



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JÚLIA BARBOSA DE ALMEIDA SALGADO

**DEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA QUEIMA DE ÓLEO
COMBUSTÍVEL EM TERMOELÉTRICAS, UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

Recife

2019

JÚLIA BARBOSA DE ALMEIDA SALGADO

**DEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA QUEIMA DE ÓLEO
COMBUSTÍVEL EM TERMOELÉTRICAS, UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial à
obtenção do título de Doutor em Engenharia
Química

Área de concentração: Engenharia de
Processos Químicos e Bioquímicos.
Linha de pesquisa: Engenharia Ambiental

Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour

Coorientadora: Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva

Recife
2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

- S164d Salgado, Júlia Barbosa de Almeida.
Degradação de resíduos provenientes da queima de óleo combustível em termoeletricas, utilizando processos oxidativos avançados / Júlia Barbosa de Almeida Salgado. - 2019.
148 folhas, il., tab., abr., sigl. e símb.
- Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.
Coorientadora: Profa. Dra. Valdinete Lins da Silva.
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.
- Inclui Referências, Apêndices e Anexos.
1. Engenharia Química. 2. Borras oleosas. 3. HPAs. 4. POAs. 5. BiVO₄. 6. TiO₂. I. Barbosa, Celmy Maria Bezerra de Menezes (Orientadora). II. Benachour, Mohand (Orientador). III. Silva, Valdinete Lins da (Coorientadora). IV. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-416

JÚLIA BARBOSA DE ALMEIDA SALGADO

**DEGRADAÇÃO DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA QUEIMA DE ÓLEO
COMBUSTÍVEL EM TERMOELÉTRICAS, UTILIZANDO PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 05 de agosto de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa / DEQ – UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Mohand Benachour / DEQ – UFPE
(Orientador)

Profa Dra. Valdiente Lins da Silva / DEQ – UFPE
(Coorientadora)

Profº. Dr Alexandre Ricardo Pereira Schuler/ DEQ – UFPE
(Examinador Externo)

Profº. Dr. Deivson Cesar Silva Sales / DTE – POLI-UPE
(Examinador Interno)

Profº. Dr. Fernando Ferreira da Silva Dias /UAG - UFRPE
(Examinador Externo)

Profº. Dr. Gilson Lima da Silva / DEP - UFPE
(Examinador Externo)

Profª. Dra. Otidene Rossiter de Sá da Rocha / DEQ - UFPE
(Examinadora Interna)

A Deus, pelo Dom da Vida;

Aos meus Pais, pelo amor incondicional;

A meu filho Gabriel, meu amor;

A meu esposo Liberato, pelo seu amor.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida. A ti Senhor toda Honra e toda a Glória.

Aos meus pais Raimundo Almeida (in memoriam) e Iracema Barbosa (in memoriam), por seu amor incondicional, por me ensinarem a viver. Ao meu esposo Liberato Salgado, por todo amor e dedicação na nossa caminhada e meu filho Gabriel presente nessa caminhada.

Aos meus irmãos Sergina, Solange, Juliana, Rubens (in memoriam), Iara (in memoriam) e Iêda Maria, pelo companheirismo e amor. Aos meus cunhados Laureana, Eunildo e Janete.

À Professora Celmy Barbosa pela preciosa orientação no desenvolvimento desse trabalho, pelos ensinamentos sempre pautados no exemplo, competência, dedicação e solidariedade, e enorme contribuição na minha formação profissional.

Ao Professor Mohand Benachour pela enorme contribuição na orientação para execução desse trabalho, por todo apoio, transmissão de conhecimento, carinho e dedicação.

À Professora Valdinete Lins pela orientação no início desse trabalho com toda dedicação e conhecimento, por toda a sua vida acadêmica e sua contribuição ímpar para o desenvolvimento da ciência no Brasil, muito obrigada.

Aos Professores Daniella Carla Napoleão e José Geraldo Pacheco pelas sugestões importantes a este trabalho.

A Professora Norma Buarque Gusmão e Pêrsio Alexandre, por disponibilizar o LAMAI para a realização das análises.

À coordenadora do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) Professora Marta Duarte por todo apoio durante a execução do trabalho.

A todos os amigos LEAQ por todas as alegrias, momentos de aprendizagem, ajuda nas dúvidas, companheirismo, e em especial, Léa Zaidan, Ana Maria Bastos, Sibéria Caroline, Danielle Pires, Renata Sales, Juan Felipe, Grazielle Nascimento, Natália Campos, Maressa Santos, Alex Lucena, Brígida Villar, Leticia de Paula, Raiane Santana.

À Lubeclean - distribuidora e purificadora de lubrificantes LTDA, que cedeu, gentilmente, a amostra para esse estudo

Aos laboratórios: LAC-UFPE, pelas realizações das análises de IFTIR, Departamento de Física da UFPE pela realização das análises de MEV e o Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat),-UFAL, pelas análises de BET e DRX.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP através do Programa de Recursos Humanos da ANP– PRH-ANP/MCT, ao PRH 28, pela bolsa concedida.

À todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para esse trabalho.

RESUMO

A industrialização e consumo de fontes não renováveis levam a um aumento na poluição ambiental e nas crises de energia que atingiram níveis altos. Além disso, resíduos industriais gerados são geralmente tóxicos e não biodegradáveis destacando, óleos, metais pesados e grande carga de compostos orgânicos. A matriz energética brasileira está baseada na produção de energia via geração hídrica e as usinas termoeletricas – UTE constituem a segunda fonte de geração de energia elétrica no Brasil. A utilização de óleo combustível em UTE gera borras oleosas, que devem ser tratadas, por conter carga orgânica tóxica. Os processos oxidativos avançados (POAs) apresentam-se como uma técnica ambientalmente mais limpa que propõe a remoção de muitos poluentes do ar, água e solos, como hidrocarbonetos de petróleo, e outros materiais orgânicos. Este estudo visou à caracterização física e química de borra de óleo combustível proveniente de uma UTE situada em João Pessoa-PB, bem como o uso de POAs para tratar os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) presentes na borra. Foi realizada caracterização do material recebido: análise elementar, teor de cinzas, pH, teor de elementos presentes e quantificação das concentrações de HPAs. Catalisadores BiVO_4 e TiO_2 foram preparados pelo processo hidrotermal sendo a síntese do BiVO_4 feita em dois níveis de pH (2, 11), com caracterização empregando técnicas de medida de área superficial (BET), FTIR, MEV/EDS e TG/DTG. Foram preparadas misturas de BiVO_4 com TiO_2 em proporção mássica 80/20 com realização da mesma caracterização. Resultados da caracterização dos materiais mostrou a eficiência do método empregado na sua preparação, com formação dos óxidos e área superficial de acordo com a literatura. No estudo da degradação de HPAs da borra estudada, foram aplicados processo de Fotólise e POAs homogêneos: Fenton, foto-Fenton, além de POAs heterogêneos por fotocatalise e as radiações UV-A, UV-B, UV-C e *sunlight*. Melhores resultados foram encontrados no processo foto-Fenton, com ferro endógeno, com 56,77% de remoção de HPAs, com radiação *sunlight* e pH na faixa de 2-3. Para os processos heterogêneos a fotocatalise com radiação *sunlight* apresentou melhor resultado quando foram utilizados os catalisadores $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ (remoção de 78,95 %) e $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$ (remoção de 85,36 %). Um modelo cinético de pseudo-

primeira ordem foi testado, sendo analisado a evolução temporal para Σ [HPAs] e para as concentrações de naftaleno, acenaftileno e acenafteno. O modelo apresentou ajuste satisfatório. No estudo da cinética global de Σ HPAs e das cinéticas dos componentes individuais acenaftileno e acenafteno, o fotocatalisador $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$ se mostrou mais eficiente e para misturas constituídas de naftaleno, o $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ apresentou-se como o melhor fotocatalisador. Estudo toxicológico foi realizado utilizando sementes espécies *Lactuca Sativa L.* (alface) e *Coriandrum sativum* (coentro) tendo sido verificado que a amostra de borra sem tratamento apresentou toxicidade significativa nas sementes estudadas, impedindo seu crescimento. Para o mesmo percentual de borra tratada foi observado uma diminuição na toxicidade desta em relação à borra sem tratamento, sendo esse valor mais significativo para a alface que o coentro.

Palavras-Chave: Borrás oleosas. HPAs. POAs. BiVO_4 . TiO_2 .

ABSTRACT

Industrialization and consumption of non-renewable sources lead to an increase in environmental pollution and energy crises that have reached high levels. In addition, industrial waste generated is generally toxic and non-biodegradable, highlighting, oils, heavy metals and large load of organic compounds. The Brazilian energy matrix is based on power generation through hydro generation and thermoelectric power plants – TPP's constitute the second source of electricity generation in Brazil. The use of fuel oil in TPP's generates oily sludge, which must be treated, as it contains toxic organic charge. Advanced oxidation processes (AOP's) are presented as an environmentally cleaner technique that proposes the removal of many pollutants from air, water and soil such as petroleum hydrocarbons and other organic materials. This study aimed at the physical and chemical characterization of fuel oil sludge from a TPP located in João Pessoa-PB, as well as the use of POAs to treat the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) present in the sludge. Characterization of the received material was performed: elemental analysis, ash content, pH, content of present elements and quantification of PAH concentrations. BiVO_4 and TiO_2 catalysts were prepared by the hydrothermal process and BiVO_4 synthesis was performed at two pH levels (2, 11), with characterization using surface area measurement (BET), FTIR, SEM / EDS and TG/DTG techniques. Mixtures of BiVO_4 with TiO_2 in 80/20 mass ratio were prepared with the same characterization. Results of the materials characterization showed the efficiency of the method employed in its preparation, with oxide formation and surface area according to the literature. In the study of the degradation of PHA's from the studied sludge, were applied Photolysis process and homogeneous AOP's: Fenton, photo-Fenton, as well as heterogeneous photocatalysis AOP's and UV-A, UV-B, UV-C and sunlight radiation. Better results were found in the photo-Fenton process with endogenous iron, with 56.77% removal of PHAs, with sunlight radiation and pH in the range of 2-3. For heterogeneous processes sunlight photocatalysis showed better results when the catalysts were used $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ (78,95% removal) and $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$ (85,36% removal). A pseudo-first order kinetic model was tested, analyzing the temporal evolution for $\sum [\text{HPAs}]$ and for the concentrations of naphthalene,

acenaphthene and acenaphthen. The model presented satisfactory fit. In the study of the overall kinetics of Σ PAH's and the kinetics of the individual acenaphthene and acenaphthene components, the $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$ photocatalyst was more efficient and for naphthalene mixtures, $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ was the best photocatalyst. A toxicological study was carried out using seeds *Lactuca Sativa L.* (lettuce) and *Coriandrum sativum* (coriander) seeds and it was verified that the untreated sludge sample showed significant toxicity in the studied seeds, preventing its growth. For the same percentage of treated sludge, it was observed a decrease in its toxicity in relation to untreated sludge, which is more significant for lettuce than coriander.

Keywords: Oily sludge: PAH's. AOP's. BiVO_4 . TiO_2 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema da movimentação de óleo combustível na UTE.....	31
Figura 2 –	Perfil esquemático da produção de energia elétrica a partir de combustíveis líquidos.....	32
Figura 3 –	Diferentes tipos de POA gerando radicais hidroxilas.....	39
Figura 4 –	Espectro eletromagnético.....	41
Figura 5 –	Diagrama esquemático representando as faixas de radiação UV que chegam a superfície terrestre.....	41
Figura 6 –	Esquema representativo das bandas de condução valência dos materiais.....	48
Figura 7 –	Formas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase (b) rutilo (c) bruquita.....	50
Figura 8 –	Estruturas do BiVO_4 : (a) tetragonal e (b) monoclínica.....	52
Figura 9 –	Esquema representativo da heterojunção TiO_2 e BiVO_4	53
Figura 10 –	Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho.....	58
Figura 11 –	Amostra borra de óleo combustível.....	59
Figura 12 –	Coluna de <i>clean up</i>	62
Figura 13 –	Fluxograma do processo de extração da borra.....	64
Figura 14 –	Fluxograma das etapas de construção da curva analítica.....	66
Figura 15 –	Esquema do reator <i>sunlight</i>	66
Figura 16 –	Esquema dos reatores V-A, UV-B, UV-C.....	67
Figura 17 –	Fluxograma dos processos homogêneos.....	68
Figura 18 –	Fluxograma do processo Fenton.....	69

Figura 19 –	Fluxograma do processo foto-Fenton.....	70
Figura 10 –	Fluxograma do processo de preparação do BiVO_4	71
Figura 21 –	Fluxograma dos ensaios de toxicidade.....	77
Figura 22 –	Fluxograma representativo das etapas dos resultados.....	78
Figura 23 –	Termograma do precursor do BiVO_4 (pH 2).....	93
Figura 24 –	Termograma do precursor BiVO_4 (pH11).....	94
Figura 25 –	Difratogramas de raios -X das amostras: (a) BiVO_4 (pH2) (b) BiVO_4 (pH11).....	96
Figura 26 –	Difratograma de raios-X da amostra de TiO_2	97
Figura 27 –	Difratograma de raios-X das amostras: (a) BiVO_4 (pH2)/ TiO_2 (b) BiVO_4 (pH11)/ TiO_2	98
Figura 28 –	Micrografia e EDS do BiVO_4 (pH 2).....	99
Figura 29 –	Micrografia e EDS do BiVO_4 (pH11).....	100
Figura 30 –	Micrografia e EDS do TiO_2	101
Figura 31 –	Micrografia e EDS do BiVO_4 (pH2)/ TiO_2	102
Figura 32 –	Micrografia e EDS do BiVO_4 (pH11)/ TiO_2	102
Figura 33 –	Espectro no infravermelho do BiVO_4 (pH2) (a) comprimento de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, (b) ampliação de $540 - 420 \text{ cm}^{-1}$	103
Figura 34 –	Espectro no infravermelho do BiVO_4 (pH11),(a) comprimento de onda $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, (b) ampliação de $540 - 420 \text{ cm}^{-1}$	104
Figura 35 –	Espectros infravermelho do TiO_2 (P25), comprimento onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$	105
Figura 36 –	Espectro no infravermelho do BiVO_4 (pH2)/ TiO_2 , comprimento de onda $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$, ampliação de $540 - 420 \text{ cm}^{-1}$	106

Figura 37 –	Espectro no infravermelho do BiVO_4 (pH 2)/ TiO_2 , comprimento de onda 4000 a 400 cm^{-1} , ampliação de 540 - 420 cm^{-1}	107
Figura 38 –	Gráfico para a cinética HPA total, $\text{BiVO}_4(\text{pH}2) / \text{TiO}_2$	112
Figura 39 –	Gráfico para a cinética HPA total, com o $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$	113
Figura 40 –	Gráficos comparativos da cinética de degradação dos Σ [HPAs] e para os três HPAs (naftaleno, acenaftileno, acenafteno), com os fotocatalisadores $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ e $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$	115
Figura 41 –	Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes em função da concentração da borra e antes serem submetidos ao tratamento.....	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classificação dos HPAs segundo a IARC, quanto ao seu potencial carcinogênico.....	37
Tabela 2 –	Resumo de algumas referências sobre tratamento de resíduos sólidos/oleosos usando os POAs homogêneos.....	47
Tabela 3 –	Resumo de algumas referências sobre aplicações de semicondutores.....	49
Tabela 4 –	Resumo de algumas referências sobre tratamento de resíduos sólidos/oleosos) usando os POAs heterogêneos.....	54
Tabela 5 –	Parâmetros cromatográficos da metodologia de quantificação dos HPAs.....	65
Tabela 6 –	Descrição das lâmpadas usadas nos reatores de bancada.....	67
Tabela 7 –	Tempos de retenção dos HPAs usados no estudo.....	79
Tabela 8 –	Teor dos elementos na borra estudada.....	80
Tabela 9 –	Análise elementar da borra estuda.....	82
Tabela 10 –	Quantificação iniciais dos HPAs presentes na borra em experimentais volume de injeção = 1 (µL), modo SIM, injeção= 1(µL)	84
Tabela 11 –	Radiação medida para os reatores: UVA-A, UVA-B e UVA-C).....	86
Tabela 12 –	Radiação medida para o reator <i>sunlight</i>	86
Tabela 13 –	Degradação dos HPAs via processo Fenton.....	87
Tabela 14 –	Degradação dos HPAs via processo Fenton com intervalos.....	88
Tabela 15 –	Degradação dos HPAs via processo foto-Fenton com ferro endógeno.....	89
Tabela 16 –	Percentual de degradação com radiação <i>sunlight</i> processo foto-	

	Fenton com ferro endógeno.....	90
Tabela 17 –	Degradação dos HPAs via processo fotólise.....	91
Tabela 18 –	Parâmetros das análises textural dos catalisadores preparados.....	95
Tabela 19 –	Percentual de degradação de HPAs por fotocátalise em diferentes tipos de radiação.....	108
Tabela 20 –	Evolução temporal da concentração mássica.....	106
Tabela 21 –	Valores das constantes cinéticas para a degradação dos HPAs (constante global) e para os três HPAs (naftaleno, acenaftileno, acenafteno).....	113
Tabela 22 –	Comprimento médio das raízes das sementes no controle negativo e positivo.....	117
Tabela 23 –	Resultados do estudo de toxicidade em função da concentração 0,05 a 0,15% de borra tratada nas condições otimizadas.....	118

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
APF	Alto ponto de fluidez
APHA	American Public Health Association
ATG	Análise termogravimétrica
BC	Banda de condução
BIG	Banco de informações de geração
BPF	Baixo ponto de fluidez
BV	Banda de valência
CG-EM	Cromatografia a gás acoplado ao espectrômetro de massa
CIF	Crystallographic Information File
CO ₂	Dióxido de carbono
COT	Carbono orgânico total
COVs	Compostos orgânicos voláteis
CRA	Comprimento da raiz total na amostra
CRC	Comprimento da raiz total no controle negativo
CZ	Cinzas
DCM	Diclorometano
DNA	Ácido desoxirribonucleico
Dp	Difusão de portadores de cargas
DRX	Difração de raios-X

EDS	Energia dispersiva de raios X
ELS	Extração líquido-sólido
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Environmental Protection Association
ETA	Estação de tratamento de água
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IARC	<i>International agency for research on cancer</i>
ICP	Plasma acoplado por indução
ICR	Crescimento relativo das raízes
IG	Índice de germinação
LAMAI	Laboratório de Microbiologia Ambiental e Industrial
LaTecLim	Laboratório de Tecnologias Limpas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
NOx	Óxidos de nitrogênio
OC	Óleo combustível
OECD	<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i>
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
PTFE	Politetrafluoretileno
RV	Resíduo de destilação a vácuo

SCAN	Modo de varredura
SGA	Número de sementes germinadas da amostra
SGC	Número de sementes germinadas no controle negativo
SIM	<i>Select Ion Monitoring</i>
TR	.Tempo de retenção
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UTE	Usinas termoelétricas de energia
UV	Radiação Ultravioleta
BJH	Barret, Joyner, Halenda
BET	Brunauer, Emmett, Teller
ATR	Reflectância Total Atenuada

LISTA DE SÍMBOLOS

λ	Comprimento de onda	nm
kW	Quilowatts	kW
σ	Desvio padrão	
X	Fração molar	
k'_{ACF}	Constante cinética acenaftileno	h^{-1}
k'_{ACN}	Constante cinética acenafteno	h^{-1}
k'_G	Constante cinética HPA totais	h^{-1}
k'_{NAF}	Constante cinética naftaleno	h^{-1}
	Emissão de fótons	$W.cm^{-2}$
$^{\circ}C$	Graus Celsius	
L	Comprimento	m
d.i	Diâmetro interno	mm

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	24
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	28
2.1	MATRIZ ENERGETICA BRASILEIRA.....	28
2.2	PETRÓLEO E ÓLEO COMBUSTÍVEL PARA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA.....	29
2.2.1	Óleo combustível.....	30
2.2.2	Borra oleosa.....	33
2.3	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMATICOS (HPA)..	35
2.4	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	38
2.4.1	Processos oxidativos avançados sistemas homogêneos.....	42
2.4.1.1	Sistema combinado H ₂ O ₂ /UV.....	42
2.4.1.2	Processos Fenton e foto-Fenton.....	44
2.4.1.3	Variações do processo Fenton.....	45
2.4.1.4	Aplicações dos POAs homogêneos no tratamento HPAs presentes resíduos sólidos ou oleosos.....	46
2.4.2	Sistemas heterogêneos.....	47
2.4.2.1	Dióxido de titânio - TiO ₂	50
2.4.2.2	Vanadato de bismuto - BiVO ₄	51
2.5	ESTUDO CINÉTICO.....	55
2.6	ESTUDO DA ECOTOXICIDADE DOS HPAs FRENTE À SEMENTES DE HORTALIÇAS.....	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	58

3.1	COLETA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS RESÍDUOS.....	58
3.1.1	Teor de metais/semimetal da borra.....	59
3.1.2	Análise elementar e cinzas da borra.....	60
3.1.3	Potencial hidrogeniônico (pH) e densidade aparente da borra.....	61
3.1.4	Extração dos HPAs da borra.....	62
3.2	QUANTIFICAÇÃO DOS HPAs E CURVA ANALÍTICA.....	64
3.2.1	Construção da curva analítica.....	65
3.3	PROCESSOS HOMOGÊNEOS.....	66
3.3.1	Descrição dos reatores de bancada.....	66
3.3.2	POAs homogêneos.....	68
3.3.2.1	Processo Fenton.....	68
3.3.2.2	Processo foto-Fenton com ferro endógeno.....	70
3.3.3	Fotólise.....	70
3.4	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	70
3.4.1	Preparação e caracterização BiVO ₄	71
3.4.2	Decomposição dos precursores.....	72
3.4.3	Impregnação úmida BiVO ₄ /TiO ₂	72
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	72
3.5.1	Análise termogravimétrica.....	73
3.5.2	Caracterização textural.....	73
3.5.3	Difração de Raios-X.....	73
3.5.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	74

3.5.5	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	74
3.6	PROCESSOS HETEROGÊNEOS.....	74
3.7	ESTUDO CINÉTICO.....	75
3.8	ENSAIOS DE TOXICIDADE.....	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
4.1	QUANTIFICAÇÃO DOS HPAs E CURVA ANALÍTICA.....	78
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA BORRA	79
4.2.1	Teor de metais/semimetal na borra.....	80
4.2.2	Análise elementar e teor de cinzas da borra.....	82
4.2.3	Potencial hidrogeniônico e densidade aparente da borra.....	83
4.2.4	Teor dos HPAs na borra de OC.....	84
4.3	PROCESSOS HOMOGÊNEOS.....	85
4.3.1	Processo Fenton.....	86
4.3.2	Processos foto-Fenton com ferro endógeno.....	88
4.3.2	Fotólise.....	87
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	92
4.4.1	Análise térmica.....	92
4.4.2	Caracterização textural.....	94
4.4.3	Difração de Raios-X.....	96
4.4.4	Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	99
4.4.5	Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	103
4.5	PROCESSOS HETEROGÊNEOS.....	108
4.5.1	Testes dos catalisadores.....	108

4.6	ESTUDO CINÉTICO.....	109
4.7	ENSAIOS DE TOXICIDADE.....	116
5	CONCLUSÕES E PESPECTIVAS.....	121
5.1	CONCLUSÕES.....	121
5.2	PESPECTIVAS.....	122
	REFERÊNCIAS.....	123
	APÊNDICE A — ESTUDO UNIVARIADO PARA RADIAÇÃO UV-B.....	142
	APÊNDICE B — CUSTO DAS LÂMPADAS DOS REATORES.....	143
	APÊNDICE C — RADIAÇÃO <i>SUNLIGHT</i> EM PERÍODOS DISTINTOS.....	144
	ANEXO A — MATRIZ DE ENERGIA ELÉTRICA BRASILEIRA.....	145
	ANEXO B — PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPAS.....	147

1 INTRODUÇÃO

O setor energético é estratégico para o desenvolvimento de um país, uma vez que é primordial a toda atividade econômica (SILVEIRA *et al.* 2016). A crescente industrialização, as tecnologias e o consumo de fontes não renováveis estão aumentando rapidamente nas últimas décadas, demandando cada vez mais materiais como corantes têxteis, fertilizantes, produtos de uso pessoal, plásticos e combustíveis, sendo usadas grandes quantidades de energia para tal (CARVALHO; FERREIRA, 2014). Neste contexto, a importância da matriz elétrica de um país é levada em consideração quando as políticas estratégicas de crescimento são formuladas. Define-se como matriz elétrica de um país a sua capacidade de geração elétrica total, e a mesma está inserida na matriz energética, que por sua vez abrange a demanda total de energia produzida em um país (ANEEL, 2017).

No âmbito mundial, a matriz elétrica, segundo o Balanço Energético Nacional 2017 (ano base 2016), em 2016 contou com 38,5% de carvão mineral, 22,8% de gás, 4,0% de óleo, 10,6% de urânio, 16,2% de hidráulica e 7,9% de outras não especificadas. As fontes renováveis somaram 24,1% (BRASIL, 2018b; EPE, 2016).

Já a matriz elétrica brasileira é sustentada principalmente por fontes hidrelétricas e termelétricas (BRASIL, 2018a), sendo a primeira fortemente dependente de fatores climáticos, pois está baseada na geração de energia via geração hídrica (BRASIL, 2018a; CUNHA; ANJOS, 2015). Com os ciclos sem chuvas cada vez mais frequentes devido a mudanças climáticas, o governo brasileiro optou pela criação de usinas termoeletricas – UTE, a segunda principal fonte de geração de energia elétrica no Brasil (BRASIL, 2018b; PEREIRA, 2017).

Dados da Agência Nacional de Energia Elétrica – ANEEL mostram que fontes fósseis são responsáveis pela geração de 16% da energia utilizada no Brasil, deste percentual, 6,6% vêm da utilização direta de combustíveis derivados de petróleo, sendo especificamente 2,81% de óleo combustível (ANEEL, 2017). O uso deste material em termoeletricas é responsável pela geração de borras oleosas, cuja composição é muito variada, mas contém grandes quantidades de compostos orgânicos complexos.

As borras geradas nos processos tanto de UTEs, como de outras operações na indústria petrolífera são destinadas a serem encapsuladas, incineradas, destinadas ao coprocessamento. No primeiro caso há formação de grandes volumes dos produtos gerados pelo encapsulamento (ANDRADE *et al.* 2014). Quando se emprega o processo de incineração, não há garantia de destruição dos compostos recalcitrantes tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que apresentam combustão incompleta (MELO *et al.* 2013).

Assim se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes que sejam mais limpas e que possam levar à degradação ou eliminação completa de poluentes ambientais, promovendo assim uma alternativa estratégica e mais limpa, ou seja, uma solução sustentável para o problema. (ARAÚJO *et al.* 2016)

Neste contexto os processos oxidativos avançados (POAs) se apresentam como uma alternativa viável, pois são tratamentos que propõem a degradação de vários tipos de poluentes, tais como: compostos aromáticos, hidrocarbonetos de petróleo, pesticidas hidrocarbonetos clorados, inseticidas, compostos orgânicos voláteis (COVs), corantes, etc. (ZHANG *et al.* 2014).

Os POAs são baseados na geração de espécies reativas de oxigênio como radicais hidroxila com um elétron desemparelhado. Tais espécies são bastante reativas e decompõem em uma série de espécies químicas, que de outro modo, são muito difíceis degradar. Assim, os POAs teoricamente são comparativamente melhores do que outros métodos convencionais, porque geram produtos de oxidação termodinamicamente estáveis, tais como: dióxido de carbono, água e produtos orgânicos biodegradáveis (AMETA; AMETA, 2018). Estes processos podem ser homogêneos ou heterogêneos.

Os POAs homogêneos são assim denominados, pois nesses processos não há a presença de catalisadores sólidos. Esses processos envolvem reações químicas que são geradoras de radicais altamente reativos, dentre eles os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), sendo os mesmos produzidos por radiação ou por outras formas de energia (como ozônio (O_3), por exemplo), levando a oxidação da matéria orgânica (MARTÍNEZ-COSTA *et al.* 2018; TEXEIRA; JARDIM, 2004).

Nos POAs heterogêneos, há presença de catalisadores sólidos. Nos processos de fotocatalise, o fotocatalisador desempenha um papel importante na captação de energia oriunda da radiação ultravioleta ou visível usada no processo (SANG *et al.* 2015; SACCO *et al.* 2018). Um fotocatalisador amplamente utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2), que pode ser usado em processo combinado UV/ TiO_2 , UV/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ou ainda dopado por metais ou combinados com outros fotocatalisadores, a exemplo do vanadato de bismuto (BiVO_4). As combinações com outros fotocatalisadores ou metais visam ampliar a faixa de absorção de radiação do TiO_2 e possibilitar o uso de luz solar (CHEN *et al.* 2018; SACCO *et al.* 2018).

Neste contexto, o presente trabalho buscou encontrar soluções para a problemática das borras geradas nas UTEs. O objetivo principal do trabalho foi realizar o tratamento de compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes em resíduo proveniente de uma Usina Termoeletrica da Paraíba, através de diferentes métodos de processos oxidativos avançados. O presente trabalho teve ainda como objetivos específicos:

- Síntese e caracterização de catalisadores BiVO_4 em dois pH diferentes, realizando misturas com TiO_2 ;
- Aplicação de processos oxidativos avançados homogêneo (Fe^{2+}/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) e processos oxidativos avançados heterogêneos ($\text{BiVO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, e também a misturas desses catalisadores), em amostras de resíduos de UTE contendo HPA;
- Identificação e quantificação de compostos HPAs presentes em resíduos da UTE antes e depois dos respectivos tratamentos, por cromatografia gasosa acoplado a espectrômetro de massa (CG-EM);
- Aplicação de modelo cinético, baseado em dados obtidos através da quantificação dos percentuais de degradação de HPAs, do método POA mais eficiente, segundo as análises feitas por CG-EM;
- Avaliação da toxicidade, das amostras de resíduos da UTE, tratadas.

O trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos:

- O Capítulo 1 consiste de uma breve descrição do tema objeto da pesquisa, bem como dos objetivos a serem alcançados;
- O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica utilizada ao longo do presente trabalho;
- O Capítulo 3 descreve os materiais e métodos empregados nos ensaios experimentais realizados;
- O Capítulo 4 apresenta a descrição dos resultados obtidos nos ensaios experimentais, bem como as respectivas discussões;
- O Capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas no desenvolvimento do trabalho bem como as sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O presente capítulo apresenta uma breve revisão dos tópicos que foram usados como marcos teórico, e assim, nortearam o desenvolvimento e execução o presente trabalho.

2.1 MATRIZ ENERGETICA BRASILEIRA

Uma matriz energética é definida como os vários tipos de energia que pode ser liberada para ser transformada, distribuída e consumida nos processos produtivos. A matriz energética é uma reprodução quantitativa do oferecimento de energia, ou seja, da quantidade de recursos energéticos concedidos por uma região ou país (MANTOVANI *et al.* 2016).

A matriz energética brasileira, embora em busca de alternativas renováveis, ainda é dependente da geração de energia elétrica por empreendimentos hídricos, fonte renovável, porém considerada uma tecnologia consolidada, e representa 60,76 % da energia gerada no país, conforme Anexo A. A geração de energia elétrica a partir de hidroelétricas, é fortemente dependente de fatores climáticos, assim, em períodos de estiagem, há uma diminuição nos volumes de água nos reservatórios e, conseqüentemente, diminuição da oferta de energia. Do ponto de vista estratégico, o governo brasileiro optou no início dos anos 2000 pelo uso de UTEs, sendo a segunda principal fonte de geração de energia elétrica no Brasil (BRASIL, 2014; MARTITS, GARCIA, AMARAL JÚNIOR, 2012).

A geração de energia nas UTEs usa combustíveis de duas fontes: biomassa e de combustíveis fósseis. Nas que utilizam biomassa, predominam as que utilizam o bagaço de cana-de-açúcar e, em menores percentuais, outros resíduos agroindustriais e urbanos, conforme apresentado no Anexo A. Em relação às UTEs movidas a combustíveis fósseis, 6,6% da energia gerada vêm do petróleo, sendo 2,81% de óleo combustível (ANEEL, 2017).

Conforme dados do Banco de informações de Geração (BIG), disponibilizado pela ANEEL, existem no Brasil 7.099 empreendimentos de geração de energia, dos quais 42% deles são UTEs, representando 25,9% da potência total instalada no país e em operação. Ainda, segundo o mesmo banco, há em construção 29 empreendimentos de UTEs enquanto que outros empreendimentos de energias renováveis contabilizam 148 (118 de geração eólica e 30 de fotovoltaica) (ANEEL, 2017).

As UTEs apresentam como vantagens sua independência frente às variações climáticas e flexibilidade operacional, sendo passíveis de acionamento programado. Não são intermitentes, além de flexibilidade quanto à localização, sendo possível sua instalação em áreas de difícil acesso, permitindo assim, a diminuição de custos nas linhas de transmissão. As desvantagens estão relacionadas ao custo de instalação inicial relativamente alto, interferência da infraestrutura na fauna e flora local, bem como consumo significativo de água para resfriamento do sistema e emissão de gases que provocam efeito estufa, tais como: dióxido de carbono- CO_2 , óxidos de nitrogênio- NO_x , (EPE, 2017).

2.2 PETRÓLEO E ÓLEO COMBUSTÍVEL PARA GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

O petróleo é uma substância com aspecto oleoso, com odor característico, coloração variada (de negro a castanho-claro), sendo um líquido inflamável e menos denso do que a água. Trata-se de uma mistura de hidrocarbonetos com diferentes massas moleculares, que serão responsáveis por seu estado físico (líquido ou gasoso), tendo em sua composição prioritariamente hidrogênio (11-14%), carbono (83-87%) e em pequenas quantidades: enxofre (0,06 - 8%), nitrogênio (0,11 - 1,7%), oxigênio (0,1 - 2%) e metais (até 0,3%). Sua composição pode variar de acordo com o reservatório originário dos materiais (THOMAS, 2001; MARIANO, 2005; SPEIGHT; EL-GENDY 2017).

Independentemente da localização onde foram extraídos, todos os petróleos possuem em sua composição os mesmos hidrocarbonetos, porém suas quantidades variam. Os principais grupos componentes dos óleos são hidrocarbonetos saturados (parafinas, isoparafinas, naftenos), aromáticos, resinas e asfaltenos. No petróleo cru,

praticamente não há hidrocarbonetos insaturados, como por exemplos os alcenos (SZKLO, 2005; SPEIGHT, 2002; THOMAS, 2001).

Após a saída dos poços, o petróleo passa por processos de refino, que pode ser definido como o processo realizado nas refinarias para separação deste insumo, utilizando processos físico-químicos, e obtendo como produtos frações dos derivados, que são processados em unidades de separação e conversão para obtenção dos produtos finais. São obtidos nesses processos diversos produtos como combustíveis (gasolina, diesel, óleo combustível, GLP, QVA, coque, dentre outros), produtos acabados não combustíveis (lubrificantes, graxas, solventes asfalto e coque) e produtos para a indústria química (nafta, etano, propano, butano, etileno, BTX, etc.). Dentre os diversos produtos oriundos do refino, tem-se o óleo combustível ((SZKLO, 2005; THOMAS, 2011).

2.2.1 Óleo combustível

O óleo combustível (OC) é uma mistura complexa de correntes provenientes do processamento de petróleo que utiliza como base o resíduo de destilação a vácuo (RV). Este produto é utilizado pela indústria para aquecimento de caldeiras e fornos ou em motores de combustão interna e para geração de calor (PETROBRAS, 2018).

O RV é constituído por hidrocarbonetos de elevados pesos moleculares, contendo razoável concentração de impurezas. Informações detalhadas sobre a composição química dos OCs são limitadas devido à variedade de fontes de petróleo bruto e processos de refinaria. No entanto, as composições típicas podem incluir asfaltenos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, resíduos de carbono, nitrogênio, enxofre, cinzas e traços de metais como vanádio, níquel, ferro, potássio, sódio, alumínio e silício (CHENG *et al.* 2019). Conforme as suas especificações, pode ser comercializado como óleo combustível e utilizado para geração de energia térmica em fornos e caldeiras (MARIANO, 2005; PETROBRAS, 2013).

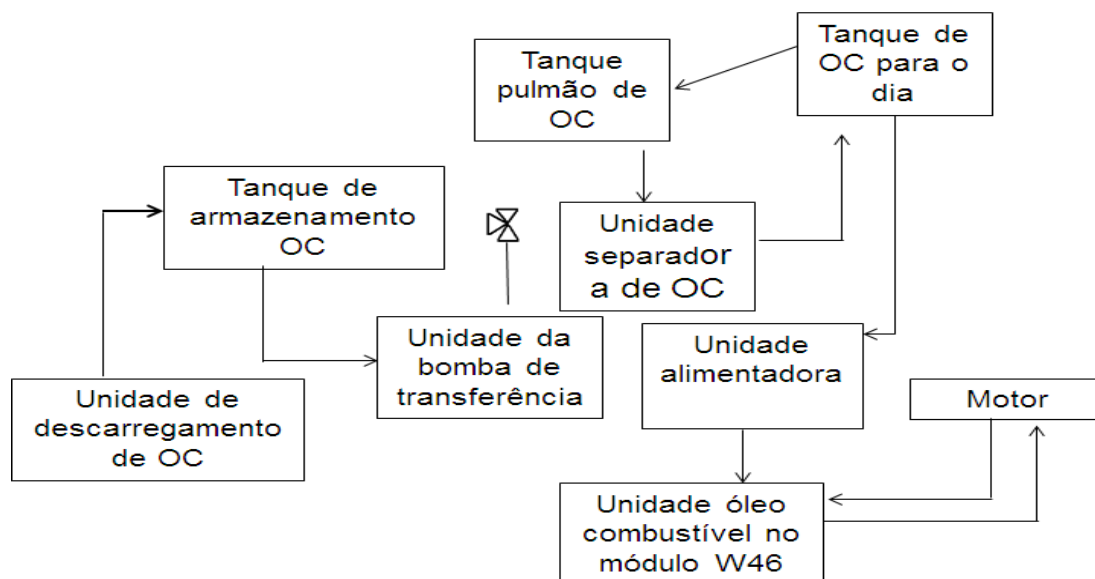
As especificações dos OCs vendidos no Brasil foram determinadas através da portaria da Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP nº 80,

de 30 de abril de 1999 e os requisitos técnicos estabelecidos pelo Regulamento Técnico ANP nº 3/99. (BRASIL, 1999).

Os OCs, para serem manuseados, geralmente são aquecidos. Para tanto, devem ser homogêneos, livres de ácidos inorgânicos e isentos tanto quanto possível, de partículas sólidas ou fibrosas. Estas partículas determinam a frequência necessária da limpeza ou troca dos filtros de combustíveis. As características contempladas por esta especificação são aquelas de maior importância para a determinação do desempenho deste produto e seu impacto ambiental, nas finalidades em que é mais comumente utilizado (BRASIL, 1999).

Os OCs são classificados em: tipo A (OCA) ou tipo B (OCB), levando em consideração o teor de enxofre nos mesmos. Os óleos com alto teor de enxofre (ATE) devem ter valores inferiores a 2.5% e os com baixo teor de enxofre (BTE), devem apresentar valores menores que 1%. Sua utilização varia de acordo com a aplicação desejada (GARCIA, 2002; PETROBRAS, 2014). Outra propriedade importante é o ponto de fluidez. Em relação a este parâmetro estes óleos são agrupados como baixo ponto de fluidez (BPF) e alto ponto de fluidez (APF) (PETROBRAS, 2014). A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático do sistema de OC em uma UTE.

Figura 1 — Esquema da movimentação de óleo combustível na UTE

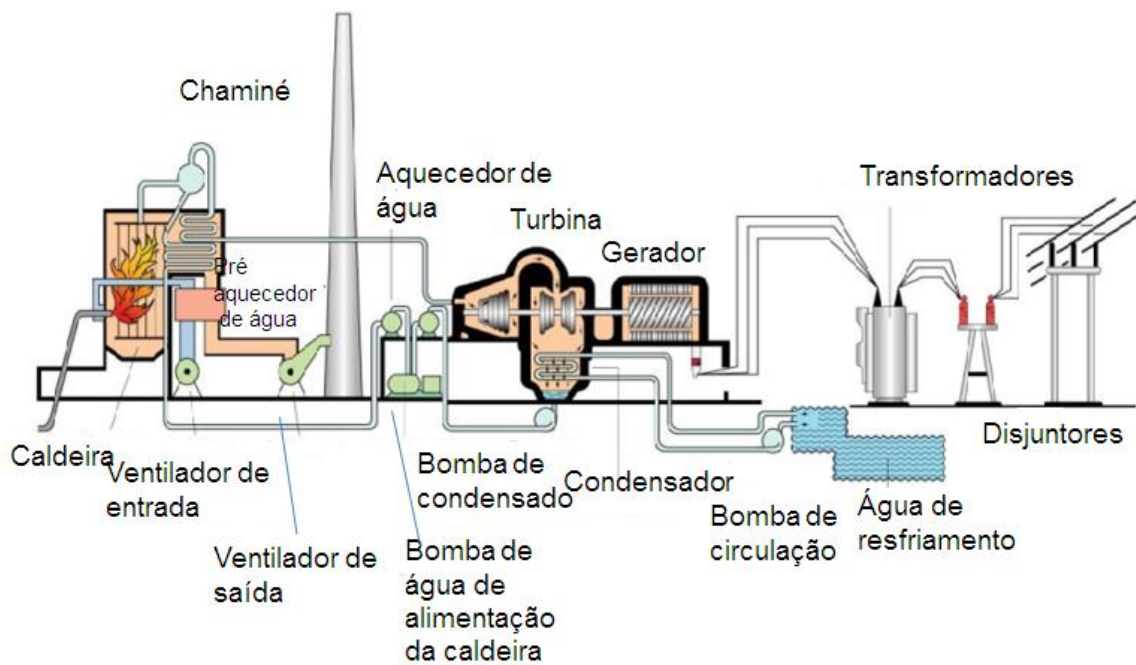


Fonte: Adaptado de (ALMEIDA, 2017).

O OC chega a UTE por caminhões, em uma unidade normalmente denominada de descarregamento, sendo armazenado em tanques. A parte do combustível a ser usada vai para um tanque pulmão (tanque intermediário), onde é aquecido a aproximadamente 60 °C, visando melhorar as propriedades físicas de fluidez e limpeza do combustível. A seguir, o OC passa por uma unidade separadora, onde são retiradas as impurezas e traços de água. Após esse tratamento, o OC segue para o motor através de uma bomba alimentadora e de condicionamento, e para unidade de óleo, onde ocorre uma filtragem final, sendo então encaminhado para os motores (ALMEIDA, 2017).

Na Figura 2 é apresentado um perfil esquemático do processo de produção de energia em UTEs que usam óleo combustível, ou outro derivado de petróleo, para geração de energia elétrica.

Figura 2— Perfil esquemático da produção de energia elétrica a partir de combustíveis líquidos.



Fonte: Adaptado de Almeida (2017).

O sistema convencional das termelétricas – o ciclo Rankine – consiste basicamente de uma caldeira, uma turbina a vapor, um condensador e um sistema de bombas. Na caldeira, que recebe o calor liberado pela combustão, a água passa do

estado líquido para o gasoso (vapor) a uma pressão bem maior do que a atmosférica. Quanto maior a temperatura deste vapor, maior a eficiência das turbinas. Após mover as turbinas, o vapor é direcionado ao condensador para retornar ao estado líquido. A água, que circula dentro de serpentinas conectadas ao equipamento é o fluido de resfriamento (ANEEL, 2008).

Este líquido, por sua vez, é direcionado, por meio do sistema de bombas, novamente para a caldeira, que repetirá o processo de produção da energia térmica que se transformará em mecânica para movimentar as turbinas. As etapas de combustão e resfriamento (que também implica a remoção de gases incondensáveis do vapor) são aquelas em que os gases poluentes são liberados na atmosfera. O volume e o tipo de gás emitido variam conforme a composição do combustível a ser queimado, o processo de queima ou remoção pós-combustão e, ainda, as condições de dispersão dos poluentes tais como altura da chaminé, relevo e meteorologia (ANEEL, 2008).

Quanto mais denso o combustível utilizado, maior o potencial de emissões. Por isso, derivados de petróleo como os óleos combustíveis, diesel e óleos ultra viscosos são rejeitados por ambientalistas como fontes de geração de energia elétrica. No entanto, os investimentos em pesquisa e desenvolvimento realizados nos últimos anos, e a instalação de equipamentos auxiliares, tornaram possível aumentar o nível de eficiência da combustão e reduzir o volume de gases poluentes emitidos (ANEEL, 2008).

2.2.2 Borra oleosa

Na geração de energia elétrica em uma UTE, durante o uso de óleo combustível além dos gases gerados na combustão, há uma grande geração de borras oleosas. França (2015) acompanhou a geração de efluentes e borra de uma termoeletrica localizada em Manaus-AM (Brasil), onde o consumo médio anual de óleo combustível entre os anos de 2009 e 2014 foi 9.000 toneladas/ano, com geração média de 6,67 kg de borra por tonelada de óleo consumido.

A borra gerada nas UTEs é considerada resíduo sólido ou semi-sólido. Segundo Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), exposto na Norma Brasileira - NBR 10004 (2004), os resíduos sólidos são definidos como: resíduos nos estados sólido e semi-sólidos, resultantes de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de efluentes líquidos, de fossas assépticas, de estação de tratamento de água (ETA), bem como aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição. Fazem parte ainda os resíduos líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos de água. (ABNT, 2004)

A indústria petrolífera abrange segmentos como os de prospecção, exploração, extração, refino, transporte e a comercialização de produtos derivados de petróleo; gerando resíduos (subprodutos). Estes por sua vez, podem representar riscos para o meio ambiente (MARIANO, 2005), pois representam um passivo ambiental de difícil tratamento. São, portanto, classificados como resíduos perigosos - classe I de acordo com a Norma Brasileira - NBR 10004:2004 (PEREZ *et al.* 2014). As borras, de modo geral, são formadas durante as operações de produção, estocagem, refino de petróleo e uso dos seus derivados.

As borras geradas nestes processos são destinadas a serem encapsuladas, incineradas ou destinadas ao coprocessamento. No primeiro caso há formação de grandes volumes dos produtos gerados pelo encapsulamento. Quando se emprega o processo de incineração não há garantia de destruição dos compostos recalcitrantes tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) que apresentam combustão incompleta (MELO *et al.* 2013). As borras ainda apresentam grande quantidade de metais pesados, tais como: níquel (Ni), cromo (Cr), cobre (Cu) e chumbo (Pb). Sendo assim, quando incinerados, ficam depositados nas cinzas e estas são destinadas a aterros sanitários sem o devido tratamento, levando à contaminações do solo (AL-DEGS *et al.* 2014).

2.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

Os HPAs são uma classe de compostos que possuem em sua estrutura anéis aromáticos condensados (de dois a seis anéis benzênicos) (NETTO *et al.* 2000). Existe um grande número de HPAs (> 100), porém para fins de monitoramento ambiental, a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) classificam 16 HPAs como prioritários (Anexo B). Isso se deve ao fato de que tais compostos apresentam alta toxicidade, são carcinogênicos e mutagênicos. Já o *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) indica 17 HPAs para monitoramento (MORAIS, 2012; RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014).

Estes contaminantes são formados a partir da queima de derivados de petróleo e gás, carvão, madeira, óleo combustível ou outros compostos orgânicos, como resíduos de biomassa tais como esterco, resíduos de lavoura e madeira) usados para produção de energia. Outra fonte produtora desses compostos são processos industriais, tais como os da produção de aço e alumínio, e também os provenientes de incineradores de resíduos e rejeitos industriais ou da produção das atividades petroquímicas (fontes antropogênicas). Podem também ser provenientes de fontes naturais como bactérias, fungos e plantas e dos como vulcões e incêndios. As emissões provenientes dos processos de queima de combustíveis e compostos orgânicos resultam em uma mistura composta por uma grande variedade de HPAs com concentrações diversas (AZEVEDO; ARAÚJO; SILVA, 2013; BERNARDO *et al.* 2016; LI *et al.* 2014; MEIRE; AZEVEDO; TORRES, 2007; RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014).

Esses compostos são contaminantes presentes em diversos meios, tais como no ar, em ambientes aquáticos e no solo. Devido à sua natureza hidrofóbica e lipofílica, são facilmente sorvidos em partículas dos sedimentos aquáticos e, assim, vão sendo acumulados nos solos. Os sedimentos podem atuar como uma fonte de poluentes orgânicos e provocar bioacumulação em organismos aquáticos e biomagnificação na cadeia alimentar (SHIH *et al.* 2016). OS 16 HPAs prioritários e suas respectivas propriedades físico-químicas, encontram-se listados no Anexo B

Conforme apresentado no Anexo B, a solubilidade em água do benzo[g.h.i]perileno é de $0,00026 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (um composto praticamente insolúvel em água), já a do

naftaleno é $31,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (solubilidade baixa), ou seja, a solubilidade diminui com o aumento da massa molecular. Os valores das pressões de vapor, coeficientes de partição e solubilidades para os HPAs indicam que estes compostos tendem a se acumular em solos mais do que nas águas e no ar, principalmente os de maior massa molecular (AZEVEDO; ARAÚJO; SILVA, 2013).

Sabendo que os HPAs podem ser bioacumulados, Heintzman *et al.* (2015), estudaram esses processos em bacias fluviais temporárias que se formam em áreas desérticas nos estados do Texas e Novo México, nos Estados Unidos. Nesse estudo, foram quantificados os HPAs, tanto na água acumulada nas bacias nos períodos chuvosos, como também presentes nas libélulas das espécies odonata (*Enallagma civile*) que vivem nas áreas dos lagos. A concentração de HPAs na água foi inferior à encontrada nas libélulas, indicando bioacumulação destes compostos nestas espécies. De acordo com os autores do trabalho, uma possível explicação é a sorção dos contaminantes nos solos das bacias e, como a espécie em estudo na sua fase larva fica no solo das lagoas, estaria assim mais exposta aos HPAs.

A acumulação de HPAs em manguezais na China foi estudada por Li *et al.* (2014), sendo verificado que tais ambientes, próximos a zonas densamente povoadas ou áreas industriais, apresentam acumulação de HPAs tanto no solo como nas plantas dos manguezais (a mais alta de $4480 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Na região sul do Brasil, Assunção *et al.* (2017) estudaram três manguezais distintos, sendo verificadas concentrações de HPAs variando de $6,8 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ a $427,3 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Já Maciel *et al.* (2015), estudaram a contaminação de HPAs no estuário do rio Capibaribe, Pernambuco — Brasil, sendo encontradas $300 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ como as maiores concentrações. Esses estudos demonstram a capacidade de acumulação desses contaminantes em ambientes aquáticos e nos seus sedimentos.

Os HPAs são ainda apontados como substâncias carcinogênicas e mutagênicas, pois podem promover alterações no ácido desoxirribonucleico — DNA humano, dando origem aos tumores cancerígenos (FERREIRA; ALMEIDA; SILVA, 2016). A *international agency for research on cancer* — IARC classifica os compostos químicos em relação a tal efeito. Segundo essa agência a classificação de: grupo 1, trata-se de substâncias cancerígenas ao homem; o grupo 2A são substâncias provavelmente cancerígenas ao

homem; o grupo 2B é formado por substâncias possivelmente cancerígenas ao homem; o grupo 3 é constituído por substâncias não cancerígenas ao homem e por fim, o grupo 4 inclui as substâncias que não são provavelmente cancerígenas ao homem (IARC, 2010).

Na Tabela 1 estão listados os 16 HPAs prioritários com a classificação segundo a IARC.

Tabela 1— Classificação dos HPAs segundo a IARC, quanto ao seu potencial carcinogênico.

HPA	Classificação IARC
Naftaleno	2B
Acenafteleno	Não classificado
Acenafteno	Não classificado
Fluoreno	3
Fenantreno	3
Antraceno	3
Fluoranteno	3
Pireno	3
Benzo[a]antraceno	2A
Criseno	3
Benzo(b)fluoranteno	2B
Benzo(k)fluoranteno	2B
Benzo(a)pireno	2A
Indeno(1,2, 3CD)pireno	2B
Dibenzo(a,h)antraceno	2A
Benzo(g,h)perileno	3

Fonte: Adaptado de IARC (2010).

Segundo a classificação da IARC, 7 dos 16 HPAs classificados pela USEPA, apresentam potencial cancerígeno aos seres humanos, sendo dois desses ainda não classificados (acenafteleno e acenafteno).

Dentre os HPAs prioritários, o benzo(a)pireno (BaP) é usado como um indicativo da capacidade carcinogênica dos HPAs. Estudos associam o risco de exposição à inalação de HPAs proveniente da combustão automotiva, como sendo uma das principais causas do câncer de pulmão e doenças respiratórias (LEE; LEE; BAE, 2014).

Agudelo-Castaneda *et al.* (2017), estudaram a influência dos HPAs emitidos através da combustão automotiva na grande Porto Alegre, Rio Grande do Sul — Brasil, ao longo das estações do ano e compararam as emissões com o número de intervenções em hospitais da região, verificando que essas emissões podem ser associadas a outros problemas pulmonares. Esse estudo corrobora com aqueles realizados por Young *et al.* (2010), que mostraram que a atividade mutagênica associada aos HPAs não estava associada necessariamente ao câncer, mas a efeitos adversos tais como doenças pulmonares.

Diante dos riscos à saúde humana devido à presença de HPAs nas matrizes aquáticas ou solos, e a bioacumulação de tais compostos, verifica-se a necessidade de tratamentos ou métodos de disposição para tais contaminantes. Há diversos trabalhos que utilizam alguns tipos de tratamento para os HPAs presentes em matrizes contaminadas por petróleo e/ou derivados, dentre eles pode-se citar alguns como: biorremediação (ANDRADE; ALGUSTO; JARDIM, 2010), adsorção em diversos materiais (JESUS, 2016; JOSÉ *et al.*, 2016; SILVA JUNIOR, 2013), degradação por enzimas (ELY; KEMPKA.; SKORONSKI, 2016), por microorganismos (PEREIRA; FREITAS, 2012; PINHATI *et al.* 2014;) e os POAs (SOUZA, 2012; SHIH *et al.* 2016).

2.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são processos que geram radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que por sua vez apresentam um potencial redox de 2,8 V, sendo radicais altamente reativos, com potencial redox inferiormente ao do flúor (3,0 V). Desta forma, estas espécies altamente oxidantes, quando utilizadas em quantidade suficiente,

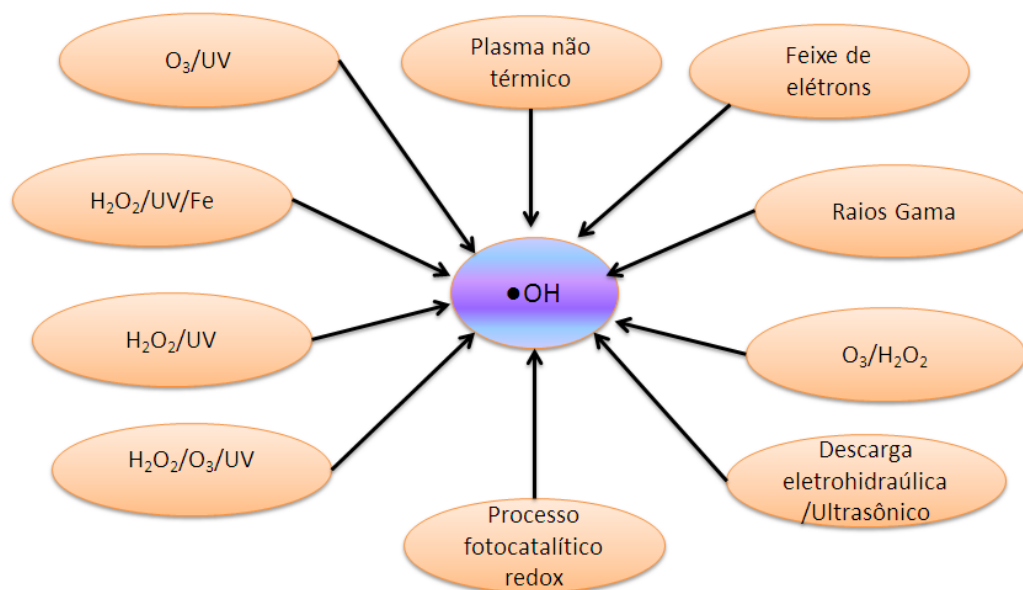
podem levar a matéria orgânica à mineralização e formar como produto dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; FOTEINIS *et al.* 2018).

Os POAs são considerados ambientalmente limpos, pois, diferente de outros processos químicos ou biológicos, eles não transferem poluentes de fases. Apresentam como vantagem a não formação de grandes quantidades de lodo ou lamas perigosas (CHENG *et al.* 2016; ESPLUGAS; YUE; PERVEZ 1994; RIBEIRO *et al.* 2015).

A geração de radicais hidroxilas $\bullet\text{OH}$, pode ser proveniente de diferentes processos, sendo esses produzidos a partir de reações envolvendo oxidantes fortes, tais como: ozônio (O_3) peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores com dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; CHENG *et al.* 2016).

Na Figura 3 estão representados alguns tipos de POAs, tanto para sistemas homogêneos como heterogêneos e com tipos de radiações variados.

Figura 3— Diferentes tipos de POA gerando radicais hidroxilas.



Fonte: Adaptado de Guimarães (2013).

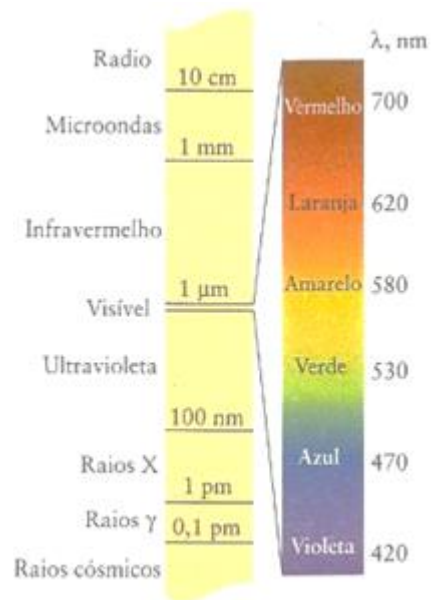
Ainda de acordo com a representação esquemática apresentada na Figura 3, verifica-se que há diversos tipos de POAs: processos homogêneos, tais como os

processos tipo Fenton e foto-Fenton, com ozonização, uso de ultrassom, micro-ondas e irradiação; os processos heterogêneos (processos fotocatalíticos); processos eletroquímicos e processos de oxidação úmida (DEWIL *et al.* 2017), mostrando assim diversidades de fontes de geração de $\bullet\text{OH}$ para as diversas aplicações no âmbito de tratamento de matrizes ambientais.

Nos POAs ditos homogêneos não há a participação de catalisadores sólidos no processo. Nos processos homogêneos, as reações químicas envolvidas geram radicais altamente reativos, dentre eles, os radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$). Tais radicais podem ser produzidos por radiação UV ou por outras formas de energia (como ozônio (O_3), por exemplo), na presença de um oxidante forte como o H_2O_2 , por exemplo, levando a oxidação da matéria orgânica, ou à formação de compostos intermediários (MARTÍNEZ-COSTA *et al.* 2018; TEXEIRA; JARDIM, 2004).

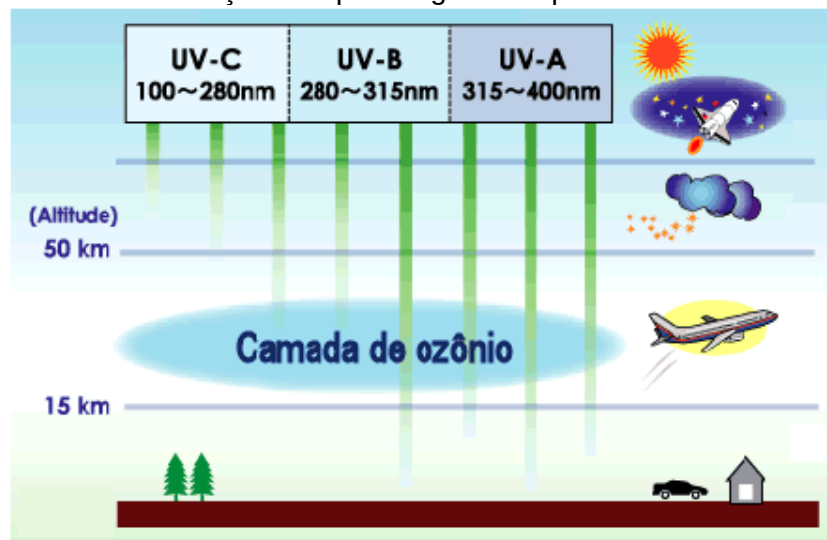
Já nos POAs heterogêneos existem catalisadores sólidos presentes no processo, sendo importante na captação de energia proveniente da radiação ultravioleta ou visível usada no processo (SANG *et al.* 2015; SACCO *et al.* 2018; SOLANKI *et al.* 2015). Dentre os diversos materiais usados como fotocatalisador, os semicondutores são os que apresentam maior aplicabilidade, com destaque para o dióxido de titânio (TiO_2) que é utilizado em processo combinado UV / TiO_2 , UV/ TiO_2 / H_2O_2 ou ainda dopado por metais ou combinados com outros fotocatalisadores (SACCO *et al.* 2018).

No estudo de POA, há uma forte influência da radiação eletromagnética, essa radiação natural é proveniente do sol. A Figura 4 apresenta o espectro eletromagnético com as principais regiões.

Figura 4 — Espectro eletromagnético

Fonte: (ATKINS; JONES, 2012).

No espectro de radiação entre a região do visível e os raios X, encontra-se a radiação ultravioleta - UV, cujo comprimento de onda (λ), varia de 100-280 nm (UV-C), 280-315nm (UV-B) e 315-400 nm (UV-A) (ATKINS; JONES, 2012). A Figura 5 mostra as faixas de radiação UV que atingem a superfície terrestre.

Figura 5 — Diagrama esquemático representando as faixas de radiação UV que chegam a superfície terrestre.

Fonte: Oliveira Filho; Saraiva (2019).

Parte da radiação UV, não filtrada pela camada de ozônio atinge toda a superfície terrestre, sendo responsável por diversos processos químicos, físicos e biológicos, sendo assim indispensável para a vida na Terra (RODRÍGUEZ GÓMEZ *et al.* 2018).

Dentre as diversas aplicações, a radiação ultravioleta (UV) pode ser utilizada para degradar diversos compostos orgânicos por fotólise direta ou associada a H_2O_2 e/ou catalisadores. A fotólise direta pode ser usada para degradar contaminantes, devido à fotolabilidade, como consequência da adsorção de luz por estes. A fotólise pode ser utilizada para degradação de contaminantes em matrizes, tais como águas superficiais contaminadas com antibióticos (ZAIDAN, 2015; JIN *et.al.* 2017). Alguns autores não consideram a fotólise direta como um processo oxidativo avançado, pois não há presença de agente oxidante no processo, porém, nas aplicações fotocatalíticas, é importante ter conhecimento da extensão do efeito da radiação neste processo, e assim a eficiência do catalisador possa ser avaliada (ZAIDAN, 2015).

2.4.1 Processos oxidativos avançados sistemas homogêneos

Nos estudos de POAs realizados utilizando processos homogêneos os mais utilizados são os que tem agente oxidante e radiação combinados como, por exemplo, o processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, além dos processos Fenton e foto-Fenton, sendo estes aplicados a diversas matrizes, tais como: fármacos (BOTERO-COY *et al.* 2018; NAPOLEÃO *et al.* 2018), corantes (CHARAMBA *et al.* 2018; SANTANA *et al.* 2018), pesticidas (COSTA, 2017; SILVA, 2017); contaminantes persistentes tais como fenol e HPAs (ZAIDAN *et al.* 2016; YU-JEN SHIH *et al.* 2016), dentre outros.

2.4.1.1 Sistema combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

O sistema $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ consiste na adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na presença de luz UV para gerar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Na decomposição fotoinduzida de peróxido de hidrogênio, os dois radicais hidroxilas são originados pela clivagem hemolítica da ligação $\text{O}-\text{O}$ e assim dá início a uma sequência de reações

caracterizada por um passo de iniciação conforme mostrado na Equação 1 (AMETA; AMETA, 2018):



seguido de um passo de propagação dado pelas reações representadas pelas Equações (2) e (3):



A reação líquida das Equações 2 e 3 corresponde à decomposição do peróxido de hidrogênio em água e oxigênio molecular (OPPENLANDER, 2007). Existe ainda a possibilidade de recombinação desses radicais, conforme as Equações 4, 5, e 6:



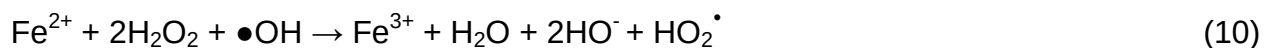
Os sistemas UV são amplamente utilizados em estudos de degradação de efluentes contendo fármacos (SILVA *et. al.* 2018), corantes, desinfecção e degradação de antraceno e benzo(a)pireno em águas de sistemas híbridos (RUBIO-CLEMENTE; CHICA; PEÑUELA, 2018). Contudo, a eficiência desse sistema, em alguns casos, pode

apresentar eficiência inferior a outros processos, tais como os processos de Fenton e foto-Fenton.

2.4.1.2 Processos Fenton e foto-Fenton

Entre as tecnologias utilizadas nos processos oxidativos avançados, os sistemas de Fenton e foto-Fenton são geralmente utilizados no tratamento de solos (CHOI; BAE; LEE (2014), borras (SIVAGAMI *et al.* 2019) ou resíduos sólidos ou semissólidos.

A reação de Fenton é uma oxidação promovida por radicais hidroxilas, em meio ácido (pH entre 2,5 e 5,0), gerados pela decomposição da ligação do H_2O_2 , catalisada por Fe^{+2} . A reação de Fenton pode ser descrita em etapas, conforme as Equações 7 a 10 (TORRADES; GARCÍA-MONTAÑO, 2014). Na Equação 7 pode-se observar que os íons Fe^{2+} são oxidados a Fe^{3+} e favorecem a decomposição do peróxido em duas espécies: $\text{HO}^- + \bullet\text{OH}$. De acordo com a Equação 8, o H_2O_2 pode atuar como um sequestrador de radicais $\bullet\text{OH}$ levando a formação do radical hidroperoxila ($\text{HO}_2^\bullet$) que apresenta menor potencial de redução ($E_0 = 1,42 \text{ V}$), isso é atribuído a um excesso de H_2O_2 , pode contribuir para uma diminuição no processo de degradação (AMETA; AMETA, 2018; NOGUEIRA *et al.* 2007).



O processo que utiliza os reagentes de Fenton em conjunto com radiação UV, que pode ser de fonte artificial ou natural (luz solar) é denominado de reação de Foto-Fenton, e também é considerado por alguns autores como um processo fotocatalise homogênea (OPPENLÄNDER, 2003; LUCENA *et al.* 2018). Através desse processo, é possível aumentar a eficiência na degradação dos compostos orgânicos, pois há uma constante regeneração do Fe^{2+} pela foto-redução do Fe^{3+} . O Fe^{2+} formado reage com peróxido de hidrogênio promovendo a liberação de radicais hidroxilas, conforme representado pela Equação 11(SILVA, 2007; NAPOLEÃO, 2011).



2.4.1.3 Variações do processo Fenton

As reações de Fenton e foto-Fenton são dependentes dos valores de pH ácido, assim para contornar este fator limitante, há estudos que buscam usar o ferro em forma de complexos ou imobilizado em suportes, buscando assim uma estabilização deste e um meio reacional com pH próximo a neutralidade (BRITO; SILVA, 2012).

Os processos semelhantes aos processos Fenton /foto-Fenton, conhecidos com Fenton- like usam outros precursores em substituição ao ferro, ferro imobilizado ou proveniente de outras fontes como alguns minerais. Li *et al.* (2019) compararam o desempenho dos metais ferro e cobre em sistemas UV/ Cu^{2+} / H_2O_2 e UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 para degradação de aterro sanitário. Os autores observaram que o sistema UV/ Cu^{2+} / H_2O_2 não apresenta a mesma sensibilidade ao pH que os sistemas com Fe^{2+} , sendo possível trabalhar com o mesmo em uma faixa de pH mais abrangente, bem como no processo pode ser formado além dos radicais $\bullet\text{OH}$ os radicais superóxidos $\text{O}_2^{\bullet-}$, levando assim a um aumento na degradação dos poluentes.

Valores de pH superiores a 6, podem levar a uma baixa eficiência na reação de foto-Fenton com ferro endógeno, pois pode haver à transição dos íons Fe^{2+} hidratados para outras espécies químicas, e essas podem decompor cataliticamente o peróxido de

hidrogênio em oxigênio e água, impedindo a formação de radicais hidroxila (ORTEGA-GOMÉZ *et al.* 2014).

Por outro lado, valores de pH menores que 2,5 diminuem a velocidade de degradação do contaminante, pois altas concentrações de H^+ podem sequestrar radicais hidroxilas (NOGUEIRA *et al.* 2007; DIAS, 2013). O pH considerado ótimo para as reações de foto-Fenton é na faixa de 3.

Leifeld *et al.* (2018) estudaram efluentes agroindustriais (lavagem da mandioca), que passavam por um pré-tratamento, sendo realizado etapas de coagulação / floculação com uma solução $1200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de FeCl_3 . Assim o efluente apresentava valores de Fe^{+3} elevados e foram realizados processos do tipo Fenton-like, sendo observado que as remoções em demanda química de oxigênio-DQO e turbidez atingiram de 70 e 68%, respectivamente, mostrando a eficiência do processo em um período de 24 h.

2.4.1.4 Aplicações dos POAs homogêneos no tratamento HPAs presentes resíduos sólidos ou oleosos.

Alguns estudos já foram realizados utilizando POAs homogêneos na degradação de HPAs presentes em matrizes sólidas ou resíduos oleosos, sendo estes provenientes da cadeia de produção de petróleo ou solos contaminados com os mesmos. A Tabela 2 apresenta uma síntese de alguns trabalhos realizados na área.

Tabela 2— Resumo de algumas referências sobre tratamento de resíduos sólidos/oleosos usando os POAs homogêneos.

Autor	Tipo de resíduo estudado	Sistema POA utilizado
Sousa, (2011)	Fração solúvel do petróleo	Fotólise, Fenton e Foto-Fenton
Moraes, (2012)	(Efluente oleoso; sistema água-óleo).	Fotólise, Fenton e Foto-Fenton
Yu-Jen Shih et al.(2016)	Sedimentos marinhos	Oxidação permanganato, e persulfato processos de oxidação de Fenton.
Choi; Bae; Lee (2014)	Solo	Fenton -like
Lai et al., (2019)	Lodo indústria têxtil	Fenton-like
Sivagami et al. (2019)	Solo contaminado com borra de petróleo	Fenton e sono-Fenton
Ke et al. (2018)	Lodo indústria têxtil	Sono-Fenton

Fonte: A Autora (2017).

2.4.2. Sistemas heterogêneos

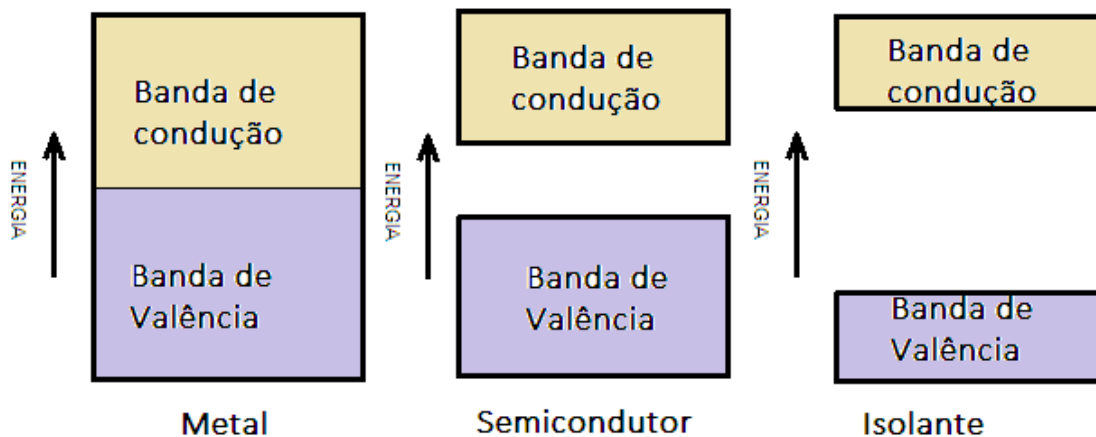
A cinética de uma reação química determina a velocidade que a mesma ocorre, porém, muitas reações não são cineticamente favoráveis, pois apresentam valores de energia de ativação (E_a) elevados. Para que as reações possam ser cineticamente favoráveis, são usados compostos químicos que adicionados em pequenas quantidades diminuem a E_a da reação. Estes compostos são denominados catalisadores, e o ramo da química que estuda este processo é denominado de catálise (ATKINS; JONES, 2012; BERNARDO-GUSMÃO; PERGHER; SANTOS, 2017).

Quando há interferência da luz no processo este é denominado de fotocatalise, que é definida como a catálise de uma reação fotoquímica em uma superfície sólida, geralmente um semicondutor (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Estes tipos de processos são baseados na absorção da radiação por parte de uma espécie fotossensível, que é o catalisador. Ocorre quando um semicondutor do

tipo calcogênico (óxidos como TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , etc., ou sulfurosos como CdS , ZnS) é sensibilizado com fótons para os quais a energia é igual ou superior à energia de separação entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução é conhecida como o *band gap* (E_g), (ZAIDAN, 2015), conforme mostrado na Figura 6 (PAULINO, 2015).

Figura 6 — Esquema representativo das bandas de condução valência dos materiais.



Fonte: Adaptado de Paulino (2015).

Com base no *band gap*, os materiais são classificados em três categorias básicas: condutores (metais) são aqueles materiais que apresentam níveis de energia contínuos; semicondutores, que são os materiais, nos quais entre as BV e BC existe uma descontinuidade de energia, porém os elétrons em algumas condições podem vencer a barreira de descontinuidade gerando um par de elétron / lacuna(e^-/h^+) e assim apresenta condutividade elétrica e os isolantes, que são materiais que apresentam uma descontinuidade elevada entre a BV e BC, e os elétrons não possuem energia suficiente para vencer esta descontinuidade (CALLISTER, 2000).

Os semicondutores são utilizados para diversas aplicações. A Tabela 3 mostra algumas aplicações destes materiais.

Tabela 3 — Resumo de algumas referências sobre aplicações de semicondutores .

Aplicação	Referência
Funcionalização de nanotubos TiO_2 de com biomoléculas para aplicações biomédicas	Oliveira <i>et al.</i> 2017
TiO_2 como carga em Tintas	López-Zamora <i>et al.</i> 2018
TiO_2 em sensores químicos	Sajini <i>et al.</i> 2019
TiO_2 em nanocompositos para aplicações em carga para papel	Tang <i>et al.</i> 2016
TiO_2 em nanocopositos com aplicação em materiais elétricos	Ghanashyam; Jeong, 2018
CdS em filmes para células fotovoltaicas	Bosio; Rosa; Romeo, 2018
ZnS aplicações fotovoltaicas e fotoquímicas	Gaikwad <i>et al.</i> 2018
ZnO como fotocatalisador	Samadi <i>et al.</i> 2016
ZnO aplicações elétricas	Suyitno <i>et al.</i> 2014
BiVO_4 na degradação fotocatalítica de corante	Abraham <i>et al.</i> 2016

Fonte: A Autora (2018).

Dentre os diversos usos dos semicondutores, tem-se a aplicação dos mesmos na fotocatálise, e estes quando aplicados na degradação de matéria orgânica pode ser realizado por: fotocatálise direta e indireta.

Na fotocatálise direta, os compostos a serem degradados são oxidados diretamente na superfície do catalisador, sendo este processo resultante da interação dos contaminantes com as cargas presente na banda de valência do catalisador. A literatura reporta dois mecanismos para o processo: o de Eley-Rideal, que leva em consideração os defeitos superficiais no estado excitado e adsorvem o contaminante e o degradam em espécies menores e o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, no qual a degradação se dá através da lacuna fotogerada, adsorvida na superfície do catalisador. Destes mecanismos o mais aceito é o de Langmuir-Hinshelwood (PERA-TITUS *et al.* 2004; RIBEIRO, 2016).

Já na fotocatálise indireta, há a contribuição de agentes oxidantes no processo, como por exemplo, os radicais hidroxila. Os radicais são formados na superfície do catalisador (PERA-TITUS *et al.* 2004; RIBEIRO, 2016).

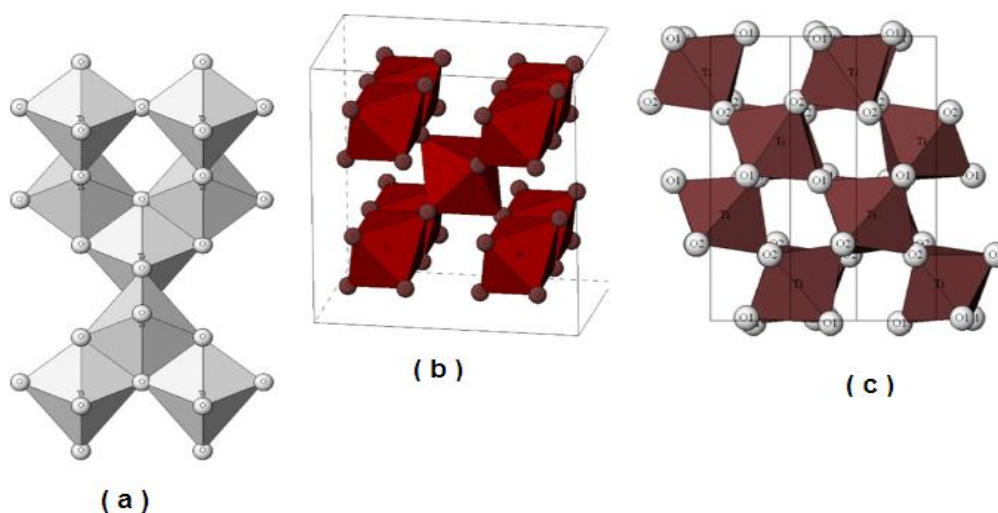
Dentre os semicondutores, o dióxido de titânio (TiO_2) é largamente utilizados nos POAs heterogêneos. Este fotocatalisador apresenta uma boa versatilidade, sendo usado na degradação de: fenóis (ZAIDAN, 2015), metabolitos de cianobactérias em sistemas de aquicultura (RODRIGUEZ-GONZALEZ *et al.* 2019); hormônio 17- β -estradiol (OROZCO-HERNÁNDEZ *et al.* 2019); desinfecção de efluente de laticínios (AFSHARNIA *et al.* 2018), dentre outros.

2.4.2.1 Dióxido de titânio - TiO_2

O TiO_2 é o material mais comumente utilizado na fotocatalise heterogênea pois tal composto possui características tais como: apresentar baixa toxicidade, possui baixo custo, ser praticamente insolúvel em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos, e possuir alta atividade catalítica (ALI *et al.* 2018; NAKATA *et al.* 2012).

O TiO_2 pode ser encontrado em três formas cristalinas distintas: rutilo, anatase e bruquita. Na Figura 7 estão representadas as três formas alotrópicas deste composto.

Figura 7 — Formas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase (b) rutilo (c) bruquita



Fonte: Adaptado de Pelaez *et.al* (2012).

O TiO_2 na forma anatase, é considerado um dos fotocatalisadores mais eficientes, devido a sua capacidade de decomposição oxidativa de compostos

orgânicos sob irradiação UV ($\lambda < 380$ nm). Entretanto, esse fotocatalisador só é ativo sob excitação UV devido à sua grande banda energia de diferença de 3,2 eV, assim, há limitação na sua aplicação adicional na região de luz visível ($\lambda > 400$ nm)(ZHANG *et al.* 2007).

As propriedades do TiO_2 vêm sendo estudadas desde 1921, porém os resultados mais significativos foram obtidos a partir dos estudos de Fujishima e Honda (1972) com seus experimentos de foto-oxidação da água utilizando eletrodos de TiO_2 . Fujishima, Zhang e Tryk (2008), relatam que estudos realizados na década de 60 mostram que a fase fotocatalítica mais ativa do TiO_2 é a anatase.

Quando se verifica na literatura a aplicação de fotocatalisadores nos estudos de POA, o TiO_2 é o mais estudado, sendo este puro ou em combinado com outros materiais, com aplicações na degradação de solos contaminados por HPAs (ZHANG *et al.* 2008), fenóis (ZAIDAN, 2015), fármacos (MONTEAGUDO *et al.* 2020) dentre outros.

Brito *et al.* (2011) estudaram a fotocatalise heterogênea com TiO_2 /UV sendo a mesma aplicada na remediação do percolado do aterro sanitário. Como resultados os autores verificaram que houve uma degradação do poluente estudado de ordem de 76% de degradação em um período de 9 h de tratamento, sendo utilizando $700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 , para a fotocatalise heterogênea

Costa (2016) estudou a remediação de resíduos petrolíferos e, usando sistemas de fotocatalise heterogênea fundamentado no uso de TiO_2 (sendo usado 90 mg desse catalisador para 1 g de amostra dissolvido em 200 g de H_2O e radiação UV-A mostrou o melhor desempenho na degradação dos HPAs, permitindo uma taxa de degradação da ordem de 90 %.

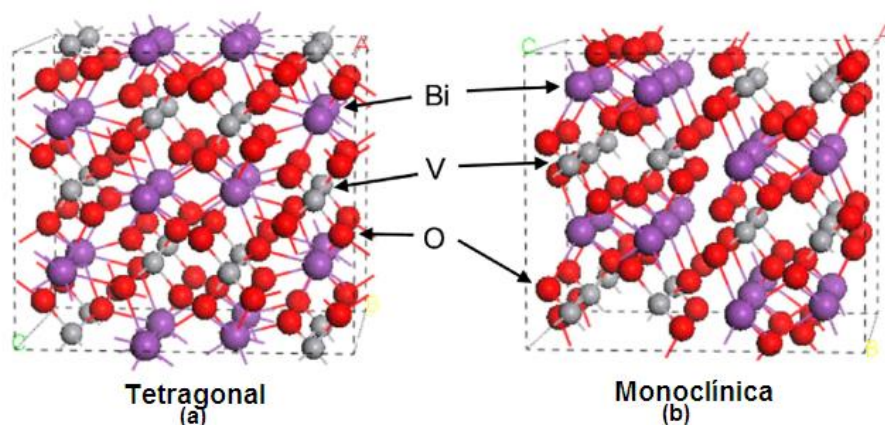
2.4.2.2 Vanadato de bismuto - BiVO_4

Devido ao alto *band gap* do TiO_2 , este fotocatalisador só apresenta atividade frente a radiação UV ($\lambda > 400$ nm). Isso implica em limitações para aplicações na região de irradiação da luz visível, e, devido a essa limitação, houve a necessidade de buscar outros materiais que suprissem esta dificuldade (MENG; ZHANG, 2016). Um fotocatalisador que se apresenta como alternativa é o vanadato de bismuto - BiVO_4 ,

pois o mesmo possui um *band gap* torno de 2,4 eV., sendo um fotocatalisador sensível a radiação na faixa do visível e assim é favorável a uma maior captação energética do sol (ZHANG et al. 2007; PARK; McDONALD; CHOI, 2013).

O BiVO_4 possui três estruturas: zircônia-tetragonal, scheelita - tetragonal e scheelita - monoclinica. A estrutura morfológica desse composto é fortemente dependente da rota de síntese, sendo que diferentes rotas de preparações permitem a obtenção seletiva de uma das estruturas do BiVO_4 (OBREGÓN; CABALLERO; COLÓN, 2012). A Figura 8 apresenta duas dessas estruturas.

Figura 8 — Estruturas do BiVO_4 : (a) tetragonal e (b) monoclinica.



Fonte: Adaptado de: MENG; ZHANG (2016).

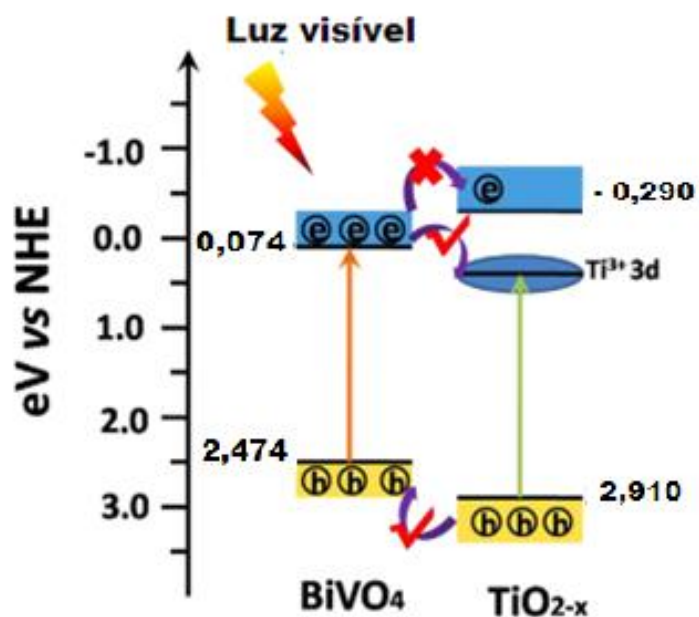
Em relação ao composto do tipo scheelita, a estrutura monoclinica é geralmente obtida por meio de métodos à alta temperatura. Entretanto, a forma tetragonal é normalmente alcançada por meio de processos aquosos a baixa temperatura. A fase fotoativa monoclinica é formada quando tratada termicamente a cerca de 400 — 600 °C (ZHANG et al. 2007). O mecanismo explica a alta atividade fotocatalítica do BiVO_4 monoclinico sob ativação de luz visível, sendo assim considerado o melhor candidato para o processo fotocatalítico (OBREGÓN; CABALLERO; COLÓN, 2012). O BiVO_4 pode ser sintetizado por via hidrotérmica, principalmente quando sintetizado sem uso surfactantes, já que esse método é proeminente para a formação de fotocatalisadores, devido ao seu fácil manuseio e flexibilidade de parâmetros. (RESSNIG et. al. 2012).

O *band gap* do BiVO_4 favorece a absorção de luz visível, no entanto esse semiconductor possui a desvantagem de apresentar um comprimento de difusão de portadores de cargas (D_p) baixo o que facilita a recombinação dos mesmos. Assim para suprir essa necessidade e melhorar as propriedades condutoras tanto do TiO_2 como do BiVO_4 , estes dois semicondutores podem ser usados juntos formando heterojunção (ZHU; SHAH; WANG, 2017).

Na heterojunção, um material semiconductor é crescido sobre um outro material semiconductor. Como cada material semiconductor tem uma faixa de energia proibida característica, tem-se na heterojunção obrigatoriamente descontinuidades nas bandas de valência e/ou de condução (normalmente em ambas) (SWART, 2002).

A Figura 8 apresenta um esquema representativo da heterojunção para TiO_2 com BiVO_4 .

Figura 9 — Esquema representativo da heterojunção TiO_2 e BiVO_4 .



Fonte: Adaptado de: ZHU; SHAH; WANG (2017).

A combinação de bandas de energia é um fator chave para obtenção de uma heterojunção $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ altamente eficaz, pois sob irradiação de luz visível, é

impossível para os elétrons gerados do BiVO_4 subirem sobre a energia barreira migrando para a banda de condução do TiO_2 . O alinhamento da banda de energia aumenta a migração das cargas elétricas nas heterojunções do tipo $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ formadas, que é uma das razões para um sucesso muito limitado alcançado a este respeito (ZHU; SHAH; WANG, 2017).

A Tabela 4 apresenta de forma resumida, alguns trabalhos onde foram aplicados os POAs heterogêneos, no tratamento de resíduos sólidos, semi-sólidos ou provenientes da cadeia produtiva de petróleo.

Tabela 4 — Resumo de algumas referências sobre tratamento de resíduos sólidos/oleosos) usando os POAs heterogêneos.

Autor	Tipo de resíduo estudado	Sistema POA utilizado
Rocha, (2010)	Borra, água produção e solos contaminados com petróleo	Fotocatálise
Karaca; e Tasdemir (2014)	Lodo indústria alimentícia contaminados HPA	UV/ TiO_2
Costa (2016)	Resíduos petrolíferos	UV/ TiO_2
Hu et al. (2018)	Resíduos de benzeno	Fotocatálise, $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$
Lee et al. (2018)	dibenzo- <i>p</i> - dioxininas e dibenzofuranos policlorados em solo	Fotocatálise BiVO_4 / Bi_2O_3

Fonte: A Autora (2017).

Hu et al. (2018) estudaram degradação de benzeno (concentração inicial 260 ppm, em reator de leito fixo fluidizado) sendo utilizado 1,35 g de carga do catalisador $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$, sendo verificado a degradação de benzeno e formação de CO_2 .

Lee et al. (2018) estudaram a degradação de dibenzo- *p*- dioxininas e dibenzofuranos policlorados em solo por fotocatalise, usando a hetejunção BiVO_4 / Bi_2O_3 com remoções de 37% desses contaminantes sendo usado 5% de massa de catalisador em relação a massa de solo.

2.5 ESTUDO CINÉTICO

Os estudos e trabalhos existentes sobre processos de oxidação avançada buscam encontrar melhores condições para a degradação dos poluentes presentes na matriz em estudo. Estudos cinéticos para degradação de HPAs podem ser baseados na degradação de matéria orgânica, mais especificamente através da variação do carbono orgânico total – COT, sendo um modelo o modelo agrupado de Lampad (SOUSA, 2012).

Quando o estudo cinético é realizado considerando as concentrações dos HPAs, um modelo de pseudo-primeira ordem pode ser aplicado obtendo resultados satisfatórios (ZHANG *et. al.* (2008). Dong *et. al.* 2010, estudaram os efeitos da degradação de pireno em solos via fotocatalise sendo empregado TiO_2 , sendo determinado para um teor de 2% de catalisador uma constante de velocidade (k) de $0,0185 \text{ h}^{-1}$ e um tempo de meia vida $t_{1/2}$ de 37,46 horas com um valor de R^2 de 0,971, o que mostra um bom ajuste do modelo cinético.

Este modelo também foi aplicado por Zhang *et.al.* (2008) no estudo de degradação fotocatalítica de fenantreno, pireno e benzo (a) pireno em superfícies de solo na presença de TiO_2 (2% em relação a massa de solo) usando radiação ultravioleta (UV) em reator a 30°C . Os parâmetros cinéticos observados foram: fenantreno (k ($6,0 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$), $t_{1/2}$ (115,5 h), R^2 (0,93)); pireno : k ($3,7 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$), $t_{1/2}$ (187,3 h), R^2 (0,97) e benzo (a) pireno: k ($7,8 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$), $t_{1/2}$ (89,3 h), R^2 (0,96)) o que mostra um ajuste satisfatório do modelo cinético.

2.6 ESTUDO DA ECOTOXICIDADE DOS HPAs FRENTE À SEMENTES DE HORTALIÇAS

Os POAs mostram-se como opções viáveis para a degradação de uma série de contaminantes orgânicos, tidos como refratários e estão presentes em matrizes diversas dentre elas os resíduos e efluentes provenientes das diversas atividades industriais. Porém, faz-se necessário avaliar a eficiência de tais processos, e verificar

assim a formação de compostos intermediários, que podem apresentar algumas vezes um caráter mais tóxico que os compostos iniciais (RODRIGUES-SILVA *et al.* 2014).

Neste contexto, verifica-se a necessidade de avaliar a ecotoxicidade, ou seja, o efeito causado pela exposição destes processos ao meio ambiente. A ecotoxicidade de um produto químico pode ser descrita em termos da duração da exposição ao perigo, sendo descrita como toxicidade aguda e crônica. A toxicidade aguda descreve quaisquer efeitos prejudiciais decorrentes da exposição de um organismo a um produto químico, geralmente em um período não superior a 15 dias. Já a toxicidade crônica descreve efeitos prejudiciais resultantes da exposição a longo prazo (≥ 15 dias a anos) de um organismo ao produto em estudo (RAMOS, 2018).

Os testes de toxicidade vêm sendo realizados em uma ampla variedade de espécies representantes de diferentes níveis tróficos. As hortaliças são importantes bioindicadores, pois apresentam rápida germinação e assim é possível acompanhar crescimento das raízes em curto espaço de tempo, bem como verificar a interferência de íons que apresentam alguma toxicidade presentes no solo ou na água, que podem gerar efeitos tóxicos as sementes. São usadas hortaliças como: o repolho, a cebola, o tomate, o pepino, a cevada e alface, sendo que dentre os vegetais a alface (*Lactuca sativa*) destaca-se nos testes. (CASTRO, 2010; RAMOS, 2018).

As sementes de alface apresentam características que a tornam ideais para a realização de bioensaios, tais como: um ciclo de vida curto, importância para a agricultura e o seu cultivo é realizado em grande escala no mundo inteiro, nenhuma exigência quanto ao uso de equipamentos. As sementes são autossuficientes (não são necessários nutrientes no teste da água); período de germinação ser curtos e rápidos; são sensíveis a substâncias e podem ser aplicados a testes com água, sedimentos ou solos. A *Lactuca sativa* é uma das espécies padrão recomendada pela USEPA, pela *Food and Drug Administration* (FDA) e pela *Organization for Economic Cooperation and Development* (OECD) (PRIAC; BADOT; CRINI, 2017; REDE, 2011).

Outra hortaliça com características semelhantes à alface é o coentro (*Coriandrum sativum* L.). Esta hortaliça é originária do Mediterrâneo e largamente usada na culinária do Norte e Nordeste Brasileiro. Nascimento *et al.* (2009) realizaram ensaios de toxicidade do herbicida glifosato usando o coentro como organismo-teste,

sendo verificado efeito tóxico da substância em estudo a concentrações acima de $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Se o agente estressor nos testes de ecotoxicidade for um hidrocarboneto observa-se que o crescimento das plantas é inibido tanto pela natureza dos hidrocarbonetos (massa molecular) quanto pela concentração de hidrocarbonetos presentes (taxa de carga no solo). As propriedades hidrofóbicas dos hidrocarbonetos limitam a capacidade das plantas de absorver água e nutrientes do solo (KHAN *et al.* 2018). Quanto menor o ponto de ebulição e massa molecular de um hidrocarboneto, maior a toxicidade deste às plantas, por exemplo, naftaleno (massa molecular $128,17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ P.E 218°C) e mais tóxico que criseno (massa molecular $228,29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ P.E 448°C) (THAVAMANI *et al.* 2015).

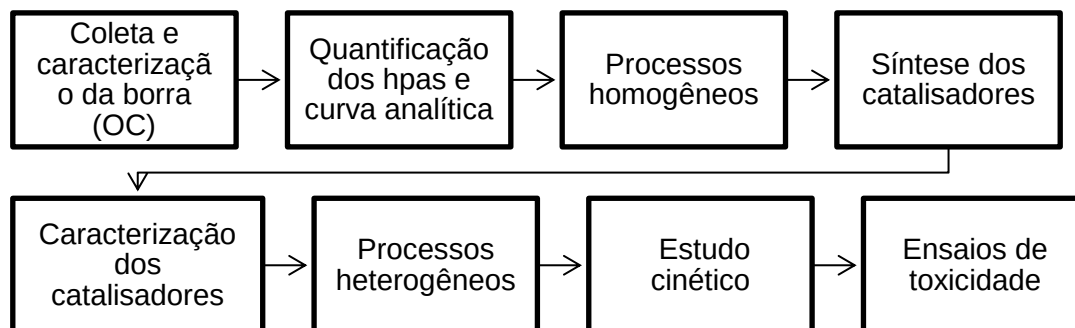
Com relação ao crescimento das plantas, verifica-se que há uma inibição mais significativa à medida que as concentrações de hidrocarbonetos aumentam. Tang *et al.* (2011), estudaram a germinação de duas espécies: trigo e milho e verificaram que concentrações de hidrocarbonetos superiores a 0,1% no solo são capazes de inibir a germinação dessas espécies. Estes autores sugeriram que o alongamento da raiz é um indicador mais sensível do que a germinação de sementes. A concentração eficaz que causa 50% de inibição EC50 para a germinação das sementes foi de 3,04% e 2,86% para o milho e trigo, respectivamente, e para alongamento da raiz, que foi de 1,11% e 1,64%, respectivamente (TANG *et al.* 2011).

Souza (2017) estudou a remediação de solos contaminados com benzeno, tolueno e xileno (BTX), via processos tipo-Fenton, e verificou que foi bastante eficiente na remoção desses contaminantes. Porém, nos ensaios de fitotoxicidade após o tratamento, usando como organismo-teste as sementes de alface, verificou que não houve germinação, que pode ser um indicativo que houve formação de intermediários mais tóxicos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado em 8 etapas. Inicialmente o resíduo borra de óleo combustível OC usado foi coletado na empresa Lubeclean - distribuidora e purificadora de lubrificantes LTDA, sendo então caracterizado física e quimicamente. Na segunda etapa foram realizadas as curvas analíticas para quantificação dos HPAs. Na terceira etapa foram empregados os POA homogêneos visando à degradação dos HPAs do resíduo em estudo. Na quarta etapa foram sintetizados os catalisadores de BiVO_4 e realizadas as misturas com TiO_2 seguindo-se de uma quinta etapa onde foi realizada a caracterização físico-química dos catalisadores. Na sexta etapa foi realizado a avaliação dos catalisadores nos processos de fotocatalise para degradação do resíduo em estudo. Em uma sétima etapa procedeu-se com um estudo cinético. Por fim, em uma oitava etapa procedeu-se o estudo de ecotoxicidade do resíduo usando como organismo-teste sementes de alface e coentro. Essas etapas estão sintetizadas na Figura 10

Figura 10 — Fluxograma das etapas de desenvolvimento do trabalho



Fonte: A Autora (2019).

3.1 COLETA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS RESÍDUOS

O material usado no presente estudo foi coletado em uma empresa especializada em tratamento de resíduos sólidos, localizada em João Pessoa – PB.. A Figura 11 apresenta uma amostra da borra coletada, e utilizada no desenvolvimento do trabalho.

Figura 11— Amostra borra de óleo combustível



Fonte: A Autora (2019).

Para a realização da coleta foi usado um recipiente de 50 litros. Os resíduos, no ato da coleta, estavam armazenados em barris de 200 kg, sendo realizada a amostragem de 20 barris diferentes, totalizando uma amostra de aproximadamente 20 kg. Os resíduos sólidos coletados eram provenientes da queima de óleo combustível usado em termoeletricas para geração de energia.

Os resíduos foram caracterizados de acordo com a metodologia da *American Public Health Association* (APHA), avaliando-se as propriedades físicas e químicas tais como: pH, teor de metais, análise elementar e cinzas (percentuais de carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre) e teor inicial de HPAs.

3.1.1 Teor de metais/semimetal da borra

A quantificação do teor de metais foi realizada por espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP). Inicialmente a amostra foi submetida a um pré-tratamento (digestão da amostra) que consistiu em pesar 0,50 g e, adicionar à mesma, 0,58 g de KMnO_4 (99%, Vetec). Em seguida foi realizada sua homogeneização a 150 °C e adicionado 1 mL de solução de H_2SO_4 (Dinâmica. P.A, 95%) concentrado, até o vapor cinza deixar de ser liberado (indicativo de liberação de SO_3). A amostra foi resfriada a

25 °C, sendo adicionados à mesma 2,0 mL de solução concentrada de HNO₃ (Vetec. P.A, 65%), sendo agitado até todo o vapor marrom avermelhado ser liberado (indicativo da presença de NO₂). Após novo resfriamento a 25 °C, foram adicionados 10 mL de solução de HCl (Dinâmica. P.A, 37%) concentrado e em balão volume volumétrico, completado o volume para 100 mL e então realizada a leitura em ICP, sendo realizada a quantificação dos metais Al, Ba, Cd, Ca, Pb, Co, Cr, Sr, Fe, Ga, In, Li, Mg, Mn, Ni, Ag, K, Na, Zn além do semimetal B. As análises foram realizadas em um equipamento do ICP OES da Perkin Elmer, modelo Optima 730, na Central Analítica, do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.1.2 Análise elementar e teor cinzas da borra

Para a determinação dos percentuais de C, H, N, S e O denominado de (CHNOS), na borra em estudo, foi realizado o estudo de análise elementar. O teor em percentual (%) de oxigênio foi calculado através do balanço de massa apresentado na Equação 12:

$$\text{Teor O (\%)} = (100 - (\% \text{ C} + \% \text{ H} + \% \text{ N} + \% \text{ S} + \% \text{ CZ})) \quad (12)$$

Esta análise foi realizada pesando-se aproximadamente 3,0 mg da amostra da borra (sem tratamento) em uma cápsula de estanho, que foi colocada no amostrador automático do equipamento. O equipamento utilizado foi um analisador de modelo EACHNS-O 1110 séries, marca Thermo Quest CE Instruments, usando o He como gás de arraste a uma vazão de 130 mL·min⁻¹ e O₂ como gás de queima a uma vazão de 300 mL·min⁻¹. A temperatura do reator permaneceu a 1000 °C por 420 s, em ar sintético. O ensaio de análise elementar foi realizado na Central Analítica, do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

O teor de cinzas foi determinado baseado na metodologia - NBR ABNT 9842. Inicialmente o cadinho foi calcinado na mufla por um período de 6 h a uma temperatura de 800 °C. Após este período e resfriamento da mufla a 100 °C, retirou-se o cadinho para um dessecador e após o resfriamento a temperatura de 25 °C o mesmo foi pesado. O procedimento foi repetido até estabilização da sua massa. Foram então

pesados 10,0 g da amostra e o cadinho foi colocado na mufla a 800 °C, por um período de 6 h. Após este período, a amostra foi pesada e o procedimento repetido até estabilização da massa, que ocorreu em um período que totalizou 12 h. O teor de cinzas foi então calculado pela Equação 13:

$$\% \text{ Cz} = \frac{m}{M} \times 100 \quad (13)$$

sendo: m a massa da cinza (g) e M a massa da borra (g).

3.1.3 Potencial hidrogeniônico (pH) e densidade aparente da borra

Para a realização do ensaio de pH foram utilizadas 50g de amostra da borra em estudo. À essa massa de amostra foram adicionados 50 mL de água e a mistura ficou sob agitação por 1 hora. Após este período foi medido o pH da parte aquosa. A metodologia utilizada foi adaptada da USEPA – metodologia EPA 9045D (USEPA, 2004) e a leitura do pH foi realizada utilizando um pHmetro digital de marca Quimis, modelo q400.

Para a determinação da densidade aparente foi utilizada uma adaptação da metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - Embrapa (2011), denominada densidade aparente pelo método da proveta. O método consiste em pesar uma proveta de 100 mL, encher a mesma com o material em estudo, usando aproximadamente 30 g por vez, seguindo-se a compactação da amostra (com 10 leves batidas). Esta operação foi repetida até nivelar a proveta no volume de 100 mL e então a mesma foi pesada. A densidade aparente foi calculada pela Equação 14:

$$\text{Densidade aparente} = m/V \quad (14)$$

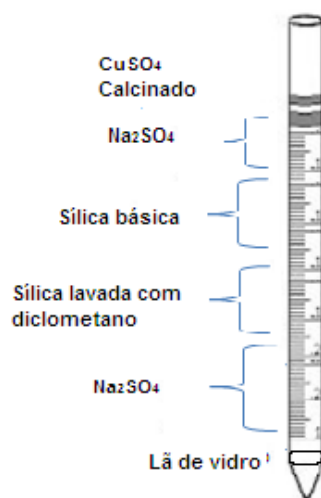
sendo: m a massa da borra (g) e V o volume da borra na proveta (cm⁻³)

3.1.4 Extração dos HPAs de borra

A extração dos HPAs do resíduo borra seguiu a metodologia da EPA 3550c, que utiliza a extração líquido-sólido (ELS) por ultrassom. O procedimento foi realizado usando uma lavadora ultrassônica marca Ultronique, com frequência ultrasônica de 40 kHz. Para a extração, foi pesada em balança (GEHAKA, modelo AG200) uma massa de $0,300 \text{ g} \pm 0,001\text{g}$ da amostra foi colocada em um envelope preparado com papel de filtro quantitativo (faixa branca, F. Maia) sendo a amostra depositada no centro do papel e então dobrada, e então o envelope foi adicionado a um balão de 250 mL, de fundo chato. Em seguida uma mistura 1/1 de hexano/acetona foi adicionada ao respectivo balão. O material foi submetido ao processo de extração por um período de 1 h a 60 °C.

O extrato assim obtido foi levado a um rotaevaporador rotativo, marca Fisatrom, até redução do volume a aproximadamente 10 mL. Em seguida, foi preparada uma coluna *clean up* de 12 cm de altura com a finalidade de remover substâncias co-extrativas presentes no extrato. A coluna foi montada, sendo adicionada na parte inferior: lã de vidro, seguido por 2,0 cm de sulfato de sódio anidro, sílica gel lavada (5,0 cm), sílica básica (1,5 cm), sulfato de sódio anidro (1,0 cm) e sulfato de cobre calcinado (0,5 cm), adicionado na parte superior da coluna. Essa metodologia baseia-se na EPA 3630C (ROCHA. 2010; MORAIS. 2012). A distribuição dos materiais está representada na Figura 12.

Figura 12 – Coluna de *clean up*



Fonte: Adaptado de SPLABOR (2016)..

A preparação da coluna de *clean up* seguiu nas seguintes etapas: preparação dos materiais adsorventes sílica lavada com diclorometano – DCM, secagem do sulfato de sódio (Na_2SO_4) e calcinação do sulfato de cobre pentahidratado.

Para preparação da sílica lavada com DCM (F. Maia. P.A), foi utilizada uma massa de 100 g de sílica gel 60 (Merck, tamanho de partícula de 0,063 a 0,2 mm). A sílica foi transferida para uma coluna de vidro, com lã de vidro na base, e então lavada com 350 mL de DCM (5 lavagens com 70 mL de DCM cada). Após a eluição, a sílica foi transferida para um recipiente de vidro, coberto com papel alumínio permanecendo em repouso por um período de 12 h, para evaporar o DCM residual. Para a ativação, a sílica foi deixada por 24 h em estufa a 105 °C (LOUREIRO, 2010).

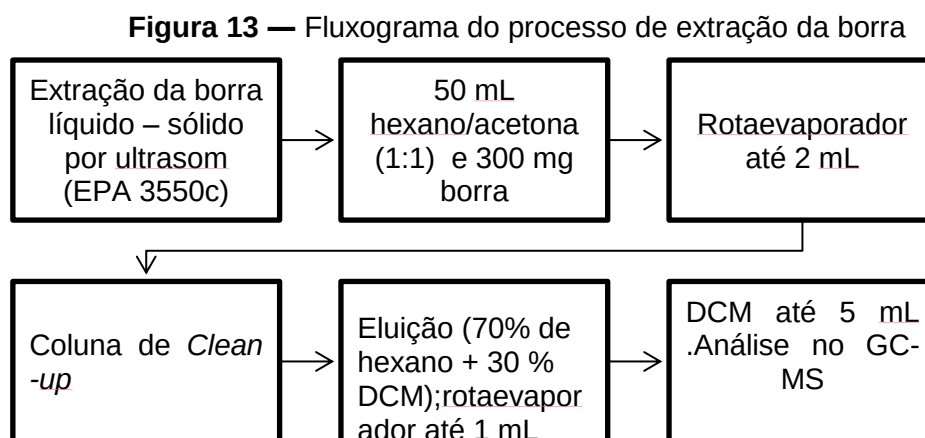
Para a obtenção da sílica básica, foi preparada uma solução 112 g de KOH dissolvidos em 500 mL de metanol, que foi transferida para um balão de fundo redondo de 250 mL e levada ao rotaevaporador, sem uso do sistema de vácuo para homogeneização por 1 h. Após a completa homogeneização da solução alcoólica básica, foram adicionados 200 g de sílica gel 60 (Merck. tamanho de partícula de 0,063 a 0,2 mm). A mistura foi levada ao rotoevaporador a 60 °C por 90 min, sem vácuo. Transferiu-se a solução para uma coluna de vidro, com lã de vidro na sua base e recolheu-se o metanol. A sílica foi lavada por três vezes com 70 mL de DCM de cada vez. Após a lavagem, a sílica foi recolhida em um recipiente, fechado com papel alumínio (com pequenos furos) para evaporação do solvente por 12 h, e então levado à estufa a 130 °C por 24 h (LOCATELLI, 2006; LOUREIRO, 2010).

O Na_2SO_4 anidro foi seco em estufa, sendo usando 300 g desse sal, que foram adicionados a uma cápsula de porcelana a 120 °C, por 4 h. Para o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foram utilizados 100 g do sal e o mesmo foi calcinado em mufla por 2 h a 300 °C.

A coluna foi lavada com 10 mL de mistura de eluição 70:30, ou seja, 7,0 mL de hexano (F. Maia, P.A.) e 3,0 mL diclorometano – DCM (F. Maia, P.A.). O extrato rotaevaporado foi passado na coluna, sendo o balão lavado duas vezes com 5 mL da solução de eluição. O novo extrato obtido foi então levado ao rotaevaporador até ser obtido 1 mL do extrato que foi transferido para um balão volumétrico, capacidade 5 mL, sendo o volume completado com DCM (Panreac AppliChem, grau cromatográfico) e

então acondicionado em freezer (- 3 °C) para posterior quantificação por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa CG-EM.

A Figura 13 apresenta de modo simplificado, um fluxograma do processo de extração da borra de OC



Fonte: A Autora (2019).

3.2 QUANTIFICAÇÃO DOS HPAs E CURVA ANALÍTICA

A quantificação dos HPAs seguiu a metodologia da USEPA EPA 8270-D (USEPA, 2014). Para aquisição dos dados foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massa CG — EM, marca SHIMADZU modelo QP5050 A, sendo executado o modo de varredura (SCAN) para identificação dos HPAs e monitoramento de íon seletivo (SIM) para quantificação dos mesmos. O GC-EM usado em todas as quantificações dos HPA realizadas no presente trabalho pertence ao laboratório de Microbiologia Ambiental e Industrial – LAMAI, do Departamento de Antibióticos da UFPE.

Os parâmetros cromatográficos da metodologia utilizada para a quantificação dos HPAs encontram-se listados na Tabela 5.

Tabela 5 — Parâmetros cromatográficos da metodologia de quantificação dos HPAs.

Parâmetros da metodologia	Valores
Coluna	DB-5 ms; L=30 m;d.i = 0,25 mm
Temperatura do injetor (°C)	250
Temperatura da interface (°C)	300
Vazão do He (mL·min ⁻¹)	1,2
Modo de injeção	<i>splitless</i>
Volume de injeção (μL)	1
Programação de temperatura (°C)	45 °C (1 min), 45 °C min ⁻¹ até 130 °C; 10 °C min ⁻¹ até 180 °C; 6 °C min ⁻¹ até 240 °C; 10 °C min ⁻¹ até 310 °C (5 min)

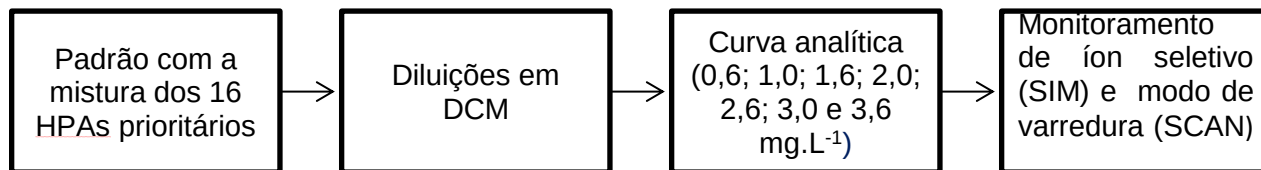
Fonte: A Autora (2019).

3.2.1 Construção da curva analítica

Para a identificação e quantificação dos HPAs por CG-EM, foi adquirida uma amostra padrão com a mistura dos 16 HPAs prioritários (AccuStandart. lote 212051400, validade maio de 2022) cuja concentração era de 2000 mg·L⁻¹.

A partir desta mistura foram realizados diluições com DCM (Panreac AppliChem, grau cromatográfico) para uma solução estoque de 200 mg·L⁻¹ e então, a partir desta solução, foram realizadas as diluições para a construção da curva analítica nas seguintes concentrações : 0,6; 1,0; 1,6; 2,0; 2,6; 3,0 e 3,6 mg·L⁻¹, sendo utilizado uma seringa de 500 μL marca Agilent.

A técnica modo de varredura - SCAN, foi utilizada para a determinação dos tempos de retenção dos 16 HPAs em estudo e o monitoramento do íon selecionado - *Select Ion Monitoring* (SIM) para a construção das curvas e posterior quantificação dos HPAs. A Figura 14 apresenta um fluxograma das etapas de construção das curvas analíticas.

Figura 14 — Fluxograma das etapas de construção da curva analítica

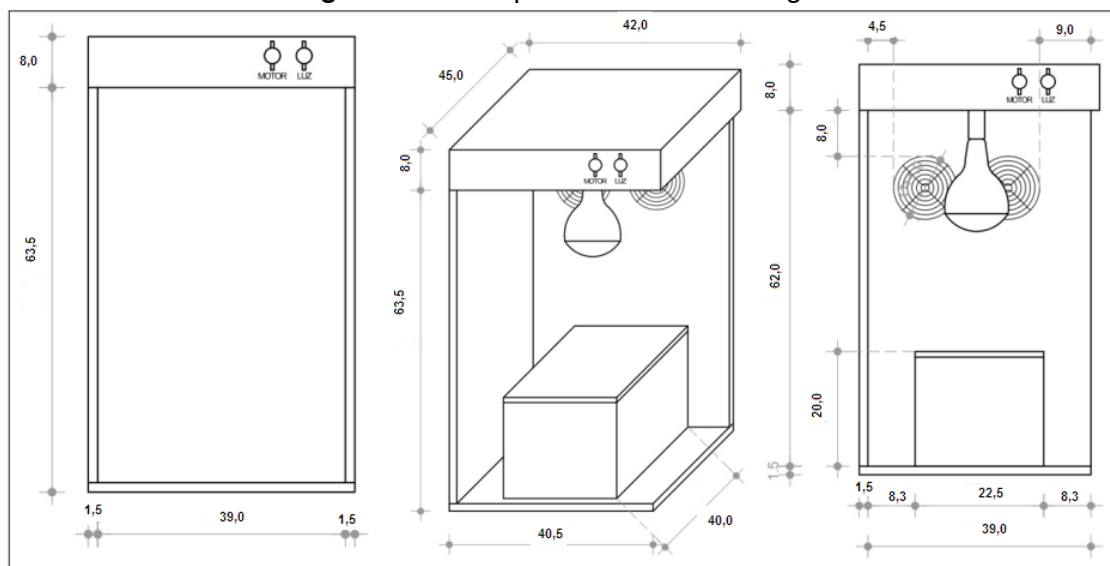
Fonte: A Autora (2019).

3.3 PROCESSOS HOMOGÊNEOS

Nos processos homogêneos foram realizados estudos de degradação dos HPAs presentes na borra, utilizando os processos de fotólise, bem como os POAs homogêneos Fenton e foto-Fenton com ferro endógeno.

3.3.1 Descrição dos reatores de bancada

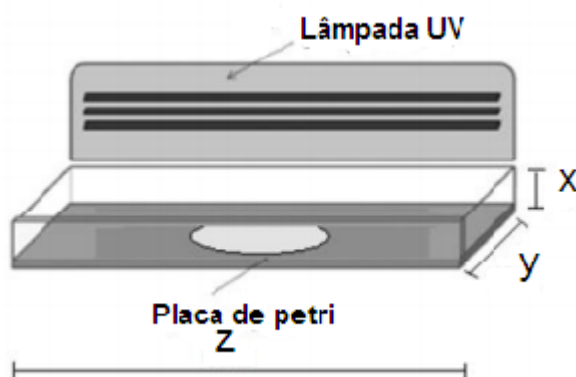
Figura 15 apresenta um esquema do reator *sunlight*. Este reator de bancada consiste de uma caixa de madeira (as dimensões estão apresentadas no esquema), revestidos com papel alumínio, dotado de um sistema de ventilação para exaustão, e uma lâmpada para emissão de radiação.

Figura 15 — Esquema do reator *sunlight*

Fonte: Adaptado de Santana *et al.* (2018)

O esquema dos reatores de bancada usados com as lâmpadas que emitem as radiações UV-A, UV-B, UV-C, está representado na Figura 16 (para os reatores UV-A e UV-B: X= 9,5 cm, Y =27 cm, Z= 72 cm; para UV-C: X= 9,5 cm, Y =23 cm, Z= 96 cm). Os reatores são caixas confeccionadas em madeira, com abertura superior, revestidos em papel alumínio e providos com lâmpadas conforme descritos na Tabela. 6.

Figura 16 — Esquema dos reatores V-A, UV-B, UV-C.



Fonte: Adaptado de Rocha (2010)

As descrições das potências das lâmpadas usadas, bem como a radiação empregada nos experimentos estão listadas na Tabela 6.

Tabela 6 — Descrição das lâmpadas usadas nos reatores de bancada.

Tipo de radiação	Nº de lâmpadas	Potência total (W)	Marca/modelo	Distância Lâmpada/amostra (cm)
<i>sunlight</i>	1	300	Osram®/ ultravitalux	20,0
UV-A (320-400 nm)	3	60	XELUX/BLB T10	8,0
UV-B(280-315 nm)	3	60	G-light /FL T8	8,0
UV-C(280 -315 nm)	3	90	Philips/TUV 630T8	8,0

Fonte: A Autora (2019).

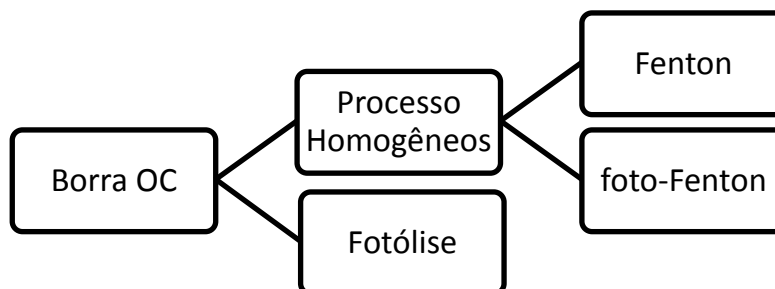
Cada reator comportou seis placas de Petri por experimento, sendo mantidas as distâncias dessas a lâmpada conforme mostrado na Tabela 6.

3.3.2 POAs homogêneas

A fim de degradar os HPAs presentes na borra de OC, foram utilizados os POAs homogêneos Fenton e foto-Fenton com ferro endógeno. Foram feitos testes iniciais para determinar valores aceitáveis de tempo (t) e de concentração de H_2O_2 para iniciar os processos em estudo.

Para verificar a contribuição da radiação ao processo, foram realizados testes de fotólise para todas as radiações em estudo. A Figura 17 mostra um fluxograma dos processos homogêneos usados.

Figura 17 — Fluxograma dos processos homogêneos



Fonte: A Autora (2019).

3.3.2.1 Processo Fenton

Na realização dos testes preliminares, foram usando concentrações de H_2O_2 (30%, Dinâmica) de $150\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $450\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $620\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $730\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, por um período de 6 horas (tanto para processo Fenton como foto-Fenton - Apêndice 1)

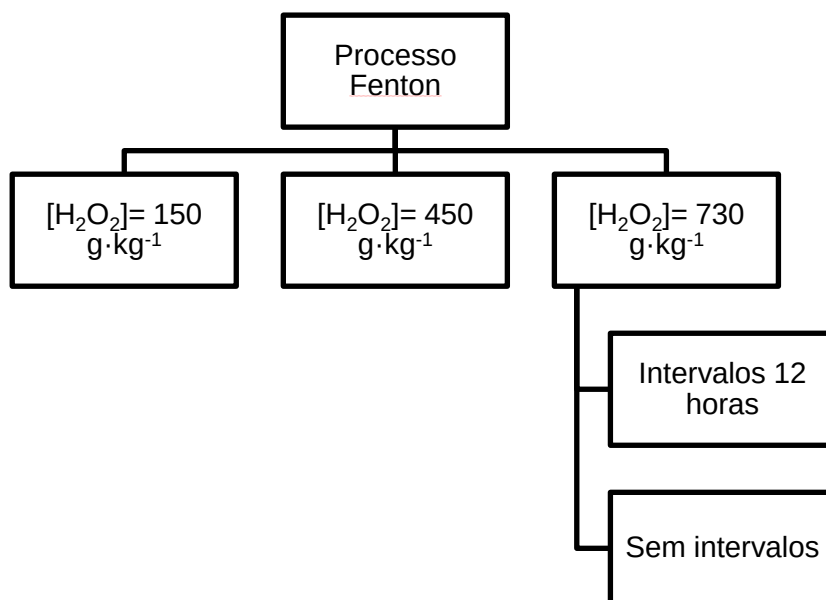
Para tanto a borra em estudo foi espalhada em uma placa de Petri de vidro, medindo $6,0 \times 1,5\text{ cm}$, sendo mantidas placas com a mesma especificação para todos os experimentos realizados no decorrer do trabalho. Nestes experimentos foram usados em cada placa $600,0\text{ mg}$ de amostra. As placas foram então colocadas em um reator,

sem o acionamento das luzes. Baseado nos resultados desse estudo foi modificadas as condições para os testes para o processo Fenton.

Assim, foram estudadas três concentrações diferentes de H_2O_2 : $450 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $620 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $730 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, e o processo foi realizado em um período de 24 horas sendo mantido o pH natural da amostra (6,2) e com a concentração de ferro endógeno de $36,28 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, e o H_2O_2 foi adicionado as amostras de forma fracionada a cada 2 h (para a adição deste foi usado um recipiente plástico de 10 mL provido de uma bomba spray para deposição do H_2O_2 sobre a amostra por aspersão).

Também foi verificado se o fato de interrupção na reação causaria grandes diferenças na degradação. Para tanto, foram realizados dois experimentos sendo um por 24 h contínuas e outro com intervalo de 12 h, ou seja, 12 h de reação com uma parada de 12 h e mais 12 h de reação (para parar a reação de Fenton foi retirado o H_2O_2 presente na amostra). Os demais parâmetros foram mantidos os mesmos. Um Fluxograma simplificado desse processo está apresentado na Figura 18.

Figura 18 — Fluxograma do processo Fenton

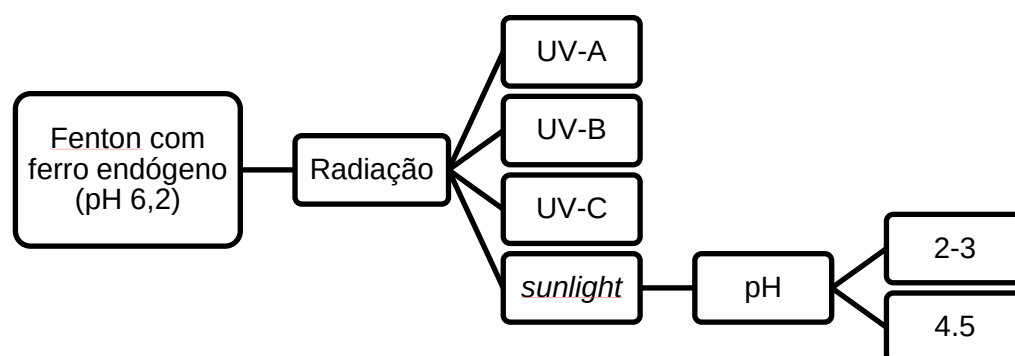


Fonte: A Autora (2019).

3.3.2.2 Processo foto-Fenton com ferro endógeno

O processo foto-Fenton foi realizado usando os mesmos parâmetros do processo Fenton, ou seja, $t = 24$ h; massa amostra= 600 mg e $[H_2O_2]$ a melhor do processo Fenton. Neste processo, foram realizadas variações no pH da amostra em: (2-3); (4-5) e o natural (6,2), e foram testados as radiações: UV-A, UV-B, UV-C e *Sunlight*. A Figura 19 mostra um fluxograma do processo foto-Fenton executado no presente trabalho.

Figura 19 — Fluxograma do processo foto-Fenton



Fonte: A Autora (2019).

3.3.3 Fotólise

Para avaliar o efeito da radiação na degradação dos HPAs presentes na borra de OC, foi realizado o estudo via fotólise. Para tanto foram testadas as radiações usadas no estudo de foto-Fenton, sendo a massa amostra= 600 mg depositada em placas de Petri e o tempo de exposição total de 24 h sendo que a cada 8 h de exposição houve um intervalo de 12 horas conforme resultados dos estudos anteriores.

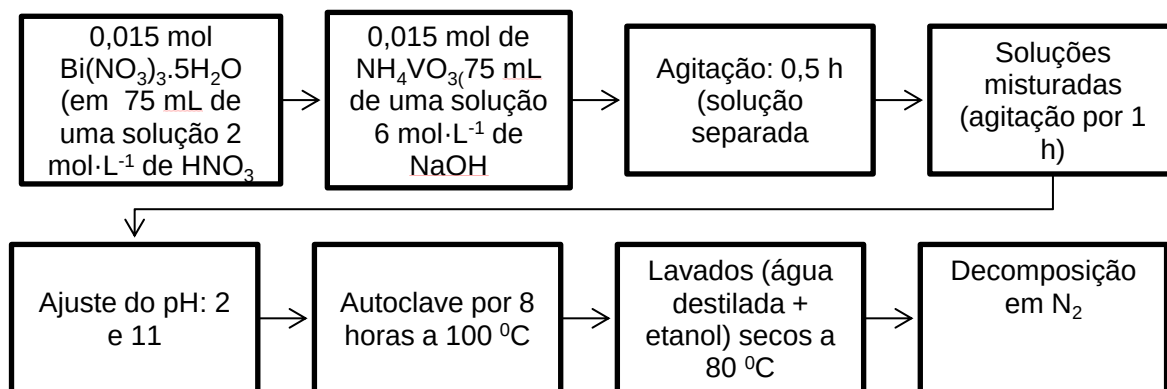
3.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Visando a aplicação de catalisadores nos POAs heterogêneos, foram preparados materiais à base de vanádio para testes fotocatalíticos e para comparação de desempenho desses com o TiO_2 . O processo usado para a síntese destes materiais seguiu a via hidrotermal.

3.4.1 Preparação e caracterização do BiVO_4

O catalisador BiVO_4 foi preparado utilizando o processo hidrotérmal. A Figura 20 apresenta o fluxograma do processo.

Figura 20 — Fluxograma do processo de preparação do BiVO_4



Fonte: A Autora (2019).

Para a preparação do BiVO_4 foram usados 7,275 g de $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,015 mol) (Vetec, P.A) e 1,7526 g de NH_4VO_3 (0,015 mol) (Vetec, P.A) que foram dissolvidos em 75 mL de uma solução 2 mol·L⁻¹ (126 g·L⁻¹) de HNO_3 (65%, Dinâmica, P.A) e 75 mL de uma solução 6 mol·L⁻¹ (240 g·L⁻¹) de NaOH (97%, Química Moderna), separadamente. Cada solução foi agitada por um período de 0,5 h a 25 °C e, posteriormente, foram misturadas em proporção 1:1 razão molar. A mistura permaneceu sob agitação por 1 h, conforme metodologia descrita por Kunduz e Soylu (2015).

Visando à obtenção de materiais com pH diferentes (2 e 11), foram preparadas duas misturas. O pH foi ajustado utilizando uma solução de HNO_3 a 65% (Dinâmica, P.A). As misturas foram então transferidas para vasos de politetrafluoretileno (PTFE) de 45 mL, fechados, colocados em autoclaves de aço inoxidável, e então levados para estufa a 100 °C em por um período de 8 h. Os precipitados formados foram filtrados e lavados três vezes com água destilada (50 mL de cada vez) e três vezes com etanol absoluto (50 mL de cada vez). Após a lavagem, o material retido no papel de filtro foi seco em estufa a 80 °C por 12 h (KUNDUZ; SOYLU, 2015). Após essa etapa, foi

realizada a análise termogravimétrica (ATG) dos precursores obtidos, para determinação das condições de decomposição dos mesmos.

3.4.2 Decomposição dos precursores

Para a obtenção dos catalisadores, foi realizada a decomposição dos precursores utilizando um reator de quartzo conectado a forno tubular elétrico (Marca Lindberg. Blue M). Foram usados 20 g de cada precursor. O forno foi programado com uma rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, partindo de $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ até a temperatura observada para cada material. O BiVO_4 (pH 2) foi submetido a uma temperatura de $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h, com fluxo de N_2 e o precursor BiVO_4 (pH 11) foi decomposto nas mesmas condições a uma temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h.

3.4.3 Impregnação úmida $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$

Nessa etapa, em um béquer de 600 mL, 8,0 g de TiO_2 foram misturadas a 2,0 g de BiVO_4 (80:20 em peso) e adicionados 100 mL de água destilada. Esta mistura permaneceu sob agitação magnética por 8 h. Após este período, foi realizada a filtração do material, posteriormente foi seco em estufa a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas (ZAIDAN *et. al.* 2017). Uma etapa posterior de calcinação foi realizada a fim de obter o catalisador desejado, em forno tipo mufla, a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, por 4 h.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A determinação das propriedades estruturais, texturais e morfológicas dos materiais preparados (precursores/e ou catalisadores) foi realizada através das técnicas de análise termogravimétrica (TG/DTG), difração de raios-X (DRX), área superficial (BET) e volume de poros, infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura acoplado a energia dispersiva de raios X (MEV-EDS).

3.5.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica da mistura dos sais precursores de BiVO_4 foi realizada utilizando uma termobalança STA 6000 da marca Perkin Elmer. As amostras foram analisadas na faixa de temperatura de 30 a 900 °C com uma taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹, sob fluxo de N_2 de 20 mL·min⁻¹. A partir dos dados da análise térmica dos precursores, foram determinadas as temperaturas para calcinação dos mesmos. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologias Limpas — LaTecLim da Universidade Federal de Pernambuco — UFPE.

3.5.2 Caracterização textural

A caracterização textural dos catalisadores BiVO_4 (pH 2), BiVO_4 (pH 11), TiO_2 , BiVO_4 (pH 2)/ TiO_2 , BiVO_4 (pH 11)/ TiO_2 foi realizada por adsorção/dessorção de N_2 pelo método de BET (Brunauer, Emmett, Teller), para determinação área superficial e de BJH (Barret, Joyner, Halenda). Para a determinação de volume dos poros. A área superficial foi determinada através da adsorção de N_2 a 77 ± 5 K, sendo usado cerca de 300 mg de amostra. O equipamento utilizado foi um Micromeritics modelo ASAP 2020, do Laboratório de Síntese de Catalisadores — LSCat, da Universidade Federal de Alagoas — UFAL.

3.5.3 Difração de Raios-X

A identificação das fases cristalinas presentes nos catalisadores (BiVO_4 (pH 2), BiVO_4 (pH 11), TiO_2 e $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$) foi realizada por difração de Raios X – DRX, utilizando um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6000, com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30 kV e 15 mA), sendo utilizado o intervalo $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de 0,02° e aquisição de 6 s por passo. As análises de DRX foram realizadas no LSCat da UFAL.

A identificação das fases cristalinas foi realizada com o auxílio das *Crystallographic Information File* – CIF, disponíveis na plataforma *Crystallography Open Database*, e do programa *HighScore Plus* (versão 3.0c), versão gratuita, da *PANalytical*.

3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As características morfológicas dos materiais utilizados nesse trabalho foram investigadas por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL JSM-5900 com filamento de tungstênio, instalado no Departamento de Física — UFPE. A metalização da amostra foi realizada na Central Analítica — UFPE em um equipamento de *Íon Sputer*, modelo SCD 050.

3.5.5 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras dos catalisadores foram analisadas na faixa de comprimento de onda de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 150 scans, em um equipamento da marca BRUKER, modelo TENSOR27. Os espectros foram obtidos através do método Reflectância Total Atenuada - ATR, para o qual uma pequena quantidade de amostra é colocada com auxílio de uma espátula sem nenhum preparo prévio no suporte ATR platium conectado ao equipamento de Infravermelho. Os resultados foram apresentados através do software OPUS (Versão 7.2). As análises foram desempenhadas no Laboratório de Combustíveis – LAC da UFPE.

3.6 PROCESSOS HETEROGÊNEOS

Para os testes fotocatalíticos, visando a degradação dos HPAs da borra em estudo, foram utilizados como fotocatalisadores o TiO_2 (P25) e o BiVO_4 (a valores de pH 2 e 11), bem como a mistura destes dois catalisadores totalizando cinco amostras.

Com base nos resultados dos processos homogêneos, foram realizados os experimentos com os cinco catalisadores preparados, sendo usados os mesmos reatores, descritos no item 3.3.1 e mantidas as mesmas configurações de distância das amostras, as lâmpadas e usadas placas de Petri com os mesmos diâmetros e os mesmos parâmetros do processo Fenton, ou seja, $t = 24\text{ h}$; massa amostra (m_{amostra}) =

600 mg e $[H_2O_2]$ a radiação *sunlight*, massa do catalisador (m_{cat}) = 60 mg (10% em relação a massa da amostra de borra de OC).

Após a realização dos ensaios sob as condições descritas, foram realizadas as extrações dos HPAs da matriz e então quantificado em CG-EM, sendo a eficiência do processo quantificado em percentual de degradação dos HPAs e, partindo do melhor resultado, procedeu-se o estudo cinético.

3.7 ESTUDO CINÉTICO

Após definição do catalisador mais eficiente, através do estudo descrito no item 3.6, os resultados obtidos nos processos homogêneos e heterogêneos foram comparados e então realizados os experimentos para determinação da cinética reacional do processo. Neste estudo, foram usadas a radiação, concentração de H_2O_2 , tempo e melhor processo estudado.

No estudo cinético foram realizados experimentos nos intervalos de tempo: 0, 6, 12, 18, 24, 36 e 48 h, sendo usadas placas de Petri, massa amostra = 600 mg e $[H_2O_2]$ a melhor do processo heterogêneo, massa do catalisador (m_{cat}) = 60 mg (10% em relação a massa da amostra de borra de OC), sendo realizada a extração e quantificação da degradação dos HPAs das amostras já descritas nos processos homogêneos.

Com os resultados experimentais de degradação ao longo do tempo, foi realizado o estudo da modelagem cinética baseada no modelo de pseudo – primeira ordem, conforme o trabalho de Dong *et al.* (2010).

Após a determinação das condições ótimas obtidas no estudo cinético, da degradação dos HPAs via POAs heterogêneos, procedeu-se o estudo sobre a ecotoxicidade.

3.8 ENSAIOS DE TOXICIDADE

A avaliação da ecotoxicidade das amostras com melhor percentual de degradação foi realizada segundo os procedimentos de Lopes (2014). Neste estudo, foram utilizadas sementes de dois organismos teste: alface (*Lactuca sativa*) e coentro (*Coriandrum sativum* L.).

Para a realização dos testes de toxicidade, foi utilizado solo adquirido no comércio (terra vegetal composta; marca: viva verde). Os percentuais da borra tratada nas condições otimizadas pela cinética, usados nos testes de toxicidade, foram dissolvidos em 1 mL da mistura de extração da borra (50% acetona e 50% hexano.) e acrescentados a estes 20 g de solo, então transferidos para copos plásticos de 50 mL), permanecendo em repouso por 8 dias para dispersão da matriz no solo. A cada copo contendo 20 g de solo, e percentuais de: 0,05; 0,1 0,125 e 0,15 % da borra tratada, além de 0,15% de borra sem tratamento. Estes percentuais foram baseados nos estudos de Tang *et al.* (2011). Após esse período, à mistura de solo com a borra incorporada foram adicionados 1,0 mL de água e 10 (dez) sementes de cada organismo-teste em análise. Os recipientes plásticos foram cobertos com plástico filme, a fim de não perder umidade, e incubados em ambiente fechado durante 168 h (7 dias, seguindo as especificações de germinação das espécies em estudo) a $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, na ausência de luz. Para cada percentual de borra, foram realizados ensaios de toxicidade em quintuplicata. Foi também realizado o controle negativo (CN) para verificar a eficácia do ensaio (REDE, 2011). No controle negativo foi utilizado o solo sem a contaminação da borra oleosa, apenas contendo 1mL da solução hexano/acetona.

Após o período de 168 h, as plântulas foram retiradas dos recipientes plásticos sendo removido o solo agregado sendo feita a contagem de sementes germinadas e a medição dos comprimentos de raiz.

A partir dos dados de germinação e comprimento da raiz, foi calculado o índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação (IG). O cálculo destes parâmetros foi realizado utilizando as Equações 11 e 12, respectivamente (YOUNG *et al.*, 2012):

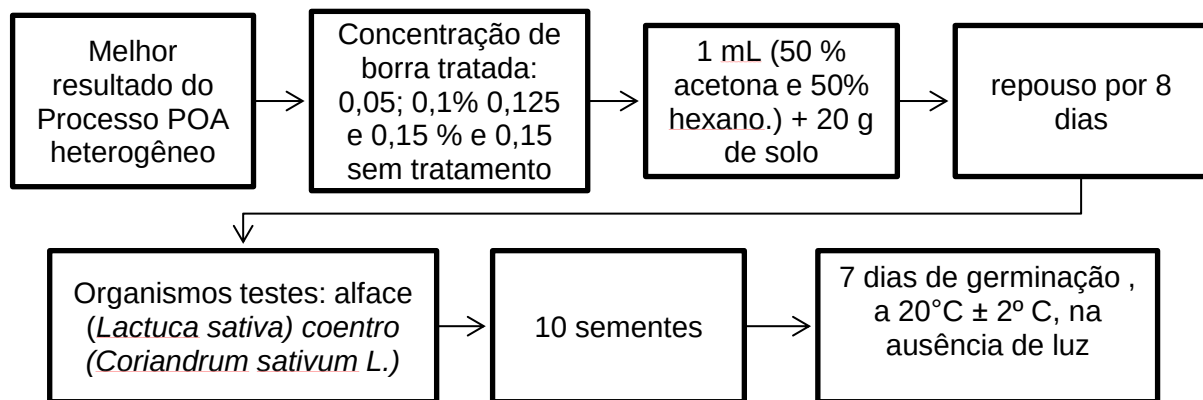
$$ICR = \frac{CRA}{CRC} \quad (15)$$

$$IG = \frac{ICR(SGA)}{SGC} \times 100 \% \quad (16)$$

sendo: CRA - comprimento da raiz total na amostra (cm); CRC - comprimento da raiz total no controle negativo(cm); SGA - número de sementes germinadas da amostra (cm); SGC- número de sementes germinadas no controle negativo (cm).

A Figura 21 apresenta um fluxograma com as etapas realizadas nos ensaios de toxicidade.

Figura 21 — Fluxograma dos ensaios de toxicidade

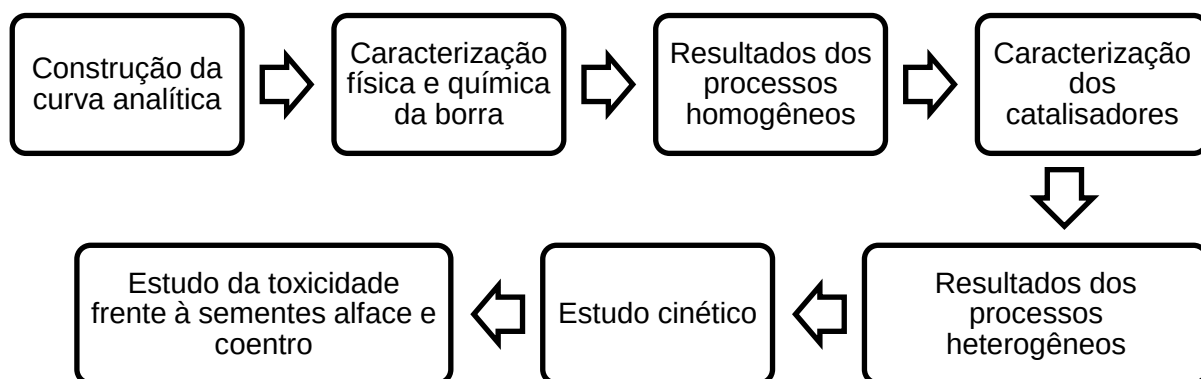


Fonte: A Autora (2019).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho. Inicialmente apresentam-se os resultados obtidos na construção da curva analítica para quantificação dos HPAs do material em estudo, a caracterização física e química da borra de OC, bem como os resultados dos tratamentos via processos Fenton, foto-Fenton com ferro endógeno e fotólise para o material em estudo. Ainda são apresentados a caracterização dos catalisadores sintetizados no presente trabalho e sua aplicação na degradação da borra em estudo bem como o estudo cinético nas melhores condições estudadas para a degradação dos HPAs e o efeito da toxicidade desta borra após tratamento frente às sementes de alface e coentro. O Fluxograma do das etapas do trabalho está apresentado na Figura 22:

Figura 22 — Fluxograma representativo das etapas dos resultados.



Fonte: A Autora (2019).

4.1 QUANTIFICAÇÃO DOS HPAs E CURVA ANALÍTICA

Através da realização de um *scan* foram determinados dos tempos de retenção dos HPAs presentes na mistura do padrão destes compostos. Os valores determinados para os 16 HPAs prioritários estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 — Tempos de retenção dos HPAs usados no estudo.

HPA	T.R.* (min)	HPA	T.R. (min)
Naftaleno	5,067	Benzo(a)antaceno	20,508
Acenaftileno	7,492	Criseno	20,633
Acenafteno	7,850	Benzo(b)fluoranteno	23,658
Fluoreno	8,933	Benzo(k)fluoranteno	23,717
Fenantreno	11,425	Benzo(a)pireno	24,433
Antraceno	11,558	Indeno(1.2.3-cd)pireno	27,258
Fluoranteno	15,342	Dibenzo(a.b)antraceno	27,333
Pireno	16,108	Benzo(g.h.i)perileno	27,958

* T.R: tempos de retenção

Fonte: A Autora (2019).

Após a determinação dos tempos de retenção para os 16 HPAs prioritários, e utilizando uma a solução de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (preparada pela diluição do padrão) foram preparadas outras soluções nas seguintes concentrações: 0,6; 1,0; 1,6; 2,0; 2,6; 3,0 e $3,6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e então construídas curvas analíticas para cada um dos HPAs em estudo em cada concentração, para a para quantificação destes contaminantes durante a realização do trabalho.

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA BORRA

A caracterização física e química da borra de OC foi realizada visando entender a composição do material em estudo. Para tanto, foram realizados testes para determinação dos metais/semimetal presentes na borra, análise elementar e cinzas, bem como medida do pH e densidade aparente do material, bem como a quantificação inicial do teor de HPAs no material em estudo.

4.2.1 Teor de metais/semimetal da borra

A quantificação dos metais presente na borra de OC foi realizada via ICP. As concentrações dos metais quantificados nesse estudo são apresentadas Tabela 8, onde os metais que apresentaram concentrações mais elevadas estão destacados em negrito.

Tabela 8 — Teor dos elementos na borra estudada

Elementos	Concentração (g·kg ⁻¹)	Metal/ semimetal	Concentração (g·kg ⁻¹)
Potássio (K)	96,61 ± 2,326	Boro (B)	0,335 ± 0.0520
Ferro (Fe)	36,28 ± 1,265	Bário (Ba)	0,335 ± 0,0070
Sódio (Na)	27,23 ± 0,398	Cobre (Cu)	0,300 ± 0,0058
Manganês (Mn)	25,08 ± 1,492	Prata (Ag)	0,268 ± 0,0135
Zinco (Zn)	16,03 ± 0,095	Bismuto (Bi)	0,256 ± 0,0086
Alumínio (Al)	13,19 ± 0,299	Índio (In)	0,236 ± 0,0025
Cálcio (Ca)	12,72 ± 0,172	Lítio (Li)	0,185 ± 0,0004
Magnésio (Mg)	3,000 ± 0,1097	Cobalto (Co)	0,141 ± 0,0015
Cromo (Cr)	0,750 ± 0,0157	Gálio (Ga)	0,116 ± 0,0010
Níquel (Ni)	0,729 ± 0,0241	Cádmio (Cd)	0,005 ± 0,0008
Chumbo (Pb)	0,339 ± 0,0013	Estrôncio (Sr)	0,0028 ± 0,0028

Fonte: A Autora (2019).

Na borra de OC verificou-se que maiores concentrações foram encontradas para potássio (96,61 mg·kg⁻¹) e ferro (36,28 mg·kg⁻¹). Estes valores mostraram-se inferiores aos encontrados por Rocha (2010) e Guimarães *et al.* (2016), para borra de armazenamento de petróleo em tanques. O alto teor de ferro pode ser atribuído os resíduos dos tanques de armazenamento do óleo durante o processo de estocagem, e ao tipo de resíduo, pois os óleos combustíveis que o formam se originam de frações residuais das unidades de destilação ou da desasfaltação e resíduo de vácuo, e assim

há uma acumulação de tais metais (PETROBRAS, 2013). As concentrações de potássio podem ser provenientes dos sais inorgânicos presentes no óleo (ROSA *et al.* 2015).

O alumínio (Al) não está ligado diretamente ao petróleo, mas a formações rochosas que o contêm, sendo assim uma possível fonte de contaminação dos óleos e seus derivados (GUIMARÃES *et al.* 2016). A concentração desse metal no material em estudo foi de $13,19 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ valor superior ao determinado por Guimarães *et al.* (2016) para borra de tanque (que foi de $658 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Em relação ao cálcio presente no óleo esse pode ser proveniente do carbonato de cálcio presente na água usada na realização de processo de elevação do petróleo dos poços que é realizado por injeção de água nos poços (ROSA *et al.* 2015).

Alguns metais tais como: ferro, zinco, cobre, chumbo, cobalto, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio, estão presentes na composição do petróleo, tanto dissolvidos na água emulsionada, como na composição de complexos organometálicos, sendo que estes tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo, e assim são uma possível fonte desses metais na borra de OC (THOMAS. 2001). Os valores desses metais determinados no presente trabalho foram superiores aos determinados por Al-Deg *et al.* (2014): Pb ($78 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e Zn ($247 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e Alonso-Hernández *et al.* (2011), ($56,878 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para Pb e $933,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ para Zn), presentes em óleo combustível.

A presença de metais neste tipo de material mostra a necessidade de levá-los em conta quando este contaminante for descartado, mesmo em caso de incineração já que os mesmos ficam depositados nas cinzas e contaminam os solos e águas. (ALONSO-HERNÁNDEZ *et al.* 2011).

O Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, na Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009, estabeleceu os valores das concentrações de metais aceitáveis tanto para áreas agrícolas, residenciais e industriais, bem como para águas subterrâneas (Pb: $72 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ limite de prevenção; $180 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ áreas agrícolas; $300 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ áreas residenciais; $900 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ áreas industriais) (água subterrânea de $10 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) (BRASIL. 2009).

Na amostra de borra em estudo o alto teor de ferro endógeno pode contribuir para o desenvolvimento das reações de Fenton e foto-Fenton, já que estas reações podem usar esse ferro para a geração de hidroxilas envolvidas nos POA.

4.2.2 Análise elementar e teor de cinzas da borra

A análise elementar quantifica os percentuais de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S) sendo o oxigênio (O) calculado pelo balanço de massa dos elementos e do teor de cinzas (descrito no item 3.1.2, Equação 12). Os resultados obtidos na análise elementar e do percentual de cinzas na borra em estudo estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9 — Análise elementar da borra estudada

Elemento	%
Carbono	63,9
Oxigênio	25,4
Hidrogênio	8,5
Enxofre	2,1
Nitrogênio	0,2

Fonte: A Autora (2019).

Observando a Tabela 9, verificou-se que os valores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio quando comparados aos valores da análise elementar para um petróleo que ainda não foi refinado (C: 83 - 87%; H: 11 - 14%; N: 0,11 - 1,7%; O: 0,1 - 2%) são inferiores (THOMAS, 2001), e o mesmo ocorre quando comparado à análise elementar do óleo combustível pesado (C: ~ 85%; H: ~ 13%; N: 0,5 - 2,0%; S: 0,5 - 7%) (GARANIYA *et al.* 2018). Tanto o petróleo como os seus derivados podem apresentar variações na sua composição química bem como diferenças nas suas propriedades físicas devido a sua composição elementar (MISITI; TEZEL; PAVLOSTATHIS. 2013).

No entanto, os valores encontrados na análise elementar foram coerentes, já que o composto em estudo é um material que já passou por um processo térmico para geração de energia. Ainda comparando os valores com estudos realizados por Lima,

(2014), verificou-se que os mesmos foram inferiores aos encontrados para resíduo de vácuo, cujos valores foram de C: 85,51%; H: 9,64%; N: 3,88% e S: abaixo do limite de detecção, devido ao óleo de OC ser um derivado desta fração da destilação do petróleo.

Em relação ao alto teor de enxofre, a borra em estudo foi originada da queima de óleo combustível oriundo de petróleo pesado, material com teor de enxofre elevado, sendo admitido pela Resolução da ANP de nº 03 de 27 de janeiro de 2016, um teor de 2,0 % de enxofre para o OC (BRASIL, 2016), apresentada no item 2.2.1.

Para 10,00 g de borra de OC, o percentual de cinzas obtido foi de 8,86 % de massa final. Este valor corrobora com os dados obtidos na análise elementar, confirmando que o material é predominantemente constituído por matéria orgânica. Se comparado com os percentuais de cinzas para borra de petróleo determinados por Guimarães *et al.* (2016), que foi de 16,83 %, o valor aqui determinado é a metade, porém a borra em estudo já foi submetida a processos térmicos em caldeira para geração de energia.

4.2.3 Potencial hidrogeniônico e densidade aparente

A medida do pH da borra em estudo foi realizada visando determinar sua acidez ou basicidade, já que esta propriedade influencia nos estudos de degradação via POAs. Na amostra de borra de OC foi determinado um valor de pH de 6,2. Que pode ser considerado assim um material próximo a faixa de pH neutro. Este valor de pH para borra corrobora com os resultados encontrados por Guimarães *et al.*, (2016) que foi de 6,0. Segundo a norma NBR 10004, considera que materiais com $2 \leq \text{pH} \leq 12,5$ são não corrosivos. Assim, esta borra de OC é classificada como um resíduo não corrosivo (ABNT, 2004).

A borra de OC em estudo apresentou um valor de densidade aparente de $0,93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a uma temperatura de 25°C , sendo este valor determinado pelo método da proveta. Este resultado é da mesma ordem de grandeza do determinado por Ururahy,

Pereira Jr e Martins, (1998) para borra bruta proveniente de armazenamento da Refinaria Duque de Caxias – REDUC, que foi de $0,9576 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Já Franco *et.al.* (2013) em estudos de borra de petróleo verificaram valor de $0,8520 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a 60°C . A densidade da borra depende da composição da matéria-prima originária. Diferenças nesses valores podem ser atribuídas às mesmas serem originadas de petróleos com grau API mais baixo, ou mesmo a temperatura de determinação da densidade, já que essa propriedade física é depende da temperatura.

4.2.4 Teor dos HPAs na borra de OC

Após a realização das curvas analíticas dos HPAs em estudo (descrito no item 4.1), procedeu-se a quantificação inicial desses contaminantes na amostra de borra de OC. Para tanto, foi realizado a extração dos HPAs da matriz em estudo utilizando a metodologia ultrassom conforme descrito no item 3.1.4, sendo obtido um extrato contendo os HPAs em estudo, que foi levado para quantificação via CG-EM. A Tabela 10 apresenta os valores médios das concentrações dos HPAs com seus desvios padrões σ , presentes na amostra em estudo (amostras sem tratamento).

Tabela 10 — Quantificação iniciais dos HPAs presentes na borra em experimentais volume de injeção = $1 \text{ } (\mu\text{L})$, modo SIM.injeção= $1(\mu\text{L})$

HPA	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$) $\pm \sigma^*$	HPA	Concentração ($\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$) $\pm \sigma^*$
Acenafteno	$99,9 \pm 3,1$	Fluoranteno	$7,5 \pm 1,2$
Acenaftileno	$52,0 \pm 0,4$	Benzo(b)fluoranteno	$6,5 \pm 0,5$
Naftaleno	$37,9 \pm 0,9$	Benzo(a)antraceno	$5,9 \pm 0,1$
Fluoreno	$21,9 \pm 1,2$	Benzo(g.h)perileno	$4,3 \pm 0,4$
Fenantreno	$21,2 \pm 1,6$	Benzo(a)pireno	$4,2 \pm 0,8$
Antraceno	$8,2 \pm 0,8$	Benzo(k)fluoranteno	$3,6 \pm 0,2$
Crizeno	$8,2 \pm 1,2$	Dibenzo(a.h)antraceno	$2,4 \pm 0,2$
Pireno	$8,0 \pm 0,1$	Indeno(1.2.3-cd)pireno	$1,8 \pm 0,1$
$\Sigma \text{ HPA}$			$293,56 \pm 0,77$

* Desvio padrão

Fonte: A Autora (2019).

Observando a Tabela 10, verificou-se que os valores das concentrações de HPAs estiveram acima do determinado por alguns autores para as frações de petróleo ou solos contaminados, como por exemplo, os resultados obtidos por Souza (2011), que estudou frações de petróleo em solo, e determinou uma concentração total de HPAs de $242,29 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e Rocha (2010), que determinou uma concentração total de HPAs de $218,22 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ em amostra de borra depositada nos tanques de armazenamento de petróleo.

Quando se analisou a contribuição individual de cada HPA para a concentração total destes, verificou-se que os compostos com as maiores concentrações são aqueles que apresentam as menores massas moleculares (do naftaleno até o antraceno), e apresentam ainda na sua estrutura 2 ou 3 anéis aromáticos, sendo que a contribuição desses foi de 82 % da concentração dos HPAs totais.

Os altos valores das concentrações de HPAs, determinados na borra, podem ser atribuídos a esta ser produto da combustão do óleo combustível, que já é proveniente do resíduo de vácuo no processo de destilação do petróleo, e os HPAs podem ser gerados pela combustão incompleta ou mesmo por pirólise de combustíveis fósseis (YOU LI *et al.* 2019). Estes compostos apresentam potencial carcinogênico, mutagênico, bioacumulativo e recalcitrantes, assim sendo, podem contaminar solo, água e o ar, logo, faz-se necessário o emprego de tratamentos para tais compostos.

4.3 PROCESSOS HOMOGÊNEOS

Visando a degradação dos HPAs na borra de OC em estudo, foram realizados testes usando os POAs homogêneos: Fenton e foto-Fenton com ferro endógeno. Além destes processos foi estudado também o efeito da radiação no processo, sendo usado processo de fotólise para tal estudo. Nos processos homogêneos foram usados os reatores já descritos na metodologia.

A emissão de fótons de cada conjunto de lâmpadas usado nos reatores durante esse trabalho foi medida e os resultados estão na Tabela 11 (reatores UVA-A, UVA-B e UVA-C). (As medidas foram realizadas no período dos experimentos, ano 2017).

Tabela 11 — Radiação medida para os reatores: UVA-A, UVA-B e UVA-C).

Tipo de radiação	Taxa de emissão de fótons ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)
UVA-A	$1,55 \times 10^{-4}$
UVA-B	$1,45 \times 10^{-4}$
UVA-C	$1,98 \times 10^{-3}$

Fonte: A Autora (2019).

A radiação medida para o o reator *sunlight*, cuja a radiação é uma combinação de radiações no comprimento do visível, UV-A/UV-B e UV-C , encontra-se na Tabela 12:

Tabela 12 — Radiação medida para o reator *sunlight*.

Faixa de radiação	Taxa de emissão de fótons ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Visível	13,86
UVA-A / UVA-B	$7,8 \times 10^{-2}$
UVA-C	$9,8 \times 10^{-4}$

Fonte: A Autora (2019).

Como esse reator foi usado durante um período maior, foram feitas medidas em períodos diferentes sendo apresentadas nesta tabela as taxas medidas (realizadas no ano de 2017). Outras medidas realizadas, estão apresentadas no Apêndice B e, bem como uma breve descrição da vida útil e valores atualizados de cada lâmpada, que compõem os reatores utilizados durante a execução do trabalho encontram-se no Apêndice C .

4.3.1 Processo Fenton

Em estudos preliminares, para concentrações de H_2O_2 de $150 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $450 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $620 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ e $730 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, por um período de 6 horas, não houve degradação da borra (descrição do mesmo encontra-se no Apêndice 1). Assim, verificou-se a necessidade de fixação de tempos de reações superiores a 12 h, visto que tempos inferiores não apresentaram degradação significativa do material em estudo. Assim para o estudo da

degradação da borra de OC via processo Fenton, foi estabelecido um tempo reacional de 24 h para o processo, sendo estudado o efeito do peróxido de hidrogênio em três concentrações diferentes.

A Tabela 13 apresenta as concentrações de H_2O_2 estudadas bem como os percentuais de degradação dos HPAs obtidos.

Tabela 13— Degradação HPAs via processo Fenton.

$[\text{H}_2\text{O}_2] \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$	% de degradação $\sum$ HPAs
450	$22,3 \pm 0,2$
620	$24,7 \pm 0,7$
730	$32,3 \pm 1,2$

Condições experimentais: $m_{\text{amostra}} = 600 \text{ mg}$; $t = 24 \text{ h}$,
 $[\text{HPAs}] = 293,56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Fonte: A Autora (2019).

Um aumento na concentração de H_2O_2 de $450 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ para $620 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ não representou grande diferença percentual na degradação dos HPAs em estudo, porém um aumento na concentração de H_2O_2 de 620 para $730 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ representou um aumento de 76 % nos percentuais de degradação.

Devido ao processo de degradação exigir um tempo reacional relativamente longo, foi estudado se interrupções no processo Fenton afetariam a degradação dos HPAs. Para verificar tal interferência, foram realizados dois experimentos: no primeiro o processo Fenton transcorreu por um período de 24 h sem interrupções; já no segundo foi realizada uma parada no processo, que consistiu em retirar o H_2O_2 do meio reacional (vertendo o H_2O_2 o mesmo em um papel absorvente) por um período de 12 h e, após tal período, o processo foi reiniciado por mais 12 h, totalizando 24 h de experimento. Os resultados obtidos nos dois processos estão apresentados na Tabela 14:

Tabela 14— Degradação HPAs via processo Fenton com intervalos.

Processo Fenton	% degradação Σ HPAs
Com intervalo	28,86 $\pm$ 0,8
Sem intervalo	32,32 $\pm$ 0,4

Condições experimentais: $m_{\text{amostra}} = 600 \text{ mg}$; $t = 24 \text{ h}$,
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 730 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, $[\text{HPAs}] = 293,56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

Fonte: A Autora (2019).

A diferença em relação à degradação referente a intervalos no processo Fenton foi de 5 %. Este estudo visou a avaliar a possibilidade de paradas durante o processo, devido a intervalos de tempos grandes exigidos para degradação do material em estudo. Assim, apoiado nestes resultados, e visando testes futuros utilizando radiação solar natural, passou-se a adotar paradas para a realização dos demais experimentos durante todo o trabalho.

Jonsson *et al.* (2007), estudaram a degradação de solos contaminados com HPAs em 10 amostras de solo diferente, onde a concentração dos contaminantes variaram de 90 a 7300 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, sendo usadas amostras de solo de 20 g e concentração H_2O_2 de 5% em relação a essa massa. Os percentuais obtidos nesse estudo variaram de 8,8 a 43%.

Os valores determinados no presente trabalho encontram-se na mesma faixa determinadas pelos autores citados, considerando que as matrizes são diferentes, mas apresentam valores relativamente elevados de matéria orgânica, e que as reações de Fenton não sendo seletivas, e degradam toda a matéria orgânica contida na amostra, não apenas os HPAs em estudo.

4.3.2 Processos foto-Fenton com ferro endógeno

Para verificar o efeito do tipo de radiação na degradação dos HPAs presentes na borra de OC, foi realizado um estudo da influência da radiação no processo foto-Fenton com ferro endógeno. Assim foram fixadas as mesmas condições aplicadas no processo

Fenton e foram usadas as radiações: UV- A, UV-B, UV-C e *sunlight* cujos comprimentos de onda já foram apresentados na Tabela 6 (item 3.3.1).

Para esse estudo foi mantido o pH da amostra em 6,2, ou seja, o pH natural da amostra. Os percentuais de degradação para o processo foto-Fenton com ferro endógeno são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15— Degradação de HPAs via processo foto-Fenton com ferro endógeno

Tipo de Radiação	% degradação Σ HPAs
UV-A	39,4 $\pm$ 0,1
UV-B	47,2 $\pm$ 1,9
UV-C	28,1 $\pm$ 0,7
<i>Sunlight</i>	50,6 $\pm$ 0,2

Condições experimentais: $m_{\text{amostra}} = 600 \text{ mg}$; $t = 24 \text{ h}$,
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 730 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; $[\text{HPAs}] = 293,56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,
 $\text{Fe endógeno} = 36,28 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$

Fonte: A Autora (2019).

Os resultados apresentados na Tabela 15 mostraram que no estudo da melhor radiação no processo foto-Fenton com ferro endógeno e pH natural da amostra, a radiação *sunlight* apresentou desempenho um pouco superior ao obtido com a radiação UV-B, sendo observado que o percentual de degradação foi de 50,61% para a radiação *sunlight* e 47,2% para a UV-B, mesmo sabendo que a potenciada lâmpada usada para emissão da radiação *sunlight* é superior à usada para a emissão da radiação UV-B, optou-se por usar a primeira, pois a mesma assemelha-se à luz solar, e os resultados aqui obtidos poderiam ser usados para futuras aplicações com luz natural (representando assim um impacto positivo nos custos em futuras aplicações). Desse modo, usando a radiação *sunlight*, procedeu-se um estudo univariado para verificar a influência do pH no processo.

A literatura mostra que, o pH considerado ótimo para as reações de foto-Fenton é na faixa de 3 (ORTEGA-GOMÉZ *et al.* 2014), e visando verificar a influência dessa propriedade no processo foto-Fenton com ferro endógeno, foi realizado um ajuste no pH das amostras nas faixas de 2-3 e 4-5, sendo usado H_2SO_4 P.A. (F Maia, 98%) para

acidificar as amostras. O ácido foi adicionado às amostras, sendo a mistura homogeneizada e posteriormente medido o pH conforme descrito no item 3.1.3. Tal ajuste foi necessário visto que o processo foto-Fenton usualmente ocorre em pH ácido.

As demais condições do estudo do processo foto-Fenton com ferro endógeno, já descrito foram mantidas: massa amostra = 600 mg; $t = 24$ h, $[H_2O_2] = 730 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, $[HPAs] = 293,56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ $[Fe \text{ endógeno}] = 36,28 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ sendo utilizado a radiação *sunlight*, que foi o melhor resultado obtido no estudo da radiação. Os valores obtidos para a variação de pH encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16— Percentual de degradação com radiação *sunlight* processo foto-Fenton com ferro endógeno.

Variação pH	% de degradação HPAs
2-3	$56,8 \pm 0,3$
4-5	$54,4 \pm 0,6$
6,2	$50,6 \pm 0,2$

Condições experimentais: $m_{\text{amostra}} = 600 \text{ mg}$; $t = 24 \text{ h}$;
 $[H_2O_2] = 730 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$; $[HPAs] = 293,56 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
 $[Fe \text{ endógeno}] = 36,28 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$

Fonte: A Autora (2019).

O melhor resultado para as variações de pH estudadas na degradação dos Σ HPAs, foi de 56,77% para os experimentos realizados em faixa pH 2-3, porém, quando comparado esse resultado a os demais valores de pH, verifica-se percentuais de 6,2% de diferença, quando comparado ao resultado verificado para o pH natural da borra, e de 2,4% quando comparado ao resultado para pH 4-5. Levando em conta essa diferença pequena e o custo operacional para acidificação da borra, optou-se por trabalhar com a borra a pH natural de 6,2.

Quando comparado os percentuais de degradação com estudos realizados por Costa (2016), verificou-se que os percentuais obtidos no presente estudo foram inferiores aos determinados pelo referido autor, para remoção de HPAs de solos contaminados por derramamento de petróleo (condições: $[HPA] \text{ total} = 1,8608 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $Fe^{2+} = 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $H_2O_2 = 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $pH = 3$; $t = 2\text{h}$; porém usando radiação UV-A, com

remoção de 65%) As concentrações iniciais de HPAs no presente estudo é 183 vezes superior a determinada pelo referido autor, porém no atual trabalho foi usado um excesso de H_2O_2 e um tempo reacional superior ao estudado pelo autor anteriormente citado.

A necessidade de altas concentrações de H_2O_2 no atual trabalho pode ser atribuída tanto à complexidade da matriz, que devido ao processo não ser seletivo leva à degradação de outros compostos, bem como parte deste H_2O_2 ser perdida por evaporação, pois o reator opera a 55 °C.

Tal 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. Como os POAs são processos não seletivos, o tratamento pode ter sido afetado pela alta carga orgânica presente na matriz em estudo (conforme mostrado através do estudo da análise elementar), pois a mesma pode reagir com o peróxido e com os radicais formados, e desta forma impedir a oxidação do contaminante.

4.3 1 Fotólise

Os percentuais de degradação obtidos para o processo de fotólise nas radiações usadas no presente trabalho (UV- A, UV-B, UV-C e *sunlight*) estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 — Degradação HPAs via processo fotólise

Tipo de Radiação	% degradação Σ HPAs
UV-A	25,2 $\pm$ 0,4
UV-B	31,8 $\pm$ 0,6
UV-C	20,9 $\pm$ 2,1
<i>sunlight</i>	35,9 $\pm$ 1,4

Condições experimentais: $m_{amostra}$ = 600 mg; t = 24 h,
[HPAs] = 293,56 mg·kg⁻¹

Fonte: A Autora (2019).

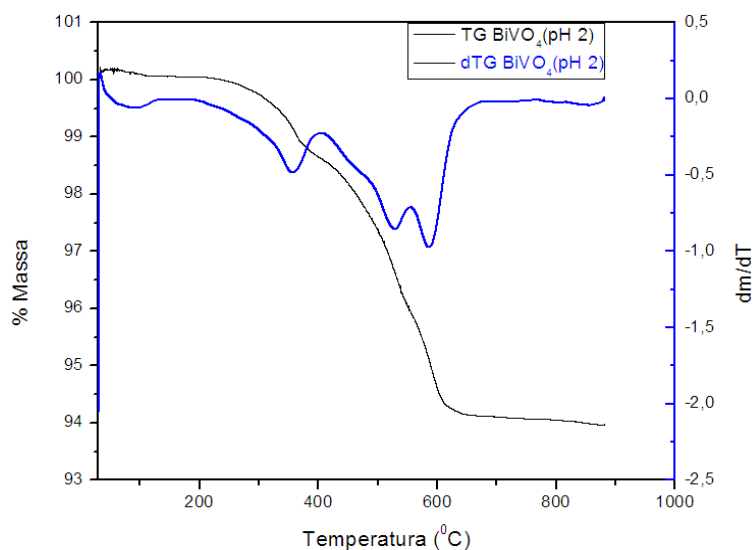
Os percentuais de degradação dos HPAs via processo de fotólise apresentaram maiores valores quando foi utilizada a radiação *sunlight*. Isso pode ser justificado pelo fato da radiação *sunlight* apresentar comprimentos de onda na faixa UV-A, UV-B e UV-C conforme mostrado no item 3.3.1. Quando comparados com os obtidos para o processo foto-Fenton, demonstram a influência do agente oxidante na degradação de HPAs, pois só a radiação representa uma baixa contribuição no processo de degradação. Os resultados obtidos neste trabalho corroboram com os encontrados por Morais (2012), que obteve percentuais de degradação de HPAs no processo de fotólise utilizando radiação UV-A em percentuais inferiores a 30%.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Após a síntese dos precursores de BiVO_4 , foi realizada a análise termogravimétrica (TG/DTG) para a determinação das temperaturas de decomposição desses materiais. Depois de decompostos, os materiais foram caracterizados através DRX, área superficial (BET), FTIR e MEV-EDS, para estudo das propriedades estruturais, texturais e morfológicas. O mesmo estudo de caracterização foi realizado para o TiO_2 (P25) e para os catalisadores preparados através da mistura de BiVO_4 com TiO_2 .

4.4.1 Análise térmica

Para determinar a temperatura de decomposição dos precursores do BiVO_4 , foi realizada a análise térmica dos mesmos. Na Figura 23 estão representadas as curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) referentes ao precursor do BiVO_4 (pH 2).

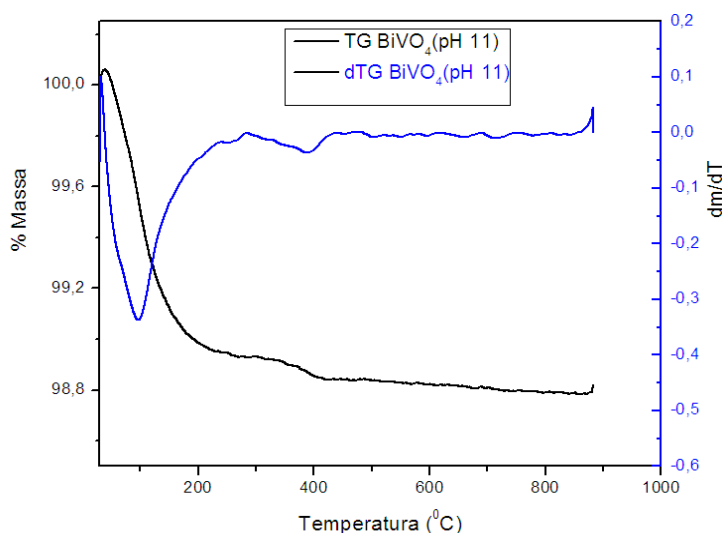
Figura 23 – Termograma do precursor do BiVO_4 (pH 2)

Fonte: A Autora (2019).

Foi possível observar duas perdas de massa com a primeira terminando em 141 $^{\circ}\text{C}$. com uma variação na massa de 0,077%. Essa perda de massa pode ser atribuída a umidade e água absorvida do material. A segunda perda de massa termina em 620 $^{\circ}\text{C}$, com uma variação de 6,093% da massa inicial. A mesma pode ser atribuída a liberação dos óxidos de nitrogênio formados na reação.

Assim sendo, baseado neste termograma foi determinado que a temperatura para decomposição deste material deveria ser acima de 620 $^{\circ}\text{C}$, sendo assim, o material foi decomposto a 650 $^{\circ}\text{C}$.

O mesmo procedimento foi repetido para o precursor do BiVO_4 preparado a pH 11. A Figura 24 representa o termografico referente ao precursor do BiVO_4 (pH 11).

Figura 24 – Termograma do precursor do BiVO_4 (pH 11).

Fonte: A Autora (2019).

Verificou-se que há duas perdas de massa para o material em estudo. a primeira terminando em 285 °C. com uma variação na massa de 1,065%. Essa perda de massa pode ser atribuída a umidade e água absorvida do material. A segunda perda de massa decai em 420 °C. com uma variação de 0,106 % da massa inicial. A mesma pode ser atribuída a liberação dos óxidos de nitrogênio formados na reação. Desse modo, baseado neste termograma foi determinado que a temperatura para decomposição deste material deveria ser acima de 420 °C, sendo assim, o material foi decomposto a 450 °C.

4.4.2 Caracterização textural

A caracterização textural dos catalisadores (BiVO_4 (pH 2), BiVO_4 (pH 11) e TiO_2) foi realizada por adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método de BET, para determinação área específica e de BJH para a determinação de volume dos poros. A área superficial foi determinada através da adsorção de N_2 a 77 ± 5 K sendo usadas cerca de 300 mg de amostra

A Tabela 18 apresenta os valores determinados para os dois catalisadores a base de bismuto (BiVO_4 (pH 2), BiVO_4 (pH 11)) bem como para o TiO_2 , utilizados nesse estudo.

Tabela 18— Parâmetros das análises textural dos catalisadores preparados

Catalisadores	Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de poros BJH ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamanho de poro BJH (nm)
$\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$	3,55	0,026	29,45
$\text{BiVO}_4(\text{pH}11)$	14,98	0,097	33,17
TiO_2	39,36	0,187	41,99
$\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$	41,15	0,427	37,50
$\text{BiVO}_4(\text{pH}11)/\text{TiO}_2$	46,27	0,470	38,88

Condições experimentais: adsorção de N_2 a 77 ± 5 K, $m_{\text{amostra}}=300$ mg

Fonte: A Autora (2019).

Em relação à área específica, os catalisadores BiVO_4 apresentam valores baixos, sendo observadas variações nos valores de área superficial quando há variação nas condições de preparação, no caso, a variação do pH. Um baixo valor de área superficial para BiVO_4 foi relatado por Zang et al (2007), que sintetizaram o BiVO_4 a temperaturas variando entre 140 e 200 °C e observaram áreas superficiais variando entre 1,57 e 2,07 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os valores de área superficial também corroboram com os valores determinados por Obregón e Colón, (2013) para os mesmos catalisadores, que determinaram área superficial de 3,0 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o BiVO_4 (pH2) e 1,6 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para o BiVO_4 (pH básico).

Devido ao fato destes catalisadores apresentarem baixa área superficial, atribui-se atividade fotocatalítica dos mesmos muito mais à fase formada (monoclínica, hexagonal) do que a sua área específica, pois é conhecido que o número e a distribuição de sítios ativos são mais importantes do que o tamanho da área superficial nas reações catalíticas (KUNDUZ; SOYLU, 2015).

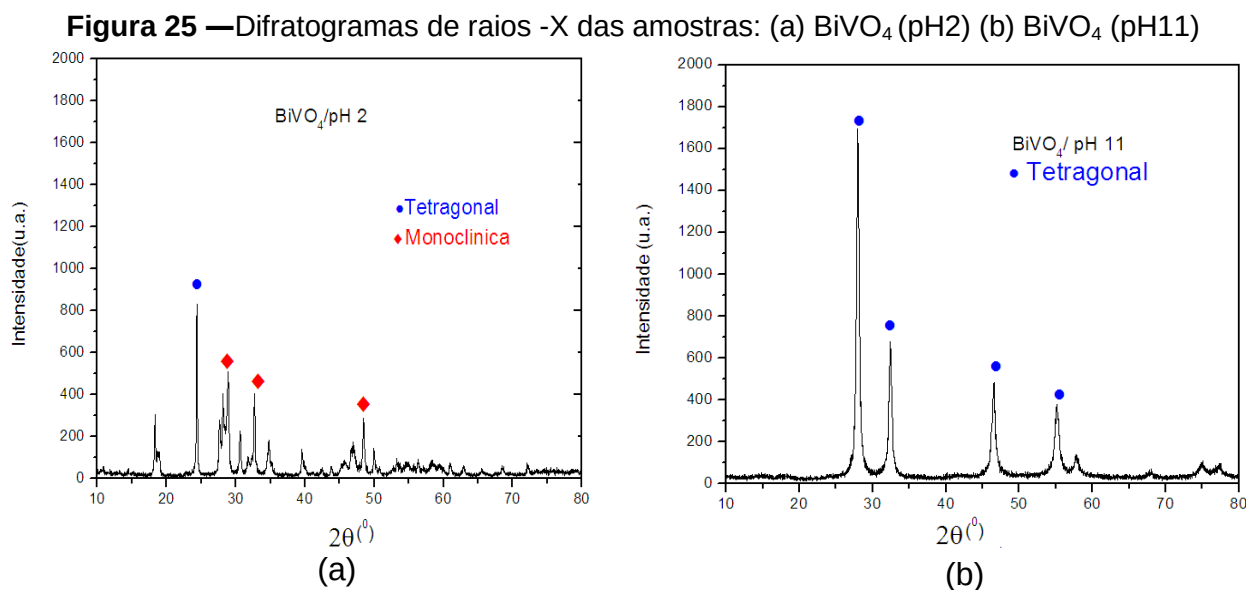
Em relação à área superficial do TiO_2 (P25), o valor determinado foi de 39,36 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Este valor está na mesma ordem do valor determinado por Zaidan (2016), que foi de 31,33 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e estes valores concordam com os determinados por Xu *et. al.*

(2017) que foi de $46 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poro de $0,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ sendo o determinado neste trabalho valor de $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Já Calzada et al. (2019), obteve valores de área superficial na ordem de $53 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e volume de poro de $0,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, sendo estes resultados superiores ao encontrados no presente trabalho, evidenciando que o mesmo composto pode apresentar variações na área superficial.

Quando observada a mistura $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$, verifica-se um aumento de área específica em relação ao BiVO_4 no pH 2, isso pode ser atribuído a 80% da mistura ser formada pelo TiO_2 , o mesmo comportamento é observado para o BiVO_4 no pH 11

4.4.3 Difração de Raios-X

Os picos característicos de cada fase cristalina dos materiais sintetizados, foram determinados por difração de Raios -X. A Figura 25 apresenta os difratogramas das amostras BiVO_4 (pH 2) e (BiVO_4 (pH 11)



Fonte: A Autora (2019).

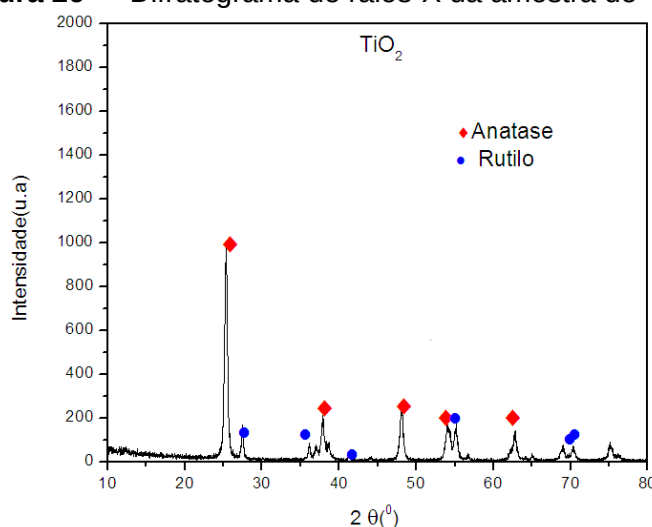
Analisando a Figura 25(a), observou-se que a amostra de BiVO_4 (pH2) apresentou uma predominância da fase cristalina monoclinica, com presença de picos

característicos desta fase em $28,8^\circ$, $33,2^\circ$ e $47,8^\circ$, que estão em concordância com as fichas cristalográficas (*Crystallographic Information File* – CIF), sendo a CIF 1004104 e 9013437 referente a fase cristalina monoclinica, para essa amostra. Também é possível visualizar um pico tetragonal ($24,2^\circ$) confirmado pela CIF 1004104 (fase tetragonal). Já na Figura 25(b), que mostrou o difratograma do BiVO_4 (pH11), observou-se a presença de picos mais proeminentes em : $28,2^\circ$, $32,7^\circ$, $46,5^\circ$ e $55,3^\circ$, que são concordantes com a CIF 1004104 (fase tetragonal).

Analizando os dois difratogramas que representam o BiVO_4 em pH diferentes, foi possível observar que esta propriedade desempenhou um importante papel na formação da estrutura cristalina do BiVO_4 . Um pH ácido levou à formação de estruturas cristalinas predominantemente monoclinicas enquanto que um pH básico levou à formação de estruturas cristalinas tetragonais. Além disso, o pH também desempenha forte influência na formação do tamanho de grão, área superficial e comprimento de ligação V – O (LIN et al. 2019).

O difratograma de Raios-X apresentando os picos característicos das duas fases cristalinas (anatase e rutilo) para o TiO_2 (P25) foi apresentado na Figura 26:

Figura 26 — Difratograma de raios-X da amostra de TiO_2



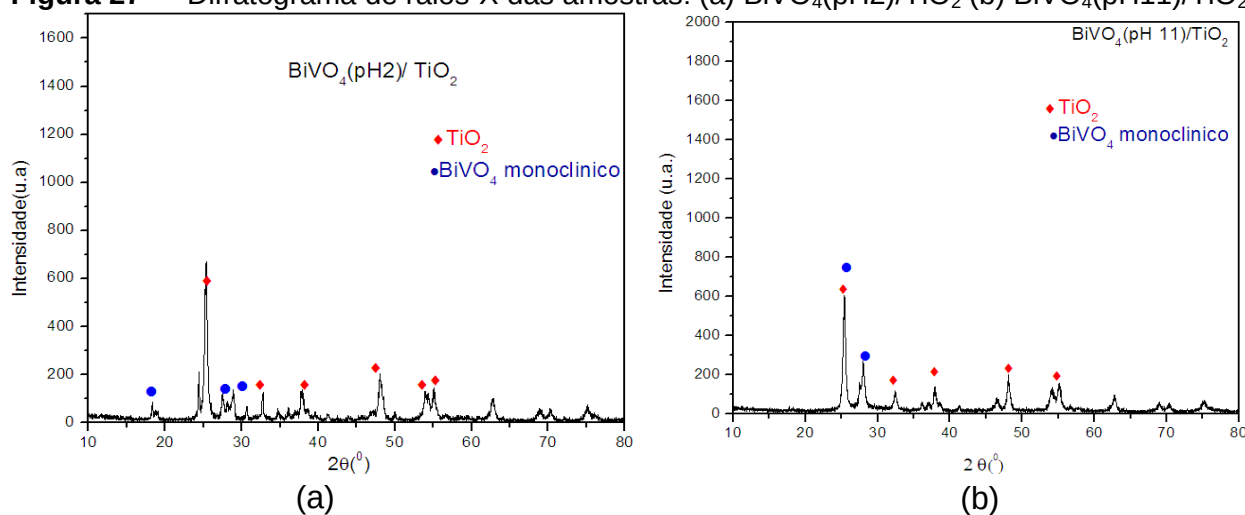
Fonte: A Autora (2019).

Analizando a Figura 26 observou-se que o TiO_2 (P25) apresentou mistura das fases anatase (predominante) e rutilo, que confirma as informações do fabricante. Os

picos compreendidos em $25,30^\circ$, $37,7^\circ$, $47,5^\circ$ e $54,0^\circ$ são característicos da fase anatase e são confirmados com a CIF 9008213, já os picos localizados nos ângulos $27,35^\circ$, $36,3^\circ$, $41,2^\circ$ e $55,2^\circ$, são característicos do rutilo, conforme a CIF 9007432, confirmando assim que o TiO_2 (P25) é uma mistura dessas duas fases.

A Figura 27 apresenta o difratograma de raios-X das amostras: BiVO_4 (pH2)/ TiO_2 (Figura 27(a)) e BiVO_4 (pH11)/ TiO_2 (Figura 27(b)).

Figura 27 — Difratograma de raios-X das amostras: (a) BiVO_4 (pH2)/ TiO_2 (b) BiVO_4 (pH11)/ TiO_2



Fonte: A Autora (2019).

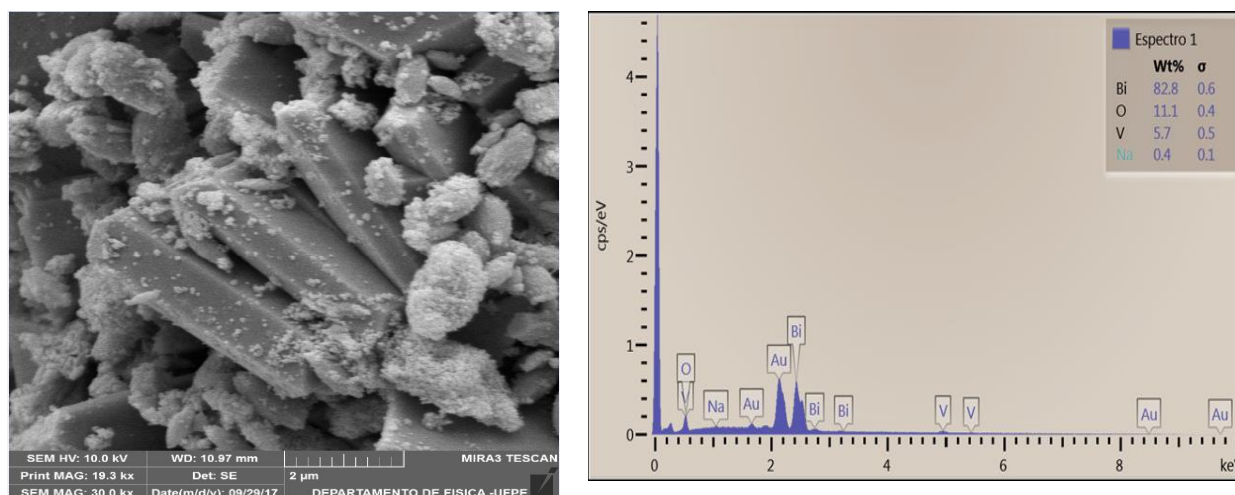
Nos difratogramas de Raios-X apresentados na Figura 27 observou-se a presença de fases cristalinas referente à mistura BiVO_4 (pH 2)/ TiO_2 (Figura 27(a)) e BiVO_4 (pH 11)/ TiO_2 (Figura 27(b)), onde é possível observar as fases cristalinas do TiO_2 já representados na Figura 26 e também as fases para o BiVO_4 (pH 2) já descrita na Figura 25. A formação da heteroestrutura BiVO_4 (pH 2)/ TiO_2 mostrou uma predominância dos picos do TiO_2 , que pode ser atribuída a predominância da sua proporção do mesmo na mistura. Já no difratograma do BiVO_4 (pH 11)/ TiO_2 foi possível observar a sobreposição do pico de $25,16^\circ$, que foi observado tanto para o TiO_2 como para o BiVO_4 na fase cristalina tetragonal.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de varredura (MEV) com Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

As micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores sintetizados (BiVO_4 (pH 2), BiVO_4 (pH 11), TiO_2 e suas misturas (BiVO_4 (pH 2)/ TiO_2 , BiVO_4 (pH 11)/ TiO_2) estão representadas nas Figuras de 27 a 32. As micrografias mostraram as estruturas aumentadas em 19000 vezes. Os principais elementos constituintes de cada material foram representados nas análises de energia dispersiva de raios X (EDS), acoplados ao lado de cada micrografia. Nos espectros de EDS, a presença de ouro se deve à metalização das amostras e do carbono devido a fita de carbono onde a amostra fica sobreposta.

A micrografia eletrônica de varredura bem como o EDS para o BiVO_4 (pH 2) são mostrados na Figura 28:

Figura 28 — Micrografia e EDS do BiVO_4 (pH 2)



Fonte: A Autora (2019).

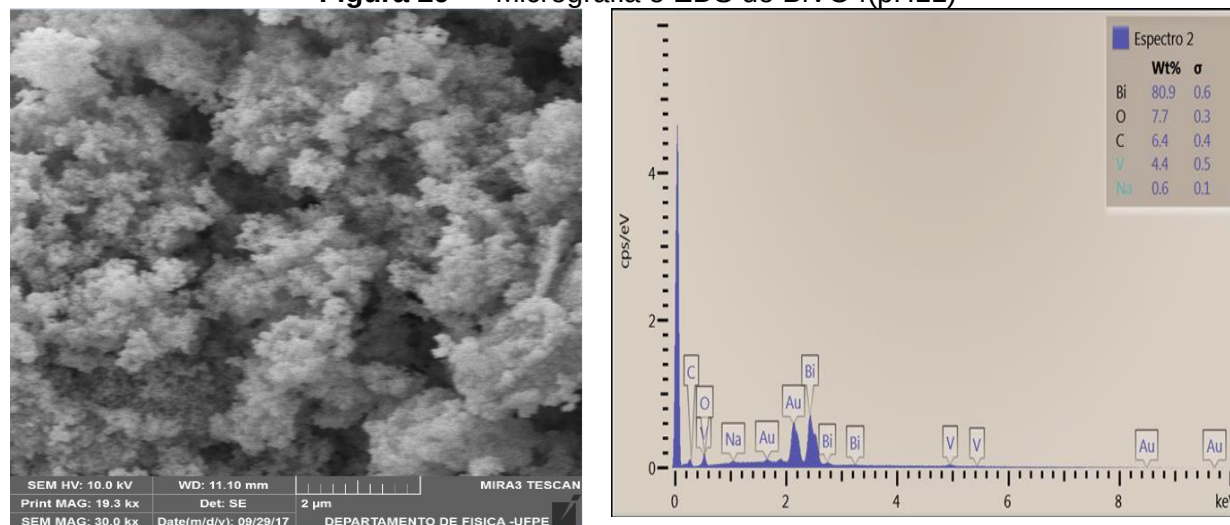
Na micrografia referente ao BiVO_4 preparado a pH 2 e decomposto a 650 °C foi possível verificar a formação de estruturas em forma de bastonetes. Estas estruturas mostram que o efeito da temperatura de decomposição, além do pH, teve influência na forma cristalina do BiVO_4 . Esse resultado está em concordância com o DRX para o

BiVO_4 (pH2), quando se observou a formação de fases cristalinas monoclinicas. Tal fato corrobora com os observados por Hu *et. al.* (2014), que estudaram o efeito da calcinação na formação das fases monoclinicas desse material, sendo observado que um aumento na temperatura de decomposição levou a formação de estruturas de bastões pequenos, indicando que os tratamentos de calcinação exerciam influência discernível nas estruturas morfológicas do BiVO_4 .

Através da análise por EDS foi possível comprovar a composição química percentual da amostra em estudo. Nos resultados apresentados nessa análise, observam-se os percentuais de cada elemento constituinte do material em estudo. (Bi, O e V), conforme previsto, ainda houve uma pequena contaminação devido a presença de sódio na amostra, que pode ser devido a um contato da mesma com outros materiais durante o processo de metalização do BiVO_4 , para a realização do MEV/EDS.

A Figura 29 mostra a micrografia referente ao material BiVO_4 (pH 11) bem como o EDS do mesmo.

Figura 29 — Micrografia e EDS do BiVO_4 (pH11)



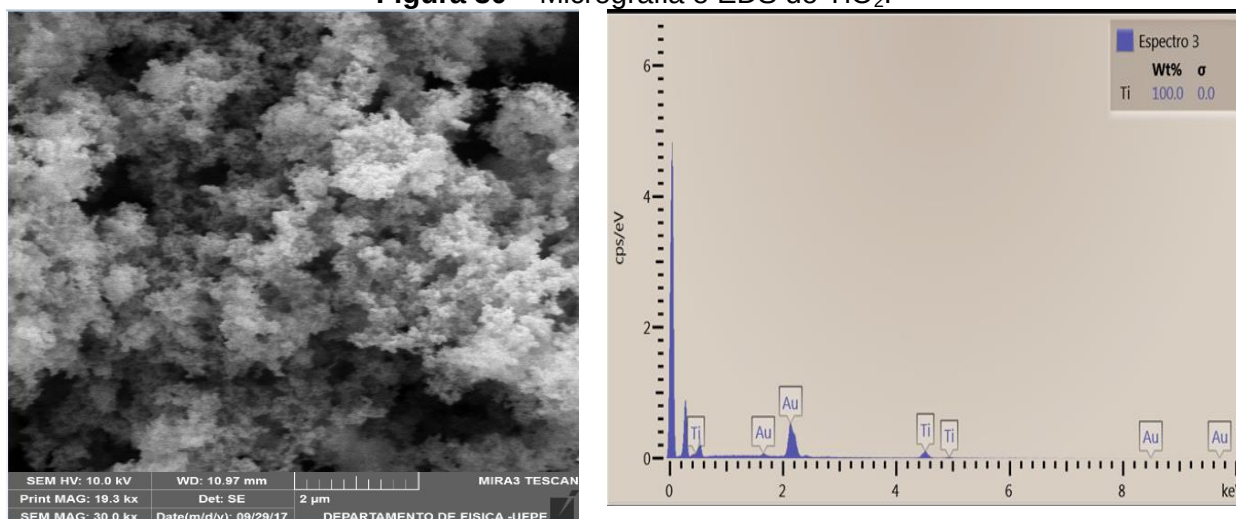
Fonte: A Autora (2019).

Na micrografia referente ao BiVO_4 preparado a pH 11, observou-se um aglomerado de nanoestruturas que se apresentaram bem agrupados e regulares. Essa morfologia pode ser atribuída à influência do pH na formação da estrutura tetragonal, já discutida no DRX. Zhang *et. al.* (2009) verificaram a presença de estruturas semelhantes para amostras de BiVO_4 preparadas a pH 11,5 e concluíram que em pH

mais elevados as estruturas formadas apresentavam partículas com tamanho pequeno, e que as mesmas podem ser significativamente sinterizadas, levando à formação de uma grande aglomeração. O EDS mostrou a composição química percentual dos elementos constituintes do material, onde se verificou a mesma tendência que a observada para o $\text{BiVO}_4(\text{pH } 2)$.

A Figura 30 apresenta a micrografia referente ao TiO_2 , bem como o EDS do mesmo.

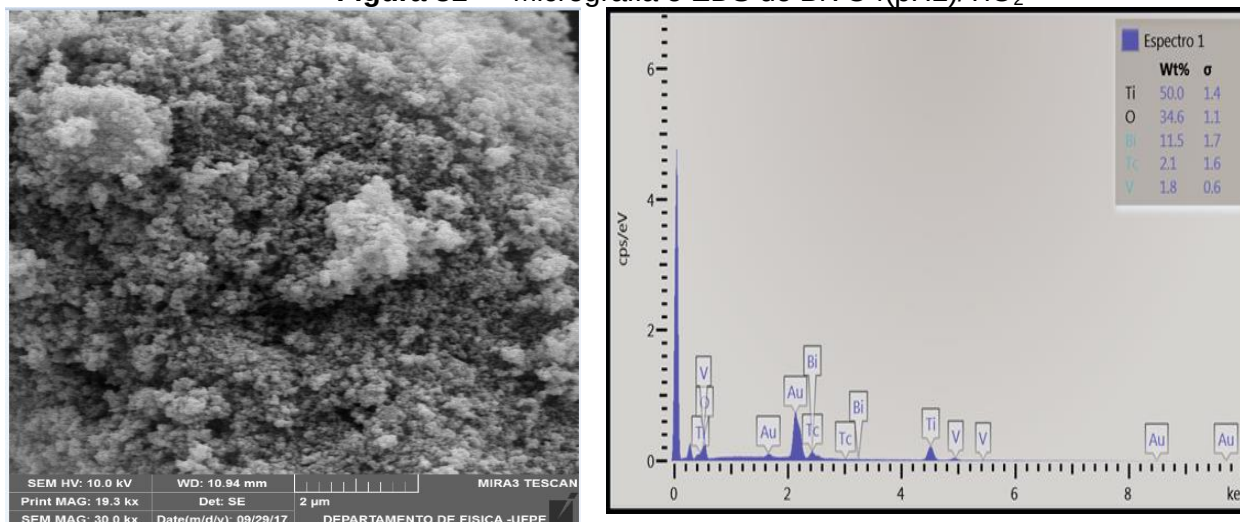
Figura 30 – Micrografia e EDS do TiO_2 .



Fonte: A Autora (2019).

Nesta micrografia, observou-se um aglomerado de nanocristais bem agrupados e uniformes, característicos desse material, de acordo com resultados apresentados por Shabana *et al.* (2016), que estudaram a redução fotocatalítica do nitrato na água do mar utilizando oTiO_2 (P25) comercial modificado com carbono (C/TiO_2). Resultados encontrados na análise de EDS mostram a composição química percentual do material em estudo.

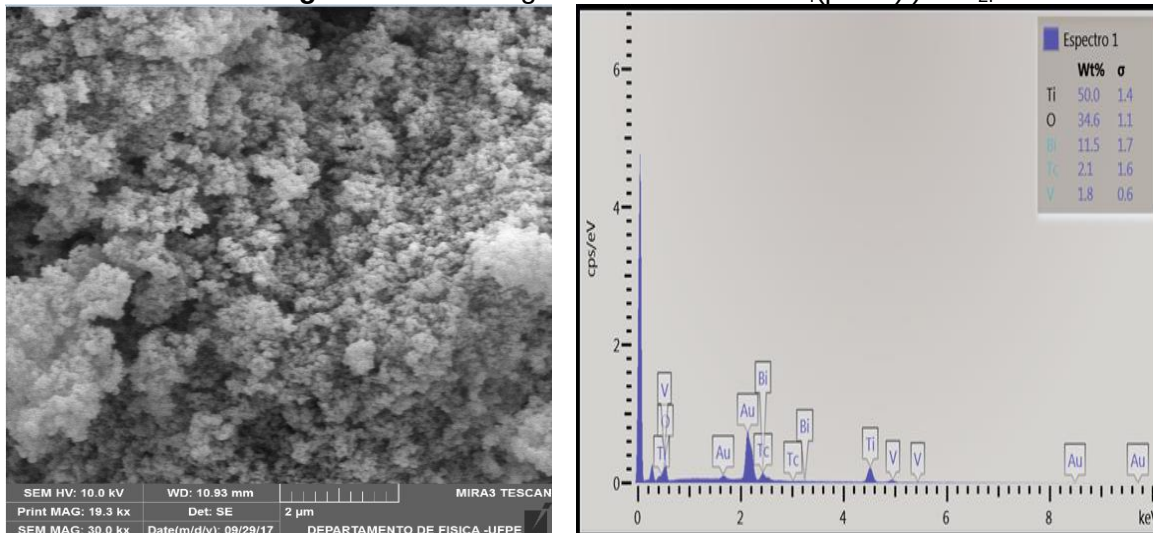
A Figura 31 apresenta a micrografia referente à mistura $\text{BiVO}_4(\text{pH } 2)/\text{TiO}_2$, bem como o EDS dessa mistura.

Figura 31 — Micrografia e EDS do $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$ 

Fonte: A Autora (2019).

Nesta micrografia, observou-se um aglomerado de nanocristais bem agrupados assemelhados com o da Figura 29 (que mostrou a micrografia do TiO_2). Este aspecto pode ser atribuído a quantidade de TiO_2 presente na mistura $\text{BiVO}_4(\text{pH} 2) / \text{TiO}_2$ que foi de 80% da composição da mesma. O EDS apresentou a composição da amostra confirmando a predominância do titânio na composição da mistura.

A Figura 32 apresenta a micrografia referente à mistura $\text{BiVO}_4(\text{pH} 11)/\text{TiO}_2$, bem como o EDS da referida mistura.

Figura 32 — Micrografia e EDS do $\text{BiVO}_4(\text{pH}11))/\text{TiO}_2$.

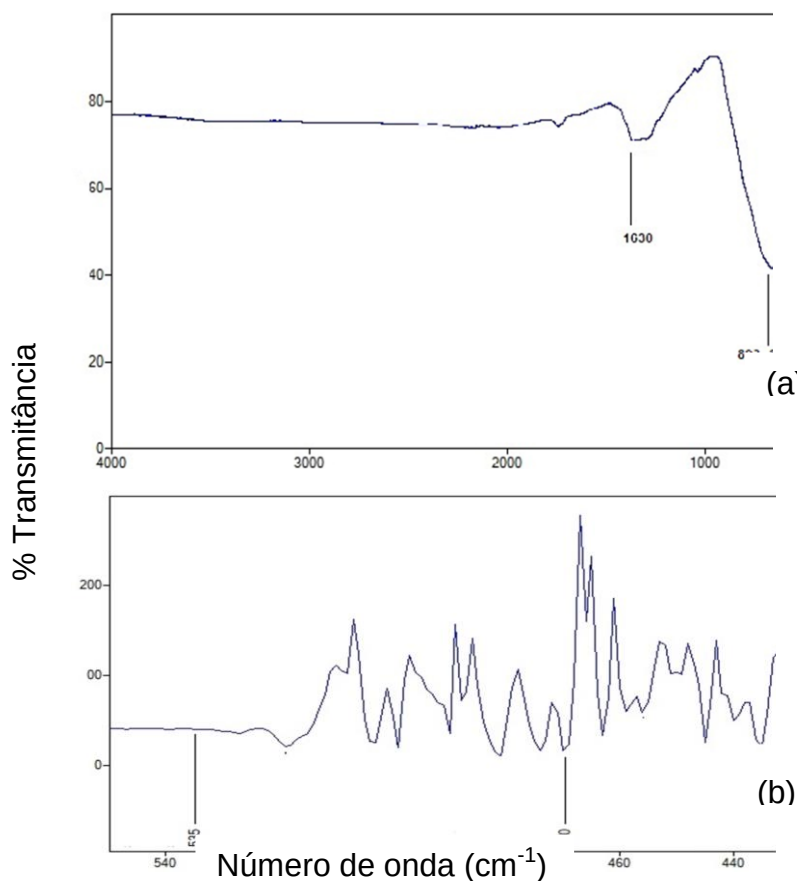
Fonte: A Autora (2019).

A micrografia apresentou morfologia semelhante a apresentada na Figura 30, porém é possível observar uma mistura mais uniforme, pois o BiVO_4 (pH 11) apresentou aglomerados de nanoestruturas mais homogêneos e semelhantes ao TiO_2 .

4.4.5 Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram gerados no *software Essential FTIR* (versão gratuita V 3.50) e para melhor visualização a região analisada foi dividida em duas, sendo a primeira no comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} e a uma ampliação na região que corresponde ao intervalo de 540 a 420 cm^{-1} . Na Figura 33 (a e b) estão apresentados os espectros de FTIR para o BiVO_4 (pH 2).

Figura 33 — Espectro no infravermelho do BiVO_4 (pH2),
(a) comprimento de onda de 4000 - 400 cm^{-1}
(b) ampliação de 540 - 420 cm^{-1}



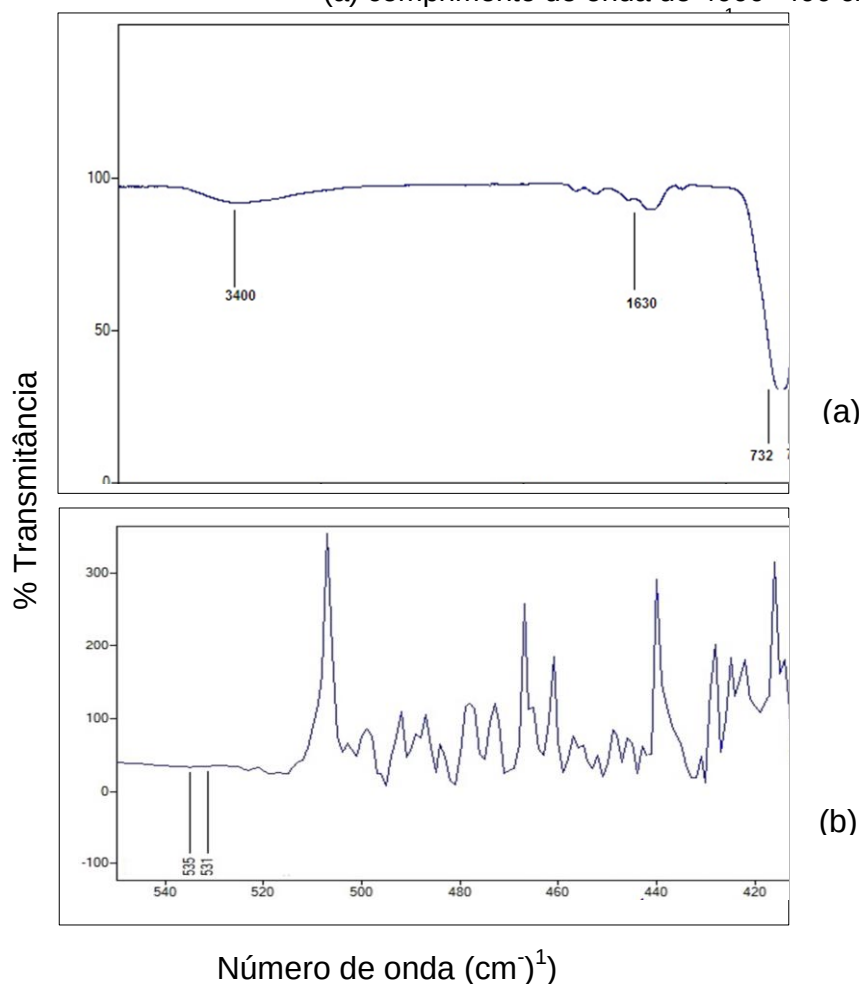
Fonte: A Autora (2019).

A banda em torno de 1630 cm^{-1} mostrada Figura 33(a) foi atribuída ao alongamento das ligações O-H, provocando deformações angulares $\delta(\text{H-O-H})$, sendo estas ligações provenientes da água adsorvida na amostra. As bandas no intervalo de $892 - 822\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídos às deformações axiais simétricas das ligações V—O. (ZHANG; ZHANG, 2009).

Nas bandas observadas na ampliação, Figura 33 (b), em torno de 535 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial das ligações Bi—O, e as bandas em torno de 470 cm^{-1} são atribuídas à deformação angular das ligações do grupamento VO_4^{3-} (LI *et al.* 2019). Estas bandas confirmam o EDS mostrando a composição do material.

Na Figura 34 (a e b) estão apresentados os espectros de FTIR para o BiVO_4 (pH 11) no comprimento de onda de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$.

Figura 34 — Espectro no infravermelho do BiVO_4 (pH11),
(a) comprimento de onda de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$

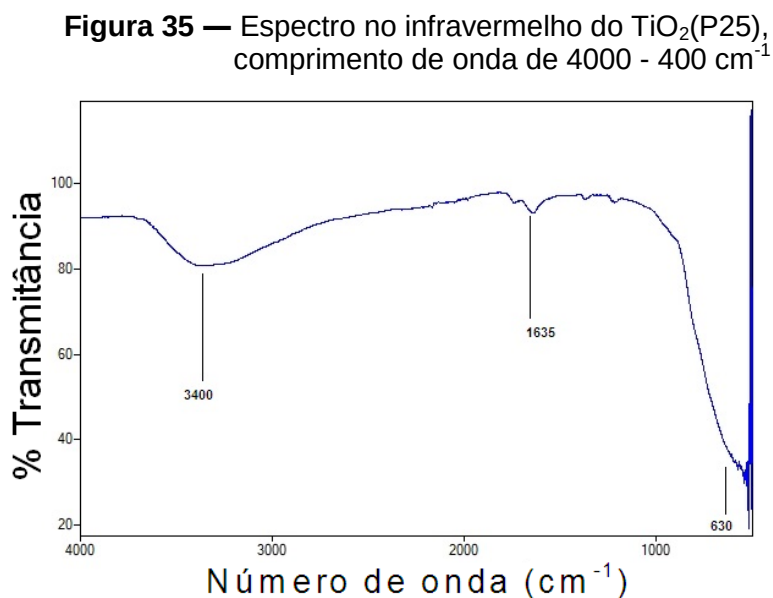


Fonte: A Autora (2019).

Na Figura 34 (a) foi possível visualizar duas bandas em torno de 3400 e 1600 cm^{-1} que foram atribuídas ao alongamento das ligações O—H, provocando deformações axiais ν (O-H) e angulares δ (H-O-H), respectivamente. Estas bandas podem ser atribuídas à água adsorvida na superfície do catalisador. Já as bandas em torno de 732 e 720 cm^{-1} são atribuídas à deformação axial assimétrica da ligação V—O, resultante do estiramento assimétrico do grupo VO_4^{3-} .

Na Figura 34 (b) observaram-se duas bandas 535 e 531 cm^{-1} foram atribuídas a deformações angulares da ligação Bi—O. Estes resultados corroboram com os encontrados por Pookmanee *et. al.* (2013) e Abraham *et. al.* (2016)

Na Figura 35 apresenta o espectro de FTIR para o TiO_2 (P25) no comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

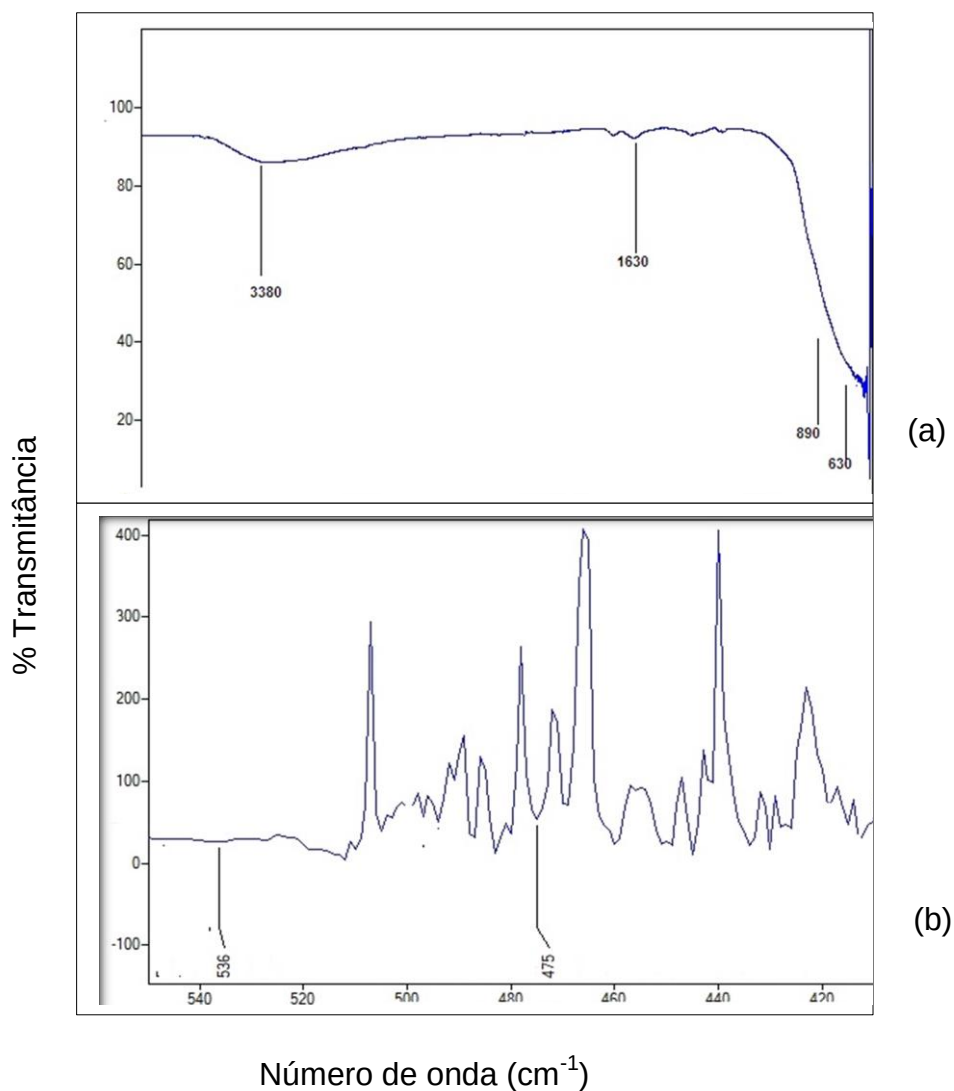


Fonte: A Autora (2019).

Na Figura 35 foi possível observar bandas em torno de 3400 e 1600 cm^{-1} , estas são atribuídas ao alongamento das ligações O-H, provocando deformações axiais ν (O-H) e angulares δ (H-O-H) respectivamente, devido à água adsorvida sobre a superfície do TiO_2 . O pico característico em torno de 600 cm^{-1} é associado à vibração do alongamento das ligações Ti-O. Bandas semelhantes foram reportadas por Wang *et al.* 2012, para o mesmo TiO_2 (P25).

Nas Figuras 36 (a e b) estão apresentados os espectros de FTIR para o BiVO_4 (pH 2)/ TiO_2 nos comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

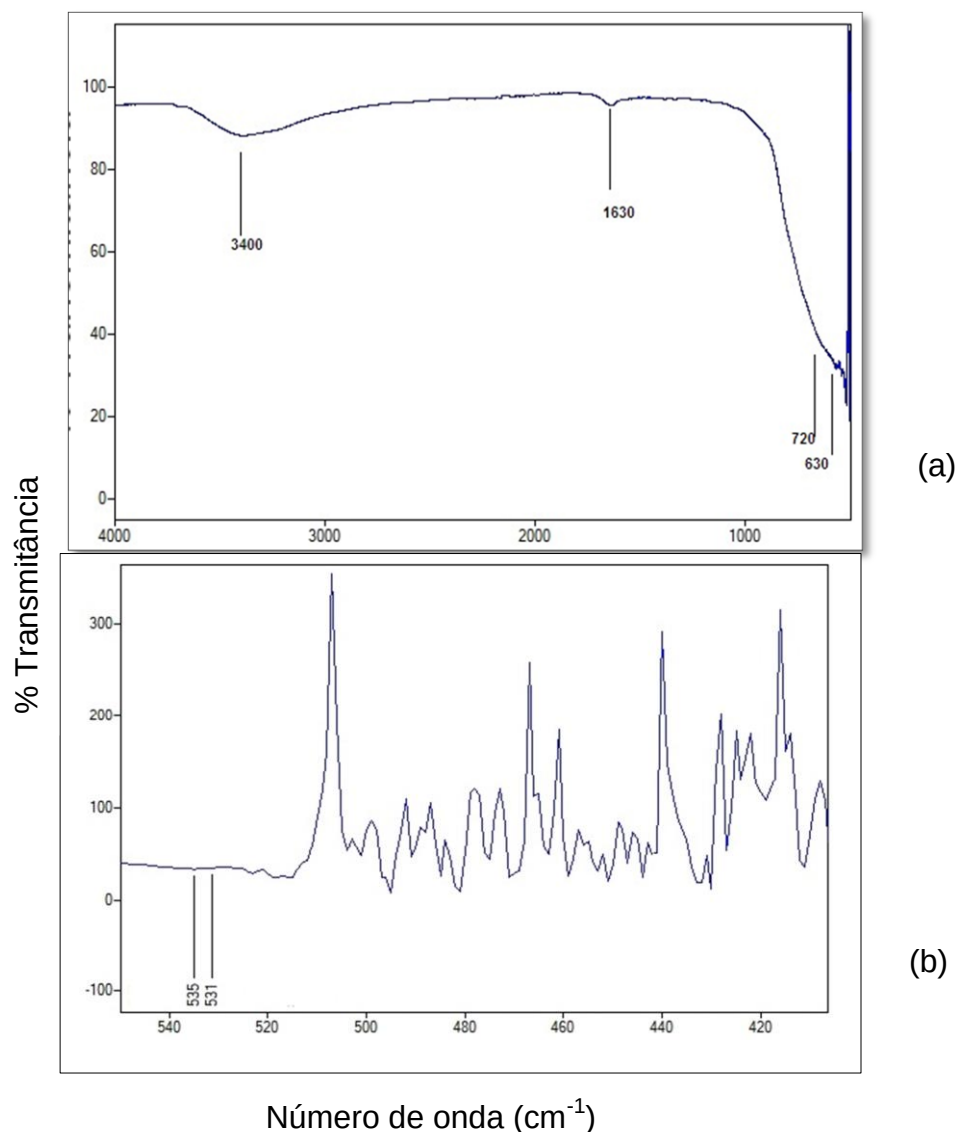
Figura 36 — Espectro no infravermelho BiVO_4 (pH 2)/ TiO_2 (a) comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} (b).ampliação de 540 a 420 cm^{-1}



Fonte: A Autora (2019).

Nas Figuras 37(a e b) estão apresentados os espectros de FTIR para o BiVO_4 (pH 11)/ TiO_2 nos comprimentos de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

Figura 37 — Espectro no infravermelho do $\text{BiVO}_4(\text{pH } 11)/\text{TiO}_2$
(a) comprimento de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$



Fonte: A Autora (2019).

As Figuras 36 e 37 (a) apresentam bandas com características semelhantes, pois tratam-se dos mesmos materiais, com a mesma composição química conforme mostrado no EDS para os mesmo. Nessas figuras foi possível observar bandas m torno de 3400 e 1600 cm^{-1} , correspondentes ao alongamento das ligações O-H, provocando deformações axiais $\nu(\text{O-H})$ e angulares $\delta(\text{H-O-H})$, respectivamente, atribuídas a água adsorvida na superfície do material. Ainda é possível verificar a banda característica do TiO_2 (discutidas na Figura 35) bem como a banda deformação axial assimétrica da

ligação V—O, 536 cm^{-1} , atribuídas a deformações angulares da ligação Bi—O (POOKMANEE et. al. 2013)

4.5.PROCESSOS HETEROGÊNEOS

Os resultados obtidos utilizando os materiais sintetizados estão mostrados abaixo.

4.5.1 Testes dos catalisadores

Com os materiais preparados, foram realizados testes catalíticos a fim de verificar a eficiência dos mesmos na degradação de HPAs presentes na borra de OC.

Esses materiais foram testados nas mesmas condições usadas nos testes dos processos homogêneos, ou seja, em um período de 24 h (com intervalos de 12 horas) e $[\text{H}_2\text{O}_2]$ de $730\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, massa de borra de 600 mg e massa de catalisador de 10% em relação a massa de amostras. Após a pesagem da borra em placas de Petri, o catalisador foi adicionado e então o sistema permaneceu em repouso, no escuro, por 1 h, para permitir o equilíbrio de adsorção-dessorção entre a borra e o catalisador.

Para estudar a influência do tipo de radiação frente aos fotocatalisadores usados na pesquisa, foram realizados os testes nas seguintes radiações: UV- A UV-B; UV-C e *sunlight*. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 17.

Tabela 19— Percentual de degradação de HPAs por fotocatalise em diferentes tipos de radiação

Tipo de Radiação	Fotocatalisador				
	BiVO_4 (pH 2)	BiVO_4 (pH11)	BiVO_4 (pH2)/ TiO_2	BiVO_4 (pH11)/ TiO_2	TiO_2
UV-A	$47,30 \pm 0,4$	$46,8 \pm 2,1$	$51,46 \pm 1,4$	$47,25 \pm 0,8$	$57,34 \pm 2,1$
UV-B	$67,99 \pm 0,1$	$63,74 \pm 1,2$	$77,94 \pm 2,3$	$76,83 \pm 0,5$	$71,83 \pm 1,2$
UV-C	$43,84 \pm 1,0$	$38,88 \pm 1,9$	$39,99 \pm 0,3$	$43,78 \pm 0,7$	$26,85 \pm 0,6$
<i>sunlight</i>	$78,95 \pm 0,9$	$62,97 \pm 0,5$	$85,36 \pm 1,2$	$68,39 \pm 0,8$	$72,28 \pm 0,9$

Condições experimentais: massa_{amostra} = 600 mg; $[\text{H}_2\text{O}_2]$ = $730\text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$; massa_{cat} = 60 mg; t = 24 h

Fonte: A Autora (2019).

Observando os percentuais de degradação dos HPAs presentes na borra de OC, apresentados na Tabela 19, verificou-se que o maior valor ocorreu quando foi usado a radiação *sunlight*, sendo o melhor resultado apresentado para o fotocatalisador BiVO_4 (pH2)/ TiO_2 seguido do BiVO_4 (pH 2). Tal fato já explicado anteriormente no item 3.3.1 é consequência desse tipo de radiação emitir na faixa UV-B (que é a faixa de radiação onde o TiO_2 apresenta melhor desempenho).

O bom desempenho do catalisador BiVO_4 (pH 2)/ TiO_2 pode ser atribuído a uma combinação das radiações UV promovidas pela radiação *sunlight*, bem como ao fato da junção do BiVO_4 com o TiO_2 melhorar a capacidade de transferência de cargas entre os materiais, conforme mostrado na Figura 8 (item 2.4.2.2), facilitando a transferência dos elétrons que são os portadores de carga.

Comparando os resultados obtidos para o estudo de fotocatalise, com os obtidos para os processos homogêneos, sendo para esses os melhores resultados para foto-Fenton com ferro endógeno (mostrados na Tabela 16), verificou-se um aumento de 56,77% (processo foto-Fenton, pH amostra 2-3, demais condições iguais para a fotocatalise) para 78,95 % com o uso de catalisador BiVO_4 (pH2)/ TiO_2 , sendo usado o mesmo tipo de radiação. Assim, verificou-se que o uso de catalisadores no processo representou um incremento de 22,0%, sendo observado percentuais de degradação próximos para os materiais BiVO_4 (pH2) e BiVO_4 (pH2)/ TiO_2 . Assim, para investigar o comportamento desses dois materiais, fez-se necessário a realização de um estudo da evolução temporal da degradação dos HPAs presentes borra de OC usando os materiais que apresentaram os melhores desempenhos (mostrados na Tabela19) e acompanhar a degradação desses compostos.

4.6 ESTUDO CINÉTICO

Levando em conta os melhores resultados obtidos na degradação dos HPAs pelos processos fotocatalíticos usando os materiais BiVO_4 (pH2) e BiVO_4 (pH2)/ TiO_2 , foi realizado um estudo cinético, considerando os três principais componentes constituintes dos HPAs (naftaleno, acenaftileno e acenafteno), bem como, a evolução global de

degradação da $\Sigma[\text{HPA}]$ ao longo do tempo, sendo a concentração de peróxido de hidrogênio excessiva em relação à dos componentes HPAs.

Baseados nos estudos de Dong *et. al.* (2010) e Zhang *et al.* (2008), foi adotado um modelo de pseudo-primeira ordem em relação às concentrações mássicas dos HPAs para descrever o perfil temporal das concentrações de HPA presentes na amostra da borra em estudo.

Os resultados da evolução temporal da concentração mássica do naftaleno, acenaftileno, acenafteno e da $\Sigma[\text{HPA}]$ são listados na Tabela 18.

Tabela 20 — Evolução temporal da concentração mássica.

BiVO₄(pH2)					BiVO₄(pH2)/TiO₂				
t (horas)	$\Sigma[\text{HPA}]_1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	[NAF] $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	[ACF] $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	[ACN] $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	t (horas)	$\Sigma[\text{HPA}]_1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	[NAF] $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	[ACF] $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	[ACN] $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$
0	293,56	37,88	52,04	99,87	0	293,56	37,88	52,04	99,87
6	266,84	37,58	45,38	82,49	6	253,23	30,08	40,46	82,49
12	190,11	21,60	40,46	40,02	12	168,26	28,01	25,0	20,3
18	111,03	15,00	22,67	10,56	18	118,84	25,84	12,67	10,56
24	68,38	5,72	10,44	2,94	24	58,96	15,03	5,76	3,73
36	48,33	5,19	3,60	2,84	36	38,53	3,02	1,59	0,60
48	47,19	5,10	2,81	2,84	48	37,6	3,02	1,59	0,60

Condições experimentais: massa_{amostra} = 600 mg; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 730 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; massa_{cat} = 60 mg; T = 50°C. * $[\text{NAF}]$ - concentração naftaleno; $[\text{ACF}]$ - concentração acenaftileno; $[\text{ACN}]$ - concentração acenafteno.

Fonte: A Autora (2019).

Partindo da Equação 17

$$- \frac{d[\text{HPA}]}{dt} = k [\text{HPA}][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (17)$$

e a $[\text{H}_2\text{O}_2]$ é muito maior que a concentração dos HPAs,



A Equação 17 pode ser reescrita e obtêm-se a Equação 18

$$-\frac{d[\text{HPA}]}{dt} = k'[\text{HPA}] \quad (18)$$

quando $t=0$, tem-se que $[\text{HPA}] = [\text{HPA}]_0$ (condição inicial), assim a Equação 18 é integrada dando a Equação 19:

$$-\ln \left[\frac{[\text{HPA}]}{[\text{HPA}]_0} \right] = k't \quad (19)$$

Plotando o gráfico $-\ln \left[\frac{[\text{HPA}]}{[\text{HPA}]_0} \right]$ em função de t , a constante cinética aparente k' é dada pelo coeficiente angular da reta gerada no gráfico.

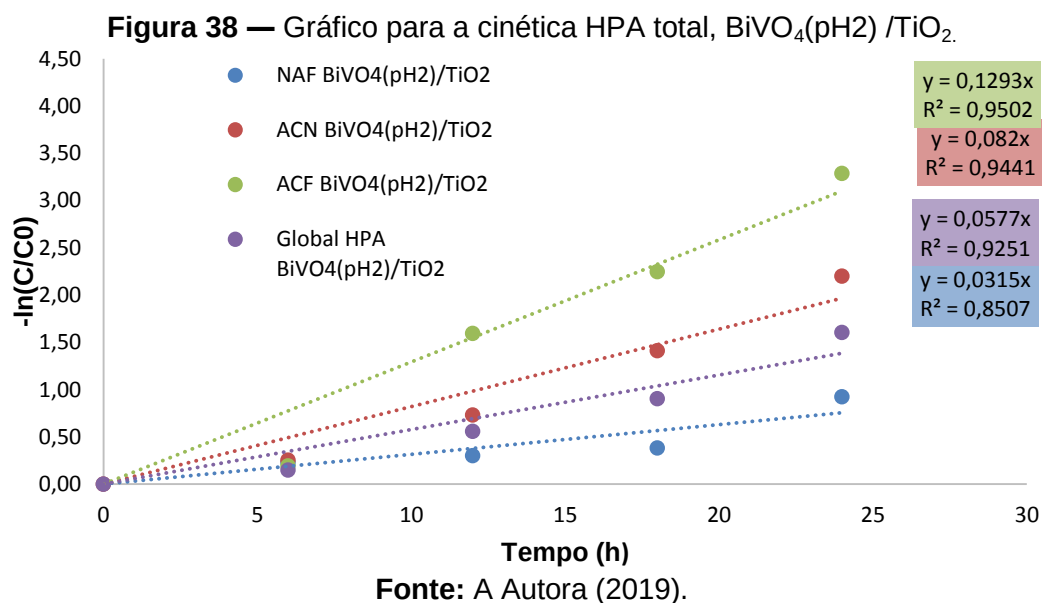
As concentrações iniciais dos HPAs do material em estudo foram mostradas na Tabela 10 (seção 4.2.4), totalizando $293,56 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Partindo destas concentrações e das informações sobre a massa molecular (Apêndice 1) foi calculada pela Equação 20 a fração molar para os 16 HPAs

$$X_i = n_i / n_t \quad (20)$$

sendo: n_i o número de mols para cada HPA e n_t , número de mols total.

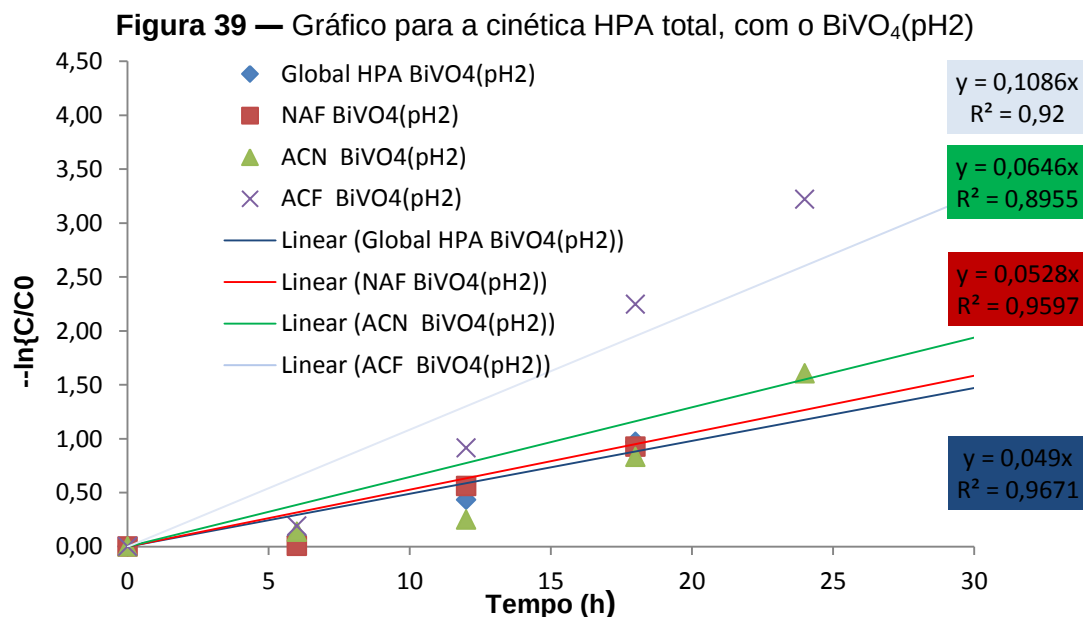
Deste total, 64,6% são formados pelas concentrações de três principais compostos constituindo os HPAs: naftaleno (concentração inicial $37,88 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, fração molar- $X = 0,163$), acenaftileno (concentração inicial $52,04 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $X = 0,189$) acenafteno (concentração inicial $99,87 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, $X = 0,358$). Visando verificar a influência das concentrações desses compostos na cinética global do processo, ou seja, aquela que considera o $\sum[\text{HPAs}]$, foi realizado um estudo cinético para estes três compostos separadamente.

Os gráficos – $\ln[\text{HPA}]/[\text{HPA}]_0$ tanto para o modelo global, bem como dos três componentes individuais estão apresentados nas Figura 38 e 39, respectivamente, para os dois catalisadores estudados.



Os gráficos apresentado na Figura 38 referente cinética HPA total, $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$, apresentam os valores de R^2 para o processo Global de 0,92; para o naftaleno (NAF) é de 0,85; acenafteno (ACN) é de 0,94 e acenaftileno (ACF) é 0,95. Os valores do R^2 mostram que o modelo de pseudo-primeira ordem proposto apresentou ajustou satisfatório.

A Figura 39 apresenta os gráficos referentes a cinética HPA total para $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$.



Os gráficos apresentado na Figura 39 referente cinética HPA total, $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ /, apresentam os valores de R^2 para o processo Global de 0,92; para o naftaleno (NAF) é de 0,89; acenafteno (ACN) é de 0,89 e acenaftileno (ACF) é 0,92. Os valores do R^2 mostram que o modelo de pseudo-primeira ordem proposto apresentou ajustou satisfatório.

A Tabela 21 apresenta os valores das constantes cinéticas para a degradação dos HPAs (constante global) bem como para os três HPAs de maiores concentrações (constantes cinéticas individuais).

Tabela 21 — Valores das constantes cinéticas para a degradação dos HPAs (constante global) e para os três HPAs (naftaleno, acenaftileno, acenafteno).

	$k'_G (\text{h}^{-1})$	$k'_{\text{NAF}} (\text{h}^{-1})$	$k'_{\text{ACF}} (\text{h}^{-1})$	$k'_{\text{ACN}} (\text{h}^{-1})$
$\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$	0,049	0,0528	0,1086	0,0646
$\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$	0,0577	0,0315	0,1293	0,0571

Condições experimentais: massa_{borra} = 600 mg; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 730 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$; massa_{cat} = 60 mg; $T = 50^\circ\text{C}$

k_G – constante cinética HPA totais, k_{NAF} – constante cinética naftaleno, k_{ACF} – constante cinética acenaftileno, k_{ACN} – constante cinética acenafteno.

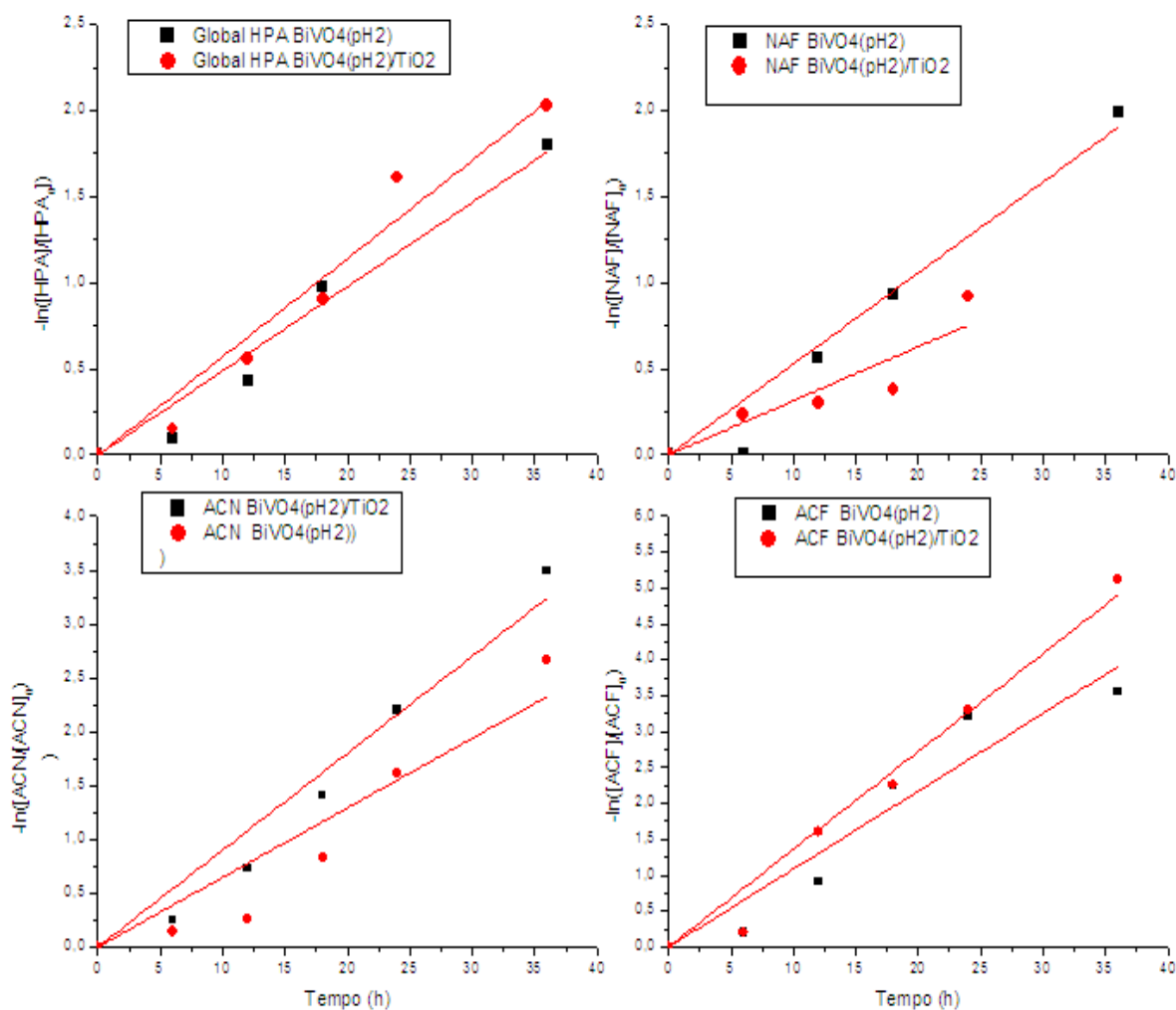
Fonte: A Autora (2019).

Observando as constantes cinéticas quantificadas para a degradação dos HPAs com o BiVO_4 (pH2), verificou-se que o valor da constante cinética de degradação do acenafteno ($0,0646 \text{ h}^{-1}$) assim como a constante cinética de degradação do naftaleno ($0,0528 \text{ h}^{-1}$) são da mesma ordem de grandeza que a constante cinética global de degradação dos HPAs ($0,049 \text{ h}^{-1}$). Todavia, a constante cinética de degradação do acenaftileno é da ordem de 2 vezes maior ($0,1086 \text{ h}^{-1}$), deduzindo assim que a presença de naftaleno e acenafteno tiveram um efeito sinérgico inibidor sobre a degradação global dos HPAs quando comparada a cinética de degradação de acenaftileno.

De mesmo modo, observando as constantes cinéticas para a degradação dos HPAs com o BiVO_4 (pH2)/ TiO_2 , evidencia-se que o valor da constante cinética de degradação do acenafteno ($0,0571 \text{ h}^{-1}$) assim como a constante cinética de degradação do naftaleno ($0,0315 \text{ h}^{-1}$) são da mesma ordem de grandeza que a constante cinética global de degradação dos HPAs ($0,0577 \text{ h}^{-1}$). Contudo, a constante cinética de degradação do acenaftileno é da ordem de 2 vezes maior ($0,1293 \text{ h}^{-1}$), deduzindo assim que a presença de naftaleno e acenafteno tiveram um efeito sinérgico inibidor sobre a degradação global dos HPAs quando comparada a cinética de degradação de acenaftileno.

A Figura 40 apresenta gráficos comparativos entre as curvas cinéticas globais bem como os três componentes naftaleno, acenafteno e acenaftileno (individuais) os fotocatalisadores BiVO_4 (pH2) e BiVO_4 (pH2)/ TiO_2 .

Figura 40 — Gráficos comparativos da cinética de degradação dos Σ HPAs e para os três HPAs (naftaleno, acenaftileno, acenafteno), com os fotocatalisadores $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ e $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$



Fonte: A Autora (2019).

O estudo cinético de dois catalisadores, $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ e $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$, mostrou um comportamento semelhante na degradação dos HPAs e seus principais constituintes (naftaleno, acenafteno e acenaftileno) tendo valores de constante de velocidade de mesmo ordem de grandeza e evidenciando no mesmo tempo o papel sinérgico inibidor de naftaleno e acenafteno sobre a degradação de acenaftileno, em presença de dois catalisadores estudados.

Analisando os efeitos da natureza dos fotocatalisadores $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ e $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$, observando as curvas cinéticas comparativas (Figura 42), evidenciou-se que para a cinética global dos Σ HPA e para as cinéticas dos componentes

individuais acenaftileno e acenafteno, o fotocatalisador $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$ se mostrou mais eficiente que o $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$. Todavia, para uma mistura de HPAs, predominantemente constituída de naftaleno ou para naftaleno puro, o fotocatalisador $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ tende a destacar e apresentar uma maior desempenho em comparação ao $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$.

Embora a literatura não apresente dados para a remoção desses HPAs em borra, há alguns estudos onde a matriz tratada foi solo, Zhang *et. al.* (2008) estudaram a degradação de 3 HPAs (fenantreno ($k = 0,0036 \text{ h}^{-1}$), pireno ($k = 0,0051 \text{ h}^{-1}$) e benzo(a)pireno ($k = 0,0073 \text{ h}^{-1}$)) contidos em solos usando TiO_2 como catalisador, sendo verificado que o modelo cinético de pseudo primeira ordem se adequava a este sistema é obtendo valores para as constantes cinéticas na mesma ordem que as determinadas no presente trabalho.

4.7 ENSAIOS DE TOXICIDADE

Após o estudo cinético, usando as condições de equilíbrio ($t = 48 \text{ h}$; massa de amostra = 600 mg, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 730 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$; massa_{cat} = 60 mg) procedeu-se os ensaios de toxicidade da borra tratada, a fim de verificar os efeitos tóxicos durante o processo fotocatalítico dos materiais em estudo. Os bioensaios foram realizados com sementes de duas espécies alface (*Lactuca sativa* L.) e coentro (*Coriandrum sativum* L.). A escolha dessas espécies foi devido a alface ser uma espécie amplamente utilizada (OACD, 2006) e o coentro ser uma espécie comum na região Nordeste.

Inicialmente, foram verificados os efeitos de germinação utilizando um controle negativo que foi o solo, sendo adicionado apenas 1 mL da solução hexano/acetona (usada nos testes para solubilizar as amostras) e 1 mL de H_2O . Já no controle positivo foi utilizado 0,15 % em massa da borra sem tratamento, dissolvido em 1 mL da solução hexano/acetona (maior percentual usado no estudo com borra tratada), solubilizada da mesma forma. Para verificar o efeito do solvente na capacidade de germinação, foi realizado um ensaio sem o solvente. O solo permaneceu em repouso por 8 dias, para que o equilíbrio fosse estabelecido (BERTON *et. al.* 2006). Os ensaios foram realizados

em quintuplicata. Os resultados obtidos para os controles positivos e negativos estão expressos na forma do índice de crescimento médio das raízes (ICR) e estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 — Comprimento médio das raízes das sementes no controle negativo e positivo

Controle	Alface (<i>Lactuca sativa</i> L.)	Coentro (<i>Coriandrum sativum</i> L.).
Negativo (com solvente)	6,2 ± 0,5 (cm)	3,3 ± 0,5 (cm)
Negativo	6,9 ± 0,3 (cm)	3,7 ± 0,3 (cm)
Positivo (Borra sem tratamento)	0,00	0,00

Fonte: A Autora (2019).

Verificando os dados representados na Tabela 22 o controle positivo, apresentou toxicidade frente às sementes em estudo inibindo a germinação das mesmas, ao contrário do que ocorreu ao controle negativo, onde a germinação das sementes deu origem a crescimentos variados, conforme a espécie em estudo.

Após a realização dos testes com os controles foi efetuado o mesmo procedimento usando os percentuais de 0,05; 0,075; 0,1 e 0,15% de borra tratada em relação à massa de solo (conforme explicado no item 3.8), bem como o mesmo teste em 0,15% de borra sem tratamento em relação a massa de solo. Na Tabela 23 encontram-se os valores obtidos nos estudos de germinação.

Tabela 23 — Resultados do estudo de toxicidade em função da concentração 0,05 a 0,15% de borra tratada nas condições otimizadas.

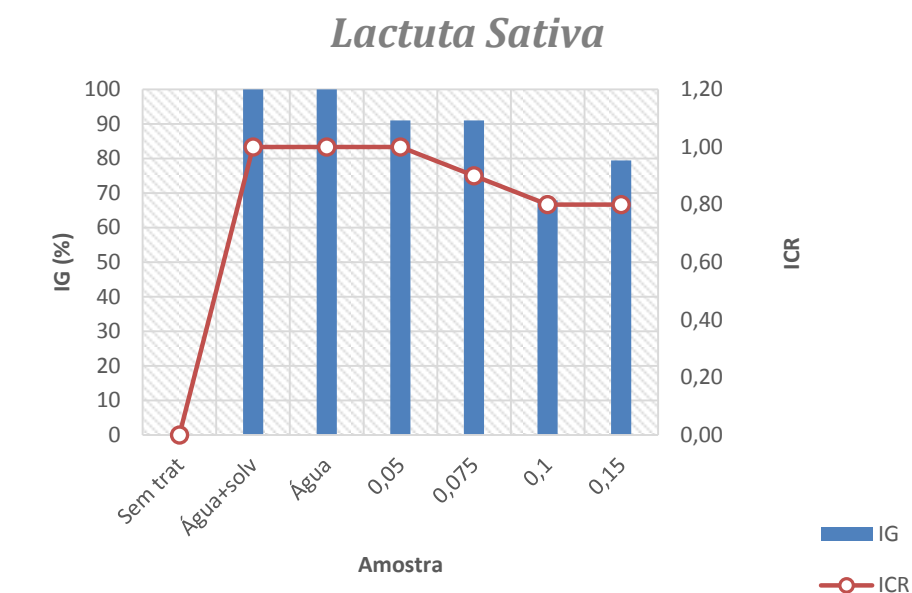
Concentração borra	Alface (<i>Lactuca sativa</i> L.)			Coentro (<i>Coriandrum sativum</i> L.)		
	CRA $\pm \sigma$ *	ICR	IG (%)	CRA	ICR	IG
Positivo (sem tratamento)	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,0
Controle negativo	6,9 $\pm$ 0,3	1,0	100	3,7 $\pm$ 0,3	1	100
Controle negativo (com solvente)	6,2 $\pm$ 0,5	1,0	100,0	3,3 $\pm$ 0,4	1,0	100
0,05	6,1 $\pm$ 0,3	1,0	91,0	3,3 $\pm$ 0,1	1,0	78,9
0,075	5,9 $\pm$ 0,4	0,9	91,0	3,3 $\pm$ 0,9	1,0	50,3
0,1	5,3 $\pm$ 1,3	0,8	67,9	2,9 $\pm$ 0,1	0,9	47,9
0,15	5,1 $\pm$ 0,4	0,8	79,4	0,9 $\pm$ 0,5	0,3	6,9

σ * Desvio padrão; ICR- Índice de crescimento relativo; IG - Índice de germinação; CRA — Comprimento da raiz total na amostra (cm).

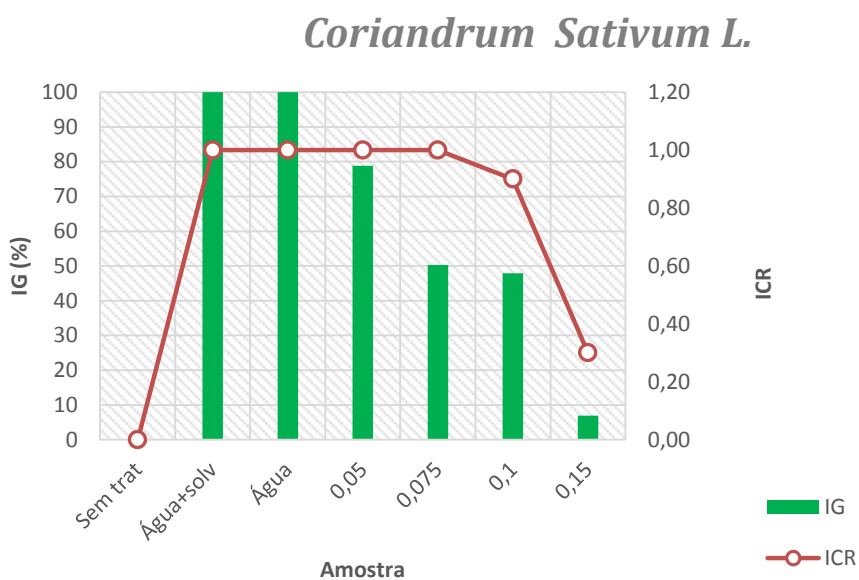
Fonte: A Autora (2019).

Na Figura 41 é possível verificar graficamente os efeitos ICR e IG para as duas espécies vegetais estudadas nesse estudo de toxicidade.

Figura 41 — Índice de crescimento relativo (ICR) e índice de germinação (IG) das sementes em função da concentração da borra tratada e sem tratamento



(a)



(b)

Fonte: A Autora (2019).

Foi possível visualizar na Figura 41 que a espécie alface apresentou melhores índices de germinação e índice de crescimento das raízes em comparação ao coentro.

Em relação aos valores encontrados para o comprimento total das raízes das duas espécies submetidas ao estudo de toxicidade, verificou-se que a espécie alface (*Lactuca sativa*) apresenta maior comprimento total das raízes em relação à espécie coentro (*Coriandrum sativum*).

Quando as espécies foram submetidas à presença da borra sem tratamento, verificou-se que não houve germinação, porém, ao observar-se os comportamentos do crescimento das espécies quando adicionados percentuais de borra tratada verificou-se que ainda houve uma certa toxicidade, que pode ser atribuída ao fato da amostra ainda conter contaminantes diversos. Verificou-se que no coentro, o CRA diminuiu consideravelmente com o aumento dos percentuais de contaminantes, quando comparado com a alface.

Estes resultados foram concordantes com o estudo realizado por Eom *et.al.* (2007), que estudaram a toxicidade de HPAs em solos, sendo verificado o efeito destes contaminantes frente a vários organismos vivos dentre os quais, duas espécies vegetais (alface e couve chinesa -*Brassica pekinensis*) e verificaram que um aumento na concentração dos contaminantes leva a uma diminuição no tamanho das plantas estudadas.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste capítulo estão apresentadas as conclusões do trabalho bem como algumas perspectivas para trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÕES

Os resultados e análises dos estudos realizados no presente trabalho levaram às conclusões apresentadas a seguir:

- A caracterização física e química da borra de OC mostrou que essa contém diversos metais, destacando-se o potássio, ferro e manganês. Em relação à análise elementar, foi verificado que o percentual de carbono foi inferior a de outros materiais derivados da cadeia de petróleo. Já a medida do pH mostra que o material não era corrosivo;
- A quantificação dos HPAs na amostra de borra de OC determinou a presença significativa desses contaminantes com os maiores valores de concentração para naftaleno ($37,88 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) acenaftileno ($52,04 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e acenafteno ($99,87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$);
- O método hidrotermal foi eficiente na preparação dos catalisadores, mostrado através da caracterização estrutural, textural e morfológica.
- Nos processos homogêneos o foto-Fenton com ferro endógeno foi o que apresentou melhores resultados de degradação para $\Sigma[\text{HPAs}]$, com um percentual de 56,77%, com a radiação *sunlight*, e pH a faixa de 2-3;
- Nos processos heterogêneos a radiação *sunlight* apresentou melhor resultado de degradação para $\Sigma[\text{HPAs}]$ quando foi utilizado os catalisadores $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ (78,95 %) e $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$ (85,36 %);
- O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi testado neste trabalho, sendo analisado a evolução temporal para $\Sigma[\text{HPAs}]$, bem como para os 3 HPAs com as concentrações mais significativas (naftaleno , acenaftileno e acenafteno) , para a

cinética $\text{BiVO}_4(\text{pH}2) / \text{TiO}_2$, apresentam os valores de R^2 de: 0,92 (global); 0,85; (NAF), 0,94 (ACN) e 0,95 (ACF). Para o $\text{BiVO}_4(\text{pH}2) /$, apresentam os valores de R^2 de: 0,92 (global), 0,89 (NAF), 0,89 (ACN) e 0,92 (ACF). Os valores do R^2 mostram que o modelo de pseudo-primeira ordem proposto apresentou ajustou satisfatório.

- No estudo da cinética global de ΣHPAs e as cinéticas dos componentes individuais acenaftileno e acenafteno, o fotocatalisador $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)/\text{TiO}_2$ se mostrou mais eficiente que o $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$, porém para uma mistura predominantemente constituída de naftaleno, ou mesmo este puro, o $\text{BiVO}_4(\text{pH}2)$ apresenta-se como o melhor fotocatalisador;
- Nos testes de toxicidade empregando as espécies *Lactuca Sativa L.* (alface) e *Coriandrum sativum* (coentro), a amostra de borra sem tratamento apresentou toxicidade significativa nas sementes estudadas, impedindo seu crescimento. Para o mesmo percentual de borra tratada foi observado uma diminuição na toxicidade desta em relação a borra sem tratamento, sendo esse valor mais significativo para a alface que o coentro.

5.2 PERSPECTIVAS

- Realizar testes de degradação usando a luz solar natural
- Realizar testes de degradação nas condições otimizadas para outras borras tais como borra ácida de óleo lubrificante usado.
- Realizar estudo de viabilidade econômica para o tratamento da borra, bem como para a produção dos catalisadores, levando em consideração custos de operação, reagentes, depreciação de equipamentos e outros.
- Quantificar os demais constituintes da borra antes e após o tratamento.
- Verificar outras proporções para a mistura $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$,
- Quantificar os percentuais de HPAs nas espécies usadas nos testes de toxicidade.

REFERÊNCIAS

- ALI, I.; SUHAIL, M.; ALOTHMAN, Z. A.; ALWARTHAN, A. Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO₂ nanostructures. **Royal society of chemistry [S. I.]**, v.8, p. 30125-30147, 2018. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2018/ra/c8ra06517a>. Acesso em: 05.05.2019.
- ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. 2017. Disponível em: <http://www2.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/OperacaoCapacidadeBrasil.cfm>. Acesso em: 02.05.2018.
- ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. 2008. Atlas de energia elétrica do Brasil / Agência Nacional de Energia Elétrica. 3. ed. – Brasília: Aneel, 2008. 236 p.: il. ISBN: 978-85-87491-10-7. Disponível em: http://www2.aneel.gov.br/arquivos/pdf/livro_atlas.pdf. Acesso em: 25.05. 2015
- ANDRADE, M. R. A.; BRITO, A. L. F.; MUNIZ, A. C. S. Tratamento da Borra Oleosa de Petróleo e Estudo Cinético do Processo de Estabilização por Solidificação. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais [S.I.]**, v.31, 2014. Disponível em: http://abes-dn.org.br/publicacoes/rbciamb/PDFs/31-09_Materia_7_artigos392.pdf. Acesso em: 25.02.2015.
- AMETA, Suresh; AMETA, Rakshit. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, Emerging Green Chemical Technology [S.I.]**. 1 ed. eBook, p.428, 2018. ISBN: 9780128105252. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/advanced-oxidation-processes-for-wastewater-treatment/ameta/978-0-12-810499-6>. Acesso em: 20.05.18.
- ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science [S.I.]**, v.11, n. 2, p. 387-401, 2016. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1980-993X2016000200387&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 23.04.2017.
- ASSUNÇÃO, M. A.; FRENA, M.; SANTOS, A. P. S.; MADUREIRA, L. A. S. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin [S.I.]**, n. 119, p. 439–445, 2017.
- ATKINS, Peter William; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 1.026p.
- AZEVEDO, J. A. H; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos de fontes automotivas: uma breve revisão. **Holos [S.I.]**. v.1, p.102-114, 2013. Disponível em:

<http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1234>. Acesso em: 01. 10. 2014.

BERNARDO, D. L.; BARROS, K. A.; SILVA, R. C.; PAVÃO, A. C. carcinogenicidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Química Nova [S.l.]**, v. 39, n. 7, p. 789-794, 2016. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=6449. Acesso em: 02.02.2018.

BERNARDO-GUSMÃO, K.; PERGHER, S. B. C ; SANTOS, E. N. Um panorama da catálise no Brasil nos últimos 40 anos. **Química Nova [S.l.]**, v. 40, n. 6, p. 650-655, 2017. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422017000600650&script=sci_abstract&tlng=pt. Acesso em: 02.02.2018.

BERTON, R. S.; PIRES, A. M. M.; ANDRADE, S. A. L.; ABREU, C. A.; AMBROSANO, E. J.; SILVEIRA, A. P. D. Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos sobre a microbiota do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira [S.l.]**, v.41, n.8, p.1305-1312, 2006. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0100-204X2006000800014&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt&userID=-2. Acesso em: 02.05.2014.

BOSIO, A.; ROSA, G.; ROMEO, N. Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells. **Solar Energy [S.l.]**, v. 175, p. 31-43, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0038092X18300306>. Acesso em: 03.03.2019.

BOTERO-COY, A.M.; MARTÍNEZ-PACHÓN, D.; BOIX, C; RINCÓN, R. J.; CASTILLO, N.; ARIAS-MARÍN, L. P.; MANRIQUE-LOSADA, L.; TORRES-PALMA, R.; MONCAYO-LASSO, A.; HERNÁNDEZ, F. An investigation into the occurrence and removal of pharmaceuticals in Colombian wastewater. **Science of the total environment [S.l.]**, v. 642, p. 842-853, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718321636>. Acesso em: 03.06.2019.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 80, de 30 de abril de 1999. Publicada no **Diário Oficial da União** em 03 de maio de 1999. BRASIL, Governo Federal. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/12/fontes-hidraulicas-geram-a-maior-parte-da-energia-eletrica>. Acesso em: 23.04.2018.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP nº 34, de 28 de julho de 2016. Publicada no **Diário Oficial da União** em 29 de julho de 2016.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia, Empresa de Pesquisa Energética **Balanco Energético Nacional 2018: Ano base 2017** / Empresa de Pesquisa Energética. – Rio de Janeiro: EPE p.182, 2018b.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações. Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. **Plano de ciência, tecnologia e inovação**

para energias renováveis e biocombustíveis: 2018-2022/ Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, 58 p.: il., 2018a. Disponível em: <https://www.mctic.gov.br/mctic/export/sites/institucional/tecnologia/tecnologiasSetoriais/Plano-de-Ciencia-Tecnologia-e-Inovacao-Para-Energias-Renovaveis-e-Biocombustiveis.pdf>. Acesso em: 25.07.2019.

BRASIL. Ministério de Meio Ambiente. Resolução de nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Publicado no **Diário Oficial da União** nº 249, p. 81-84 em 30 de dezembro de 2009.

BRITO, N. N.; BROTA, G. A.; PELEGRINI, R. T.; PATERNIANI, J. E. S. Otimização do processo fotocatalítico heterogêneo para o tratamento do percolato do aterro sanitário. **Revista Eclética Química [S.l]**, v. 36, n 3, p. 1-7, 2011. Disponível em: <https://www.iq.unesp.br/Home/ecletica/v36-1-7-1090.pdf>. Acesso em: 03.06.2014.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil [S.l]**, n. 3, 2012. Disponível em: <https://www.revistas.ufg.br/reec/article/view/17000>. Acesso em: 04.03.2015.

CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução.** 5 ed. John Wiley & Sons, Inc., 2000. 589p

CALZADA, L. A.; CASTELLANOS, R.; GARCÍA, L. A.; KLIMOVA, T. E. TiO₂, SnO₂ and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue **Microporous and Mesoporous Materials [S.l]**, v. 285, p. 247-258, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181119303142>. Acesso em: 03.06.2019.

CARVALHO, A. P. C.; FERREIRA, R. L. A Utilização de biocombustíveis como alternativa sustentável na matriz energética brasileira. **Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade [S.l]**, v.5, n.3, 2014. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/266741029_UTILIZACAO_DOS_BIOCOMBUSTIVEIS_PARA_O_DESENVOLVIMENTO_ENERGETICO. Acesso em: 03.08. 2015.

CASTRO, Daniela da Nova Brum de. **Estudo em modelo físico 1D e 3D de remediação eletrocinética com uso de surfactante em solo argiloso contaminado com óleo cru.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro, 2010.132p.

CHARAMBA, L. V. C.; SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; CHARAMBA, B. V. C.; MOURA, M. C.; COELHO, L. C. B. B.; OLIVEIRA, J. G. C.; M. M. M. B. DUARTE; NAPOLEÃO, D. C. Application of the advanced oxidative process on the degradation of the green leaf and purple açai food dyes with the kinetic monitoring and artificial neural network modelling. **Water Science Technology [S.l]**, v. 78, n. 5, p. 1094-1103, 2018. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article/78/5/1094/63766/Application-of-the-advanced-oxidative-process-on>. Acesso em: 03.03.2019.

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** [S.l], v.284. p. 582–598. 2016.

PARK, Y.; MCDONALD, K. J.; CHOI, K. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews** [S.l], v. 42, p. 2321-2337, 2013.

CHOI, K.; BAE, S.; LEE, W. Degradation of pyrene in cetylpyridinium chloride-aided soil washing wastewater by pyrite Fenton reaction, **Chemical Engineering Journal** [S.l], v. 249, p. 34-41, 2014.

COSTA, Elizângela Pinheiro. **Degradação de carbendazim em água por foto-fenton solar em um fotorreator semipiloto do tipo rpr**. Dissertação (Mestrado em Saneamento), Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2017.88p.

COSTA, Graziela da Silva. **Remediação de resíduos petrolíferos contendo hidrocarbonetos de relevância ambiental por processos de oxidação avançada** Tese (Doutorado em Química), Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba – PR, 2016.177p.

CUNHA, C. P.; ANJOS, J. A. S. A. Análise da matriz energética nuclear mundial e brasileira antes e após o acidente na central nuclear de Fukushima, Japão. **Revista Eletrônica de Energia** [S.l], v. 5, n. 2, p. 79-89, 2015.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management** [S.l], v. 195, p. 93-99, 2017.

DIAS, Fernando Ferreira da Silva Dias. **Aplicação de processos oxidativos avançados em diferentes reatores no tratamento de efluente contaminado com corante remazol preto b com otimização e análise de custos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2013.169p.

ELY, C.; KEMPKA, A. P.; SKORONSKI, E. Peroxidases application in the wastewater treatment. **Revista Virtual de Química** [S.l], v. 8, n. 5, p. 1537-1549, 2016.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solos**. 2ª edição. Embrapa Solos. Rio de Janeiro - RJ. 2011. p 574

EPE - Empresa de pesquisa energética, Nota Técnica DEA 13/15 Cenário Econômico 2050, Rio de Janeiro. 2016. p 257

EPE. Empresa de pesquisa energética. **NOTA TÉCNICA DEA 015/17** Análise socioambiental das fontes energéticas do PDE 2026B. 2017. Disponível em:

http://www.epe.gov.br/sitespt/publicacoesdadosabertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao40/topico76/NT%20DEA%20015_17.pdf. Acesso em: 22 de outubro de 2018.

ESPLUGAS, S.; YUE, P. L.; PERVEZ, M. I. Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation. **Water Research [S.I.]**, v. 28. n.6, p. 1323–1328, 1994.

EOM, I. C.; RAST, C.; VEBER, A. M.; VASSEUR, P. Ecotoxicity of a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-contaminated soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety [S.I.]**, v. 67, p. 190–205, 2007.

FERRARES, E. E.; ANDREOTTOLA, G.; OPREA, G. I. A. Remediation of PAH contaminated sediments by chemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials [S.I.]**, v.152, p. 128–139, 2008.

FERREIRA, H. J.; ALMEIDA, E. M.; SILVA, W. M. S. Efeito Genotóxico dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's) em Células Pulmonares: Uma Revisão Sistemática. **Revista Interfaces da Saúde [S.I.]**, n.1, p. 27-32, 2016.

FLOTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fentons reagent process. **Chemosphere [S.I.]**, v.59, p.1427–1437, 2005.

FOTEINIS. S; BORTHWICK. A.G.L.; ZACHARIAS FRONTISTIS. Z.; DIONISSIOS MANTZAVINOS. D. CHATZISYMEON. E. Environmental sustainability of light-driven processes for wastewater treatment applications. **Journal of Cleaner Production[S.I.]**, v. 182, p. 8-15, 2018.

FRANÇA, Alcimar de Jesus. **Influência do efluente gerado por uma termoeletrica lançado em um corpo d'água - estudo de casa na UTE Manauara-Manaus/AM**. Dissertação (Mestrado Profissional em Processos Construtivos e Saneamento Urbano) -- Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, Belém-PA, 2015. 94p.

FRANCO, E. D. S. S; VIANA, A. S.; LIMA, I. M.; ANJOS, J. A. S. A. Avaliação físico-química das borras de petróleo, oriundas de antigos poços, existentes na região de São Francisco do Conde, Bahia. *In: - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica*, 12. 2013, Salvador. Anais [...]. Salvador:UNIFACS,2013. Disponível em: <https://revistas.unifacs.br/index.php/sepa/article/view/2818>. Acesso: 19. 07. 2019.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature [S.I.]**, v. 238, p. 37–38, 1972. Disponível em <https://www.nature.com/articles/238037a0>. Acesso em: 20. 11.17.

FUJISHIMA. A. XINTONG ZHANG. X.; TRYK. D.A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports[S.I.]**, n. 63, p.515–582. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167572908000757>. Acesso: 05.08.2016.

GAIKWAD, A. P.; BETTY, C. A.; JAGANNATH; KUMAR, A.; SASIKALA, R. Microflowers of Pd doped ZnS for visible light photocatalytic and photoelectrochemical applications. **Materials Science in Semiconductor Processing [S.I.]**, v. 86, p. 139-145, 2018.

GARANIYA, V.; MCWILLIAM, D.; GOLDSWORTHY, L.; GHIJI, M. Extensive chemical characterization of a heavy fuel oil. **Fuel [S.I.]**, v. 227, p. 67-78, 2018.

GARCIA, Roberto. **Combustíveis e Combustão Industrial**. Rio de Janeiro. Editora Interciência, 2002. 358p.

GHANASHYAM, G.; JEONG, H. K. Thermally reduced graphite oxide-titanium dioxide composites for supercapacitors. **Chemical Physics Letters [S.I.]**, v. 706, p. 421- 425, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000926141830530X>. Acesso em: 05.02.19.

GUIMARÃES, José Roberto. **Processos oxidativos avançados**. In:Fórum-Recursos Hídricos: Oportunidades Tecnológicas, Conselho regional de química - IV região, 1,2013, São Paulo. **Anais[...]**.São Paulo, CRQ-IV, 2013. Disponível em: https://www.crq4.org.br/informativomat_1125. Acesso:10.07.2019.

GUIMARÃES, A. K. V.; CHIAVONE-FILHO, O.; NASCIMENTO, C. A. O.; TEIXEIRA, A. C. S. C. Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo. **Engenharia Sanitária e Ambiental [S.I.]**, v. 21, n. 2, p. 1-10, 2016.

GUPTA, H.; GUPTA, B. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon benzo[a]pyrene by iron oxides and identification of degradation products. **Chemosphere[S.I.]**, v.138, p. 924–931, 2015.

HEINTZMAN, L. J.; ANDERSON, T.A.; CARR. D. L.; MCINTYRE, N. E. Local and landscape influences on PAH contamination in urban stormwater. **Landscape and Urban Planning [S.I.]**, n.142, p. 29–37, 2015.

HU, Y.; CHEN,W.; FU,J.; BA, M.; SUN, F.; ZHANG,P.; ZOU, J. Hydrothermal synthesis of BiVO₄/TiO₂ composites and their application for degradation of gaseous benzene under visible light irradiation. **Applied Surface Science [S.I.]**, n. 436, p. 319–326, 2018.

HU, L.; DONG, S.; LI, Y.; PI, Y.; WANG, J.; WANG,Y.; SUN, J. Controlled fabrication of monoclinic BiVO₄ rod-like structures for natural-sunlight-driven photocatalytic dye degradation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers [S.I.]**, n. 45, p.2462–2468, 2014.

IARC, INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. In: IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. volume 92: **Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures**. Lyon. França. 2010. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>. Acesso em: 16.11.2017.

JESUS, Jany Hellen Ferreira de. **Uso de biocarvões e suas biomassas precursoras para remediação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão -, SE, 2016. 67p.

JIN, X.; XU, H.; QIU, S.; JIA, M.; WANG, F.; ZHANG, A.; JIANG, X. Direct photolysis of oxytetracycline: Influence of initial concentration. pH and temperature. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry [S.I.]**, n.332. p. 224–231. 2017.

JONSSON, S.; PERSSON, Y.; FRANKKI, S.; BAVEL, B.; 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 [S.I.]**, v.149. p. 89-96. 2007.

JOSÉ, S. S.; MESTRE, A. S.; SILVA, S. P.; CARDOSO, A. S.; REBELO, H. CARVALHO, A. P. Remoção de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em águas utilizando subprodutos da indústria da . **Observações_ Boletim Epidemiológico artigos breves [S.I.]**, n. 10, 2016. Disponível em: http://repositorio.insa.pt/bitstream/10400.18/3896/1/Boletim_Epidemiologico_Observacoes_N16_2016_artigo10.pdf. Acesso em: 28/01/2019.

KARACA, G.; TASDEMIR, Y. Migration of PAHs in food industry sludge to the air during removal by UV and TiO₂. **Science of The Total Environment [S.I.]**, v. 488–489, p.356-361, 2014.

KE, Y. W., NING, X. A., LIANG, J. Y., ZOU, H. Y., SUN, J., CAI, H. L., LIN, M. Q., LI, R. J., ZHANG, Y. P. Sludge treatment by integrated ultrasound -Fenton process: characterization of sludge organic matter and its impact on PAHs removal. **Journal of Hazardous Materials [S.I.]**, v. 343, p. 191–199, 2018.

KHAN, M. A. I.; BISWAS, B.; SMITH, E.; NAIDU, R.; MEGHARAJ, M. Toxicity assessment of fresh and weathered petroleum hydrocarbons in contaminated soil- a review. **Chemosphere [S.I.]**, n. 212, p. 755 -767, 2018.

KUNDUZ, S.; SOYLU, G. S. P. Highly active BiVO₄ nanoparticles: The enhanced photocatalytic properties under natural sunlight for removal of phenol from wastewater. **Separation and Purification Technology [S.I.]**, v. 141, p. 221–228, 2015.

LI, X.; XU, L.; LI, X.; HU, M.; HUANG, R.; HUANG, C. Oxidant peroxo-synthesized monoclinic BiVO₄: Insights into the crystal structure deformation and the thermochromic properties. **Journal of Alloys and Compounds [S.I.]**, v. 787, p. 666-671, 2019.

LAI, X.; XUN-AN N.; HE, Y.; YUAN, Y.; SUN, J.; KE, Y.; MAN, X Treatment of a simulated sludge by ultrasonic zero-valent iron/EDTA/Air process: Interferences of inorganic salts in polyaromatic hydrocarbon removal. **Waste Management [S.I.]**, v. 85, p. 548-556, 2019.

LEE, Y.; CUI, M.; CHOI, J.; KIM, J.; SON, Y.; KHIM, J. Degradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in real-field soil by an integrated visible-light photocatalysis and solvent migration system with p-n heterojunction $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_2\text{O}_3$. **Journal of Hazardous Materials [S.I.]**, v.344, p. 1116 - 1125, 2018.

LEE, J. Y.; LEE, S. B.; BAE, G. N. A review of the association between air pollutant exposure and allergic diseases in children. **Atmospheric pollution Research [S.I.]**, n. 5, p. 616-629, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1309104215302701> Acesso em: 05.11.2015.

LEIFELD, V.; SANTOS, T. P. M.; ZELINSKI, D. W.; IGARASHI-MAFRA, L. Ferrous ions reused as catalysts in Fenton-like reactions for remediation of agro-food industrial wastewater. **Journal of Environmental Management [S.I.]**, v. 222, p. 284 -292, 2018.

LIN, Y.; LU, C.; WEI, C. Microstructure and photocatalytic performance of BiVO_4 prepared by hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds [S.I.]**, n. 781, p. 56-63, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838818346188>. Acesso em: 03.06.2019.

YOU LI, LIAO, X; HULING, S. G.; XUE, T.; LIU, Q.; CAO, H.; LIN, Q. The combined effects of surfactant solubilization and chemical oxidation on the removal of polycyclic aromatic hydrocarbon from soil. **Science of the Total Environment [S.I.]**, n.647 p.1106–1112, 2019.

LI, L; FU, X.; AI, J.; ZHOU, H.; ZHANG, W.; WANG, D.; LIU, Z. Process parameters study and organic evolution of old landfill leachate treatment using photo-Fenton-like systems: Cu^{2+} vs Fe^{2+} as catalysts. **Separation and Purification Technology [S.I.]**, v. 211, p. 972 - 982, 2019.

LI, F; ZENG, X.; YANG, J.; ZHOU, K.; QIJIE ZAN, Q.; ANPING LEI, A.; TAM, N.F.Y. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. **Marine Pollution Bulletin [S.I.]**, n. 85, p. 590-596, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025326X14001210>. Acesso em: 03.03. 2015.

LIMA, Cícero de Souza. **Pirólise da borra oleosa de petróleo utilizando nanomateriais**, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal- RN, 2014. 141p.

LOCATELLI, Marco Antônio Fernandes. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia**. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP. 2006.85p.

LOPES, Paulo Renato Matos. **Biorremediação de solo contaminado com óleo lubrificante pela aplicação de diferentes soluções de surfactante químico e biosurfactante produzido por *Pseudomonas aeruginosa* LBI**. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, RIO CLARO-SP, 2014.184p.

LÓPEZ-ZAMORA, L.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, H.N.; GONZÁLEZ-CALDERÓN, J.A. Improvement of the colloidal stability of titanium dioxide particles in water through silicon based coupling agent. **Materials Chemistry and Physics [S.l]**, v. 217, p. 285-290, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S02540584183056250> . Acesso em: 03.12.2018

LOUREIRO, Mirella Andrade. **Estudo do tratamento por oxidação avançada de solos da refinaria Abreu e Lima/PE contaminados por hidrocarbonetos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2010.101p.

LUCENA, L. G.; ROCHA, E. M. R.; SILVA, F. L. H.; CAHINO, A. M. Otimização multivariada do processo foto-Fenton solar na remoção da demanda química de oxigênio em lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária Ambiental [S.l]**, v. 23, n.3, p. 499-507, 2018. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-4152201800030049950. Acesso em: 03.12.2018.

MACIEL, D. C.; SOUZA, J. R. B.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; ZANARDI-LAMARDO, E. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a an urbanized tropical estuary and adjacent shelf. Northeast of Brazil. **Marine Pollution Bulletin [S.l]**, n.101, p. 429–433, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025326X153006670030049950> Acesso em: 03.12.2018.

MANTOVANI, P. R. A.; NEUMANN, P. N.; EDLER, M. A. R. Matriz energética brasileira: em busca de uma nova alternativa. **Revista Interdisciplinar de Ensino. Pesquisa e Extensão [S.l]**, v. 4, n.1, 2016. Disponível em: <http://revistaeletronica.unicruz.edu.br/index.php/eletronica/article/view/4693>. Acesso em: 03.12.2018.

MARIANO, Jacqueline Barboza. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**.1ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005. 232p.

MARTÍNEZ-COSTA, J. I.; RIVERA-UTRILLA, J.; LEYVA-RAMOS, R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; VELO-GALA, I.; MOTA, A.J. Individual and simultaneous degradation of the antibiotics sulfamethoxazole and trimethoprim in aqueous solutions by Fenton, Fenton-like and photo-Fenton processes using solar and UV radiations. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry [S.l]**, v. 360, p. 95–108, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1010603017316799>. Acesso em: 03.12.2018.

MARTITS, L. A.; GARCIA, F. G.; AMARAL JÚNIOR, J. B. C. CONCESSÕES DE TERMOELÉTRICAS NO BRASIL: INVESTIR OU NÃO? **Revista Brasileira de Casos de Ensino em Administração [S.l.]**, v.2, n.2, 2012.

MATER, L.; ROSA, E.V.C.; BERTO, J.; CORRÊA, A.X.R.; SCHWINGEL, P.R.; RADETSKI, C.M. A simple methodology to evaluate influence of H₂O₂ and Fe²⁺ concentrations on the mineralization and biodegradability of organic compounds in water and soil contaminated with crude petroleum. **Journal of Hazardous Materials [S.l.]**, v. 149, p. 379–386, 2007.

MEIRE, R. O; AZEVEDO, A.; TORRES, J. P.M. ASPECTOS ECOTOXICOLÓGICOS DE HIDROCARBONETOS POLOCÍCLICOS AROMÁTICOS. **Oecologia Brasiliensis [S.l.]**, v. 11, n.2, p.188-201, 2007. Disponível em: <https://revistas.ufrj.br/index.php/oa/article/download/5663/4248>. Acesso em: 03.11.2014.

MELO, P. M. G.; CORIOLANDO, A. C. F.; ARAÚJO, A. S. Análise e proposta de destinação de resíduo de petróleo, borra oleosa e seu impacto no meio ambiente. **Revista eletrônica: Educação Ambiental em Ação [S.l.]**, n.43, 2013. Disponível em: <http://www.revistaea.org/artigo.php?idartigo=1439>. Acesso em 14.01.2019.

MENG, X.; ZHANG, Z. Bismuth-based photocatalytic semiconductors: Introduction, challenges and possible approaches. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [S.l.]**, n. 423, p. 533–549, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116916302801>. Acesso em: 03.12.2018.

MISITI, T.; TEZEL, U.; PAVLOSTATHIS, S. G.; Fate and effect of naphthenic acids on oil refinery activated sludge wastewater treatment systems. **Water Research [S.l.]**, v. 47, p. 449 – 460, 2013. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23141768>. Acesso em: 03.12.2016.

MORAES, Sibéria Caroline Gomes. **Avaliação do tratamento de efluentes de uma unidade de refino de petróleo por processos oxidativos avançados utilizando redes neurais artificiais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2012.94p.

MONTEAGUDO, J. M.; DURÁN, A.; MARTÍNEZ, M. R.; SAN MARTÍN, I. Effect of reduced graphene oxide load into TiO₂ P25 on the generation of reactive oxygen species in a solar photocatalytic reactor. Application to antipyrine degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 380, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122410>. Acesso em: 05.06.2019.

NAPOLEÃO, D. C.; ZAIDAN, L. E. M. C.; RODRÍGUEZ-DÍAZ, J. M.; SANTANA, R. M. R.; MONTENEGRO, M. C. B. S. M.; ARAÚJO, A. N. ; BENACHOUR, M.; SILVA, V. S. Use of the photo-Fenton process to discover the degradation of drugs present in water

from the Wastewater Treatment Plants of the pharmaceutical industry. **Afinidad [S.I]**, v. 75, n. 581, 2018. Disponível em: <https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/view/335959>. Acesso em: 03.02.2019.

NAPOLEÃO, Daniella Carla; **Avaliação e tratamento dos contaminantes emergentes (Ácido Acetilsalicílico. Diclofenato e Paracetamol) utilizando processos oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2011.96p.

NASCIMENTO, A. P.; RODRIGUES, B.; ROQUE, B. R. F.; RISSI, C. D.; FREITAS, D.; FERNANDA QUIMENTÃO HONÓRIO, G.; MARTINS, J. R.; SILVA, J. H. N.; LUCCA, J.; MANZANO, M.; SILVA, M. J.; VEDOVELLO, P.; BETTANI, S. R.; RODRIGUES, S. M.; BRITO, N.N. Study of chronic toxicity of the glyphosate herbicide on seeds of parsley, lettuce and coriander. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas [S.I]**, v.3, n.2, p. 149-160, 2009. Disponível em: <http://seer.tupa.unesp.br/index.php/BIOENG/article/view/73>. Acesso em: 03.12.2018.

NAKATA, K.; OCHIAI, T.; MURAKAMI, T.; FUJISHIMA, A. Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. **Electrochimica Acta [S.I]** n.84, p. 103–111, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861200374X>. Acesso em: 03.12.2018.

NETTO, A. D.P; MOREIRA, J. C. M.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J.; Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos(HPA's) e seus derivados nitrados (NHPA's): uma revisão metodológica. **Química Nova [S.I]**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422000000600010&script=sci_abstract&tlng=es. Acesso em: 03.11.2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; E VILLA, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova [S.I]**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=1919. Acesso em: 03.12.2018.

OBREGÓN, S.; CABALLERO, A.; COLÓN, G. Hydrothermal synthesis of BiVO₄: Structural and morphological influence on the photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental [S.I]**, v. 117-118, p. 59-66, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.037>. Acesso em: 05.10.2016.

OLIVEIRA, W. F.; ARRUDA, I. R. S.; SILVA, G. M. M.; MACHADO, G.; COELHO, L. C. B. B; CORREIA, M. T. S. Functionalization of titanium dioxide nanotubes with biomolecules for biomedical applications. **Materials Science & Engineering C [S.I]**, v. 81, p. 597-606, 2017. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28888015>. Acesso em: 03.12.2018.

OLIVEIRA FILHO, K. S.; SARAIVA, M. F. **O Astronomia e Astrofísica [S.I]**, 2019. Disponível em: <http://astro.if.ufrgs.br/esol/esol.htm>. Acesso em: 09.07.2019

OPPENLÄNDER, Thomas. **Photochemical purification of water and air**. Wiley-VCH, ISBN: 3-527-30563-7, 2003.

OROZCO-HERNÁNDEZ, L.; GÓMEZ-OLIVÁN, L. M. ; ELIZALDE-VELÁZQUEZ A.; NATIVIDAD, R. ; FABIAN-CASTOÑO, L.; SANJUAN-REYES, N. 17- β -Estradiol: Significant reduction of its toxicity in water treated by photocatalysis. **Science of The Total Environment [S.I.]**, v. 669, p. 955-963, 2019.

ORTEGA-GÓMEZ, E.; MARTÍN, M. M. B.; GARCÍA, B. E.; PÉREZ, J. A. S.; IBÁÑEZ, P. F. Solar photo-Fenton for water disinfection: An investigation of the competitive role of model organic matter for oxidative species. **Applied Catalysis B: Environmental [S.I.]**, v. 148–149, p. 484-489, 2014.

OECD, Organisation for Economic Co-operation and Development. **Test No. 208: Terrestrial Plant Test: Seedling Emergence and Seedling Growth Test**, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 2, OECD Publishing, Paris. DOI: [org/10.1787/9789264070066-en](https://doi.org/10.1787/9789264070066-en), 2006.

PARK, Y.; MCDONALD, K. J.; CHOI, K. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews [S.I.]**, v. 42, p. 2321—2337, 2013.

PAULINO, Priscilla Nogueira. **Fotorredução catalítica de CO₂: desenvolvimento de fotocatalisadores seletivos para produção de álcoois**. Tese (Doutorado Engenharia Química). COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2015. 213p.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P.S.M.; HAMILTON, J.W.J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental [S.I.]**, v. 125, p. 331–349, 2012.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS; M. A.; JAIME GIMÉNEZ, J.; Santiago Esplugas, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental [S.I.]**, n. 47, p. 219–256, 2004.

PEREIRA, Enio Bueno. **Segurança energética**. In: Carlos A. Nobre e José A. Marengo (orgs). **Mudanças climáticas em rede: um olhar interdisciplinar**. São José dos Campos, SP: INCT, 2017. p. 608.

PEREIRA, A. R. B.; Freitas, D. A. F. USO DE MICROORGANISMOS PARA A BIORREMEDIAÇÃO DE AMBIENTES IMPACTADOS **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental S.I.]**, v.6, n. 6, p. 975 –1006, 2012.

PEREZ, I. C.; CORRÊA, R. G.; CRUZ, M. T.; PIRES, J. L.; **Oficinas mecânicas e lava a jato: orientações para o controle ambiental**. Rio de Janeiro: INEA. 2014, ed.48, p: il (Gestão ambiental. 8). Disponível em: www.inea.rj.gov.br. Acesso em: 30.07.2014.

PETROBRAS, **Óleo Combustível. Informações Técnicas**. (2013). Disponível em: <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/manual-tecnico-oleo-combustivel-assistencia-tecnica-petrobras.pdf> . Acesso em 10.11.2014.

PETROBRAS, **Óleo Combustível. Produtos e serviços**. (2018). Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/industriais/oleo-combustivel/>. Acesso em 23.10.2018.

PINHATI, F. R.; DEL AGUILA, E. M.; TÔRRES, A. P. R.; SOUSA, M. P.; SANTIAGO, V. M. J; SILVA, J. T; PASCHOALIN, V. M. F. Avaliação da eficiência de degradação de hidrocarbonetos aromáticos por bactérias provenientes de estação de tratamento de efluente de refinaria de petróleo. **Química Nova [S.l]**, v. 37, n. 8, p. 1269-1274, 2014.

POOKMANEE, P.; KOJINOK, S.; PUNTHAROD, R.; SANGSRICHAN, S.; PHANICHPHANT, S. Preparation and Characterization of BiVO₄ Powder by the Sol-gel Method. **Ferroelectrics [S.l]**, n. 456, p. 45–54, 2013.

PRIAC, A.; BADOT, P.; CRINI, G. Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: Focus on germination and root elongation test parameters. **Comptes Rendus Biologies [S.l]**, v. 340, n. 3, p 188- 194, 2017.

RAMOS, Juan Manuel Perez. **Estudo e aplicação de processos oxidativos avançados e ecotoxicológicos no tratamento de efluente contendo verde malaquita**. Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) Universidade Federal de Alagoas, Maceió- AL, 2018. 116p.

REDE, Diana Sofia Gouveia Mendes. **Avaliação ecotoxicológica de solos contaminados por ibuprofeno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Tecnologias de Proteção Ambiental, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto - PT, 2011.94p.

RESSNIG, D.; KONTIC, R.; GREPATZKE, G. R. Morphology control of BiVO₄ photocatalysts: pH optimization vs. self-organization. **Materials Chemistry and Physics [S.l]**, v.135, p. 457-466, 2012.

RIBEIRO, Camila Silva. **Síntese de catalisadores à base de bismuto e suas aplicações em fotocatalise heterogênea sob radiação visível**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2016. 99p.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International [S.l]**, v.75, p.33–51, 2015.

ROCHA, Otidene. Rossiter Sá. **Avaliação de diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de resíduos de petróleo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2010.100p.

RODRIGUES-SILVA, C.; MANIERO, M. G.; PERES, M. S.; GUIMARÃES, J. R. Ocorrência e degradação de quinolonas por processos oxidativos avançados. **Química Nova [S.I.]**, v. 37, n. 5, p. 868-885, 2014.

RODRÍGUEZ GÓMEZ, J. M; CARLESSO, F.; VIEIRA, L. E.; DA SILVA, L. A. Irradiância solar: conceitos básicos. **Revista Brasileira Ensino de Física [S.I.]**, v.40, n.3, 2018

RODRIGUEZ-GONZALEZ, L.; PETTIT, S. L.; ZHAO, W.; MICHAELS, J. T.; KUHN, J. N.; ALCANTAR, N. A.; ERGAS, S. J. Oxidation of off flavor compounds in recirculating aquaculture systems using UV-TiO₂ photocatalysis. **Aquaculture [S.I.]**, v. 507, p. 32-39, 2019.

ROSA, C. M.; MENDER, R. K.; GOMES, M.T.; OLIVEIRA, C. Comportamento de reagentes inibidores de incrustação aplicados na perfuração de poços de petróleo **Matéria [S.I.]**, v. 20, n. 2, 2015.

RUBIO-CLEMENTE, A.; CHICA, E.; PEÑUELA, G. A. Photovoltaic array for powering advanced oxidation processes: Sizing. application and investment costs for the degradation of a mixture of anthracene and benzo[a]pyrene in natural water by the UV/H₂O₂ system. **Journal of Environmental Chemical Engineering [S.I.]**, v.6, p. 2751–2761, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343718301672>. Acesso em: 05.05.19.

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 [S.I.]**, v. 478, p. 201-225, 2014.

SACCO, O.; VAIANO, V.; RIZZO, L.; SANNINO, D. Photocatalytic activity of a visible light active structured photocatalyst developed for municipal wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production [S.I.]**, v. 175p. 38-49, 2018.

SAJINI, T.; GIGIMOL, G.; MATHEW, B A brief overview of molecularly imprinted polymers supported on titanium dioxide matrices. **Materials Today Chemistry [S.I.]**, v. 11, p.283-295, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.11.010>. Acesso em: 03.07.2019.

SAMADI, M.; ZIRAK, M.; NASERI, A.; KHORASHADIZADE, E.; MOSHFEGH, A.Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis, **Thin Solid Films [S.I.]**, v. 605 p.2–19, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>. Acesso em: 03.12.2018.

SANG, Y.; LIU, H.; UMAR, A. Photocatalysis from UV/Vis to near-infrared light: Towards full solar-light spectrum activity. **ChemCatChem** [S.I], v. 7, p. 559 - 573, 2015. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cctc.201402812>. Acesso em: 03.12.2018.

SANTANA, R. M. R.; NASCIMENTO, G. E.; SILVA, P. K. A.; LUCENA, A. L. A.; PROCÓPIO, T. F.; NAPOLEÃO, T. H.; DUARTE, M. M. B.; NAPOLEÃO, D. C. Avaliação cinética e ecotoxicológica da degradação do corante têxtil direct orange 26 por processos Fenton e foto-Fenton/solar. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET** [S.I], v. 22, n. 5, p.01-20, 2018. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/reget/article/view/32254/0> Acesso em: 03.02.2019.

SHABANA, Y. A; EL MARADNYA, A. A.; AL FARAWATI, R. K. Photocatalytic reduction of nitrate in seawater using C/TiO₂ nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** [S.I], v. 328, p. 114–121, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.05.018>. Acesso em: 03.09.2017.

SHIH, Y.; BINH, N. T.; CHEN, CW.; CHEN, C.F. CHENG-DI DONG.CD. Treatability assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons contaminated marine sediments using permanganate. persulfate and Fenton oxidation processes. **Chemosphere** [S.I], v.150, p. 294-303, 2016. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26915591>. Acesso em: 06.10.2017.

SILVA JUNIOR, Fábio Vieira. **Remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticoa por substratos sólidos- estudo com amberlite XAD-2, polietileno, poliuretano, sílica e fibra de quartzo**. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria - RS, 2013.87p.

SILVA, D. A.; CAVALCANTE, R. P.; CUNHA. R. F.; MACHULEK JUNIOR. A.; OLIVEIRA. S. Optimization of nimesulide oxidation via a UV-ABC/H₂O₂ treatment process: Degradation products, ecotoxicological effects, and their dependence on the water matrix. **Chemosphere** [S.I], v. 207, p. 457-468, 2018. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29807345>. Acesso em: 06.02.2019.

SILVA. Paula Tereza de Souza. **Estudo dos processos oxidativos avançados para o tratamento dos solos contaminados por hidrocarbonetos polocíclicos aromáticos**. Tese (Doutorado em Química). Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2007.199p.

SILVEIRA, A. D.; CARVALHO,A.P.; KUNZLER, M. T.; CAVALCANTE, M. B.; CUNHA, S. K. Análise do Sistema Nacional de Inovação no setor de energia na perspectiva das políticas públicas brasileiras. **Caderno EBAPE.BR** [S.I], v. 14, p. 506-526, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1679-395117320>.. Acesso em: 06.10.2017.

SIVAGAMI, K.; ANAND, D.; DIVYAPRIYA, G.; NAMBI, I. Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process **Ultrasonics**

Sonochemistry [S.I], v. 52, p. 340 - 349, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.09.007>. Acesso em: 06.07.2019.

SOLANKI, M. S., AMETA, R., BENJAMIN, S. Sensitization of carbon doped tin (IV) oxide nanoparticles by chlorophyll and its application in photocatalytic degradation of toluidine blue. **International journal of advanced chemical science and applications [S.I]**. v 3, p.24-30, 2015. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/3f20/acc17097094c74ace8b318de9a177272ba42.pdf>. Acesso em: 06.07.2019.

SOUZA, Danielle Pires. **Avaliação de contaminantes emergentes do tipo HPA no riacho algodoais Suape-PE e tratamento via Processos oxidativos avançados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2012. 102p.

SOUZA, Daniela Tidre. **Remediação de solo contaminado com gasolina via processo tipo Fenton e avaliação da fitotoxicidade**. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa-PR, 2017. 84p.

SPEIGHT. James G. **Handbook of petroleum product analysis**. New Jersey. John Wiley & Sons, Inc., 2002. 454p.

SPEIGHT, James; EL-GENDY, Nour S. **Introduction to petroleum biotechnology**. 1^a ed. Elsevier: Gulf Professional Publishing, e-book : ISBN: 9780128052884, 2017, 566p.

SPLABOR, Boas Práticas em Pipetagem, 2016. Disponível em: <http://www.splabor.com.br/ebooks/>, acesso em 30.08.2019.

SUYITNO, S.; PURWANTO, A.; HIDAYAT, R.L.L.; SHOLAHUDIN, I.; YUSUF, M. ; HUDA, S.; Arifin, Z. Fabrication and characterization of zinc oxide based electrospun nanofibers for mechanical energy harvesting. **Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine [S.I]**, v. 5 (1), 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/1.4027447>. Acesso em: 06.07.2019.

SZKLO, Alexandre Salem. **Fundamentos de refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS. 2005. 208p.

SWART, Jacobus W. **“Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CÍ's MOS”**. Livro texto. UNICAMP: São Paulo-SP. 2002. Disponível em: <https://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee941/download/> acesso: 20.07.2019

TANG, J.; WANG, M.; WANG, F.; SUN, Q.; ZHOU, Q. Eco-toxicity of petroleum hydrocarbon contaminated soil. **Journal of Environmental Sciences [S.I]**, v.23, p. 845-851, 2011. Disponível em: http://www.jesc.ac.cn/jesc_En/ch/reader/create_pdf.aspx?file_no=2011230521. Acesso em: 06.07.2017.

TANG, Y.; HU, X.; ZHANG, X.; GUO, D.; ZHANG, J.; KONG, F. Chitosan/titanium dioxide nanocomposite coatings: Rheological behavior and surface application to cellulosic paper. **Carbohydrate Polymers [S.I.]**, v.151, p.752–759, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.023>. Acesso em: 06.07.2017.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. **Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos**. *Caderno Temático*, v.3, 2004. Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em: 06.07.2014.

THAVAMANI, P.; SMITH, E.; KAVITHA, R.; MATHIESON, G.; MEGHARAJ, M.; SRIVASTAVA, P.; NAIDU, R. Risk based land management requires focus beyond the target contaminants—A 50 684 case study involving weathered hydrocarbon contaminated soils. **Environmental Technology & Innovation [S.I.]**, v. 4, p. 98-109, 2015. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Risk-based-land-management-requires-focus-beyond-Thavamani-Smith/2de2dfc8a3f1680e8d83062a5a52108d2d1dbdc5>. Acesso em: 06.07.2014.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001. 271p.

TORRADES, F.; GARCÍA-MONTAÑO, J. Using central composite experimental design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton Reactions. **Dyes and Pigments [S.I.]**, v.100, p.184-189, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.09.004>. Acesso em: 06.07.2014.

URURAHY, A. F. P.; PEREIRA Jr., N.; MARINS, M. D. M. Desempenho de um bioreator do tipo CSTR no processo de degradação de borra oleosa. Rio de Janeiro. **Boletim Técnico da Petrobras**, n. 41, p. 125-132, 1998.

USEPA - UNITED ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry**. Washington. Novembro. 2014. Disponível em: https://19january2017snapshot.epa.gov/hw-sw846/sw-846-test-method-8270d-semivolatile-organic-compounds-gas-chromatographymass-spectrometry_.html . Acesso: 30.10.2018.

USEPA - UNITED ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **SOIL AND WASTE pH: EPA SW 846-9045D**. Washington. Novembro. 2004. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/9045d.pdf>. Acesso em: 30.10.2018.

WANG, G.; XU, L.; ZHANG, J.; YIN, T.; HAN, D. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Powders (P25) via Calcination Treatment. **International Journal of Photoenergy [S.I.]**, Article ID 265760, Doi:10.1155/2012/265760, 2012. Disponível em: hindawi.com/journals/ijp/2012/265760/. Acesso: 10.06.19.

XU, D.; HAI, Y.; ZHANG, X.; ZHANG, S.; HE, R. Bi₂O₃ cocatalyst improving photocatalytic hydrogen evolution performance of TiO₂. **Applied Surface Science [S.I.]**,

v. 400, p.530-536, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.171>. Acesso em: 06.07.2019.

YOUNG, S.; CHANG, L. W.; LEE, H.; TSAI, L.; LIU, Y.; LIN, P. DNA Damage Induced by trans, trans-2,4-Decadienal (tt-DDE), a Component of Cooking Oil Fume, in Human Bronchial Epithelial Cells. **Environmental and Molecular Mutagenesis [S.l]**, v.51, p.315-321, 2010. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20143344>. Acesso em: 06.11.2014.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A.E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety [S.l]**, n.76, p.182-186, 2012. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21993347>. Acesso em: 06.07.2019.

ZAIDAN, L. E. M. C; SILVA, A. M. R. B.; SALES, R. V. L.; SALGADO, J. B. A.; MORAES, S. C. G.; SOUZA D. P.; CAVASSANO GALVÃO, C.; RODRIGUEZ-DÍAZ, J. M; NAPOLEÃO, D. C.; BENACHOUR, M.; SILVA, V. L. Optimization of phenol degradation and its derivatives using photo-Fenton and application industrial. **Chemical and Process Engineering Research [S.l]**, v.42, 2016. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/8dd6/62e6fe4fb686932f032aad9734eee204ae59.pdf>. Acesso em: 06.07.2019.

ZAIDAN, Léa Elias Mendes Carneiro. **Análise do fenol e seus derivados via cromatografia líquida de alta eficiência e tratamento do poluente orgânico empregando processos oxidativos avançados**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2015. 249p.

ZHANG. X.; AI. Z.; JIA. F.; ZHANG. L.; FAN. X.; ZOU. Z. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO₄ with different crystalline phases. **Materials Chemistry and Physics [S.l]**, v.103, p. 162–167, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.008>. Acesso em: 25.09.2017.

ZHANG, A., LI, Y. Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂, and UV/H₂O₂ oxidation processes: effects of reaction conditions and sludge matrix. **Science of the Total Environment [S.l]**, v.493, p. 307-323, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.149>. Acesso em: 06.07.2019

ZHANG. X.; AI. Z.; JIA. F.; ZHANG. L.; FAN. X.; ZOU. Z. Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO₄ with different crystalline phases. **Materials Chemistry and Physics [S.l]**, v.103, p. 162–167, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.008>. Acesso em: 06.07.2016.

ZHANG, L.; LI, P.; Z GONG, Z.; LI, X. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light. **Journal of Hazardous**

Materials [S.I], v. 158, p. 478-484, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.119>. Acesso em: 06.07.2018.

ZHU, Y.; SHAH, M. W. WANG, C. Insight into the role of Ti^{3+} in photocatalytic performance of shuriken-shaped $BiVO_4/TiO_2-x$ heterojunction. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 203, p. 526–532, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.056>. Acesso em: 06.07.2019.

APÊNDICE A — ESTUDO UNIVARIADO PARA RADIAÇÃO UV-B

Estudo univariado para o peróxido hidrogênio, radiação UV-B, e 6 horas.

APÊNDICE A - Estudo univariado para radiação UV-B

$[H_2O_2]$ g·kg ⁻¹	% de degradação Σ HPAs
450	12,11
620	12,36
730	14,74

APÊNDICE B — CUSTO DAS LÂMPADAS DOS REATORES

Tabela com os custos das lâmpadas emissoras de radiação(valores atualizados em setembro de 2019).

APÊNDICE B — Custo das lâmpadas dos reatores

Tipo de radiação	Nº de lâmpadas	Potência total (W)	Marca/modelo	Valor unitário	Horas uteis
<i>sunlight</i>	1	300	Osram®/ ultravitalux	349,99	1000
UV-A (320-400 nm)	3	60	XELUX/BLB T10	93,88	8000
UV- B(280- 315 nm)	3	60	G-light /FL T8	19,99	8000
UV- C(280 - 315 nm)	3	90	Philips/TUV 630T8	49,55	8000

APÊNDICE C— Radiação *sunlight* em períodos distintos

Tabela com as medidas de emissão de fótons, para a lâmpada do reator *sunlight* em dois períodos distintos, nos comprimentos de radiação de luz visível, UV-A/UV-B e UV-C.

APÊNDICE C— Radiação *sunlight* em períodos distintos

Tipo de radiação	Emissão de fótons (W.cm ⁻²)	
	2017-2018	2019
Visível	13,86	11,71
UV-A/UV-B	$7,8 \times 10^{-2}$	$5,25 \times 10^{-2}$
UV-C	$9,8 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-4}$

ANEXO A — MATRIZ DE ENERGIA ELÉTRICA BRASILEIRA

Tabela da capacidade de geração elétrica na matriz energética brasileira ano base – 2017.

ANEXO A— Matriz de energia elétrica Brasileira

Fonte			Capacidade Instalada		
Origem	Fonte Nível 1	Fonte Nível 2	Nº usinas	(kW)	%
Biomassa	Agroindustrial	Bagaço de cana de açúcar	309	10,045.550	6,9220
		Biogás -AGR	2	1.722	0,0011
		Capim elefante	3	65.700	0,0452
		Casca de arroz	11	39.533	0,0272
		Total	405	10.152.505	6,9957
	Biocombustíveis Líquidos	Óleos vegetais	2	4.350	0,0029
		Carvão vegetal	7	51.397	0,0354
		Gás de alto forno - biomassa	8	109.865	0,0757
	Floresta	Licor negro	17	1.785.102	1,2300
		Resíduos de madeira	47	358.925	0,2473
		Total	79	2.305.289	1,5884
	Resíduos animais	Biogás-RA	12	2.081	0,0014
	Resíduos sólidos urbanos	Biogás-RU	10	62.317	0,0429
	Eólica	Cinética dos ventos	275	6.092.549	4,1981
		Calor de Processo -CM	1	24.400	0,0168
Fóssil	Carvão mineral	Carvão mineral	13	3.389.465	2,3355
		Gás de alto forno - CM	9	200.290	0,1380
		Total	23	3.614.155	2,4903

Continua.

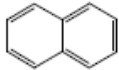
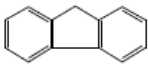
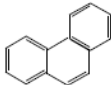
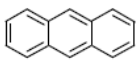
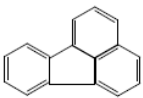
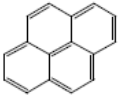
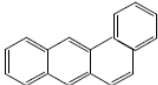
.....Continuação.					
	Gás natural	Calor de processo - GN	1	40.000	0,0275
		Gás natural	137	12.858.200	8,8600
		Total	138	12.898.200	8,8876
	Outros fósseis	Calor de processo - OF	1	147.300	0,1014
		Gás de refinaria	7	339.960	0,2342
		Óleo combustível	40	4.091.353	2,8191
	Petróleo	Óleo diesel	1871	4.242.242	2,9231
		Outros energéticos do petróleo	16	937.928	0,6462
		Total	1934	9.611.483	6,6229
Hídrica	Potencial hídrico	Potencial hídrico	1175	90.059.489	62,056
Nuclear	Urânio	Urânio	2	1.990.000	1,3712
Solar	Radiação solar	Radiação solar	317	15.179	0,0104
	Paraguai			5.650.000	3,8931
	Argentina			2.250.000	1,5503
Importação	Venezuela			200.000	0,1378
	Uruguai			70.000	0,0482
	Total Geral		4373	145.124.897	100

Fonte: (ANEEL, 2017).

ANEXO B – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPAS

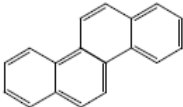
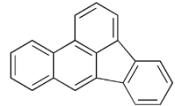
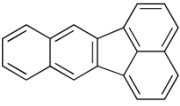
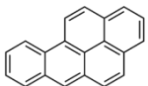
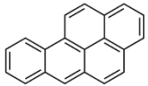
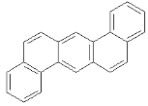
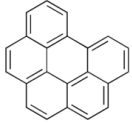
Tabela detalhada das propriedades físico- químicas dos 16 HPAs prioritários.

ANEXO B – Propriedades físico-químicas dos HPAs

HPA	Estrutura	Massa molecular (g·mol⁻¹)	Solubilidade em H₂O (mg·L⁻¹)	Coefficiente de partição (Log K_{ow})	Pressão de Vapor (Pa)
Naftaleno		128,17	31	3,37	1,0 x10 ⁻²
Acenafteleno		152,20	16	4,00	9,0 x10 ⁻¹
Acenafteno		154,21	3,8	3,92	3,0 x10 ⁻¹
Fluoreno		166,20	1,9	4,18	9,0 x10 ⁻²
Fenantreno		178,20	1,1	4,57	2,0 x10 ⁻²
Antraceno		178,20	0,045	4,54	1,0 x10 ⁻³
Fluoranteno		202,26	0,26	5,22	1,2 x10 ⁻³
Pireno		202,30	0,13	5,18	6,0 x10 ⁻⁴
Benzo[a]antraceno		228,30	0,011	5,91	2,8 x10 ⁻⁵

.....Continua

.....Continuação

Criseno		228,29	0,006	5,91	$5,7 \times 10^{-7}$
Benzo(b)fluorante no		252,30	0,0015	5,8	-
Benzo(k)fluotante no		252,30	0,0008	6,00	$5,2 \times 10^{-8}$
Benzo(a) pireno		252,30	0,0038	5,91	$7,0 \times 10^{-7}$
Indeno(1.2.3 CD)pireno		276,30	0,00019	6,5	-
Dibenzo(a.h)antra ceno		278,35	0,0006	6,75	$3,7 \times 10^{-10}$
Benzo(g,h,i) perileno		276,34	0,00026	6,5	$1,4 \times 10^{-8}$

FONTE: Adaptado de: (IDOWU *et al.*, 2019; SILVA , 2007; MERCK INDEX, 2019).