-3**: Ecotoxicologia aquática - Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio Fischeri* (ensaio de bactéria luminescente). Rio de Janeiro, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12713**: Ecotoxicologia aquática - Toxicidade aguda - Método de ensaio com *Daphniaspp* (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004**: Procedimento para classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004.
- BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 557–572, 2014.
- BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1–14, 2014.
- BAUTIZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process. **Catalysis Today**, v. 151, p. 94-99, 2010.

- BIACHE, C.; LORGEUX, C.; ANDRIATSIHOARANA, S.; COLOMBANO, S.; FAURE, P. Effect of pre-heating on the chemical oxidation efficiency: Implications for the PAH availability measurement in contaminated soils **Journal of Hazardous Materials**, v. 286, p. 55–63, 2015.
- BIGDA, R.J. Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. **Chemical Engineering Progress**, v. 91, p.62–66, 1995.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p.121–135, 2014.
- BORGES, M. E.; SIERRA, M.; CUEVAS, E.; GARCÍA, R. D.; ESPARZA, P. Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO<sub>2</sub> loaded on a natural material for wastewater treatment. **Solar Energy**, v. 135, p. 527–535, 2016a.
- BORGES, M. E.; SIERRA, M.; MÉNDEZ-RAMOS, J.; ACOSTA-MORA, P.; RUIZ-MORALES, J. C.; ESPARZA, P. Solar degradation of contaminants in water: TiO<sub>2</sub> solar photocatalysis assisted by up-conversion luminescent materials. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 155, p. 194–20, 2016.
- BOULAKRADECHE, M.O.; AKRETICHE, D. E.; CAMESELLE, C.; HAMIDI, N. Enhanced electrokinetic remediation of hydrophobic organics contaminated soils by the combination of non-ionic and ionic surfactants. **Electrochimica Acta**, v. 174, p.1057–1066, 2015.
- BUZZLE. Micelle Function, Structure and Formation. Disponível em: <http://www.buzzle.com/articles/micelle-function-structure-and-formation.html/>. Acesso em: 21 jun. 2016.
- CAO, L.; APPEL, E., HU, S.; YIN, G.; LIN, H.; ROSLER, W. Magnetic response to air pollution recorded by soil and dust-loaded leaves in a changing industrial environment. **Atmospheric Environment**, v. 119, p.304-313, 2015.
- CARBAJO, J.; JIMÉNEZ, M.; MIRALLES, S.; MALATO, S.; FARALDOS, M.; BAHAMONDE, A. Study of application of titania catalysts on solar photocatalysis: Influence of type of pollutants and water matrices. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 64–73, 2016.
- CERQUEIRA, V. S.; HOLLENBACH, E. B.; MABONI, F.; VAINSTEIN, M. H.; CAMARGO, F. A. O.; PERALBA, M. C. R.; BENTO, F. M. Biodegradation potential of oily sludge by pure and mixed bacterial cultures. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 11003–11010, 2011.



- CERQUEIRA, V. S.; PERALBA, M. C. R.; CAMARGO, F. A. O.; BENTO, F. M. Comparison of bioremediation strategies for soil impacted with petrochemical oily sludge. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 95, p. 338-345, 2014.
- CESARINO, I.; MORAES, F.C.; FERREIRA, T.C.R.; LANZA, M.R.V.; MACHADO, S.A.S. Real-time electrochemical determination of phenolic compounds after benzene oxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 672, p. 34-39, 2012.
- COELHO, A.; CASTRO, A.V.; DEZOTTI, M.; SAN'ANNA JR, G.L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p.178–184, 2006.
- COSTA, G. S. **Extração de espécies metálicas de resíduo sólido proveniente da pirólise de borra de petróleo**. Curitiba, 2010, 81 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná.
- CHEN, F.; TAN, M.; MA, J.; LI, G.; QU, J. Restoration of manufactured gas plant site soil through combined ultrasound-assisted soil washing and bioaugmentation. **Chemosphere**, v. 146, p. 289-299, 2016.
- CHENG, K. Y.; WONG, J.W.C. Effect of synthetic surfactants on the solubilization and distribution of PAHs in water/soil–water systems. **Environmental Technology**, v. 27, p. 835–844, 2006.
- CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016.
- CHOI, M.; KIM, Y. J.; LEE, I. S.; CHOI, H. G. Development of a one-step integrated pressurized liquid extraction and cleanup method for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. **Journal of Chromatography A**, v. 1340, p. 8–14, 2014.
- CHIEN, S. W. C.; CHANG, C. H.; CHEN, S. H.; WANG, M. C.; RAO, M. M.; VENI, S. S. Effect of sunlight irradiation on photocatalytic pyrene degradation in contaminated soils by micro-nano size TiO<sub>2</sub>. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4101–4108, 2011.
- CHRISTOSKOVA, S.G.; STOYANOVA, M.; GEORGIEVA, M. Low-temperature iron-modified cobalt oxide system Part 2. Catalytic oxidation of phenol in aqueous phase. **Applied Catalysis A**, v. 208, p. 243–249, 2001.
- CHUN, H.; YIZHONG, W.; HONGXIAO, T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. **Chemosphere**, v.41, p.1205-1209, 2000.

- CONESA, J. A.; MOLTÓ, J.; ARIZA, J.; ARIZA, M.; GARCÍA-BARNETO, A. Study of the thermal decomposition of petrochemical sludge in a pilotplant reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 101–106, 2014.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 92, 16 de maio de 2011, p. 89.
- D'AGOSTINHO, A.; FLUES, M. Determinação do coeficiente de distribuição de (Kd) de Benzo(A)pireno em solo por isoterma de sorção. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.4, p.657-661, 2006.
- DENG, S.; WANG, X.; TAN, H.; MIKULCIC, H.; LI, Z.; CAO, R.; WANG, Z.; VUJANOVI, M. Experimental and modeling study of the long cylindrical oily sludge drying process. **Applied Thermal Engineering**, v. 91, p. 354-362, 2015.
- DEVI, L.; RAJASHEKHAR, K. A. Kinetic model based on non-linear regression analysis proposed for the degradation of phenol under UV/solar light using nitrogen doped TiO<sub>2</sub>. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 334, p.65-76, 2011.
- DHENAIN, A.; MERCIER, G.; BLAIS, J.F.; BERGERON, M., 2006. PAH removal from black sludge from aluminium industry by flotation using non-ionic surfactants. **Environmental Technology**, v. 27, p. 1019–1030, 2006.
- DIYA'UDDEEN, B. D.; POURAN, S. R.; AZIZ, A. R. 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, Y.; ZHOU, M.; LEI, L. Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process. **Journal of Hazardous Materials**, v.136, p.859–865, 2006.
- DUAN, X.; MA, F.; YUAN, Z.; CHANG, L.; JIN, X. Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO<sub>2</sub> Anode. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, p. 95–102, 2013.
- EL-NAAS, M. H.; ACIO, J. A.; TELIB, A. E. E. Aerobic biodegradation of BTEX: Progresses and Prospects. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1104–1122, 2014.
- EMELINE, A. V.; ZHANG, X.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Activity and selectivity of photocatalysts in photodegradation of phenols. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 154–160, 2012.

- ESTRADA-ARRIAGA, E. B.; ZEPEDA-AVILES, J. A.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L. Post-treatment of real oil refinery effluent with high concentrations of phenols using photo-ferrioxalate and Fenton's reactions with membrane process step. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p.508–516, 2016.
- FALCIGLIA, P. P.; CANNATA, S.; ROMANO, S.; VAGLIASINDI, F. G. A. Stabilisation/solidification of radionuclide polluted soils — Part I: Assessment of setting time, mechanical resistance,  $\gamma$ -radiation shielding and leachate  $\gamma$ -radiation. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 142, p. 104–111, 2014.
- FALCIGLIA, P. P.; GUIDI, G. D.; CATALFO, A.; VAGLIASINDI, F. G. A. Remediation of soils contaminated with PAHs and nitro-PAHs using microwave irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 296, p. 162–172, 2016.
- FARHADIAN, M.; DUCHEZ, D.; VACHELARD, C.; LARROCHE, C. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors—A review. **Water research**, v. 42, p.1325 – 1341, 2008.
- FERRARESE, E.; ANDREOTTOLA, G.; OPREA, I.A. Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 128–139, 2008.
- FIRMINO, P. I. M.; FARIAS, R. S.; BARROS, A. N.; BUARQUE, P. M. C.; RODRÍGUEZ, E.; LOPES, A. C.; SANTOS, A. B. Understanding the anaerobic BTEX removal in continuous-flow bioreactors for ex situ bioremediation purposes. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 272–280, 2015.
- FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURAN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, v. 23, p. 504-511, 2000.
- FU, X.; GU, X.; LU, S.; MIAO, Z.; XU, M.; ZHANG, X.; QIU, Z.; SUI, Q. Benzene depletion by  $\text{Fe}^{2+}$  catalyzed sodium percarbonate in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 267, p.25–33, 2015.
- GAN, S.; LAU, E.V.; NG, H.K. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172 p. 532–549, 2009.
- GARCIA, X.; PARGAMENT, D. Reusing wastewater to cope with water scarcity: Economic, social and environmental considerations for decision-making. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 101, p.154–166, 2015.
- GHARIBZADEH, F.; KALANTARY, R. R.; NASSERI, S.; ESRAFILI, A.; AZARI, A. Reuse of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soil washing effluent by bioaugmentation/biostimulation process. **Separation and Purification Technology**, v. 168, p. 248–256, 2016.

- GIMENO, O.; GARCÍA-ARAYA, J. F.; BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; ESPEJO, A. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p. 12–20, 2016.
- GÓMEZ, J.; ALCÁNTARA, M. T.; PAZOS, M.; SANROMÁN, M. A. Remediation of polluted soil by a two-stage treatment system: Desorption of phenanthrene in soil and electrochemical treatment to recover the extraction agent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, p. 794–798, 2010.
- GÓRSKA, P.; ZALESKA, A.; HUPKA, J. Photodegradation of phenol by UV/TiO<sub>2</sub> and Vis/N,C-TiO<sub>2</sub> processes: Comparative mechanistic and kinetic studies. **Separation and Purification Technology**, v. 68, p.90–96, 2009.
- GU, J.; DONG, D.; KONG, L.; ZHENG, Y.; LI, X. J. Photocatalytic degradation of phenanthrene on soil surfaces in the presence of nanometer anatase TiO<sub>2</sub> under UV-light. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24(12), p. 2122–2126, 2012.
- GUO, L.; LEE, H. K. Microwave assisted extraction combined with solvent bar microextraction for one-step solvent-minimized extraction, cleanup and preconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil samples. **Journal of Chromatography A**, v. 1286, p. 9– 15, 2013.
- GUO, J.; JIANG, R.; PAWLISZYN, J. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid matrices using automated cold fiber headspace solid phase microextraction technique. **Journal of Chromatography A**, v. 1307, p. 66– 72, 2013.
- HADJLTAIEF, H. B.; COSTA, P.; BEAUNIER, P.; GÁLVEZ, M. E.; ZINA, M. B. Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. **Applied Clay Science**, v. 91–92, p. 46–54, 2014.
- HALEYUR, N.; SHAHSAVARI, E.; MANSUR, A. A.; KOSHLAF, E.; MORRISON, P. D.; OSBORN, A. M.; BALL, A. S. Comparison of rapid solvent xtraction systems for the GC–MS/MS characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in aged,contaminated soil. **MethodsX**, v. 3, p. 364–370, 2016.
- HAYAT, H.; MAHMOOD, Q.; PERVEZ, A.; BHATTI, Z. A.; BAIG, S. A. Comparative decolorization of dyes in textile wastewater using biological and chemical treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 154, p.149–153, 2015.
- HAZRATI, S.; ROSTAMI, R.; FAZLZADEH, M. BTEX in indoor air of waterpipe cafés: Levels and factors influencing their concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 524–525 p.347–353, 2015.
- HE, Y.; SUTTON, N.; RIJNAARTS, H.; LANGENHOFF, A. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalysis under simulated solar irradiation. **Applied Catalysis B**, v.182, p.132–141, 2016.

- HERMOSILLA, D.; CORTIJO, M.; HUANG, C.P. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 637-646, 2009.
- HERMOSILLA, D.; MERAYO, N.; ORDÓÑEZ, R.; BLANCO, A. Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill. **Waste Management**, v. 32, p. 1236–1243, 2012.
- HOLLENDER, J.; KOCH, B.; LUTERMANN, C.; DOTT, W. Efficiency of different methods and solvents for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 83, No. 1, p. 21–32, 2003.
- HOSKINS, J.A. Health effects due to indoor air pollution. **Survival and Sustainability**. Springer, p. 665–676, 2011.
- HOSSAIN, A. K.; DAVIES, P.A. Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 165–189, 2013.
- HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 26, p. 470–490, 2013.
- HUANG, Y. H.; HUANG, Y. J.; TSAI, H. C.; CHEN, H. T. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, p. 699–704, 2010.
- HUANG, Y.; WEI, J.; SONG, J.; CHEN, M.; LUO, Y. Determination of low levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by high performance liquid chromatography with tandem fluorescence and diode-array detectors. **Chemosphere**, v. 92, p. 1010–1016, 2013.
- HUSSAIN, K.; HOQUE, R. R. Seasonal attributes of urban soil PAHs of the Brahmaputra Valley. **Chemosphere**, v. 119, p. 794–802, 2015.
- HUSSAIN, K.; RAHMAN, M.; PRAKASH, A.; HOQUE, R. R. Street dust bound PAHs, carbon and heavy metals in Guwahati city – Seasonality, toxicity and sources. **Sustainable Cities and Society**, v. 19, p. 17–25, 2015.
- HUGUENOT, D.; MOUSSET, E.; HULLEBUSCH, E. D. V.; OTURAN, M. A. Combination of surfactant enhanced soil washing and electro-Fenton process for the treatment of soils contaminated by petroleum hydrocarbons. **Journal of Environmental Management**, v. 153, p. 40-47, 2015.
- HWANG, S.; CUTRIGHT, T. J. Preliminary evaluation of PAH sorptive changes in soil by Soxhlet extraction. **Environment International**, v. 30, p. 151–158, 2004.

- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL (INMETRO); Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, **DOQ-CGCRE-008**, 2003.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - IARC. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. Vol. 1-114, p. 1–35, 2015.
- ISO 6332:1998**, Water Quality – Determination of Iron – Spectrometric Method Using 1,10-Phenanthroline, 1998.
- ISLAM, M. N.; JO, Y. T.; PARK, J. H. Remediation of PAHs contaminated soil by extraction using subcritical water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p.1689–1693, 2012.
- JASMINE, J.; MUKHERJI, S. Characterization of oily sludge from a refinery and biodegradability assessment using various hydrocarbon degrading strains and reconstituted consortia. **Journal of Environmental Management**, v. 149, p.118-125, 2015.
- JIANG, Y.; YVES, U. J.; SUN, H.; HU, X.; ZHAN, H.; WU, Y. Distribution, compositional pattern and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of an industrial city, Lanzhou, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.126, p.154–162, 2016.
- JONSSON, S.; PERSSON, Y.; FRANKKI, S.; BAVEL, B. V.; LUNDSTEDT, S.; HAGLUND, P.; TYSKLIND, M. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 86–96, 2007.
- JIA, H.; LI, L.; FAN, X.; LIU, M.; DENG, W.; WANG, C. Visible light photodegradation of phenanthrene catalyzed by Fe(III)-smectite: Role of soil organic matter. **Journal of Hazardous Materials**, v. 256–257, p.16–23, 2013.
- KANG, S. Y.; LEEA, S.G.; KIMA, D. J.; SHINB, J.; KIMB, J.; LEEC, J.; CHOI, J. W. Comparison of optimization algorithms for modeling of Haldane-type growth kinetics during phenol and benzene degradation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 106, p. 118–124, 2016.
- KARACA, G.; TASDEMIR, Y. Migration of PAHs in food industry sludge to the air during removal by UV and TiO<sub>2</sub>. **Science of the Total Environment**, v. 488–489, p. 356–361, 2014.
- KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; OLMEZ-HANCI, T.; BEKBOLET, M. Degradation and detoxification of industrially important phenol derivatives in water by direct UV-C photolysis and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C process: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, 2012.

- KHALILIAN, H.; BEHPOUR, M.; ATOUF, V.; HOSSEINI, S. Immobilization of S, N-codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation. **Solar Energy**, v. 112, p. 239–245, 2015.
- KHRAISHEH, M.; WU, L.; AL-MUHTASEB, A. H.; ALBADARIN, A. B.; WALKER, G. M. Phenol degradation by powdered metal ion modified titanium dioxide Photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 125–134, 2012.
- KLAMERTH, N.; RIZZO, L.; MALATO, S.; MALDONADO, M.I.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Degradation of fifteen emerging contaminants at µg L<sup>-1</sup> initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents. **Water Research**, v. 44, p. 545–554, 2010.
- KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; LONCARICBOZIC, A.; SELANEC, I. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 632–644, 2006.
- LACHHEB, H.; HOUAS, A.; HERRMANN, J. Photocatalytic degradation of polynitrophenols on various commercial suspended or deposited titania catalysts using artificial and solar light. **International Journal of Photoenergy**, v. 2008, p. 1-9 2008.
- LAMAS, W.D.; PALAU, J.C.F.; CAMARGO, J.R. Waste materials co-processing in cement industry: Ecological efficiency of waste reuse. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p.200–207, 2013.
- LATHASREE, S.; RAO, A.; SIVASANKAR, B.; SADASIVAM, V.; RENGARAJ, K. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.223, p. 101–105, 2004.
- LAU, E. V.; GAN, S.; NG, H. K.; POH, P. E. Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies. **Environmental Pollution**, v. 184, p. 640-649, 2014.
- LEE, O. M.; KIM, H. Y.; PARK, W.; KIM, T. H.; YU, S. A comparative study of disinfection efficiency and regrowth control of microorganism in secondary wastewater effluent using UV, ozone, and ionizing irradiation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 295, p. 201–208, 2015.
- LEMAIRE, J.; BUES, M.; KABECHE, T.; HANNA, K.; SIMONNOT, M. O. Oxidant selection to treat an aged PAH contaminated soil by in situ chemical oxidation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, p. 1261–1268, 2013.
- LEONARD, S. A.; STEGEMANN, J. A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 484–491, 2010.

- LI, Y.; ZHANG, A. Removal of steroid estrogens from waste activated sludge using Fenton oxidation: Influencing factors and degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 105 p.24–30, 2014.
- LI, G.; GUO, S.; HU, J. The influence of clay minerals and surfactants on hydrocarbon removal during the washing of petroleum-contaminated soil. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 191–197, 2016.
- LIANG, J.; ZHAO, L.; DU, N.; LI, H.; HOU, W. Solid effect in solvent extraction treatment of pre-treated oily sludge. **Separation and Purification Technology**, v. 130, p. 28–33, 2014.
- LIAO, C.; LIANG, X.; LU, G.; THAI, T.; XU, W.; DANG, Z. Effect of surfactant amendment to PAHs-contaminated soil for phytoremediation by maize (*Zea mays L.*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 112, p. 1–6, 2015.
- LIANG, X.; GUO, C.; WEI, Y.; LIN, W.; YI, X.; LU, G.; DANG, Z. Cosolubilization synergism occurrence in codesorption of PAH mixtures during surfactant-enhanced remediation of contaminated soil. **Chemosphere**, v. 144, p. 583–590, 2016.
- LIN, S.; CHIOU, C.; CHANG, C.; JUANG, R. Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO<sub>2</sub> particles in aqueous suspensions under UV irradiation. **Journal of Environmental Management**, v.92, p. 3098-3104, 2011.
- LIU, F.F.; PENG, C.; NG, J. C. BTEX in vitro exposure tool using human lung cells: Trips and gains. **Chemosphere**, v. 128, p.321–326, 2015.
- LOH, C. H.; ZHANG, Y.; GOH, S.; WANG, R.; FANE, A. G. Composite hollow fiber membranes with different poly (dimethylsiloxane) intrusions in to substrate for phenol removal via extractive membrane bioreactor. **Journal of Membrane Science**, v. 500, p. 236–244, 2016.
- LONG, J.; LI, L.; JIN, Y.; SUN, H.; ZHENG, Y.; TIAN, S. Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed micelles composed of a photoresponsive surfactant and a conventional non-ionic surfactant. **Separation and Purification Technology**, v. 160, p. 11–17, 2016.
- LÓPEZ-VIZCAÍNO, R.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; RODRIGO, M. A. The use of a combined process of surfactant-aided soil washing and coagulation for PAH-contaminated soils treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 88, p. 46–51, 2012.
- LUNA, A. J.; CHIAVONE-FILHO, O.; JR., A. M.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton oxidation of phenol and organochlorides (2,4-DCP and 2,4-D) in aqueous alkaline medium with high chloride concentration. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p.10-17, 2012.



- LU, M.; ZHANG, Z.; QIAO, W.; GUAN, Y.; XIAO, M.; PENG, C. Removal of residual contaminants in petroleum-contaminated soil by Fenton-like oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 604–611, 2010.
- MA, J.; YANG, Y.; DAI, X.; CHEN, Y.; DENG, H.; ZHOU, H.; GUO, S.; YAN, G. Effects of adding bulking agent, inorganic nutrient and microbial inocula on biopile treatment for oil-field drilling waste. **Chemosphere**, v. 150, p.17-23, 2016.
- MADLOOL, N.A.; SAIDUR, R.; HOSSAIN, M.S.; RAHIM, N.A. A critical review on energy use and savings in the cement industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p.2042–2060, 2011.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; CÁCERES, J.; TRINCADO, P.; OLIVEIRA, J. C.; VINCENT, M. New large solar photocatalytic plant: set-up and preliminary results. **Chemosphere**, v. 47, p. 235-240, 2002.
- MALATO,S.; MALDONADO, M. I.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; OLLER, I.; POLO, I.; SÁNCHEZ-MORENO, R. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.42, p.15–23, 2016.
- MAO, X.; JIANG, R.; XIAO, W.; YU, J. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 419–435, 2015.
- MARTÍN, M. M.; LÓPEZ, J. L. C.; OLLER, I.; MALATO, S.; PÉREZ, J. A. S. A comparative study of different tests for biodegradability enhancement determination during AOP treatment of recalcitrant toxic aqueous solutions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, p. 1189–1195, 2010.
- MATOS, J.; LAINE, J.; HERRMANN, J. Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania an actived carbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.18, p. 281-291, 1998.
- MÉNDEZ, J.A.O.; MELIÁN, J.A.H.; ARAÑA, J.; RODRÍGUEZ, J.M.D.; DÍAZ, O.G.; PEÑA, J.P. 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**, v. 163, p.63–73, 2015.
- MENDOZA-DAMIÁN, G.; TZOMPANTZI, F.; PÉREZ-HERNÁNDEZ, R.; GÓMEZ, R.; HERNÁNDEZ-GORDILLO, A. Photocatalytic properties of boehmite–SnO<sub>2</sub> composites for the degradation of phenol. **Catalysis Today**, v. 266, p. 82–89, 2016.
- MERAYO, N.; HERMOSILLA, D.; NEGRO, C.; BLANCO, A. On-line FTIR as a novel tool to monitor Fenton process behavior. **Chemical Engineering Journal**, v.232, p.519–526, 2013.

- MONTAÑÉS, M. T.; SÁNCHEZ-TOVAR, R.; ROUX, M. S. The effectiveness of the stabilization/solidification process on the leachability and toxicity of the tannery sludge chromium. **Journal of Environmental Management**, v. 143, p. 71-79, 2014.
- MOREIRA, J.; SERRANO, B.; ORTIZ, A.; LASA, H. A unified kinetic model for phenol photocatalytic degradation over TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 78, p. 186–203, 2012.
- MOUSSET, E.; OTURAN, N.; HULLEBUSCH, E. D. V.; GUIBAUD, G.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Influence of solubilizing agents (cyclodextrin or surfactant) on phenanthrene degradation by electro-Fenton process - Study of soil washing recycling possibilities and environmental impact. **Water Research**, v. 48, p. 306-316, 2014.
- MOUSSET, E.; HUGUENOT, D.; HULLEBUSCH, E. D. V.; OTURAN, N.; GUIBAUD, G.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Impact of electrochemical treatment of soil washing solution on PAH degradation efficiency and soil respirometry. **Environmental Pollution**, v. 211, p.354-362, 2016.
- MUNOZ, M.; DE PEDRO, Z.M.; CASAS, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Assessment of the generation of chlorinated byproducts upon Fenton-like oxidation of chlorophenols at different conditions. **Journal Hazardous of Materials**, v. 190, p. 993–1000, 2011.
- MUNOZ, M., DE PEDRO, Z.M., PLIEGO, G., CASAS, J.A., RODRIGUEZ, J.J. Chlorinated byproducts from the Fenton-like oxidation of polychlorinated phenols. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, 13092–13099, 2012a.
- MUNOZ, M.; PEDRO, Z.M.; CASAS, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Triclosan breakdown by Fenton-like oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 275–281, 2012b.
- MUNOZ, M.; PLIEGO, G.; DE PEDRO, Z.M.; CASAS, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Application of intensified Fenton oxidation to the treatment of sawmill wastewater. **Chemosphere**, v. 109, p. 34–41, 2014.
- MUKHERJI, S. M.; SINGH, S.P.; KAPOOR, R. P.; DASS, R. **Organic Chemistry: Vol. II**. New Delhi, DELHI, India: New Age International, 2012.
- NAEEM, K.; OUYANG, F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub>. **Journal of Environmental Sciences**, v. 21, p. 527–533, 2009.
- NAEEM, K.; OUYANG, F. Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 399–404, 2013.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v.98, p. 33–50, 2003.

- NGUYEN, A. T.; HSIEH, C. T.; JUANG, R. S. Substituent effects on photodegradation of phenols in binary mixtures by hybrid H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> suspensions under UV irradiation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 62, p. 68–75, 2016.
- NHARINGO, T.; MOYO, M. Application of *Opuntia ficus-indica* in bioremediation of wastewaters. A critical review. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 55–72, 2016.
- NIRI, V., MATHERS, J., MUSTEATA, M., LEM, S., PAWLISZYN, J. Monitoring BTEX and aldehydes in car exhaust from a gasoline engine during the use of different chemical cleaners by solid phase microextraction-gas chromatography. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 204, p. 205–213, 2009.
- NOUSOPOULOS, C.; KOUMAKI, E.; MAMAIS, D.; NIKA, M. C.; BLETSOU, A. A.; THOMAIDIS, N. S. Removal of endocrine disruptors and non-steroidal anti-inflammatory drugs through wastewater chlorination: The effect of pH, total suspended solids and humic acids and identification of degradation by-products. **Chemosphere**, v. 119, p. S109–S114, 2015.
- OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G. Sistema de Injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, p. 188–190, 2001.
- PAN, D.; WANG, J.; CHEN, C.; HUANG, C.; CAI, Q.; YAO, S. Ultrasonic assisted extraction combined with titanium-plate based solid phase extraction for the analysis of PAHs in soil samples by HPLC-FLD. **Talanta**, v. 108, p.117–122, 2013.
- PARIA, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 138, p. 24–58, 2008.
- PATIL, D. S.; CHAVAN, S. M.; OUBAGARANADIN, J. U. K. A review of technologies for manganese removal from wastewaters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 468–487, 2016.
- PEIRÓ, A.; AYLLÓN, A.; PERAL, J., DOMÉNECH, X. TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of phenol and ortho-substituted phenolic compounds. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 30, p.359–373, 2001.
- PENA, M. T.; CASAIS, M. C.; MEJUTO, M. C.; CELA, R. Development of a sample preparation procedure of sewage sludge samples for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons based on selective pressurized liquid extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1217, p. 425–435, 2010.
- PENG, S.; WU, W.; CHEN, J. Removal of PAHs with surfactant-enhanced soil washing: Influencing factors and removal effectiveness. **Chemosphere**, v. 82, p. 1173–1177, 2011.

- PENG, C.; LEE, J. W.; SICHANI, H. T.; NG, J. C. Toxic effects of individual and combined effects of BTEX on *Euglena gracilis*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 284, p. 10–18, 2015.
- PEREIRA, L.C.O. **A utilização do reativo de Fenton na desinfecção de esgotos domésticos com fins de reuso na irrigação de culturas**. 2006. 124f. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental) - Depto de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- PERNOT, A.; OUVREARD, S.; LEGLIZE, P.; FAURE, P. Protective role of fine silts for PAH in a former industrial soil. **Environmental Pollution**, v. 179, p. 81-87, 2013.
- PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA, J. N. F. Obtainment of porcelain floor tiles added with petroleum oily sludge. **Ceramics International**, v. 39, p. 57–63, 2013.
- PLIEGO, G.; ZAZO, J.A.; BLASCO, S.; CASAS, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Treatment of highly polluted hazardous industrial wastewaters by combined coagulation–adsorption and high temperature Fenton oxidation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 2888–2896, 2012.
- PLIEGO, G.; ZAZO, J.A.; CASAS, J.A.; RODRIGUEZ, J.J. Case study of the application of Fenton process to highly polluted wastewater from power plant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 252–253, p. 180–185, 2013.
- PONTES, R.F.F.; MORAES, J.E.F.; MACHULEK JR, A.; PINTO, J.M. A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p.402–413, 2010.
- POURAN, S.R.; AZIZ, A.R.A.; DAUD, W.M.A.W. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p.53–69, 2015.
- PRAMPARO, L.; SUÁREZ-OJEDA, M.E.; PÉREZ, J.; CARRERA, J. Kinetics of aerobic biodegradation of dihydroxybenzenes by a p-nitrophenol-degrading activated sludge. **Bioresource Technology**, v.110, p. 57–62, 2012.
- PRASSE, C.; STALTER, D.; SCHULTE-OEHLMANN, U.; OEHLMANN, J.; TERNES, T. A. Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies. **Water Research**, v. 87, 237-270, 2015.
- PULE, B. O.; MMUALEFE, L. C.; TORTO, N. **Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil with Agilent bond elut HPLC-FLD**. Agilent Technologies Application Note #5990-5452EN, January, 2012.
- QIN, L.; HAN, J.; HE, X.; ZHAN, Y.; YU, F. Recovery of energy and iron from oily sludge pyrolysis in a fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 15, p. 177-182, 2015.

- RAMAN, A. S.; CHIEW, Y. C. Solubility of polycyclic aromatic hydrocarbons in sub-critical water: A predictive approach using EoS/G<sup>E</sup> models. **Fluid Phase Equilibria**, v. 399, p. 22–29, 2015.
- RAMOS, M. C. D.; SUÁREZ, A.; RÚBIES, A.; COMPANYÓ, R. **Determination of 24 PAHs in Drinking Water**. Agilent Technologies Application Note #5990-7686EN, August, 2012.
- RANC, B.; FAURE, P.; CROZE, V.; SIMONNOT, M. O. Selection of oxidant doses for in situ chemical oxidation of soils contaminated by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 312, p. 280–297, 2016.
- RAMTEKE, L. P.; GOGATE, P. R. Treatment of toluene, benzene, naphthalene and xylene (BTNXs) containing wastewater using improved biological oxidation with pretreatment using Fenton/ultrasound based processes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 247–260, 2015.
- REIS, M. T. A.; FREITAS, O. M. F.; AGARWAL, S.; FERREIRA, L. M.; ISMAEL, M. R. C.; MACHADO, R.; CARVALHO, J. M. R. Removal of phenols from aqueous solutions by emulsion liquid membranes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p. 986–994, 2011.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C.B.G.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.F.; MELO, L.F.C. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.
- RIO GRANDE DO SUL. Conselho Estadual do Meio Ambiente. CONSEMA. **Resolução nº. 128, de 24 de novembro de 2006**. Dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Diário Oficial [do] Estado do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 07 dez. 2006.
- ROCHA, O. R. S.; DANTAS, R. F.; DUARTE, M. M. M. B.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, V. L. Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. **Chemical Engineering Journal**, v.157, p. 80–85, 2010.
- ROIG, B.; GONZALEZ, C. THOMAS, O. Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet Spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 59, p.303-307, 2003.
- ROSAS, J. M.; VICENTE, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Enhancing p-cresol extraction from soil. **Chemosphere**, v. 84, p. 260–264, 2011.
- ROSAS, J. M.; VICENTE, F.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Soil remediation using soil washing followed by Fenton oxidation. **Chemical Engineering Journal**, v. 220, p.125–132, 2013.

- RUBIO-CLEMENTE, A.; TORRES-PALMA, R. A.; PEÑUELA, G. A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. **Science of the Total Environment**, v. 478, p. 201–225, 2014.
- SALAH, N.; BOUHELASSA, M.; BEKKOUICHE, S.; BOULTIF, A. Study of photocatalytic degradation of phenol. **Desalination**, v. 166, p.347-354, 2004.
- SANCHES, S.; LEITÃO, C.; PENETRA, A.; CARDOSO, V. V.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, E. J.; CRESPO, M. T. B.; PEREIRA, V. J. Direct photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water sources. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, p.1458–1465, 2011.
- SANTA CATARINA. Fundação do Meio Ambiente. FATMA. **Portaria nº 017, 18 de abril de 2002**. Estabelece os limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Diário Oficial do Estado de Santa Catarina, Florianópolis, 23 abr. 2002.
- SANTOS, E. V.; SÁEZ, C.; CAÑIZARES, P.; SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGO, M. A. Treatment of *ex-situ soil-washing* fluids polluted with petroleum by anodic oxidation, photolysis, sonolysis and combined approaches. **Chemical Engineering Journal**, 2016.
- SARKAR, S.; CHAKRABORTY, S.; BHATTACHARJE, C. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles in packed bed photoreactor (PBPR). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 263–270, 2015.
- SARRIA-VILLA, R.; OCAMPO-DUQUE, W.; PÁEZ, M.; SCHUHMACHER, M. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 540, p. 455–465, 2016.
- SERRANO, B.; LASA, H. Photocatalytic degradation of water organic pollutants: pollutant reactivity and kinetic model. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 3063-3069, 1999.
- SHABAN, Y. A.; SAYED, M. A. E.; MARADNY, A. A. E.; FARAWATI, R. K. A.; ZOBIDI, M. I. A. Photocatalytic degradation of phenol in natural seawater using visible light active carbon modified (CM)-n-TiO<sub>2</sub> nanoparticles under UV light and natural sunlight illuminations. **Chemosphere**, 2012.
- SHIH, Y. J.; BINH, N. T.; CHEN, C. W.; CHEN, C. F.; DONG, C. D. Treatability assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated marine sediments using permanganate, persulfate and Fenton oxidation processes. **Chemosphere**, v. 150, p. 294- 303, 2016.

- SHET, A.; VIDYA, S. K. Solar light mediated photocatalytic degradation of phenol using Ag core – TiO<sub>2</sub> shell (Ag@TiO<sub>2</sub>) nanoparticles in batch and fluidized bed reactor. **Solar Energy**, v. 127, p. 67–78, 2016.
- SIGMA-ALDRICH. Phenols, VOCs, PAHs. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/>. Acesso em: 18 jun. 2016.
- SILVA, A. A. R.; LOBO, I.; GUEDES, C. L. B.; PINTO, J. P. Análise de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em solos utilizando agitação ultra-sônica, tubo aquecedor/minicondensador e cromatografia gasosa. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 27, n. 2, p. 105-112, jul./dez., 2006.
- SILVA, P.T.S.; SILVA, V.L.; NETO, B.B.; SIMONNOT, M. Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 967–973, 2009.
- SKOUTERIS, G.; HERMOSILLA, D.; LÓPEZ, P.; NEGRO, C.; BLANCO, A. Anaerobic membrane bioreactors for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 198–199, p. 138–148, 2012.
- SMITH, R. K. **Handbook of environmental analysis**. Genium Publishing Corporation, 3<sup>rd</sup> ed., New York, 1997.
- SOBCZYNSKI, A.; DUCZMAL, L.; ZMUDZINSKI, W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO<sub>2</sub>: an attempt to solve the reaction mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 213, p. 225-230, 2004.
- SOSTARIC, A.; STOJIC, A.; STOJIC, S. S.; GRZETIC, I. Quantification and mechanisms of BTEX distribution between aqueous and gaseous phase in a dynamic system. **Chemosphere**, v. 144, p. 721-727, 2016.
- STAFFORD, F.N.; VIQUEZ, M.D.; LABRINCHA, J.; HOTZA, D. Advances and challenges for the co-processing in Latin American cement industry. **Procedia Materials Science**, v. 9, p.571–577, 2015.
- SUN, H. W.; YAN, Q. S. Influence of pyrene combination state in soils on its treatment efficiency by Fenton oxidation. **Journal of Environmental Management**, v. 88, p. 556–563, 2008.
- SUN, Y. X.; WU, Q. Y.; HU, H. Y.; TIAN, J. Effects of operating conditions on THMs and HAAs formation during wastewater chlorination. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1290–1295, 2009.
- SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O<sub>3</sub>, UV, and TiO<sub>2</sub> for the degradation of phenol in water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 54–60, 2015.

- SZALA, B.; BAJDA, T.; MATUSIK, J.; ZIEBA, K.; KIJAK, B. BTX sorption on Na-P1 organo-zeolite as a process controlled by the amount of adsorbed HDTMA. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 202, p.115–123, 2015.
- TAHIR, U.; YASMIN, A.; KHAN, U. H. Phytoremediation: Potential flora for synthetic dyestuff metabolism. **Journal of King Saud University – Science**, 2015.
- TEE, P. F.; ABDULLAH, M. O.; TAN, I. A. W.; RASHID, N. K. A.; AMIN, M. A. M.; NOLASCO-HIPOLITO, C.; BUJANG, K. Review on hybrid energy systems for wastewater treatment and bio-energy production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 235–246, 2016.
- THIRUVENKADAM, S.; IZHAR, S.; YOSHIDA, H.; DANQUAH, M. K.; HARUN, R. Process application of Subcritical Water Extraction (SWE) for algal bio-products and biofuels production. **Applied Energy**, v. 154, p. 815–828, 2015.
- THOMPSON, M.; ELISSON, S.L.R.; WOOD, R. International Union of Pure and Applied Chemistry. Harmonized Guidelines for Single Laboratory Validation of Methods of Analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 835–855, 2002.
- TRELLU, C.; MOUSSET, E.; PECHAUD, Y.; HUGUENOT, D.; HULLEBUSCH, E. D. V.; ESPOSITO, G.; OTURAN, M. A. Removal of hydrophobic organic pollutants from soil washing/flushing solutions: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 306, p. 149–174, 2016.
- UHMANN, A.; ASPRAY, T. J. Potential benefit of surfactants in a hydrocarbon contaminated soil washing process: Fluorescence spectroscopy based assessment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219–220, p. 141–147, 2012.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). **U.S. EPA Method 8260B**. Washington, 86 p., 1996.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Separatory funnel liquid-liquid extraction. **U.S. EPA Method 3510C**. Washington, 8p.,1996.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Volatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS): U.S. EPA Method 8260B**. Washington, 86 p., 1996.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). **U.S. EPA Method 8270D**. Washington, 61 p.,1998.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Toxicological review of phenol. **EPA/635/R-02/006**. In support of summary information on the integrated risk information system (IRIS), 2002.



- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Ultrasonic extraction. **U.S. EPA Method 3550C**. Washington, 17 p.,2007.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)**. Washington, DC: Office of Solid Waste, 2008.
- U. S. Food and Drug Administration - U.S. FDA. **Guidance for Industry Bioanalytical Method Validation**. 2001.
- USMAN, M.; HANNA, K.; HADERLEIN, S. Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies. **Science of the Total Environment**, v. 569–570, p. 179 –190, 2016.
- VAIANO, V.; SACCO, O.; SANNINO, D.; CIAMBELLI, P., 2015. Nanostructured N-doped TiO<sub>2</sub> coated on glass spheres for the photocatalytic removal of organic dyes under UV or visible light irradiation. **Applied Catalysis B**, v.170–171, p. 153–161, 2015.
- VÍCTOR-ORTEGA, M. D.; OCHANDO-PULIDO, J. M.; MARTÍNEZ-FÉREZ, A. Phenols removal from industrial effluents through novel polymeric resins: Kinetics and equilibrium studies. **Separation and Purification Technology**, v. 160, p.136–144, 2016.
- VILLA, R. D.; TROVÓ, A. G.; NOGUEIRA, R. F. P. Soil remediation using a coupled process: soil washing with surfactant followed by photo-Fenton oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p. 770–775, 2010.
- VÖRÖSMARTY, C.J.; MCINTYRE, P.B.; GESSNER, M.O.; DUDGEON, D.; PRUSEVICH, A.; GREEN,P.; GLIDDEN, S.; BUNN, S.E.; SULLIVAN, C.A.; LIERMANN, C.R.; DAVIES, P.M. Global threats to human water security and river biodiversity. **Nature**, v. 467, p.555–561, 2010.
- XIAO, N.; LIU, R.; JIN, C.; DAI, Y. Efficiency of five ornamental plant species in the phytoremediation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil. **Ecological Engineering**, v. 75, p. 384–391, 2015.
- XU, C.; DONG, D.; MENG, X.; SU, X.; ZHENG, X.; LI, Y. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces under UV irradiation. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25(3), p. 569–575, 2013.
- XU, M.; LIU, H.; ZHAO, H.; LI, W. Effect of oily sludge on the rheological characteristics of coke-water slurry. **Fuel**, v. 116, p. 261–266, 2014.
- WANG, Y.; HU, C.;TANG, H. Photocatalytic oxidation of phenol on TiO<sub>2</sub> particle 1. Products distribution and reaction pathway. **Huanjing Kexue Xuebao**, p. 472-479, 1995.
- WANG, S.; WANG, X.; ZHANG, C.; LI, F.; GUO, G. Bioremediation of oil sludge contaminated soil by landfarming with added cotton stalks. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 106, p. 150-156, 2016.

- WANG, Q.; YANG, Z. Industrial water pollution, water environment treatment, and health risks in China. **Environmental Pollution**, p.1-8, 2016.
- WATTS, R. J.; KONG, S.; DIPPRE, M.; BARNES, W. T. Oxidation of sorbed hexachlorobenzene in soils using catalyzed hydrogen peroxide. **Journal of Harzadous Materials**, v. 39, p. 33-47, 1994.
- WEBER, M.; WEBER, M. **Phenolic Resins: A Century of Progress**. Chapter 2: Phenols. New Jersey: Springer, 2010.
- WEI, Y.; LIANG, X.; LIN, W.; GUO, C.; DANG, Z. Clay mineral dependent desorption of pyrene from soils by single and mixed anionic–nonionic surfactants. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 807–814, 2015.
- WU, Z.; FRANKE, M.; ONDRUSCHKA, B.; ZHANG, Y.; REN, Y.; BRAEUTIGAM, P.; WANG, W. Enhanced effect of suction-cavitation on the ozonation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 375–380, 2011.
- YALFANI, M.S.; CONTRERAS, S.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. Phenol degradation by Fenton's process using catalytic in situ generated hydrogen peroxide. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 519–526, 2009.
- YANG, X.; ZOU, R.; HUO, F.; CAI, D.; XIAO, D. Preparation and characterization of Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PbO<sub>2</sub> thin film as electrode material for the degradation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 367–373, 2009.
- YAP, C. L.; GAN, S.; NG, H. K. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. **Chemosphere**, v. 83, p. 1414–1430, 2011.
- YERUVA, D. K.; JUKURI, S.; VELVIZHI, G.; KUMAR, A. K.; SWAMY, Y. V.; MOHAN, S. V. Integrating sequencing batch reactor with bio-electrochemical treatment for augmenting remediation efficiency of complex petrochemical wastewater. **Bioresource Technology**, v. 188, p. 33–42, 2015.
- YIYU, L.; YONG, L.; BINWEI, X.; WEIQIN, Z. Phenol oxidation by combined cavitation water jet and hydrogen peroxide chinese. **Journal of Chemical Engineering** , v.20, p.760-767, 2012.
- YOUNKER, J. M.; WALSH, M. E. Impact of salinity and dispersed oil on adsorption of dissolved aromatic hydrocarbons by activated carbon and organoclay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 299, p. 562–569, 2015.
- ZAZO, J.A.; CASAS, J.A.; MOHEDANO, A.F.; GILARRANZ, M.A.; RODRÍGUEZ, J.J. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent. **Environmental Science & Technology**, v. 39, p.9295–9302, 2005.
- ZAZO, J.A.; CASAS, J.A.; MOLINA, C.B.; QUINTANILLA, A.; RODRIGUEZ, J.J. Evolution of ecotoxicity upon Fenton's Oxidation of Phenol in Water. **Environmental Science & Technology**, v.41, p. 7164–7170, 2007.

- ZAZO, J.A.; CASAS, J.A.; MOHEDANO, A.F.; RODRIGUEZ, J.J. Semicontinuous Fenton oxidation of phenol in aqueous solution. A kinetic study. **Water Research**, v. 43, p. 4063–4069, 2009.
- ZENG, Z.; ZOU, H.; LI, X.; AROWO, M.; SUN, B.; CHEN, J.; CHU, G.; SHAO, L. Degradation of phenol by ozone in the presence of Fenton reagent in a rotating packed bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 404–411, 2013.
- ZEYULLAH, M.D.; ABDELKAFE, A.S.; ZABYA, W.B.; ALI, A. Biodegradation of catechols by microorganisms – a short review. **African Journal of Biotechnology**, v. 8, p.2916–2922, 2009.
- ZHANG, L.; LI, P.; GONG, Z.; LI, X. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO<sub>2</sub> under UV light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 478–484, 2008.
- ZHANG, Y.; LI, Q.; CUI, H.; ZHAI, J.; Removal of phenols from the aqueous solutions based on their electrochemical polymerization on the polyaniline electrode. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 7219–7224, 2010.
- ZHANG, M.; ZHI, L.; LI, H.; LONG, H.; ZHAO, W. Process integration of halogenation and oxidation for recovery and removal of phenols from high strength phenolic wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 99–104, 2013.
- ZHANG, M.; WANG, Y.; SONG, Y.; ZHANG, T.; WANG, J. Manifest system for management of non-hazardous industrial solid wastes: results from a Tianjin industrial park. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p.252-261, 2016.
- ZHENG, X.; ZHANG, Z.; YU, D.; CHEN, X.; CHENG, R.; MIN, S.; WANG, J.; XIAO, Q.; WANG, J. Overview of membrane technology applications for industrial wastewater treatment in China to increase water supply. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 105, p. 1–10, 2015.
- ZHOU, L.; HU, J.; ZHONG, H.; LI, X. Study of phenol removal using fluidized-bed Fenton process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 377–382, 2012.
- ZHONG-YI, C.; XIAO-YONG, L.; XIU-LAN, Y.; LU, S.; DAN, Z.; TAO, L. Enhanced Desorption of PAHs from Manufactured Gas Plant Soils Using Different Types of Surfactants. **Pedosphere**, v. 24(2), p. 209–219, 2014
- ZIABARI, S. S. H.; KHEZRI, S. M.; KALANTARY, R. R. Ozonation optimization and modeling for treating diesel-contaminated water. **Marine Pollution Bulletin**, 2016