

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

Cesar Alexandro da Silva

**MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS PARA ESTUDOS DA
DEGRADAÇÃO DE FENÓIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS PROVENIENTES DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DA
INDÚSTRIA PETROLÍFERA**

Tese submetida ao Programa de Pós-
Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Doutor em Química Analítica
Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto dos
Santos Madureira

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

da Silva, Cesar Alexandro
MÉTODOS CROMATOGRAFICOS PARA ESTUDOS DA DEGRADAÇÃO DE
FENÓIS POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS PROVENIENTES DA
ÁGUA DE PRODUÇÃO DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA / Cesar Alexandro
da Silva; orientador, Luiz Augusto dos Santos Madureira
MADUREIRA - Florianópolis, SC, 2016.
234 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. fenol. 3. água de produção. 4. SPME. 5.
degradação. I. MADUREIRA, Luiz Augusto dos Santos
Madureira. II. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente venho agradecer a Deus, ao ser supremo que rege este Universo, e que através Dele o Homem busca em sua fé, crença e espiritualidade, força e motivação para vencer as batalhas do dia a dia.

Meus mais sinceros agradecimentos ao Prof. Luiz Augusto dos Santos Madureira que me acolheu mesmo vindo de longe e sem ao menos nada saber de mim. Por ter compartilhado todo seu conhecimento, carinho e atenção por todo este tempo. Por seu companheirismo, por ser solidário e por acreditar em mim. Enfim, nunca serei capaz de realmente agradecê-lo por tudo que fizeste.

Aos membros da banca por terem aceitado o convite. Em especial ao Prof. Marco T. Grassi, com quem tive o prazer de conviver e aprender com todo seu conhecimento acadêmico, pessoal e principalmente pelo amigo que conquistei.

À minha mãe que foi e é o alicerce de toda minha educação, da minha personificação como homem, cidadão e como pai. A ela dedico todo meu esforço a fim de tentar retribuir tudo o que ela já fez por mim. Com este trabalho mostro a ela que todo seu esforço sendo mãe e pai ao mesmo tempo não foi em vão, firmando mais uma vez aqui todo meu amor e gratidão por ser minha mãe.

Aos meus familiares que sempre estiveram ao meu lado e compartilharam comigo alegrias, tristezas e principalmente àqueles que já não estão ao meu lado, me impedindo de dizer meu muito obrigado.

À minha esposa Janibelle que traduz em sua pessoa o significado de tudo que uma companheira, amiga, esposa poderia representar no meu crescimento e na minha felicidade. Com ela sou completo. Capaz de enfrentar toda e qualquer tempestade, sempre me motivando e me apoiando em toda e qualquer decisão. Te amo e te dedico este trabalho como sendo mais uma conquista que tivemos juntos, pois sim, você fez parte disso tudo e deve ao meu lado colher todos os frutos. Já não sendo suficiente todo apoio, ela ainda me presenteia diariamente com todo seu carinho e amor como mãe, cuidando de nosso amado tesouro Leonardo.

A você Leonardo, Léo meu filho, talvez não entenda ou não tenha discernimento ainda para compreender o quanto significa em minha vida e o quanto mudou minha pessoa. Por isso escrevo, para que um dia possa ler e tentar imaginar todo o amor que senti neste momento e que em minha imensa ignorância não consegui transcrever com palavras que mensurassem a imensidão de meu amor por você. Te dedico este trabalho já te pedindo desculpas pelas horas, dias em que ficamos sem brincar juntos e que talvez no mau humor tenha sido mais ríspido ou não lhe dado

a devida atenção. Saiba que sou seu e que todos os momentos de minha vida, seja brincando contigo ou mesmo trabalhando, todos estes momentos são dedicados a você.

Aos amigos que fiz durante toda esta jornada, e que para não cometer nenhuma injustiça esquecendo alguém, estendo a todos o meu muito obrigado pelos momentos vividos.

A Gracie e ao Jadir da secretária de Pós Graduação em Química, que não mediram esforços para que esse trabalho fosse concluído.

Também não posso deixar de agradecer a Coordenadoria da Pós Graduação, que durante todo este tempo foi solidária me ajudando a concluir este trabalho.

RESUMO

Devido à crescente expansão das atividades da indústria petrolífera em todo o mundo, a preocupação com o ambiente tem se tornado um fator de grande relevância. No Brasil, as atividades de exploração e produção de petróleo tornaram-se ainda mais importantes após a descoberta dos campos do pré-sal. O setor petrolífero tem sido associado a diversos impactos ao meio ambiente e visto pela sociedade como um potencial poluidor durante todas suas etapas operacionais, desde a exploração até o refino, processamento e transporte. A água produzida é um dos maiores, senão o maior efluente gerado pelo setor petroquímico. Neste contexto, este estudo tem o objetivo de implementar metodologias de monitoramento e tratamento químico para a remoção de compostos fenólicos de efluentes aquosos de indústrias petroquímicas. Processos Oxidativos Avançados são métodos muito promissores e eficientes para a remediação de efluentes contaminados com poluentes orgânicos não-biodegradáveis. Foram avaliados vários parâmetros que influenciam a extração de compostos fenólicos por HS-SPME tais como: tipo de fibra, força iônica, pH, tempo e temperatura de extração, entre outros. O uso do planejamento fatorial como ferramenta estatística ajudou na elaboração e compreensão da interação das diversas variáveis estudadas. Coeficientes de correlação (R^2) foram $> 0,996$ para todos os compostos independentemente do detector utilizado (PID/FID, MS) dentro de uma ampla faixa de trabalho ($0,125 - 1000 \mu\text{g L}^{-1}$). As condições experimentais para os testes de degradação também foram otimizadas a partir de planejamento estatístico multivariado e modelos de superfície de resposta. Os processos de fotólise com UV e UV/peróxido foram capazes de degradar mais de 99% dos fenóis totais inicialmente presentes na água de produção. As concentrações de compostos fenólicos residuais totais ($2,2 \text{ mg L}^{-1}$ na amostra tratada por UV e $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ na amostra tratada por UV/ H_2O_2) atingiu valores próximos dos permitidos pela resolução CONAMA 430/2011 ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis totais). O processo $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ foi capaz de reduzir a concentração inicial de fenóis totais de $230,8 \text{ mg L}^{-1}$ para $0,76 \text{ mg L}^{-1}$, sendo assim o mais eficaz dentre todos os tratamentos baseados em ozonólise estudados. O_3/UV , O_3 e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ reduziram a concentração inicial de fenóis para $0,96$; $1,39$ e $1,86 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente. Compostos dos mais diversos grupos funcionais foram determinados como subprodutos, desde hidroxilados, ésteres aromáticos, clorofenóis, alguns ácidos orgânicos, hidrocarbonetos e alquil benzenos. Os principais subprodutos detectados foram de $2,6$ e $2,5$ -di-terc-butilbenzoquinona (DBQ). A presença destes compostos, bem como de hidróxi compostos

que constituem a maior fração dos subprodutos identificados, demonstra que a principal via de degradação é iniciada pela oxidação do anel aromático fenólico gerando quinonas, difenóis, ácidos benzoicos e fenonas. O grande número de compostos identificados denota as inúmeras possibilidades de subprodutos que podem ser formados quando amostras complexas tais como água produzida são submetidas a processos químicos de oxidação, indicando assim a importância de estudos enfocando a toxicidade desses compostos.

Palavras chave: fenol, água de produção, SPME, degradação.

ABSTRACT

Due to the increasing expansion of the activities of the oil industry in the world, concern for the environment has become a factor of great importance. In Brazil, the exploration and production of oil became even more important after the discovery of pre-salt fields. The petrochemical industries has been associated with various environmental impacts and seen by society as a pollution potential throughout their operational stages, from exploration to refining, processing and transportation. The produced water is one of the largest, if not the greatest effluent generated by the petrochemical industry. In this context, this study aims to implement monitoring methodologies and chemical treatment for the removal of phenolic compounds from aqueous effluents of petrochemical industries. Advanced Oxidation Processes are very promising and efficient methods for remediation of wastewater contaminated with non-biodegradable organic pollutants. We evaluated several parameters that influence the extraction of phenolic compounds by HS-SPME such as fiber type, ionic strength, pH, time and temperature of extraction, among others. The use of factorial design as a statistical tool has helped in the development and understanding of the interaction of many variables. Correlation coefficients (R^2) were > 0.996 for all compounds independent of the detector used (PID / FID, MS) within a wide working range (0.125 to 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$). The experimental conditions for the degradation tests were also optimized from multivariate statistical design and response surface models. The processes photolysis with UV and UV/peroxide were capable of degrading more than 99% of the total phenol originally present in the produced water. Residual concentrations of total phenolics reached values close to those allowed by CONAMA 430 of 0.5 mg L^{-1} phenols total. (2.2 mg L^{-1} in the sample treated by UV and 1.5 mg L^{-1} in the sample treated by UV/ H_2O_2). The $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ process was able to reduce the initial concentration of total phenols (230.8 mg L^{-1} to 0.76 mg L^{-1}), as being the most effective among all treatments based on ozonolysis studied. O_3/UV , O_3 and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ decreased the initial phenol concentration to 0.96; 1.39 and 1.86 mg L^{-1} , respectively. Byproducts of various functional groups were determined such as hydroxylated, aromatic esters, chlorophenols, some organic acids, hydrocarbons and alkyl benzenes. The major byproduct detected were 2.6 and 2.5-di-tert-butylbenzoquinona (DBQ). The presence of these compounds, as well as hydroxy compounds constitute the largest fraction of the identified byproducts, it shows that the major degradation pathway is initiated by the oxidation of the phenolic aromatic ring generating quinones,

diphenols, benzoic acids and phenones. The large number of identified compounds denotes the numerous possibilities of byproducts that may be formed when complex samples such as produced water is subjected to chemical oxidation processes, thus indicating the importance of studies focusing on the toxicity of these compounds.

Keywords: phenol, produced water, SPME, degradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tecnologias de tratamento de efluentes de acordo com a Demanda Química de Oxigênio (ANDREOZZI et al., 1999).	41
Figura 2. Principais Processos Oxidativos Avançados (POAs) (LAPERTOT, 2006).	42
Figura 3. Esquema de uma partícula semicondutora de TiO ₂ irradiada e os possíveis processos fotoquímicos e fotofísicos (LAPERTOT, 2006).	46
Figura 4. Esquema da representação da produção de ozônio por descarga corona (MORAIS, 2005).	49
Figura 5. Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO = matéria orgânica; MO _{OX} = matéria orgânica oxidada) (MAHMUD E FREIRE, 2007).	50
Figura 6. Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco (BORTOLUZZI, 2007).	58
Figura 7. Amostragem em SPME: a) direta; b) “headspace” e c) membrana protegida (PAWLISZYN, 1997; PAWLISZYN, 1999).	59
Figura 8. Etapas da SPME: (a) sorção ou extração (com tipo de amostragem direta) e (b) dessorção no injetor aquecido do GC (OLIVEIRA, 2005).	60
Figura 9. Modos de derivatização em SPME: A) derivatização direta, B) derivatização sob a fibra de SPME e extração simultânea, e c) derivatização sob a fibra de SPME após a extração (STASHENKO e MARTÍNEZ, 2004).	64
Figura 10. Rota reacional de derivatização de fenol em meio aquoso na presença de bicarbonato de sódio e anidrido acético.	69

Figura 11. Planejamento fatorial 2^2 com ponto central do tipo Doehlert utilizado para a otimização dos reagentes de derivatização de compostos fenólicos..... 73

Figura 12. Cromatogramas e fragmentogramas obtidos por HS-SPME-GC-PID/FID e HS-SPME-GC-MS respectivamente (PDMS 100 μm , 100 ng mL^{-1} de fenóis individuais). o-etilfenol (o-EtP), p-etilfenol (p-EtP), 2,6-dimetilfenol (2,6-DMP), 3,4-dimetilfenol (3,4-DMP), 2,3,5-trimetilfenol (2,3,5,-TMP), 2,3,5,6-tetrametilfenol (2,3,5,6-TeMP), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) e Pentaclorofenol (PeCP) 74

Figura 13. a) Eficiência de extração de diferentes fibras na determinação de compostos fenólicos derivatizados (100 ng mL^{-1} de fenóis individuais), b) Resposta normalizada da eficiência de extração de fibras de SPME na extração de compostos fenólicos derivatizados. o-etilfenol (o-EtP), p-etilfenol (p-EtP), 2,6-dimetilfenol (2,6-DMP), 3,4-dimetilfenol (3,4-DMP), 2,3,5-trimetilfenol (2,3,5,-TMP), 2,3,5,6-tetrametilfenol (2,3,5,6-TeMP), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) e Pentaclorofenol (PeCP) 76

Figura 14. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento fatorial 2^3 na otimização das variáveis temperatura, concentração de sal e tempo e suas interações na determinação de compostos fenólicos por HS-GC-PID/FID. 77

Figura 15. Planejamento fatorial 2^2 com ponto central do tipo Doehlert utilizado para a otimização dos parâmetros tempo e temperatura de extração..... 79

Figura 16. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento fatorial 2^2 tipo Doehlert na otimização das variáveis temperatura e tempo e suas interações na determinação de compostos fenólicos por HS-GC..... 80

Figura 17. Superfície de resposta obtida por planejamento fatorial 2^2 do tipo Doehlert usando a média geométrica das áreas dos picos dos compostos fenólicos como resposta para os parâmetros temperatura e tempo de extração.....	81
Figura 18. Gráfico de contorno para a resposta obtida para o planejamento tipo Doehlert usando a média geométrica da área dos picos dos compostos fenólicos como resposta para os parâmetros temperatura e tempo de extração.....	82
Figura 19. Superfície de resposta obtida por planejamento fatorial 2^2 do tipo Doehlert usando a média geométrica das áreas dos picos dos compostos fenólicos como resposta para o efeito dos reagentes de derivatização.	83
Figura 20. Esquema e foto do reator fotoquímico utilizado nos processos de degradação por UV.....	93
Figura 21. Espectros de fluorescência por emissão na avaliação da eficiência de degradação de fenol por H_2O_2 (500 mg L^{-1}) em pH 2, 5, 7, 9 e 11. ($\lambda_{\text{exc.}} = 270 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emis.}} = 300 \text{ nm}$).....	97
Figura 22. Espectros de fluorescência de emissão do acompanhamento cinético na degradação de fenol. Condições iniciais: A) fotólise UV: 50 mg L^{-1} , pH 5,3 e B) 50 mg L^{-1} ; pH 7 e 500 mg L^{-1} H_2O_2 . ($\lambda_{\text{exc.}} = 270 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emis.}} = 300 \text{ nm}$).	98
Figura 23. Perfil de evolução de cor em alíquotas da amostra de solução de fenol (50 mg L^{-1}) coletadas durante o tratamento via fotólise UV. ...	99
Figura 24. Foto registrada durante o processo de fotólise UV (fenol 50 mg L^{-1}) evidenciando a formação da coloração castanho avermelhada a partir do amarelo, sugerindo a formação de hidroquinona e benzoquinona como subprodutos.	100

Figura 25. Esquema da formação de hidroquinonas e benzoquinonas a partir de fenol por fotólise UV sugerido por Devlin e Harris (1984)..	101
Figura 26. Perfil de remoção de fenol por A) fotólise UV: 50,0 mg L ⁻¹ e pH 5,3 (pH natural); B) UV/ H ₂ O ₂ : 50,0 mg L ⁻¹ ; pH 7 e 500 mg H ₂ O ₂ L ⁻¹ .	103
Figura 27. A) Superfície de Resposta e B) plot de contorno para a remoção de fenol com fotólise direta de UV em função das variáveis pH e tempo.	106
Figura 28. Gráfico de Pareto obtido a partir do design composto central (CCD) para otimização do processo de fotólise direta na degradação de fenol em solução aquosa.	108
Figura 29. Gráfico de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo para diferentes valores de pH na remoção de fenol por fotólise de UV.	109
Figura 30. Superfície de resposta para a remoção de fenol após 60 min de tratamento por processo UV/H ₂ O ₂ frente aos fatores pH e concentração de H ₂ O ₂ .	111
Figura 31. Gráfico de Pareto, obtido a parti do delineamento central composto para a otimização das variáveis pH e oxidante no processo de UV/H ₂ O ₂ na remoção de fenol.	112
Figura 32. Cromatogramas de íons totais de compostos fenólicos em água produzida exposta a degradação por fotólise UV. DMP: dimetilfenol; EtP: etilfenol; TMP: trimetilfenol; TCP: triclorofenol; PeCP: pentaclorofenol.	114
Figura 33. Perfil de remoção de compostos fenólicos durante o tratamento de água produzida por fotólise de UV. DMP: Dimetilfenol; TMP: Trimetilfenol; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol.	115

Figura 34. Esquema proposto para a rota de formação de alquilfenóis por fotólise UV.....	118
Figura 35. Cromatogramas de íons totais ilustrando a distribuição de compostos fenólicos em água de produção após tratamento por UV/H ₂ O ₂ (60 minutos).	120
Figura 36. Sistema de ozonização composto por: 1) ozonizador; 2) reator fotolítico; 3) agitador magnético, 4) pHmetro e 5) bomba de vácuo...	125
Figura 37. Curva analítica da determinação iodométrica da produção de ozônio (mg h ⁻¹) a partir de fluxos de O ₂ (L min ⁻¹).	129
Figura 38. Perfil de remoção de fenol (50 mg L ⁻¹) por ozônio em pH natural e fluxo de oxigênio de 1,0 L min ⁻¹ . ($\lambda_{exc.}= 270$ nm; $\lambda_{emis.}= 300$ nm).	130
Figura 39. Perfil de remoção de fenol (50 mg L ⁻¹) por O ₃ /UV em pH natural e fluxo de oxigênio de 1,0 L min ⁻¹ . ($\lambda_{exc.}= 270$ nm; $\lambda_{emis.}= 300$ nm).	132
Figura 40. Perfil de remoção de fenol (50 mg L ⁻¹) por O ₃ /H ₂ O ₂ em pH natural, fluxo de oxigênio de 1,0 L min ⁻¹ e 500 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂ . ($\lambda_{exc.}= 270$ nm; $\lambda_{emis.}= 300$ nm).	133
Figura 41. Perfil de remoção de fenol (50 mg L ⁻¹) por O ₃ /H ₂ O ₂ /UV em pH natural, fluxo de oxigênio de 1,0 L min ⁻¹ e 500 mg L ⁻¹ H ₂ O ₂ . ($\lambda_{exc.}= 270$ nm; $\lambda_{emis.}= 300$ nm).	134
Figura 42. Perfil de remoção de fenol (50 mg L ⁻¹) por tratamentos oxidativo baseados em ozonólise: O ₃ ; O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /UV e O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.	135
Figura 43. Superfície de resposta da eficiência de remoção <i>versus</i> as variáveis independentes pH e vazão de O ₂ na otimização do processo oxidativo por O ₃ após 30 minutos de tratamento.....	137

Figura 44. Gráfico dos valores preditos versus observados das respostas (% remoção) obtidos pelo pela otimização fatorial do processo de ozonólise na remoção de fenol em solução aquosa.....	138
Figura 45. Gráfico de Pareto das variáveis independentes pH e fluxo de oxigênio na otimização do processo de O ₃ para remoção de fenol em solução aquosa.	140
Figura 46. Perfil dos valores previstos/otimizados e da desejabilidade para o planejamento fatorial multivariado na otimização do processo por ozônio.....	141
Figura 47. Gráfico de Pareto das variáveis independentes pH, vazão de oxigênio e tempo de tratamento na otimização do processo de O ₃ /UV na remoção de fenol em solução aquosa.....	147
Figura 48. Superfície de resposta da eficiência de remoção <i>versus</i> as variáveis independentes pH e vazão de O ₂ na otimização do processo oxidativo por O ₃ /UV.....	148
Figura 49. Superfície de resposta da eficiência de remoção <i>versus</i> as variáveis independentes pH e tempo de tratamento na otimização do processo oxidativo por O ₃ /UV.....	149
Figura 50. Superfície de resposta da eficiência de remoção <i>versus</i> as variáveis independentes vazão de O ₂ e tempo de tratamento na otimização do processo oxidativo por O ₃ /UV.....	150
Figura 51. Perfil dos valores previstos/otimizados e da desejabilidade para o planejamento fatorial multivariado na otimização do processo por ozônio/UV.....	151
Figura 52. Superfície de resposta do perfil de desejabilidade para as variáveis vazão de oxigênio e na otimização do processo por ozônio/UV.	152

Figura 53. Gráfico de Pareto das variáveis independentes pH, concentração de peróxido, vazão de oxigênio e tempo de tratamento na otimização do processo de O_3/H_2O_2 na remoção de fenol em solução aquosa.....	156
Figura 54. Superfície de resposta da eficiência de remoção versus as variáveis independentes concentração de peróxido e pH na otimização do processo oxidativo por O_3/H_2O_2	157
Figura 55. Superfície de resposta da eficiência de remoção <i>versus</i> as variáveis independentes vazão de oxigênio e pH na otimização do processo oxidativo por O_3/H_2O_2	158
Figura 56. Superfície de resposta da eficiência de remoção <i>versus</i> as variáveis independentes vazão de oxigênio e concentração de peróxido na otimização do processo oxidativo por O_3/H_2O_2	159
Figura 57. Superfície de resposta da eficiência de remoção <i>versus</i> as variáveis independentes tempo de tratamento e pH na otimização do processo oxidativo por O_3/H_2O_2	160
Figura 58. Superfície de resposta da eficiência de remoção versus as variáveis independentes tempo de tratamento e concentração de peróxido na otimização do processo oxidativo por O_3/H_2O_2	161
Figura 59. Superfície de resposta da eficiência de remoção <i>versus</i> as variáveis independentes tempo de tratamento e vazão de oxigênio na otimização do processo oxidativo por O_3/H_2O_2	162
Figura 60. Gráfico de Pareto das variáveis independentes pH, concentração de peróxido, vazão de oxigênio e tempo de tratamento na otimização do processo de $O_3/UV/H_2O_2$ na remoção de fenol em solução aquosa.....	166

- Figura 61.** Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes pH e concentração de peróxido na otimização do processo oxidativo por O₃/UV/H₂O₂..... 167
- Figura 62.** Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes vazão de oxigênio e concentração de peróxido na otimização do processo oxidativo por O₃/UV/H₂O₂. 168
- Figura 63.** Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes pH e vazão de oxigênio na otimização do processo oxidativo por O₃/UV/H₂O₂..... 169
- Figura 64.** Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes pH e tempo de tratamento na otimização do processo oxidativo por O₃/UV/H₂O₂..... 170
- Figura 65.** Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes concentração de peróxido e tempo de tratamento na otimização do processo oxidativo por O₃/UV/H₂O₂. 171
- Figura 66.** Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes vazão de oxigênio e tempo de tratamento na otimização do processo oxidativo por O₃/UV/H₂O₂. 172
- Figura 67.** Cromatogramas de íons totais de compostos fenólicos em água produzida exposta a degradação por a) O₃; b) O₃/UV, c) O₃/H₂O₂ e d) O₃/UV/ H₂O₂. DMP: Dimetilfenol; Etp: Etilfenol; TMPs: Trimetilfenóis; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol..... 174
- Figura 68.** Perfil de remoção de compostos fenólicos durante o tratamento de água produzida por O₃ após 60 minutos de tratamento. DMP: Dimetilfenol; Etp: Etilfenol; TMPs: Trimetilfenóis; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol. 175

Figura 69. Perfil de remoção de compostos fenólicos durante o tratamento de água produzida por O_3/H_2O_2 após 60 minutos. DMP: Dimetilfenol; Etp: Etilfenol; TMPs: Trimetilfenóis; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol..... 178

Figura 70. Perfil de remoção de compostos fenólicos durante o tratamento de água produzida por O_3/UV após 30 minutos. DMP: Dimetilfenol; Etp: Etilfenol; TMPs: Trimetilfenóis; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol..... 179

Figura 71. Perfil de remoção de compostos fenólicos durante o tratamento de água produzida por $O_3/UV/H_2O_2$ após 60 minutos. DMP: Dimetilfenol; Etp: Etilfenol; TMPs: Trimetilfenóis; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol..... 180

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais fontes de poluição em água e seus efeitos (SHIKLOMANOV, 1997).	31
Tabela 2. Características químicas de efluentes da indústria petroquímica.	33
Tabela 3. Compostos tóxicos normalmente encontrados nos despejos finais de refinarias de petróleo (EPA, 1995).	33
Tabela 4. Faixa de concentração (mg L^{-1}) de várias classes de contaminantes orgânicos de ocorrência natural em água de produção (NEFF, 2011).	35
Tabela 5. Potencial de oxidação de vários oxidantes em água (WEAST et al., 1985).	39
Tabela 6. Constantes cinéticas de reação (k , $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) (RODRÍGUEZ, 2002).	40
Tabela 7. Fibras recobertas disponíveis comercialmente para uso de SPME (NOME, 2002).	61
Tabela 8. Variáveis e níveis investigados usando planejamento experimental fatorial.	72
Tabela 9. Parâmetros de mérito para as análises de compostos fenólicos.	85
Tabela 10. Compostos fenólicos de amostras de água de produção....	86
Tabela 11. Níveis codificados de variáveis no layout de CCD aplicado para otimizar a degradação de fenol por fotólise UV e UV/H ₂ O ₂	94
Tabela 12. Resposta monitorada para os experimentos da otimização do processo UV (Dados obtidos do software Statistica 10).	105

Tabela 13. Resultados da Análise de Variância (ANOVA) referentes a otimização do processo de remoção de fenol por fotólise UV (Dados obtidos do software Statistica 10).	106
Tabela 14. Resposta monitorada para experimentos de UV/H ₂ O ₂	110
Tabela 15. Resultados da Análise de Variância (ANOVA) para a otimização do processo UV/H ₂ O ₂ (Dados obtidos do software Statistica 10).	112
Tabela 16. Eficiência residual de concentração e remoção de compostos fenólicos obtidos pelos processos de degradação.....	116
Tabela 17. Matriz experimental Doehlert para as duas variáveis independentes usadas no processo de tratamento por O ₃ e O ₃ /UV.	127
Tabela 18. Matriz para o planejamento fatorial central composto para três variáveis independentes usadas no processo de tratamento por O ₃ /H ₂ O ₂ e O ₃ /H ₂ O ₂ /UV.....	128
Tabela 19. Resposta monitorada para experimentos de O ₃ . Dados extraídos do software Statistica.	136
Tabela 20. Resultados da análise de variância (ANOVA) obtidos a partir do planejamento fatorial para a otimização do processo O ₃ na remoção de fenol em solução aquosa. Dados extraídos do software Statistica.	139
Tabela 21. Valores críticos para o máximo de eficiência de remoção segundo otimização fatorial para a remoção de fenol em solução aquosa por ozonólise. Dados extraídos do do software Statistica.	142
Tabela 22. Resposta monitorada na otimização das variáveis pH e vazão de oxigênio no processo O ₃ /UV após 30 e 60 minutos de tratamento.	143
Tabela 23. Respostas da eficiência de remoção por processo oxidativo O ₃ /UV em função das variáveis pH, vazão de oxigênio e tempo.....	144

Tabela 24. Resultados da análise de variância (ANOVA) obtidos a partir do planejamento fatorial para a otimização do processo O ₃ /UV na remoção de fenol em solução aquosa. Dados extraídos do software Statistica.....	145
Tabela 25. Valores críticos para o máximo de eficiência de remoção segundo otimização fatorial para a remoção de fenol em solução aquosa por O ₃ /UV. Dados extraídos do software Statistica.	152
Tabela 26. Respostas da eficiência de remoção por processo oxidativo O ₃ / H ₂ O ₂ em função das variáveis pH, concentração de H ₂ O ₂ , vazão de oxigênio e tempo.....	153
Tabela 27. Valores críticos para o máximo de eficiência de remoção segundo otimização fatorial para a remoção de fenol em solução aquosa por O ₃ /H ₂ O ₂ . Dados extraídos do software Statistica.	162
Tabela 28. Respostas da eficiência de remoção por processo oxidativo O ₃ /UV/ H ₂ O ₂ em função das variáveis pH, concentração de H ₂ O ₂ , vazão de oxigênio e tempo.	163
Tabela 29. Resultados da análise de variância (ANOVA) obtidos a partir do planejamento fatorial para a otimização do processo O ₃ /UV/H ₂ O ₂ na remoção de fenol em solução aquosa. Dados extraídos do software Statistica.....	165
Tabela 30. Valores críticos para o máximo de eficiência de remoção segundo otimização fatorial para a remoção de fenol em solução aquosa por O ₃ /H ₂ O ₂ . Dados extraídos do software Statistica.	173
Tabela 31. Constantes cinéticas para as formas dissociadas e neutras de clorofenóis com ozônio (BENÍTEZ et al., 2000).....	176

Tabela 32. Concentração residual de compostos fenólicos em água de produção submetidos a processos baseados em O₃ após 60 minutos de tratamento..... 181

Tabela 33. Principais subprodutos de água produzida formados durante processos oxidativos tentativamente identificados por GC-MS..... 183

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis
BC – Banda de Condução
BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
BTU – Unidade Térmica Britânica
BV – Banda de Valência
CE - Eletroforese Capilar
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT – Carbono Orgânico Total
CW-DVB - Carbowax-divinilbenzeno
DBO – Demanda Biológica de Oxigênio
DBQ - 2,5-di-terc-butilbenzoquinona
DQO – Demanda Química de Oxigênio
DTBHQ - 2,5-di-terc-butil hidroquinona
EPA - Agência Norte Americana de Proteção Ambiental
EU - União Européia
GC – Cromatografia Gasosa
HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
HS-SDME - Headspace Single Drop Micro Extraction
HS-SPME/GC-FID/PID - Micro Extração em Fase Sólida acoplada a Cromatografia a Gás com Detectores por Ionização em Chama, Fotoionização
HS-SPME/GC-MS - Micro Extração em Fase Sólida acoplada a Cromatografia a Gás Acoplada a Espectrometria de Massas
HTP – Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
LLE - Extração líquido-líquido
MSR - Modelo de Superfície de Resposta
NT – nitrofenol
OFA - Oxidação Fotoquímica Avançada
PA – Poliacrilato
PCB - bifenilas policloradas
PDMS-DVB - polidimetilsiloxano-divinilbenzeno
PhX – substratos orgânicos
POA – Processos Oxidativos Avançados
RH – Radicais hidroxil
SPE - Extração em fase sólida
SPME - Micro extração em fase sólida
UNEP- Programa Ambiental das Nações Unidas

Sumário

I. INTRODUÇÃO	27
Capítulo 1	28
<i>Gerenciamento de efluentes na indústria petroquímica e Processos Oxidativos Avançados</i>	28
1.1. GERENCIAMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS	29
1.2. TIPOS E FONTES DE POLUIÇÃO NA ÁGUA	30
1.3. EFLUENTES DAS REFINARIAS DE PETRÓLEO E INDÚSTRIA PETROQUÍMICA	32
1.4. TRATAMENTO E DESTINO DA ÁGUA PRODUZIDA	34
2. JUSTIFICATIVA DE TRABALHO	37
2.1. PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS POR COMPOSTOS FENÓLICOS	37
3. OBJETIVOS	38
3.1. OBJETIVO GERAL	38
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
4.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)	39
4.1.1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	43
4.1.2. FOTODEGRADAÇÃO HOMOGÊNEA	47
4.1.2.1. RADIAÇÃO UV	48
4.1.2.2. O₃	48
4.1.2.3. UV/O₃	51
4.1.2.4. UV/O₃/H₂O₂	52
4.1.2.5. UV/H₂O₂	53
4.1.2.6. H₂O₂/O₃	54
4.2. MÉTODOS PARA ANÁLISES TRAÇO EM MATRIZES AMBIENTAIS	55
4.2.1. MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME)	57
4.2.1.1. PARÂMETROS QUE AFETAM A EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO SPME	60
4.2.1.2. APLICAÇÃO DA SPME PARA ANÁLISE DE FENÓIS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS	63
4.2.1.3. DERIVATIZAÇÃO EM SPME	63
Capítulo 2	66
<i>Implementação de técnicas analíticas cromatográficas para determinação de compostos fenólicos em água</i>	66
VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA DA ANÁLISE DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM ÁGUA DE PRODUÇÃO POR HS-SPME-GC E UM	

ESTUDO COMPARATIVO DA SENSIBILIDADE DOS DETECTORES FID, PID E ESPECTRÔMETRO DE MASSAS.....	67
1. INTRODUÇÃO.....	67
2. OBJETIVO.....	69
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	69
3.1. MATERIAIS E REAGENTES.....	69
3.2. INSTRUMENTAÇÃO.....	70
3.3. PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO POR HS-SPME.....	70
3.3.1. ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO.....	71
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
4.1. PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS.....	73
4.2. SELEÇÃO DA FASE EXTRATORA.....	75
4.3. CONDIÇÕES ÓTIMAS DE EXTRAÇÃO.....	77
4.4. PARÂMETROS DE MÉRITO E APLICAÇÃO.....	84
5. CONCLUSÃO.....	87
Capítulo 3.....	88
<i>Degradação de Compostos Fenólicos por Processos Oxidativos Avançados Baseados em Fotólise UV.....</i>	88
APLICAÇÃO DA MICRO EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (HS-SPME-GC/MS) NA AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM ÁGUA DE PRODUÇÃO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	89
RESUMO.....	89
1. INTRODUÇÃO.....	90
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	92
2.1. REAGENTES E SOLUÇÕES PADRÃO.....	92
2.2. ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO.....	92
2.3. PREPARO DE AMOSTRAS E ANÁLISE POR HS-SPME-GC/MS.....	93
2.4. OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL MULTIVARIADA.....	94
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	94
3.1. COMPOSIÇÃO FENÓLICA DE ÁGUA PRODUZIDA.....	95
3.2. PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO PARA SOLUÇÃO AQUOSA DE FENOL.....	95
3.3. Delineamento Experimental Multivariado para Remoção de Fenol.....	104
3.3.1. FOTÓLISE UV.....	105
3.3.2. PROCESSO UV/H ₂ O ₂	110

3.4. REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM ÁGUA DE PRODUÇÃO POR PROCESSOS BASEADOS EM FOTÓLISE DIRETA E CATALISADA POR H ₂ O ₂	114
4. CONCLUSÕES.....	120
Capítulo 4.....	122
<i>Degradação de compostos fenólicos por Processos Oxidativos Avançados baseados em Ozonólise</i>	<i>122</i>
1. INTRODUÇÃO	123
2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	123
2.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS.....	123
2.1.1. REAGENTES E MATERIAIS.....	123
2.1.2. EQUIPAMENTOS	124
2.1.2.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE OZONIZAÇÃO	124
.....	125
3. METODOLOGIAS	125
3.1. DETERMINAÇÃO IODOMÉTRICA DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO NA FASE GASOSA	125
3.2. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS TRATAMENTOS.....	126
3.3. MONITORAMENTO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO.....	126
3.4. DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE COMPOSTOS FENÓLICOS E SUBPRODUTOS.....	126
3.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.....	126
3.5.1. OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA	127
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	128
4.1. QUANTIFICAÇÃO DA GERAÇÃO DE OZÔNIO	128
4.2. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO POR FLUORESCÊNCIA.....	130
4.2.1. PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO PARA SOLUÇÃO AQUOSA DE FENOL	130
4.3. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL MULTIVARIADO.....	135
4.3.1. O₃	135
4.3.2. O₃/UV	143
4.3.3. O₃/H₂O₂	153
4.3.4. O₃/UV/H₂O₂.....	163
4.4. REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM ÁGUA DE PRODUÇÃO POR PROCESSOS BASEADOS EM OZONÓLISE. .	173
4.4. IDENTIFICAÇÃO DE SUBPRODUTOS POR GC-MS.....	181
5. CONCLUSÕES.....	187
5.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS	187
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	189
7. ANEXOS.....	214

7.1. APÊNDICE A - DETERMINAÇÃO IODOMÉTRICA DE OZÔNIO EM FASE GASOSA.....	214
7.2 APÊNDICE B - ESPECTROS DE MASSAS DOS SUBPRODUTOS IDENTIFICADOS.....	216

I. INTRODUÇÃO

Devido à crescente expansão das atividades da indústria petrolífera em todo o mundo, a preocupação com o ambiente tem se tornado um fator de grande relevância. No Brasil, as atividades de exploração e produção de petróleo tornaram-se ainda mais importantes após a descoberta dos campos do pré-sal.

O setor petrolífero tem sido associado a diversos impactos ao meio ambiente e visto pela sociedade como um potencial poluidor durante todas suas etapas operacionais, desde a exploração até o refino, processamento e transporte. Apesar disso, esta matriz energética é um dos recursos mais importantes e mais utilizados em todo o mundo. A conscientização e/ou mudança para outras alternativas energéticas tende a ser morosa, envolvendo grandes investimentos, o que dificulta a aceitação imediata pelo mercado. Sendo assim, devemos oferecer tecnologias que possam ser utilizadas para a minimização de todo e qualquer efeito prejudicial ao meio ambiente causado por esta atividade, mas sem ocasionar danos ao desenvolvimento deste setor.

A água produzida ou água de produção é um dos maiores, senão o maior efluente gerado pelo setor petroquímico. Ela está presente nos reservatórios de óleo e gás natural e é trazida à superfície junto com o petróleo, tornando-se um grande passivo ambiental devido a sua mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, além de resíduos de aditivos químicos utilizados no processo de produção.

Nos reservatórios, os grandes volumes de água produzida são reinjetados nos poços para manter e/ou maximizar a produção, entretanto, este processo aumenta significativamente a quantidade de água produzida e em muitos casos, este excesso acaba sendo descartado no meio ambiente. (ZHENG et al., 2016). Devido a sua complexidade química, o gerenciamento deste efluente é um grande problema, visto que seu descarte em corpos hídricos pode ocasionar potenciais danos a toda a comunidade aquática e *a posteriori* ao homem.

Neste contexto, este estudo tem o objetivo de apresentar tecnologias que possam auxiliar os processos usuais de tratamento de água de produção adotados pelas indústrias petroquímicas para a remoção de compostos fenólicos.

Capítulo 1

Gerenciamento de efluentes na indústria petroquímica e Processos Oxidativos Avançados

1.1. GERENCIAMENTO DOS RECURSOS HÍDRICOS

A água é o recurso natural mais precioso que existe em nosso planeta, cobrindo cerca de 70% da superfície da Terra. Os oceanos contêm 97% da água da Terra, enquanto os 3% remanescente é classificado como água doce. Grande parte do volume da reserva de água doce (79%) está armazenada em geleiras e 20% como água subterrânea. O restante de água doce que é aproximadamente 1% do total do mundo está contido em lagos, rios e na umidade dos solos, etc. (SCHEREN, 2003). Estes compartimentos constituem toda a reserva de água superficial e são, portanto, o principal recurso para a provisão de água potável. Por meio destes dados pode ser visto que a reserva de água disponível para uso humano é muito pequena e como tal precisa ser protegida de todas as formas de contaminação (SCHEREN, 2003). Embora seja reconhecida a necessidade da preservação de rios, lagos e oceanos, estes continuam sendo constantemente poluídos, por serem muito utilizados como depósitos de rejeitos e consequentemente contaminados por vários tipos de substâncias (SHIKLOMANOV, 1997). A rápida urbanização e a industrialização dos países em desenvolvimento estão criando altos níveis de poluição de água relacionados com efluentes industriais e descargas de esgoto. Além destes fatores, devido à utilização de pesticidas e fertilizantes, as atividades agrícolas também têm sido um grande problema para corpos receptores de água (BLANCO e MALATO, 1996).

Para a minimização da poluição dos corpos hídricos são utilizadas inúmeras “ferramentas”, tais como: uso de métodos de desinfecção; tratamento e controle de efluentes antes do despejo em sistemas hídricos; a limitação e substituição de produtos contendo nitrato e fosfato usados em grande escala, além do constante desenvolvimento de novas tecnologias para a degradação/remoção de contaminantes no ambiente (METCALF e EDDY, 2003).

A água descartada ou também conhecida como residuária pode ser dividida em quatro categorias de acordo com sua origem, isto é, doméstica, industrial, proveniente do serviço de fornecimento público e por perda/vazamento do sistema (METCALF e EDDY, 2003). Dentre estas fontes, os resíduos industriais, segundo levantamento realizado por EFTAXIAS (2002), eram responsáveis por 42,4% do volume total de água residual gerado no mundo todo e os resíduos domésticos cerca de 36,4%. Considerando-se este grande volume de água residual gerado e a diversidade de suas fontes, os tipos de contaminantes que podem estar

presentes nos efluentes aquáticos são resumidos como: sólidos suspensos, inorgânicos dissolvidos, nutrientes orgânicos e biodegradáveis; poluentes prioritários (carcinogênicos, etc.), patógenos, refratários (não-biodegradáveis), orgânicos e metais tóxicos (EFTAXIAS, 2002).

Para administrar a poluição ambiental em nível global, o Programa Ambiental das Nações Unidas (UNEP), criado em 1972, foi projetado para ser a “consciência ambiental das Nações Unidas”. Sendo assim, no fim do século 20, a legislação ambiental em sua maioria, se não em todos os países, foi orientada para salvaguardar a integridade ambiental. Esta legislação propôs regulamentos estritos considerando padrões de qualidade ambiental e de saúde, especialmente na utilização de recursos de água (MASENDE, 2004). Apesar disso, até mesmo com estas medidas mitigadoras, a poluição dos recursos hídricos ainda é um problema.

1.2. TIPOS E FONTES DE POLUIÇÃO NA ÁGUA

Considera-se como poluição na água, sua contaminação por substâncias estranhas, tais como microrganismos, produtos químicos, resíduos industriais entre outros, ou ainda provenientes de esgoto, cujas concentrações são susceptíveis a causar danos aos organismos vivos (WRIGHT, 2005). As fontes de poluição de água podem ser tanto de origem pontual, ou de fontes difusas e/ou ainda por fontes lineares (ROCHA, 2004). Fontes pontuais acontecem quando são emitidas substâncias prejudiciais ou tóxicas diretamente em um corpo de água provenientes de um único ponto de descarga, tais como efluentes domésticos e industriais, derramamentos acidentais, atividades de mineração, etc. Já uma fonte difusa, se caracteriza por pequenos pontos múltiplos, resultando em rotas de deposições parciais dos poluentes antes de atingirem os corpos hídricos, assim o nível de contaminação pode variar de forma significativa espacial e temporalmente. São exemplos de fontes não pontuais: as práticas agrícolas, deposições atmosféricas, enxurradas em solos, etc. As fontes lineares são aquelas provocadas por infiltração de águas superficiais de rios e canais contaminados. Podem ser exemplificadas pelo escoamento superficial e posterior infiltração decorrente de enxurradas em autoestradas (ROCHA, 2004) ou quando são lixiviados pesticidas e fertilizantes de campos agrícolas através da chuva (PATNAIK, 1999). A Tabela 1 mostra um resumo de fontes de poluição em água e os seus efeitos no meio ambiente.

Tabela 1. Principais fontes de poluição em água e seus efeitos (SHIKLOMANOV, 1997).

Poluente	Fonte Primária	Efeitos
Matéria Orgânica	Resíduo industrial e esgoto doméstico	Esgota o oxigênio da coluna d'água, estressando e/ou sufocando a vida aquática
Excesso de nutrientes (fosfatos, nitratos)	Efluentes agrícolas e urbanos	Eutrofização, prejudicando a vida aquática e causando doenças em humanos
Metais tóxicos	Indústrias e mineração	Recalcitrantes, acumulam no tecido de peixes e moluscos
Contaminantes microbianos	Esgoto doméstico	Doenças infecciosas
Compostos orgânicos tóxicos	Indústrias locais, fazendas e efluentes domésticos	Efeitos tóxicos à fauna aquática e aos humanos, desde supressão da imunidade, envenenamento agudo e infertilidade
Sais dissolvidos	Lixiviado de terras alcalinas	Diminuição da fertilidade dos solos e tira a potabilidade das águas
Precipitação ácida	Deposição de partículas de sulfato, principalmente da combustão de carvão	Acidifica lagos e leitos danificando ou matando organismos aquáticos e lixivia metais pesados como alumínio de terras para corpos d'água
Poluição térmica	Usos industriais como torres de resfriamento	Afeta o nível de oxigênio e a taxa de decomposição de material orgânico em coluna d'água. Pode trocar a composição de espécies de um rio ou lago

1.3. EFLUENTES DAS REFINARIAS DE PETRÓLEO E INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

A indústria de petróleo gera uma quantidade alta de resíduos desde a perfuração, transporte, armazenamento, refino e processamento. Desde o início de sua exploração, os produtos derivados de petróleo tornaram-se poluentes muito comuns no ambiente e, portanto, o controle da emissão destes contaminantes é extremamente importante tanto por ordem das indústrias petroquímicas quanto dos órgãos ambientais.

O refino de petróleo abrange diversas etapas durante todo o seu processo, gerando conseqüentemente, consideráveis volumes de efluentes. Os efluentes provenientes das refinarias de petróleo contêm óleos que podem ser separados, emulsificados ou dissolvidos; produtos químicos, inclusive ácidos, álcalis, sulfetos, mercaptanas, amônia e fenóis; e ainda sólidos em suspensão (BRAILE e CAVALCANTI, 1979). As principais fontes destes efluentes são provenientes de vazamentos ou derramamentos dos equipamentos de refrigeração, do produto condensado das operações de retificação dos vapores, de águas de lavagem da dessalinização do óleo cru e/ou ainda decorrente do tratamento de outros subprodutos (REZENDE, 2014).

A água residuária da indústria petroquímica pode ser enriquecida com inúmeros contaminantes durante seu ciclo de uso e recirculação dentro de todo o processo de produção, refino e armazenamento. A composição química dos efluentes dependem além do tipo de óleo processado, dos processos e da eficiência envolvida em cada uma das etapas de operação, sendo assim impossível generalizar as características deste tipo de efluente (DIYA'UDDEEN et al., 2011). Muitos compostos tóxicos dos despejos de refinarias de petróleo, mesmo presentes em concentrações inferiores às letais, podem causar danos à fauna e flora devido à toxidez advinda de efeitos sinérgicos (CAVALCANTI, 2009). Abaixo são apresentados nas Tabelas 2 e 3 as características e os compostos tóxicos encontrados nos efluentes dos processos de uma refinaria de petróleo e o seu despejo final, bem como as concentrações em que se tornam tóxicos aos peixes.

Tabela 2. Características químicas de efluentes da indústria petroquímica.

Parâmetro	Valores Característicos		
	Coelho et al. (2006)	Lovatel (2011)	Veronese (2013)
Temperatura (°C)	-	20-32	-
pH	8,0-8,2	-	8,3
DBO (mg L ⁻¹)	570	200	-
DQO (mg L ⁻¹)	850-1020	800	597
Sulfetos (mg L ⁻¹)	15-23	<1	<1
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	-	120	441
Óleo (mg L ⁻¹)	12,7	<1	-
Fósforo (mg L ⁻¹)	-	1	-
NH ₃ (mg L ⁻¹)	-	40	110
Cloretos (mg L ⁻¹)	-	1000	-
Fenol (mg L ⁻¹)	98-128	20	-

Tabela 3. Compostos tóxicos normalmente encontrados nos despejos finais de refinarias de petróleo (EPA, 1995).

Composto/ Elemento tóxico	Concentração média (mg L ⁻¹)	Limite de toxidez (mg L ⁻¹)
Cádmio	0,04	0,10
Cromo	0,28	0,70
Cobre	0,07	0,15
Chumbo	0,23	2,50
Níquel	0,11	1,50
Fenol	154	40
sulfetos (H ₂ S)	24	4
Zinco	0,17	1

Considerando-se estas características químicas observadas da água residuária petroquímica, este efluente industrial dever ser segregado e tratado através de processos combinados. Apesar de sua composição complexa, pode ser considerada como um efluente reutilizável se submetido a eficientes processos de tratamento (COELHO, 2006).

1.4. TRATAMENTO E DESTINO DA ÁGUA PRODUZIDA

A água produzida ou água de produção é a água aprisionada nas formações subterrâneas e que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos (AMINI et al., 2012). Entende-se assim, que o termo água produção ou produzida são sinônimos e se referem ao efluente gerado na produção de petróleo e gás natural (GOMES, 2014).

A água produzida é um efluente cujos elevados volumes e composição são fatores extremamente preocupantes em seu gerenciamento. Sua composição depende de vários fatores tais como origem, idade e qualidade do óleo, bem como dos procedimentos utilizados na extração. Esses aspectos fazem com que o gerenciamento da água de produção necessite de atenção especial, não apenas em função de sua produção e reutilização mais principalmente devido ao despejo incorreto ao meio ambiente.

Os compostos que geralmente constituem esta água são: sais minerais dissolvidos; oxigênio dissolvido, óleo disperso e dissolvido; metais pesados, radionuclídeos, sólidos em suspensão; graxas e asfaltenos (STEPHENSON, 1992b). Outros produtos químicos como anti-incrustantes, anti-espumantes, biocidas e gases, como dióxido de carbono (CO_2) e gás sulfídrico (H_2S) também são encontrados (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009, HANSEN e DAVIES, 1994). Com relação especificamente aos contaminantes orgânicos, estão apresentados na Tabela 4 alguns parâmetros e suas respectivas faixas de concentração média de ocorrência em água de produção segundo Neff (2011).

Tabela 4. Faixa de concentração (mg L^{-1}) de várias classes de contaminantes orgânicos de ocorrência natural em água de produção (NEFF, 2011).

Parâmetro Químico			Faixa de concentração (mg L^{-1})
Carbono	Orgânico	Total	$\leq 0,1 - > 11000$
(COT)			
Ácidos Orgânicos Totais			$\leq 0,001 - 10000$
Hidrocarbonetos	Saturados		17–30
Totais			
Benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos (BTEX Totais)			0,068–578
Hidrocarbonetos	Policíclicos		0,04–3,0
Totais (HPA Totais)			
Esteranos/triterpanos totais			0,14–0,175
Cetonas			1,0–2,0
Fenóis Totais (principalmente $\text{C}_0\text{--C}_5$)			0,4–23

Água de produção representa o efluente de maior volume para a maioria das plataformas *offshore*, representando em escala global uma razão de 3:1 em relação a quantidade de água produzida versus a produção de óleo, e ainda maior com relação a produção de gás (ZHENG et al., 2016). Estima-se que cerca de 40 milhões m^3 correspondem a produção diária de água produzida no mundo (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009). Segundo Neff et al (2011) nas fases finais das jazidas de petróleo, a geração de água produzida representa cerca de 80% do total de resíduos e descartes das operações de produção de óleo e gás natural.

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em 2013 foi registrada a produção de 95 milhões de metros cúbicos de água produzida para uma produção de 107 milhões de metros cúbicos de petróleo (GOMES, 2014).

Sabe-se que nem toda água produzida gerada durante o tempo de vida de um poço de petróleo/gás é descartada no meio ambiente. Por conseguinte, o tratamento da água tem por finalidade recuperar parte do óleo nela presente em emulsão e condicioná-la para reinjeção/reutilização e quando aplicável para descarte. A principal reutilização desta água em uma refinaria é em sistemas de refrigeração. Para uma produção de 50000 barris/dia, por exemplo, são gerados até 1 bilhão de BTU por hora. Caso ocorra um aumento de 15°C nas torres de resfriamento são necessários 2500 L s⁻¹ de água para remoção de 50% desta carga térmica (COLLARES, 2004).

Quanto ao descarte da água, devem ser observadas determinações específicas regulamentadas por órgão de controle ambiental. A Resolução CONAMA N° 393/2007, complementa a CONAMA 357/2005 e dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Esta resolução preconiza os limites máximos para compostos inorgânicos (arsênio, bário, cádmio, cromo, ferro, entre outros), radioisótopos (Ra-226 e 228) e compostos orgânicos como: HPA, BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). Estes parâmetros são de obrigação das operadoras de plataformas e seu monitoramento deve ser semestral apenas para fins de identificação. Por fim o parâmetro que regulamenta o descarte de água de produção em águas marinhas é o teor de óleo e graxas que deve obedecer à concentração média aritmética simples mensal de até 29 mg L⁻¹, com valor máximo diário de 42 mg L⁻¹.

Para o tratamento de água produzida, várias tecnologias são muitas vezes combinadas para atingir a remoção de diferentes constituintes. Por exemplo, um separador de floculação ar é em geral o primeiro passo, o qual remove e recupera o óleo em suspensão (FORRESTAL et al., 2015). Após esta etapa de tratamento, ocorre a injeção de peróxido de hidrogênio com o objetivo de oxidar o sulfeto de ferro e em seguida, a água tratada é direcionada a leitos filtrantes com o objetivo de remover o óleo remanescente para os limites permitidos segundo as legislações ambientais e remoção dos demais constituintes por tratamento biológico. Assim, esta água tratada com concentração baixa de óleos e graxas pode então ser combinada com água limpa, para ser utilizada para outros fins tais como a reinjeção nos poços de petróleo, refrigeração de torres, entre outros (OLIVEIRA, 2012).

2. JUSTIFICATIVA DE TRABALHO

2.1. PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS POR COMPOSTOS FENÓLICOS

Atualmente, uma parte grande da poluição da água é causada pela indústria. Os compostos fenólicos são um caso particular dentro dos efluentes industriais e são representados por um composto aromático (C_6H_5OH), e todos os seus derivados, ou seja, todos aqueles que contêm um ou vários grupos hidroxil. Então, embora fenol seja o composto que mais frequentemente aparece em efluentes líquidos, a presença de alguns de seus derivados como: orto, meta e p-cresol, contribuem notavelmente à toxicidade do efluente (BLANCO e RODRÍGUEZ, 1993). As fontes de poluição mais importantes que contêm fenóis e compostos fenólicos como nitrofenóis, clorofenóis e outros halofenóis, são os resíduos provenientes de indústrias siderúrgicas, de carvão, petroquímicas, pesticidas, pinturas, farmacêutica, e indústria madeireira (KAHRU et al., 1998b). O fenol é tóxico, mas muito antes de atingir teores prejudiciais à saúde já constitui inconveniente para águas que tenham que ser submetidas ao tratamento pelo cloro. Compostos fenólicos tem a capacidade de se combinarem com o cloro residual em água potável, dando origem aos clorofenóis, que são compostos potencialmente mais tóxicos e mais recalcitrantes (RODRÍGUEZ, 2002). Essas substâncias causam uma constante preocupação do ponto de vista ambiental devido ao alto grau de toxicidade, bioacumulação nas diferentes cadeias alimentares, mesmo em baixas concentrações e persistência no ambiente (KRINGSTAD e LINDSTROM, 1984; NEILSON et al., 1991; PUIG e BARCELO, 1996, OHLENBUSCH et al., 20000).

Em 18 de março de 2005 a resolução CONAMA n° 357, revogou a Resolução CONAMA 20/86 e definiu como padrão de lançamento para efluentes industriais, reduzindo o teor de fenóis totais de 1,0 para 0,5 mg/L. Neste contexto, considerando os limites cada vez mais rigorosos da legislação ambiental e os padrões de qualidade de saúde cada mais restritivos, torna-se imprescindível o desenvolvimento de tecnológicas para a melhoria dos processos existentes de tratamento de efluentes na remoção de compostos fenólicos.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O trabalho tem como objetivo estudar a implementação de metodologias para quantificação de fenóis e tratamento químico para a remoção destes compostos em águas produzidas de indústrias petrolíferas.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Implementar metodologias para as análises de compostos fenólicos provenientes de água de produção de petróleo por Micro Extração em Fase Sólida acoplada a Cromatografia a Gás com Detectores por Ionização em Chama, Fotoionização e Espectrometria de Massas (HS-SPME/GC-FID/PID e HS-SPME/GC-MS);
- ✓ A partir da otimização experimental multivariada, testar e verificar a eficiência dos Processos Oxidativos Avançados: UV; UV/H₂O₂, O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂ e O₃/UV/H₂O₂ na degradação de fenóis em amostra de água de produção,
- ✓ Identificar a formação dos produtos gerados decorrentes da oxidação química dos fenóis por GC-MS.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Processos Oxidativos Avançados (POAs) foram definidos como processos de tratamento de água próximos à temperatura e pressão ambiente e que envolvem a geração de radicais altamente reativos (especialmente os radicais hidroxil) em quantidade suficiente para efetuar a purificação de água (GLAZE e CHAPIN, 1989). Esses processos de tratamento são considerados como métodos muito promissores para a remediação de águas subterrâneas, de superfície e efluentes contaminados com poluentes orgânicos não-biodegradáveis. Radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) são espécies extraordinariamente reativas que atacam a maioria das moléculas orgânicas (RODRÍGUEZ, 2002).

A cinética de reação é geralmente de primeira ordem com respeito à concentração de $\bullet\text{OH}$ e à concentração das espécies a serem oxidadas. Constantes cinéticas de reação normalmente estão na faixa de $10^8 - 10^{11} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, considerando que a concentração de $\bullet\text{OH}$ encontrem-se entre 10^{-10} e $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$, assim uma constante de pseudo-primeira ordem entre 1 e 10^{-4} s^{-1} é obtida (GLAZEER E KANG, 1989). Como pode ser observado, os radicais hidroxil são oxidantes mais poderosos que os agentes químicos normalmente utilizados em processos químicos tradicionais (Tabela 5).

Tabela 5. Potencial de oxidação de vários oxidantes em água (WEAST et al., 1985).

Oxidante	$E^{\circ}_{\text{oxid}} \text{ (V)}$
$\bullet\text{OH}$	2,80
$\text{O} (^1\text{D})$	2,42
O_3	2,07
H_2O_2	1,77
$(\text{MnO}_4)^-$	1,67
Cl_2	1,36
O_2	1,23

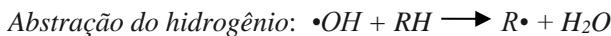
Os radicais $\bullet\text{OH}$ também são caracterizados por uma baixa seletividade de ataque, característica que torna um importante atributo para agentes oxidantes quando usados na remoção de poluentes em efluentes. Vários e diferentes compostos orgânicos são susceptíveis à

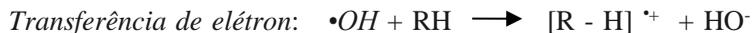
remoção ou degradam-se por meio de $\bullet\text{OH}$. A versatilidade dos POAs também é aumentada pelo fato que estes métodos oferecem diferentes formas possíveis de produção de radicais hidroxil, permitindo assim uma melhor adequação às exigências específicas de cada tratamento. Apesar disso, alguns dos compostos orgânicos mais simples, como ácido acético, maleico e ácido oxálico, acetona ou derivados simples de cloretos como clorofórmio ou tetracloreto, não podem ser atacados por radicais $\bullet\text{OH}$ (BOSSMANN et al., 1998). Dependendo da natureza das espécies orgânicas, dois tipos de ataques iniciais são possíveis: o radical pode retirar um átomo de hidrogênio para formar água, como em alcanos ou alcoóis, ou pode se acrescentar ao contaminante, como é o caso para olefinas e/ou compostos aromáticos. O ataque por radical hidroxil, na presença de oxigênio, inicia uma complexa cascata de reações oxidativas que conduzem à mineralização. Como via de regra, a taxa de destruição de um contaminante é aproximadamente proporcional às velocidades de reação entre o contaminante e o radical (KAHRU, et al., 1998b). Pela Tabela 6 pode-se verificar que alcenos clorados são os compostos mais susceptíveis ao ataque por $\bullet\text{OH}$. Conforme mencionado anteriormente, moléculas saturadas têm constantes de reação menores e então são mais difíceis de oxidar.

Tabela 6. Constantes cinéticas de reação (k , $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$) (RODRÍGUEZ, 2002).

Compostos	$\bullet\text{OH}$
alcenos clorados	10^9 a 10^{11}
fenóis	10^9 a 10^{10}
orgânicos contendo N	10^8 a 10^{10}
aromáticos	10^8 a 10^{10}
cetonas	10^9 a 10^{10}
alcoóis	10^8 a 10^9
alcanos	10^6 a 10^9

As reações de oxidação que envolvem radicais hidroxil e substratos orgânicos (RH ou PhX) em soluções aquosas podem ser classificadas com respeito ao caráter destas (BOSSMANN, 1998):





A aplicação de POAs depende da carga de poluentes nos resíduos, como ilustrado na Figura 1. Apenas efluentes aquosos com DQO relativamente pequena (5 mg L^{-1}) podem ser tratados adequadamente por estas técnicas de forma a evitar um consumo excessivo de reagentes caros (ANDREOZZI et al., 1999). Resíduos com volumosos conteúdos de poluentes são tratados mais convenientemente por oxidação úmida ou incineração (MANTZAVINOS et al., 1997; LUCK, 1999).

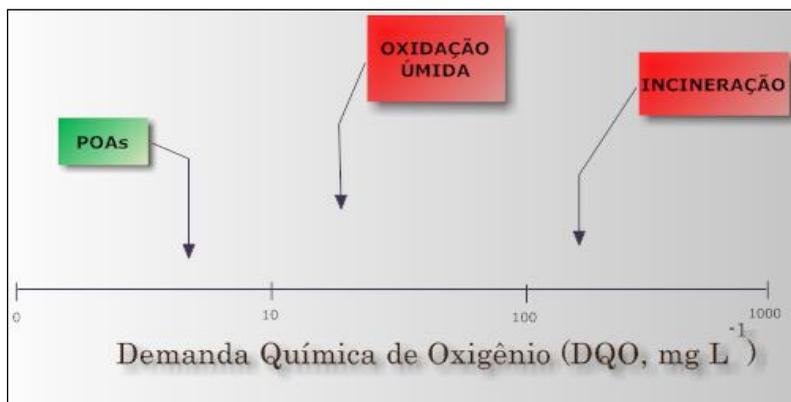


Figura 1. Tecnologias de tratamento de efluentes de acordo com a Demanda Química de Oxigênio (ANDREOZZI et al., 1999).

Os POAs podem ser classificados de acordo com a fase de reação (homogênea ou heterogênea) ou de acordo com os métodos de geração de radicais $\bullet\text{OH}$ (oxidação química, eletroquímica, sonoquímica ou fotoquímica). Os principais POAs usados são ilustrados na Figura 2.

A destruição de poluentes tóxicos, biologicamente recalcitrantes, deve ser realizada por tecnologias não-biológicas. A oxidação química conduz à mineralização de contaminantes formando dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos. Como os radicais hidroxil são tão reativos e instáveis, eles devem ser produzidos continuamente por meio de reações químicas ou fotoquímicas (LAPERTOT, 2006).

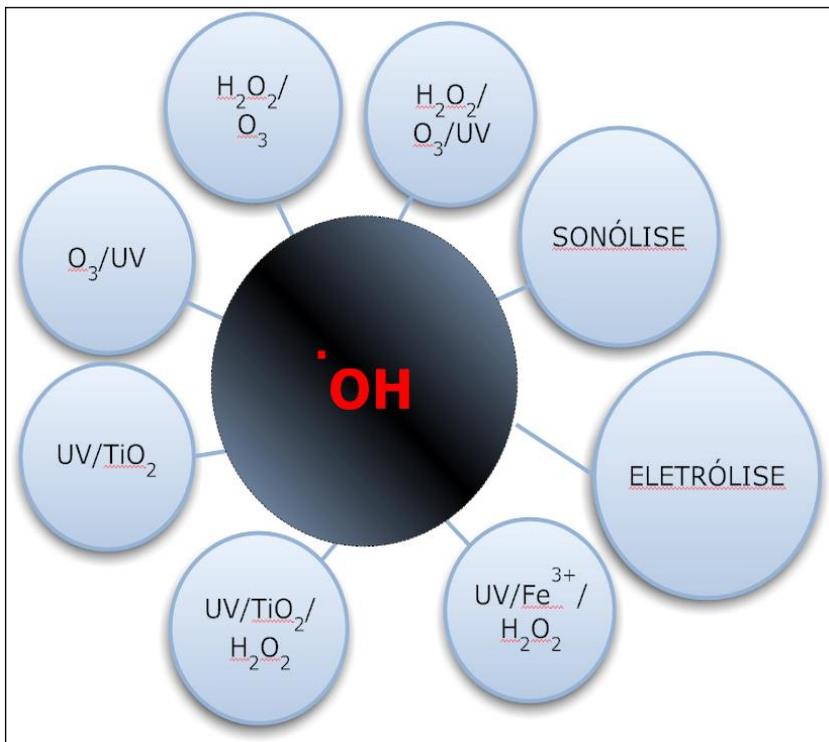


Figura 2. Principais Processos Oxidativos Avançados (POAs) (LAPERTOT, 2006).

Durante as últimas décadas, com o objetivo de aumentar a biodegradabilidade e também aumentar a eficiência dos tratamentos biológicos subsequentes, os processos de oxidação avançados (O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV, UV/O_3 , $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) têm sido estudados para tratar poluentes orgânicos refratários e xenobióticos encontrados no solo, água e efluentes industriais (RODRIGUEZ et al., 2002; BALCIOGLU e ÖTKER, 2003; MEHRDAD e HASHEMZADEH, 2010; TAWABINI e ZUBAIR, 2011; YAP et al., 2011; DENG et al., 2013; TAN et al., 2013; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; SUZUKI et al., 2015; ZHANG et al., 2015).

Quando os radicais hidroxil reagem não-seletivamente com compostos orgânicos, numerosos subprodutos são formados, numa ampla faixa de concentração. O custo efetivo do tratamento para completa mineralização não é usualmente praticável, e a presença de subprodutos

durante e no final do tratamento da água ou efluente parece ser inevitável. Desta forma, a avaliação dos subprodutos é a chave para otimizar cada tipo de tratamento e melhorar o processo global (HERRMANN, et al., 1999).

Segundo Alaton e colaboradores (2002) que estudaram a eficiência do tratamento com diferentes POAs aplicados a um efluente líquido contendo corantes reativos, a eficiência do tratamento é reduzida se sais de sódio, detergentes e agentes sequestrantes, estiverem presentes em concentrações elevadas. A presença de íons bicarbonato e carbonato diminuíram a eficiência do tratamento, uma vez que esses ânions reagem rapidamente com os radicais hidroxil, agindo como sequestrantes destes radicais (ALATON et al., 2002).

O principal problema dos POAs tem sido o alto custo dos reagentes tais como ozônio, peróxido de hidrogênio e energia elétrica (radiação UV). Contudo, o uso de radiação solar como fonte de energia pode ser uma alternativa para reduzir custos e tornar o processo economicamente viável (ZHAO et al., 2007; WANG et al., 2010, 2013; MAROUGA MBOULA et al., 2013).

Outro aspecto a ser incluído na discussão dos custos de tratamento é que nem sempre a total destruição de contaminantes é necessária. Neste caso, o pré-tratamento através de um POA pode resultar no aumento de sua biodegradabilidade e conseqüente diminuição da toxicidade para um tratamento biológico complementar, sendo possível alcançar excelentes níveis de degradação a custos mais baixos (FERNÁNDEZ-ALBA, et al., 2002).

Uma classe interessante de POAs consiste na Oxidação Fotoquímica Avançada denominada como processos (OFA). Processos de OFA são caracterizados por mecanismo de geração de radical livre iniciado pelas interações de fótons de um nível de energia próprio com as moléculas de espécies químicas presentes na solução ou com um catalisador. As tecnologias de OFA mais usadas podem ser divididas amplamente nos seguintes grupos: (1) fotocatalise heterogênea, (2) fotocatalise homogênea, e (3) processo foto-Fenton (US. EPA, 1998).

4.1.1. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Especificamente, fotocatalise é definido como a “aceleração de uma foto-reação pela presença de um catalisador”. Além disso, “o catalisador pode acelerar a fotoreação pela interação com o substrato no seu estado excitado e/ou com um produto primário, dependendo do

mecanismo de fotoreação” (KUTAL e SERPONE, 1993; KITIS et al., 1999).

Blake (2001) elaborou uma extensa lista de patentes e publicações sobre aplicações da fotocatalise para o tratamento de efluentes, citando 857 artigos publicados e 660 novas patentes entre os anos 1991 e 1999, sendo que a grande maioria trata da degradação fotocatalítica de compostos orgânicos presentes em efluentes sintéticos, tanto em fase líquida quanto em fase gasosa. Em pesquisa feita recentemente, utilizando-se a palavra-chave “fotocatalise” no banco de dados da *ScienceDirect*, foram registrados mais 9250 artigos no período de 2000 a 2016. Este aumento exponencial de publicações evidencia assim a consolidação deste processo oxidativo, bem como dos potenciais a serem explorados cientificamente em otimização e inovação dos processos fotocatalíticos.

Os fotocatalisadores utilizados comumente são semicondutores tais como: TiO_2 , ZnO , SnO_2 , WO_3 , ZnS , CdS , CdTe , que podem ser utilizados tanto em suspensão quanto em fase imobilizada (SCHRANK, 2003) e sendo ativados tanto por energia térmica ou por ativação fotônica (HERRMANN, 1999).

Segundo Schrank (2003), as principais vantagens da fotocatalise são:

- estabilidade química do TiO_2 (principal catalisador utilizado) em meio aquoso e numa ampla faixa de pH ($0 \leq \text{pH} \leq 14$);
- baixo custo do dióxido de titânio ;
- produtos químicos utilizados com baixo custo;
- não requer aditivos (somente oxigênio do ar);
- sistema aplicável a baixas concentrações;
- grande capacidade de deposição para recuperação;
- ausência de inibição ou baixa inibição pelos íons geralmente presentes na água;
- total mineralização para muitos poluentes orgânicos;
- possível combinação com outros métodos de descontaminação (em particular o biológico).

As principais desvantagens da aplicação desta técnica de tratamento são associadas à necessidade de estudos científicos mais aprofundados no que diz respeito:

- ao design dos reatores fotocatalíticos, que usualmente possuem um custo elevado;
- à utilização de energia elétrica pela irradiação UV, ao invés da energia solar;

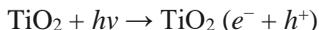
- possíveis intermediários tóxicos formados através do tratamento.

Desde 1972, quando Fujishima e Honda (1972) relataram a decomposição fotocatalítica de água em eletrodos de TiO_2 , a fotocatalise tem sido usada com grande sucesso na degradação de uma larga variedade de contaminantes, incluindo alcanos, alcoóis, ácidos carboxílicos, alcenos, fenóis, corantes, PCBs, hidrocarbonetos aromáticos, alcanos e alcenos halogenados, surfactantes e pesticidas (OLLIS e EKABI, 1993; CHUN e YIZHONG, 1999; ZHENG et al., 2000; BLAKE, 2001; SHRANK, 2003; AI e LU 2005; SELLI et al. 2005; CLAUSEN e TAKASHIMA, 2007; YANG, et al., 2008; WANG et al., 2010; WANG et al., 2013; PATSIOS, et al., 2013; BAGAL e GOGATE, 2014;).

Fotocatálise heterogênea é uma tecnologia baseada na irradiação de um catalisador, normalmente um semiconductor que pode ser foto-excitado para formar sítios doadores de elétrons (sítios redutores) e sítios receptores de elétrons (sítios oxidantes), gerando assim reagentes redox (LAPERTOT, 2006).

O semiconductor possui bandas eletrônicas, sendo a banda preenchida com elétrons chamada “banda de valência” (BV); e a banda de maior energia chamada “banda de condução” (BC). A região entre elas é chamada de “*bandgap*”. Quando um fóton de energia maior ou igual à energia do “*bandgap*” é absorvido pelo semiconductor, ocorre a excitação de elétrons da BV para a BC com geração simultânea de elétrons (e^-) e buracos (h^+). Uma vez formado o par elétron/buraco, estas cargas podem migrar para a superfície da partícula semicondutora resultando em sítios oxidantes e redutores. Estes sítios são capazes de oxidar uma variedade de compostos orgânicos a CO_2 e H_2O , enquanto que os sítios redutores são capazes de reduzir metais sobre a superfície do óxido (LITTER, 1999; ZHENG, et al., 2000; CÓLON et al., 2001).

Portanto a fotodegradação de compostos orgânicos ocorre quando TiO_2 é irradiado ($\lambda < 380\text{nm}$) na presença de água contendo oxigênio dissolvido e compostos orgânicos, sendo o radical $\bullet\text{OH}$ a principal espécie oxidante responsável por este processo (LEGRINI et al., 1993; PANDIYAN et al., 2002; SHEPHARD et al., 2002; VALAVANIDIS et al., 2006). O primeiro evento, após a absorção de radiação ultravioleta próximas a $\lambda < 380\text{ nm}$, é a geração de pares de elétrons/buracos separados entre a BC e a BV conforme a equação:



Alguns dos numerosos eventos que acontecem depois da absorção de radiação UV pelas partículas de TiO_2 são apresentadas na Figura 3. A subsequente geração e separação de elétrons (e^-_{BC}) e buracos (h^+_{BV}) também é mencionada. Em particular, três reações de oxidação são observadas experimentalmente: transferência de elétron a partir de R, H_2O e OH^- adsorvidos na superfície do catalisador (LAPERTOT, 2006).

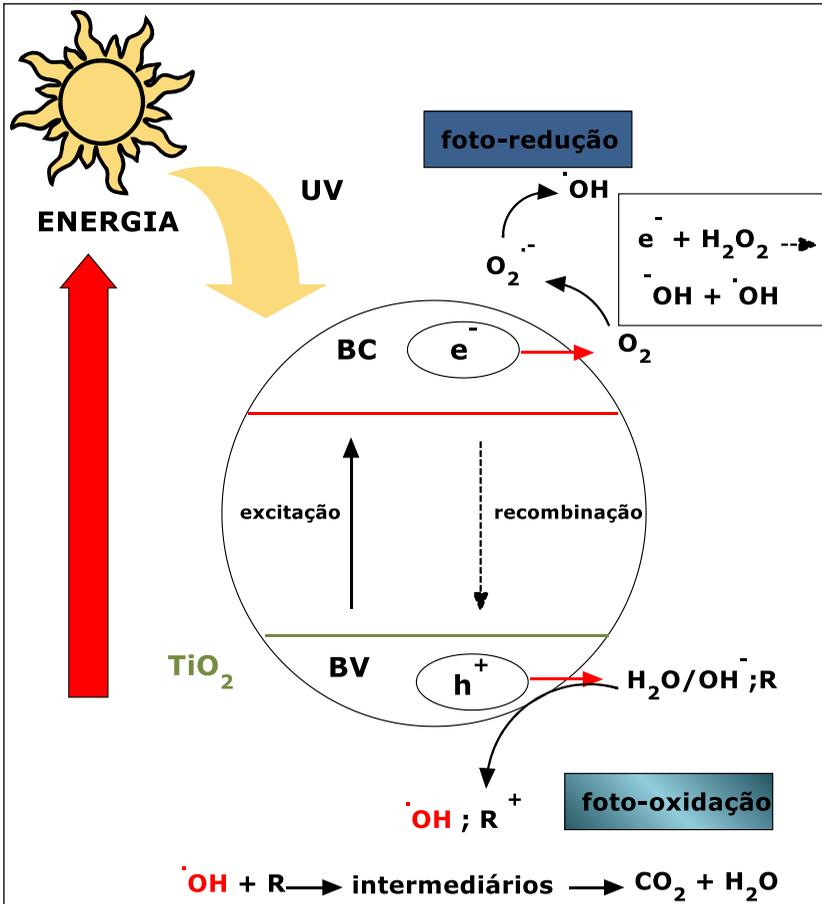


Figura 3. Esquema de uma partícula semicondutora de TiO_2 irradiada e os possíveis processos fotoquímicos e fotofísicos (LAPERTOT, 2006).

Isto demonstra que a degradação fotocatalítica de um contaminante aquoso pode ser aumentada através da adição de H₂O₂, por ser um aceptor de elétron melhor que O₂. Este efeito tem sido explicado pela formação de radicais hidroxil durante a reação com elétrons de BC (OLLIS e EKABI, 1993; PICHAT et al., 1995; DILLER et al., 1996).



Isto limita a taxa de recombinação de elétron-buraco e aumenta a concentração do radical hidroxil na superfície de TiO₂ (LAPERTOT, 2006).

Matos et al. (2007) realizaram estudos da degradação fotocatalítica de fenol sob temperatura ambiente em meio aquoso contendo TiO₂ e carvão ativado e concluíram que existe um efeito sinérgico entre os dois sólidos levando a fotomineralização do fenol e do carbono orgânico total cineticamente de forma mais eficiente do que se utilizando um sistema com apenas TiO₂.

O estudo da degradação fotocatalítica de compostos fenólicos tem sido intensivamente explorado, principalmente na modificação da estrutura cristalina do semicondutor e/ou ainda se utilizando de luz solar e/ou até mesmo laser como fonte de radiação (WANG et al., 2005; 2008; 2010, 2011 e 2013; CANEVALI et al., 2006; ZHANG et al., 2006; DIAZ et al., 2007; LIU et al., 2013).

Santos e colaboradores (2006) utilizaram a fotocatalise como POA no tratamento de efluentes de refinarias de petróleo para minimizar os poluentes orgânicos persistentes (POPs) para níveis regulatórios. Obtiveram como resultado a remoção de 93% dos fenóis, 63% do carbono orgânico dissolvido e mais do que 50% do teor de óleo e graxas, tendo assim um efluente com qualidade própria para o tratamento biológico. Saïen e Nejati (2007) utilizaram a combinação de UV/TiO₂ (400W, 200–550nm) no tratamento de poluentes orgânicos e aromáticos em refinarias de petróleo e conseguiram uma redução máxima de mais de 90% na DQO após 4 horas de irradiação.

4.1.2. FOTODEGRADAÇÃO HOMOGÊNEA

As primeiras aplicações de fotodegradação homogênea (sistema de fase única) para tratar águas contaminadas partiam do uso de UV/H₂O₂ e

UV/O₃. O uso de luz de UV para fotodegradação de poluentes pode ser classificado em duas áreas principais (LAPERTOT, 2006):

- fotodegradação direta, a qual procede de excitação direta do poluente por radiação UV;
- fotoxidação, processo no qual a luz conduz à processos oxidativos iniciados principalmente por radicais hidroxil. Este processo envolve o uso de um oxidante para gerar os radicais que ataquem os poluentes orgânicos para iniciar a oxidação. Os três principais oxidantes usados são: peróxido de hidrogênio (H₂O₂), ozônio, e sistema foto-Fenton (Fe³⁺/H₂O₂).

4.1.2.1. RADIAÇÃO UV

Este método é baseado no fornecimento de energia na forma de radiação ultravioleta, a qual é absorvida por moléculas de compostos recalcitrantes que passam para estados mais excitados e têm tempo suficiente para promover as reações (ESPLUGAS, et al., 2002).

A radiação UV também pode ser usada como um modo complementar da degradação dos compostos orgânicos com sistemas de oxidação avançados. Alguns autores citam a fotólise direta de compostos orgânicos usando somente radiação UV. Em geral, somente radiação UV não é suficiente para alcançar a degradação de compostos orgânicos em efluentes industriais, embora alguma fotodegradação seja esperada acontecer, dependendo do tipo de composto orgânico (GOI e TRAPIDO, 2002).

A lenta cinética de reação obtida por reações fotoquímicas pode ser aumentada pela adição de peróxido de hidrogênio e/ou ozônio, sais metálicos ou semicondutores. O sistema UV/oxidante envolve a excitação direta do substrato devido à radiação com a subsequente reação de oxidação. Mesmo assim, pode haver sinergismo entre o oxidante e a radiação ultravioleta causando um efeito global diferente do efeito aditivo (LAPERTOT, 2006).

4.1.2.2. O₃

O ozônio é a forma triatômica do oxigênio. É um gás incolor de odor pungente. Comercialmente, o ozônio tem sido aplicado como um reagente químico em síntese, em processos de purificação de água potável, como desinfetante em tratamento de esgoto e para o branqueamento de fibras naturais (MORAIS, 2006).

O ozônio é produzido por descarga elétrica num gás contendo oxigênio segundo a seguinte reação:



Diversos são os processos utilizados para a geração de ozônio. Os mais comumente utilizados são baseados na eletrólise direta da água, na fotólise e na descarga por efeito corona (Figura 4). O princípio de um gerador de ozônio por descarga corona baseia-se na introdução de oxigênio em uma célula onde ocorre uma descarga elétrica produzida por uma fonte de alta tensão entre dois eletrodos. Essa descarga ocorre dentro de tubos ocupado por substâncias dielétricas: uma é o oxigênio e a outra é vidro ou cerâmica, que limitam a descarga e evitam a formação de arco (MORAIS, 2005).

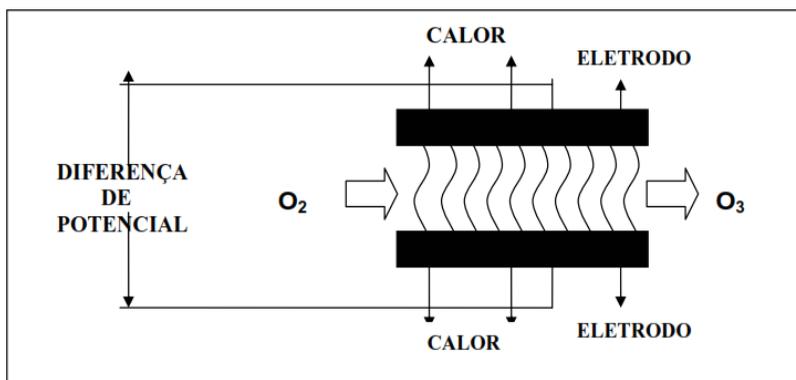


Figura 4. Esquema da representação da produção de ozônio por descarga corona (MORAIS, 2005).

O ozônio é um poderoso agente oxidante ($E^\circ = -2,07 \text{ V}$, 25°C), que pode ser utilizado na degradação de diversos compostos orgânicos e inorgânicos (KUNZ e PERALTA-ZAMORA, 2002; ALMEIDA et al., 2004; DANTAS et al., 2008; MASCOLO et al., 2010; ROSAL et al., 2010; CHEN et al., 2012; WILDE et al., 2014; SUZUKI et al., 2015; WANG et al., 2015, ZHANG et al., 2015, BARIK e GOGATE, 2016). A degradação pode ocorrer através de mecanismo direto, seja por reação nucleofílica ou cicloadição, ou ainda por mecanismo indireto, mediado por radical hidroxila formado durante a decomposição do ozônio é

posterior recombinação/formação de radicais secundários conforme ilustrado na Figura 5.

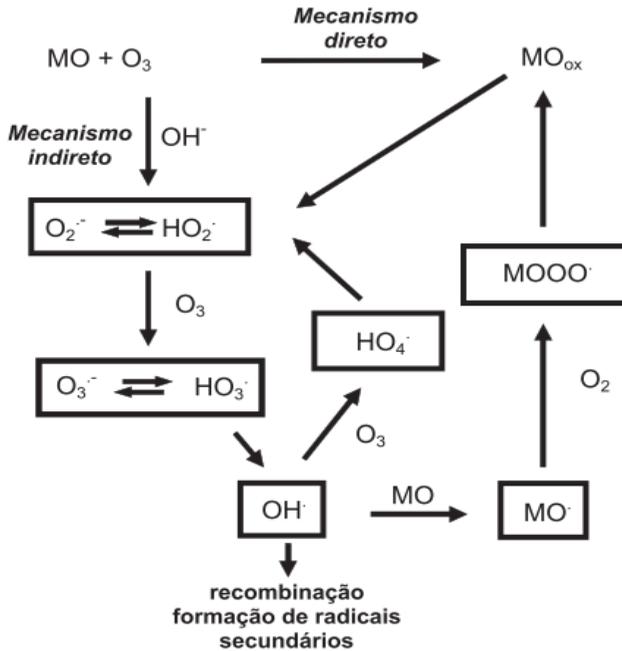
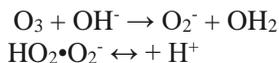


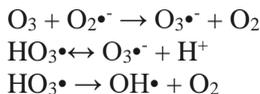
Figura 5. Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO = matéria orgânica; MO_{ox} = matéria orgânica oxidada) (MAHMUD E FREIRE, 2007).

Assim, MAHMUD e FREIRE (2007) descrevem que a reação de decomposição do ozônio e a formação de radicais a partir desta em três etapas: i) iniciação, ii) propagação e iii) terminação. Em meio aquoso, o principal responsável pelo processo de iniciação da decomposição do ozônio é o ânion hidroxila. A reação entre o íon hidroxila e o ozônio leva a formação do ânion radical superóxido $O_2^{\bullet-}$ e do radical hidroperoxila (HO_2^{\bullet}) criando consequentemente um equilíbrio ácido-base, conforme as reações abaixo:

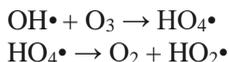


Durante a propagação, o íon superóxido $O_2^{\bullet-}$ transfere um elétron ao ozônio formando o ânion radical ozonídeo ($O_3^{\bullet-}$). Ao ser protonado e

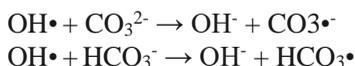
formar o ânion ozonóide (O_3^-), este se decompõe muito rapidamente, para formar os radicais hidroxila:



O OH^{\bullet} pode reagir como o ozônio da seguinte maneira:



Com o decaimento de HO_4^{\bullet} para O_2 e HO_2^{\bullet} a reação em cadeia pode começar de novo. Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários que podem atuar como inibidores, iniciando a etapa de terminação das reações em cadeia:



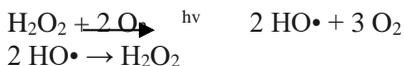
Outra possibilidade para reação de terminação é a reação entre dois radicais:



4.1.2.3. UV/ O_3

O sistema de UV/ O_3 é um método eficiente para a oxidação e destruição de compostos orgânicos em água. Basicamente, são sistemas aquosos saturados com ozônio e irradiados com luz UV de 253,7nm. O coeficiente de extinção de O_3 à 253,7 nm é $3300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, muito mais alto do que de H_2O_2 ($18,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (GUITTONNEAU et al., 1991)

O POA com radiação de UV e ozônio é iniciado pela fotólise do ozônio. A fotodecomposição de ozônio gera dois radicais hidroxil, os quais não reagem com ele, mas se recombinam para produzir peróxido de hidrogênio (PEYTON e GLAZE, 1988):



Este sistema contém três componentes para produzir radicais $\bullet\text{OH}$ e/ou para oxidar o poluente através de reações subsequentes, são eles: radiação UV, ozônio e peróxido de hidrogênio. Considerando que a fotólise do peróxido de hidrogênio é muito lenta comparada com a taxa na qual o ozônio é decomposto por HO_2^- , a segunda reação prevalece como sendo o principal mecanismo deste sistema quando o tratamento é submetido em pH neutro (RODRÍGUEZ, 2002).

Vários autores estudaram a eficiência deste processo com diferentes compostos aromáticos. Gurol e Vatistas (1987) estudaram a ozonização fotolítica de misturas de fenol, p-cresol, 2,3-xilenol e catecol sob pH ácido e neutro. Guittoneau et al. (1991) relatou que o processo de UV/O₃ mostrou ser mais eficiente que o sistema UV/H₂O₂ para a degradação de p-cloronitrobenzeno. Suzuki et al. (2015) e Gimeno et al. (2005) verificaram a eficiência da ozonização e suas combinações com peróxido e radiação UV na remoção de fenol em água. Bustos-Terrones e colaboradores (2016), observaram o efeito sinérgico da combinação de UV e O₃ na remoção de matéria orgânica (80%) do efluente de uma planta de tratamento e obtendo também a maior redução na demanda química de oxigênio (DQO).

4.1.2.4. UV/O₃/H₂O₂

A adição de H₂O₂ ao processo UV/O₃ acelera a decomposição de ozônio resultando em um aumento da taxa de geração radicais $\bullet\text{OH}$. Este é um método muito poderoso que permite uma considerável redução do carbono orgânico total (TOC). Este processo é a combinação dos sistemas binários UV/O₃ e O₃/H₂O₂ (RODRÍGUEZ, 2002).

O grupo de trabalho de Mokriani (1997) apresentou a degradação de fenol por meio deste processo sob diferentes pHs, estabelecendo uma concentração ótima de H₂O₂. Uma redução de 40% de COT foi alcançada por este método. Trapido e colaboradores (2001) relataram que a combinação de ozônio com radiação UV e peróxido de hidrogênio é mais efetiva para a degradação de nitrofenóis do que ozonização única ou as combinações binárias, aumentando a taxa de reação, e diminuindo o consumo de ozônio quando sob baixos valores de pH. Estudos relataram que a adição de H₂O₂ para sistema de UV/O₃ melhora ligeiramente a taxa de remoção de COT em soluções de nitrobenzeno (CONTRERAS et al., 2001).

4.1.2.5. UV/H₂O₂

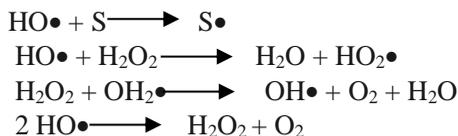
A combinação de peróxido de hidrogênio com radiação UV é um dos modos mais fáceis de produzir radicais hidroxil. A absorção de fótons UV pelo peróxido de hidrogênio o faz dissociar-se em radicais hidroxil os quais reagem rapidamente e não-seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos (RODIGUEZ et al., 2002).

Por causa de suas inerentes vantagens (isto é, nenhuma formação de lodo, significativa redução de DQO, o tempo relativamente rápido de reação e o fácil manuseio), o sistema H₂O₂/UV permanece como sendo o POA mais frequentemente aplicado para o tratamento de poluentes tóxicos/perigosos encontrados na água e efluentes (ALATAON e BALCIOĞLU, 2002).

O sistema H₂O₂/UV envolve a formação de radicais de •OH através de fotólise de peróxido de hidrogênio e subsequentes reações de propagação (RODRÍGUEZ, 2001). O principal mecanismo aceito para a fotólise de H₂O₂ é a divisão da molécula em radicais hidroxil:



As principais reações que ocorrem na dissociação do peróxido de hidrogênio na presença de radiação UV são (ANDREOZZI et al., 1999; RODRIGUEZ et al., 2002, RODRIGUEZ et al., 2002):



Goi e Trapido (2006) verificaram que a degradação de NTs (nitrofenóis) foi notavelmente acelerada pela adição de peróxido de hidrogênio ao tratamento UV. A velocidade de degradação no tratamento da fotólise do peróxido de hidrogênio foi linearmente dependente da concentração do peróxido de hidrogênio (para concentração de H₂O₂ na faixa de 0-10 mM). Assim, concentrações molares relativamente altas de H₂O₂ para NTs foram favoráveis (acima de 10:1).

Stepnowsk et al. (2002) verificaram a eficiência da degradação fotocatalítica assistida com H₂O₂ no tratamento de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) presentes em efluentes de refinaria. A presença de luz UV e altas concentrações de H₂O₂ (5.88–11,76 mM) resultaram numa

rápida e eficiente remoção de HTP, sendo que após 24 h a concentração final não excedia 1% da sua concentração inicial.

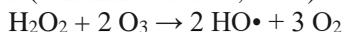
Benitez e colaboradores (2002) observaram uma influência positiva da combinação UV + H₂O₂ em comparação à simples fotodegradação; e uma influência positiva da concentração inicial de H₂O₂ no processo, com o aumento da velocidade de desaparecimento quando esta variável foi aumentada. Na presença de altas concentrações de peróxido de hidrogênio a contribuição da fotólise direta é quase desprezível e a energia de radiação emitida pela lâmpada é principalmente absorvida pelo peróxido de hidrogênio para gerar radicais •OH.

É bem conhecido que H₂O₂ pode atuar como um efetivo sequestrante de •OH nas concentrações que são específicas para o poluente em questão. Assim, a presença de excesso de H₂O₂ pode diminuir a eficiência do tratamento, sendo então importante otimizar a dose aplicada de H₂O₂ para melhorar a performance (ALATON e BALCIOGLU, 2002). Neste processo, radicais hidroxil gerados pela fotólise direta do peróxido de hidrogênio são os principais responsáveis pela eliminação de compostos tóxicos. Contudo peróxido de hidrogênio também reage com estes radicais e atua como um agente inibidor para a degradação de compostos (BALCIOGLU e ARSLAN, 1999; ALATON e BALCIOGLU, 2002; STEPNOWSKI et al., 2002). Ainda assim, é notória sua eficiência e aplicabilidade, sendo extensivamente utilizada na remoção de diversos contaminantes: ftalatos (HAMAD et al., 2016); medicamentos e contaminantes emergentes (PERISIC et al., 2016; BU et al., 2016, ZHANG et al., 2015; ZOU et al., 2016); corantes (ALMEIDA et al., 2015; RAUF et al., 2015; MANIKANDAN et al., 2016), entre outros.

4.1.2.6. H₂O₂/O₃

A adição de peróxido de hidrogênio ao ozônio oferece outro modo para acelerar a decomposição de ozônio, conduzindo à formação de radicais •OH. Peróxido de hidrogênio em solução aquosa é dissociado parcialmente em ânion hidroperóxido (HO₂⁻), o qual reage com ozônio, decompondo-o e dando origem a uma série de reações em cadeia com a participação de radicais hidroxil (RODRÍGUEZ, 2001).

Na reação global duas moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxil (GLAZE e KANG, 1989).



Como este sistema não depende da transmissão de radiação UV para ativar o ozônio ou moléculas de peróxido de hidrogênio, sua maior vantagem é poder trabalhar sem problemas com águas turvas (RODRÍGUEZ, 2001).

Balcioglu e Arslan (1999) estudaram a eficiência da ozonização e H_2O_2/O_3 de corantes reativos em efluentes de indústria têxteis. Obteve-se uma melhora considerável das taxas de DQO e remoção de cor sob pH=11, condição normal de pH de resíduos têxteis.

4.2. MÉTODOS PARA ANÁLISES TRAÇO EM MATRIZES AMBIENTAIS

O uso de análises convencionais limita as informações e discrimina a detecção de compostos relevantes não conhecidos por causa da pré-seleção aplicada. Portanto, a aplicação de análises específicas, com um amplo espectro de compostos a serem detectados, torna-se mais promissor no monitoramento de contaminantes em efluentes aquosos (SCHRANK, 2001).

O intensivo uso da Cromatografia Gasosa (GC) e os consequentes desenvolvimentos tecnológicos resultaram numa poderosa técnica de separação que possibilita a detecção de analitos virtualmente puros. Como técnica analítica, a GC depende da qualidade da etapa de preparo da amostra, pois quase nenhuma matriz pode ser diretamente injetada num cromatógrafo a gás. Um exemplo é a análise de matrizes de origem ambiental, que via de regra contém além de particulados não voláteis e termo degradáveis, água em quantidades incompatíveis com as colunas cromatográficas e detectores de GC. Com procedimentos de preparo de amostras, procura-se isolar e concentrar os analitos a níveis adequados e obter um nível de limpeza da amostra que não comprometa a sua análise química (BUDZIAK, 2005).

Os enormes avanços observados na área de análise traço de componentes orgânicos nas últimas décadas refletem-se diretamente nos desenvolvimentos em análise instrumental. Infelizmente, os métodos de preparo de amostras têm ficado para trás devido à lentidão com que agências regulatórias mudam os procedimentos analíticos estabelecidos (NOME, 2002).

Uma crescente preocupação pública em proteger o ambiente obriga os químicos, incluindo os químicos analíticos, a mudar suas pesquisas de tal modo que sejam administradas de forma ambientalmente correta. A ironia é que os métodos analíticos que avaliam o estado de poluição

ambiental podem na realidade ser uma fonte de poluição significante (WARDENCKI et al., 2007).

Uma alternativa viável para contornar tais problemas é o emprego de procedimentos de preparo da amostra, com os quais se procura isolar e, concomitantemente, concentrar as espécies de interesse a níveis adequados e obter um nível de limpeza da amostra que não comprometa a sua análise química. Desta forma, o preparo também inclui a sua adequação com a técnica analítica que fornecerá os dados químicos (BORTOLUZZI, 2007).

Diversas técnicas já foram desenvolvidas para o preparo de amostra. Entre elas, extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (SPE) são as mais utilizadas em procedimentos de análises químicas. Entretanto, estas técnicas apresentam o inconveniente da utilização de solventes orgânicos (normalmente inflamáveis e tóxicos) e excessiva manipulação da amostra, levando a riscos de contaminações e perda de analitos (PAWLISZYN, 1997).

Micro extração em fase sólida (SPME) é uma técnica investigada intensivamente em análises quantitativas de poluentes ambientais, alimentos, bebidas, e drogas, desde que foi inventada no início da década de 90. O valor da técnica de SPME está em sua inerente habilidade para simplificar análises químicas combinando amostragem, preparo de amostra, e fase de extração e pré-concentração em uma única etapa. Os compostos extraídos podem ser introduzidos convenientemente em um instrumento analítico, como cromatógrafo gasoso (GC), cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC) ou eletroforese capilar (CE). Adicionalmente, devido ao fato de que a fase estacionária extratora executa a etapa de pré-concentração, o uso de solventes nesta etapa é dispensado. Finalmente, ainda como vantagens da técnica de SPME têm-se: o uso de apenas uma pequena quantia de amostra e um tempo de resposta analítica rápido (PAWLISZYN, 1997; PAWLISZYN, 1999; WERCINSKI, 1999).

Esta técnica permite a realização de limites de detecção a níveis de 5–50 ppt para compostos voláteis, semi-voláteis, e não-voláteis. O tempo aproximado de preparação de amostra por SPME normalmente está na faixa de 2-15 min. A eficiência da pré-concentração do analito por SPME depende de muitos parâmetros como tipo de fibra, modo de extração, volume de amostra, temperatura, tempo de extração e adição de sal entre outros (ZHANG e PAWLISZYN, 1999).

4.2.1. MICRO-EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPME)

Na Figura 6, tem-se representado o dispositivo comercial de SPME, que consiste de um suporte (geralmente de sílica fundida), de cerca de 100 μm de diâmetro e 10 mm de comprimento recoberto com um filme fino (espessuras de 7 a 100 μm) de um polímero ou um sólido adsorvente (fase extratora ou estacionária). Esse suporte recoberto com material polimérico (denominado fibra de SPME) é conectado a um tubo capilar de aço, chamado tubo hipodérmico, que contém em sua extremidade uma rosca que é acoplada a um sistema que funciona como um êmbolo de seringa cromatográfica. Devido a sua fragilidade, este dispositivo (fibra e tubo hipodérmico) permanece no interior de uma agulha de aço inoxidável responsável pela proteção do dispositivo, e através do sistema tipo êmbolo pode ser exposto ao ambiente ou retraído para o interior da agulha (OLIVEIRA, 2005).

SPME convencional é executada pela exposição da fibra recoberta com o líquido polimérico a uma matriz de amostra, ou ao seu *headspace*, até que o equilíbrio seja alcançado entre o analito particionado dentro do recobrimento da fibra e o analito dissolvido na matriz da amostra. A quantidade do analito extraído sobre a fibra é linearmente proporcional a sua concentração inicial na matriz (KRONHOLM et al., 2004).

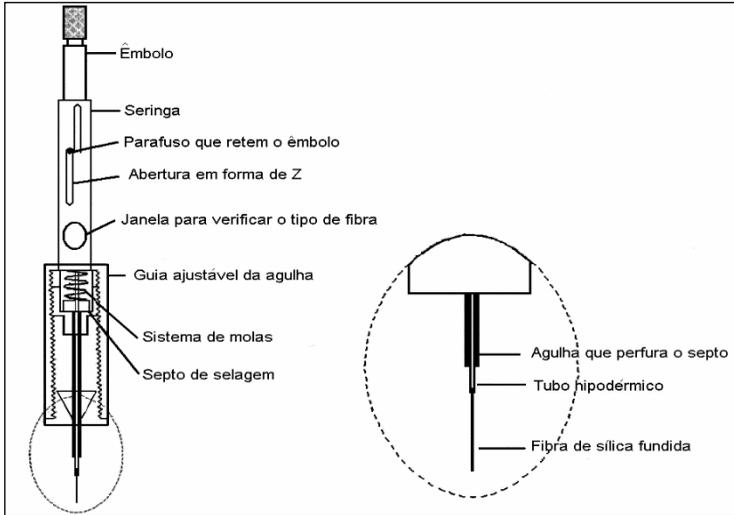


Figura 6. Dispositivo de SPME comercializado pela Supelco (BORTOLUZZI, 2007).

A amostragem por SPME pode ser executada de três modos básicos: extração direta, extração em *headspace* e extração com proteção por membrana (Figura 7). No modo de extração direta, a fibra coberta é inserida na amostra e os analitos são transportados diretamente da matriz à fase recoberta com polímero. Para facilitar esta forma de extração é necessária agitação da amostra. Para amostras gasosas, o fluxo natural do gás já é suficiente para facilitar o tempo de equilíbrio mais rápido, mas nas amostras líquidas é necessária alguma técnica de agitação. Na amostragem por *headspace*, a fibra é suspensa na região confinada sobre a matriz da amostra. A principal razão para esta modificação na amostragem é para proteger a fibra de efeitos desfavoráveis, causados por substâncias não voláteis ou com massa molecular muito grande, presentes na matriz da amostra. No modo de proteção com membrana, a fibra está separada da amostra por uma membrana seletiva que deixa apenas os analitos passarem enquanto que as interferências são bloqueadas (PAWLISZYN, 1997; PAWLISZYN, 1999).

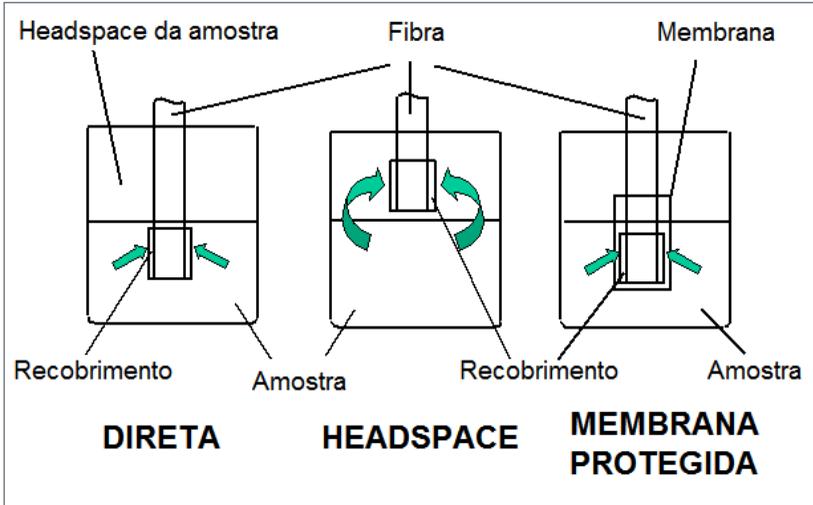


Figura 7. Amostragem em SPME: a) direta; b) “headspace” e c) membrana protegida (PAWLISZYN, 1997; PAWLISZYN, 1999).

O processo de SPME compreende, basicamente, dois passos: a extração (sorção) e a dessorção de analitos. No processo de extração, a fibra de SPME entra em contato com a amostra (ou seu *headspace*), as moléculas do analito se deslocam até a superfície da fibra e penetram no recobrimento até o estabelecimento do equilíbrio. Após a extração dos analitos, o dispositivo de SPME é removido e inserido no injetor aquecido do cromatógrafo a gás, por exemplo, onde os analitos são termicamente dessorvidos sob fluxo de gás de arraste e carregados para a coluna cromatográfica (OLIVEIRA, 2005).

Os processos de extração e dessorção para amostragem direta estão representados na Figura 8.

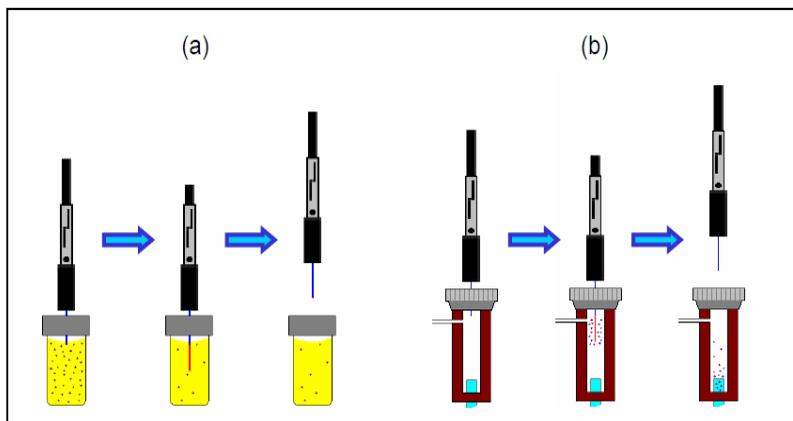


Figura 8. Etapas da SPME: (a) sorção ou extração (com tipo de amostragem direta) e (b) dessorção no injetor aquecido do GC (OLIVEIRA, 2005).

4.2.1.1. PARÂMETROS QUE AFETAM A EFICIÊNCIA DA EXTRAÇÃO SPME

A quantidade de analitos extraídos pela fibra em SPME pode ser afetada por alguns parâmetros, tais como, as características do revestimento, a temperatura e o tempo do processo de extração, a adição de sal ou um solvente orgânico na amostra, modificações de pH, agitação e o volume da amostra. Efeito da matriz e a introdução de uma etapa de derivatização podem também afetar a extração dos analitos em SPME (PEÑALVER et al., 1999).

Na técnica de SPME, existem diversos parâmetros que afetam o processo de sorção (extração) dos analitos pela fibra, dentre eles: o tempo e temperatura do processo de extração, adição de sal ou solvente orgânico à amostra, ajuste do pH, agitação, volume da amostra, características do recobrimento, entre outros (PEÑALVER et al., 1999).

A escolha do recobrimento mais adequado é muito importante para a obtenção de boa seletividade para os analitos de interesse. Princípios tais como polaridade da fibra e do analito, além de outras propriedades, devem ser minuciosamente avaliadas a fim de se obter a seletividade necessária. Desta forma, poliacrilato, o qual tem um recobrimento mais hidrofílico, facilita a extração SPME de analitos polares tais como: fenóis, pesticidas organofosforados e herbicidas contendo o grupo nitro. Por outro lado, recobrimentos de baixa polaridade, como o

polidimetilsiloxano, mostram excelente seletividade para compostos apolares ou pouco polares como, por exemplo, a série de compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), PCB (bifenilas policloradas) e fenóis derivatizados com o grupo acetato (NOME, 2002). A Tabela 7 descreve os principais recobrimentos para fibras de SPME e suas aplicações.

Tabela 7. Fibras recobertas disponíveis comercialmente para uso de SPME (NOME, 2002).

Fibra recoberta	Filme	Uso	Aplicação
Polidimetilsiloxano (PDMS)	100 μm 30 μm 7 μm	CG-HPLC GC-HPLC GC -HPLC	Compostos orgânicos poucos polares, ex: COV, HPA e BTEX
Poliacrilato (PA)	85 μm	GC -HPLC	Compostos orgânicos polares, ex: triazinas e fenóis
Polidimetilsiloxano divinilbenzeno (PDMS-DVB)	65 μm 60 μm	GC-HPLC	Hidrocarbonetos aromáticos e pouco voláteis
Carboxen polidimetilsiloxano (Carboxen-PDMS)	75 μm	GC	COV e hidrocarbonetos
Carbowax/divinilbenzeno (CW-DVB)	65 μm	GC	Compostos orgânicos polares ex: alcoóis
Carbowax (CW-TPR)	50 μm	HPLC	Surfactantes aniônicos.

A temperatura tem dois efeitos opostos sobre o processo de extração em SPME. O aumento da temperatura durante esse processo aumenta a difusão dos analitos em direção à fibra. Além disso, na

amostragem por *headspace*, o aumento da temperatura ajuda a transferência dos analitos da amostra para o *headspace* e, assim, em direção à fibra. Porém, este aumento de temperatura reduz a constante de distribuição dos analitos entre a matriz da amostra e o material extrator da fibra de SPME, pois o processo de sorção é exotérmico (PEÑALVER et al., 1999).

A constante de distribuição (K_{hs}) de uma substância entre o *headspace* e a amostra também depende da temperatura. Um aumento na temperatura de extração facilita o transporte dos analitos da solução para o *headspace* (K_{hs} aumenta), acelerando a sorção da substância em particular na fibra. Porém, aumentos excessivos da temperatura podem causar a dessorção prematura dos analitos. Geralmente, a temperatura ótima depende da composição da matriz e da fase estacionária utilizada. O tempo de exposição também é muito importante: tempos mais longos favorecem a ocupação de sítios ativos na fibra por um número maior de moléculas do analito, mas, quando todos os sítios ativos estão ocupados, tempos prolongados não afetam a eficiência de pré-concentração e, às vezes, pode causar a dessorção (ZHANG e PAWLISZYN, 1999). Tempo e temperatura são parâmetros intrinsecamente relacionados (MESTRES et al., 2000); por exemplo, um aumento em temperatura permite a redução do tempo de exposição da fibra e conseqüentemente também o tempo de análise.

O ajuste de pH pode ser um caminho para aumentar a quantidade de alguns analitos retidos no recobrimento da fibra. O pH da amostra pode ser ajustado para valores que acentuem a presença da forma neutra na extração de analitos ácidos e básicos tais como fenóis e aminas.

A adição de sal, cloreto de sódio na maioria dos casos, também aumenta a retenção dos analitos no recobrimento da fibra. Este comportamento pode ser explicado em termos da solvatação dos analitos. Inicialmente a recuperação dos analitos é aumentada devido ao efeito “*salting out*”, pelo qual as moléculas de água formam esferas de hidratação ao redor dos íons do sal. Estas esferas de hidratação reduzem a concentração de água disponível para dissolver moléculas de analito, levando ao deslocamento dos analitos para fase extratora (LORD, 1994).

Quando a amostra é agitada o tempo necessário para alcançar o equilíbrio é reduzido porque aumenta a difusão dos analitos ao redor da fibra, tanto para imersão direta quanto para exposição ao *headspace*. Existem diversas formas de agitação da amostra ao redor da fibra: vibração da fibra (EISERT e PAWLISZYN, 1996); sistemas *flow-through* (SOUZA e CARASEK, 2002; NOME e CARASEK, 2004) e

agitação magnética, que é o método de agitação mais utilizado (LOUCH et al., 1992; MOTLAGH e PAWLISZYN, 1993; MESTRES et al., 2000).

O volume da amostra é outro parâmetro importante em SPME, pois está diretamente relacionado à sensibilidade do método. Se o volume da amostra é muito maior que o volume da fibra, a quantidade de analito extraído é somente proporcional ao coeficiente de partição, concentração da amostra e volume da fibra (PEÑALVER, 1999).

4.2.1.2. APLICAÇÃO DA SPME PARA ANÁLISE DE FENÓIS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Devido a sua toxicidade de fenóis em águas superficiais, bem como seus efeitos adversos sobre a biota e humanos, a União Européia, a Organização Mundial da Saúde e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos regulamentaram os níveis máximos permissíveis em águas superficiais, e potáveis, listando os compostos mais tóxicos e persistentes (NOME, 2002).

Os fenóis e seus homólogos substituídos (cloro- e metil-fenóis) são muito estudados, pois são frequentemente encontrados em águas potável e superficiais (SIMÕES et al., 2007; MOUSAVI et al., 2007; POLO et al., 2006; OZKAYA, 2005; ZHOU et al., 2005; LLOMPART et al., 2002)

Djozan e Bahar (2003) monitoraram fenol e 4-clorofenol em efluentes petroquímicos utilizando uma fibra de ouro recoberta com polianilina a partir de amostras gasosas e do *headspace* de amostras aquosas. A eficiência da fase sólida proposta foi testada através de cromatografia gasosa com detector por ionização em chama, mostrando ser um dispositivo seguro para a extração e determinação destes compostos fenólicos sob concentrações de partes por milhão e partes por bilhão.

4.2.1.3. DERIVATIZAÇÃO EM SPME

A derivatização é usada para melhorar as propriedades cromatográficas e/ou a sensibilidade de detecção. Também é aplicada para confirmação de estruturas em espectrometria de massas (MS), através do íon molecular dos espectros dos compostos derivatizados (STASHENKO e MARTÍNEZ, 2004).

Um dos principais problemas relacionados à análise de fenóis livres por SPME é a elevada polaridade destes compostos. Como consequência observa-se baixos coeficientes de partição

recobrimento/água ou recobrimento/gás (mesmo para recobrimentos polares) e baixa volatilidade (resultando numa baixa resolução cromatográfica). Além disso, há o problema do comprometimento de equipamentos de cromatografia gasosa quando se analisam compostos com elevada polaridade e/ou acidez (NOME, 2002).

A derivatização de fenóis consiste da reação destes compostos com anidrido acético (por exemplo) para formar acetatos fenólicos, convertendo analitos polares em seus análogos menos polares, aumentando assim os coeficientes de partição com fibras pouco polares como polidimetilsiloxano. Como resultado, geralmente observa-se uma melhora da eficiência e da sensibilidade do método de SPME quando combinado com a técnica de derivatização (NOME, 2002). A combinação de derivatização e SPME pode ser realizada de três modos como segue abaixo, sendo os dois primeiros tipos ilustrados na Figura 9.

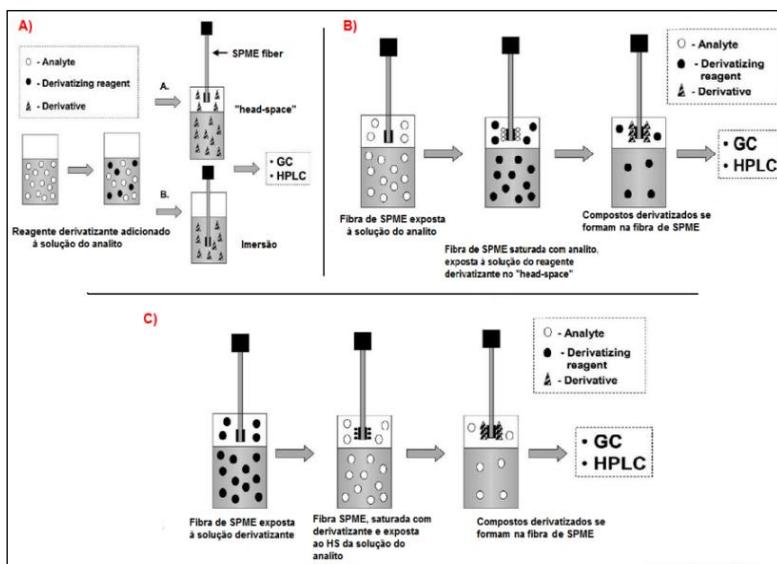


Figura 9. Modos de derivatização em SPME: A) derivatização direta, B) derivatização sob a fibra de SPME e extração simultânea, e c) derivatização sob a fibra de SPME após a extração (STASHENKO e MARTÍNEZ, 2004).

A primeira abordagem é a derivatização direta na matriz, seguida da extração dos derivatizados por SPME. Isto tem sido utilizado, por

exemplo, na determinação de fenóis através de sua transformação nos correspondentes derivados acetatos antes de realizar a SPME (STASHENKO e MARTÍNEZ, 2004).

A derivatização feita no recobrimento da fibra pode ser alcançada em dois momentos: derivatização e extração simultânea, e derivatização após a extração. No primeiro caso, a fibra contendo o reagente derivatizante é exposta à amostra contendo os analitos. Esta abordagem é muito interessante porque pode ser aplicada em análise de campo. No

segundo caso, os analitos são extraídos pela fibra e então expostos a um reagente derivatizante. A derivatização na porta do injetor é realizada quando a derivatização dos analitos pode ocorrer a altas temperaturas (STASHENKO e MARTÍNEZ, 2004). Por exemplo, Pawliszyn e colaboradores (1995), usaram esta abordagem para determinação de ácidos carboxílicos de cadeia longa em amostras de água.

Capítulo 2

Implementação de técnicas analíticas cromatográficas para determinação de compostos fenólicos em água

VALIDAÇÃO ESTATÍSTICA DA ANÁLISE DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM ÁGUA DE PRODUÇÃO POR HS-SPME-GC E UM ESTUDO COMPARATIVO DA SENSIBILIDADE DOS DETECTORES FID, PID E ESPECTRÔMETRO DE MASSAS

1. INTRODUÇÃO

A liberação de fenol e derivados no ambiente é de grande preocupação devido à sua toxicidade, seu uso disseminado na indústria e seu papel na poluição de corpos hídricos. Devido a sua toxicidade, os fenóis estão incluídos na lista de contaminates prioritários da Agência Norte Americana de Proteção Ambiental (EPA), bem como pela União Européia (EU) por intermédio de uma diretiva que regulamenta a concentração máxima de compostos fenólicos totais de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável (EPA, 1984, 1995). A legislação brasileira, regulamentada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 357/2005) é menos rigorosa quanto a estes limites, permitindo até $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de fenóis totais em água doce para consumo humano (tipo classe III) (MMA, 2011).

Dentre as mais utilizadas técnicas analíticas para a determinação de fenóis estão a cromatografia líquida de alta performance (HPLC), eletroforese capilar combinada com detectores de ultravioleta, de fluorescência, detectores eletroquímicos ou a espectrometria de massas. Além destes já citados deve-se mencionar a cromatografia gasosa (GC) com detectores de ionização em chama, fotoionização, captura de elétrons ou acoplada a um espectrômetro de massas como ferramentas importantes para a análise de compostos fenólicos.

Entretanto para atender aos baixos limites de concentração permitidos pelas legislações ambientais, técnicas analíticas de extração envolvendo um fator de enriquecimento (pré-concentração) da amostra capaz de obter limites de sensibilidade adequados são necessárias. As principais normativas (EPA 604, 625 e 8041) que regulamentam a determinação de fenóis em água se baseiam na extração líquido-líquido que usualmente requer procedimentos dispendiosos de *cleanup* envolvendo a exposição a solventes tóxicos e muitas vezes onerosos. Deve-se atentar ainda aos riscos de perda de analito e/ou contaminação da amostra que ao longo do procedimento tem um efeito cumulativo a cada etapa. Para a minimização destas perdas ocorridas durante a manipulação da amostra, além da redução dos grandes volumes de solventes de extração, tendência esta que vem sendo mundialmente aderida com a ascensão do conceito de “*Química Verde*”, métodos de

separação em fase sólida (SPE – *Solid Phase Extraction*) e microextração em fase sólida (SPME – *Solid Phase Micro Extraction*) estão sendo mais amplamente empregados. Entre estes, SPE ainda traz algumas desvantagens por consumir muito tempo, ser tedioso, de intenso trabalho laboratorial no desenvolvimento da técnica, apresentar baixas recuperações e ainda o uso necessário de solventes orgânicos.

A SPME é uma técnica rápida, simples, barata e isenta do uso de solventes orgânicos. Tem sido amplamente aplicada para a extração de vários poluentes orgânicos em níveis traço em diferentes matrizes (BAYRAKTAR e ONOGUR, 2011; BIANCHI et al., 2010, 2010; BRYANT e MCCLUNG, 2011). O método se baseia na partição de compostos orgânicos sobre fibras cobertas com polímeros a partir de amostras gasosas, líquidas e até mesmo sólidas. A introdução de novas fases extratoras, o desenvolvimento de novas configurações experimentais e o advento de dispositivos automatizados torna indubitavelmente cada vez mais viável a aplicação de SPME para diferentes áreas de análises químicas. A fibra apolar de polidimetilsiloxano (PDMS) foi o primeiro polímero a ser utilizado para SPME e atualmente este recobrimento é o mais comum entre os estudos envolvendo esta técnica (PAWLISZYN, 1997). Entretanto, de acordo com o princípio “semelhante dissolve semelhante”, compostos mais polares como os fenóis, por exemplo, são mais facilmente extraíveis por recobrimentos polares tais como, poliacrilato (PA), Carbowax-divinilbenzeno (CW-DVB) e polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB).

Muitos estudos usando SPME como técnica para a determinação de fenóis em matrizes ambientais, principalmente água, tem sido realizados. As primeiras publicações tinham como enfoque a extração em temperatura ambiente, com prévio ajuste de pH a 2, e avaliação do efeito da adição de NaCl, sendo a PA a fibra mais aplicada (BUCHHOLZ, 1993, 1994; LEE, 1998, BARTÁK e ČÁP, 1997). Todavia, para a análise cromatográfica de fenóis por CG, reações de derivatização são necessárias para transformar estes analitos em compostos menos polares com melhores características cromatográficas, evitando assim problemas de resolução (alargamento de picos e formação de caudas) e redução do tempo de vida da coluna. A reação de derivatização mais empregada é a acetilação *in situ* com anidrido acético na presença de carbonato ou bicarbonato e foi primeiramente citada para este fim por Renberg & Lindström (1981) conforme descrito pela reação ilustrada na Fig. 01.

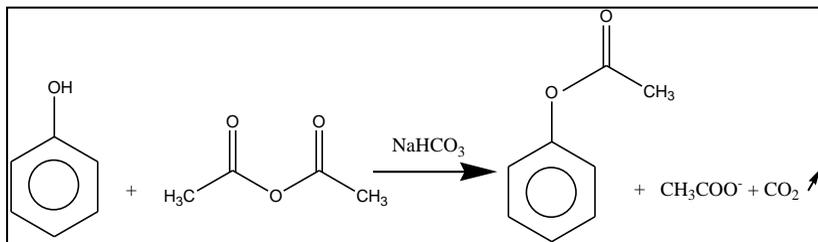


Figura 10. Rota reacional de derivatização de fenol em meio aquoso na presença de bicarbonato de sódio e anidrido acético.

2. OBJETIVO

O objetivo desta etapa do trabalho é desenvolver uma metodologia de determinação de fenóis em água por *headspace* (HS), avaliando diferentes parâmetros que possam afetar a eficiência do processo analítico e verificar a sensibilidade do método otimizado frente a diferentes detectores acoplados a cromatografia gasosa. Para este estudo serão aplicadas ferramentas estatísticas de planejamento fatorial a fim de minimizar experimentos e melhor compreender a interação e o efeito dos diversos parâmetros avaliados. Os detectores empregados foram detector de ionização em chama, fotoionização e espectrometria de massas. A metodologia estabelecida servirá como ferramenta analítica alternativa de suporte para o monitoramento da degradação de compostos fenólicos por processos oxidativos, objetivo principal ao qual este trabalho foi proposto.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS E REAGENTES

Fenol, o-cresol, p-cresol, o-etilfenol (o-EtP), p-etilfenol (p-EtP), 2,6-dimetilfenol (2,6-DMP), 3,4-dimetilfenol (3,4-DMP), 1-naftol, 2,3,5-trimetilfenol (2,3,5,-TMP), 2,3,5,6-tetrametilfenol (2,3,5,6-TeMP) foram adquiridos da Accustandard Inc. (New Haven, Connecticut-USA) em ampolas de 2 mL na concentração de 10% m/v em p-xileno. Pentaclorofenol (PeCP) e 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) foram adquiridos da Aldrich (Steinheim, Alemanha). Anidrido acético grau PA (Nuclear, Diadema-SP) e carbonato de potássio (Vetec, Duque de Caxias-RJ) foram utilizados como reagentes derivatizantes e cloreto de sódio

(Vetec, Duque de Caxias-RJ) para aumento da força iônica. Para a determinação dos compostos fenólicos preparou-se uma solução estoque ($200 \mu\text{g mL}^{-1}$) em acetona (grau HPLC, J.T.Baker, Mexico) e a partir desta, soluções diárias de trabalho foram preparadas em água ultrapura e mantidas estocadas a 4°C .

3.2. INSTRUMENTAÇÃO

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás acoplado com detectores de fotoinização (PID) e ionização em chama (FID) acoplados em série, modelo TRACE GC Ultra (Thermo Electron Corp., Milão, Itália), equipado com injetor *split/splitless*, e lâmpada de criptônio de 10,6 eV. Os parâmetros experimentais ótimos foram os seguintes: coluna DB-5MS $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$ de diâmetro interno $\times 0,25 \mu\text{m}$ de espessura de filme, programa de temperatura (70°C durante 5 minutos, aquecimento até $120^\circ\text{C} / 8^\circ\text{C min}^{-1}$, até $135^\circ\text{C} / 2^\circ\text{C min}^{-1}$ e finalmente até $280^\circ\text{C} / 8^\circ\text{C min}^{-1}$). Hélio foi utilizado como gás de arraste com a vazão de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. O injetor foi mantido a 270°C com purga de septo constante e programado para retornar a modo *split* após 3 minutos do início da corrida sob a vazão de 50 mL min^{-1} . Os detectores PID e FID foram programados a 250 e 280°C respectivamente. Também foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas TRACE GC Ultra/Polaris Q (Thermo Electron Corp., Milão, Itália) operando em condições semelhantes às do GC-PID-FID: coluna de mesmas dimensões e fase estacionária, mesma programação de temperatura e condições do injetor, com apenas uma redução na vazão do gás de arraste hélio (1 mL min^{-1}). Linha de transferência e *trap* foram mantidas a 280 e 250°C , respectivamente. O espectrômetro foi configurado para aquisição de íons positivos por impacto de elétrons com energia de ionização de 70 eV . e *scan* na faixa de razão massa/carga de 40 a 350 m/z . O detector manteve o filamento desligado (*delay time*) nos primeiros 5 min de aquisição.

3.3. PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO POR HS-SPME

Foram utilizadas fases extratoras comercialmente disponíveis: PDMS $100 \mu\text{m}$, PDMS-DVB $65 \mu\text{m}$, PA $85 \mu\text{m}$, CAR/PDMS $75 \mu\text{m}$ e CW/DVB $65 \mu\text{m}$ (Supelco, Bellefonte, PA, USA). Alíquotas da solução padrão contendo os fenóis foram adicionadas a 10 mL de água ultrapura em frascos de *headspace* de 22 mL . Após a adição de 4 g de cloreto de sódio, $0,4 \text{ g}$ de carbonato de potássio e $100 \mu\text{L}$ de anidrido acético, o vial

foi selado com tampas de alumínio e septo de PTFE faceado com silicone. Para testes preliminares foram estabelecidos tempo de extração de 30 minutos sob agitação magnética, com o vial imerso em banho de água a 30°C, com prévio tempo de equilíbrio de 5 minutos antes da exposição da fibra ao *headspace*. Após a extração a fibra era recolhida e imediatamente inserida na porta do injetor do GC para dessorção por 5 minutos. Nestas condições iniciais foi selecionada a fase adsorvente mais eficiente para a extração de todos os analitos em estudo.

3.3.1. ESTRATÉGIAS DE OTIMIZAÇÃO

Para obter as condições ótimas para extração um planejamento fatorial experimental foi utilizado para avaliar a significância preliminar das variáveis, bem como a interação entre elas. As variáveis investigadas foram temperatura e tempo de extração, força iônica (concentração de cloreto de sódio) e quantidade de reagentes derivatizantes (anidrido acético e carbonato de potássio). As variáveis temperatura, tempo de extração e concentração de sal foram avaliadas em dois níveis, codificados como sendo o de menor valor como -1 e o de maior valor +1. Um ponto central em triplicata (nível 0) foi incluído para estimar a variância experimental e checar a perda de linearidade entre os níveis escolhidos para cada variável (checagem de curvatura). Os dados foram processados usando o software Statistica e os níveis para o planejamento fatorial são mostrados na Tabela 8. A concentração dos analitos foi mantida constante (100 ng mL⁻¹) durante todos os experimentos.

Tabela 8. Variáveis e níveis investigados usando planejamento experimental fatorial.

Experimento	Níveis de variáveis		
	Temperatura (°C)	NaCl (g mL ⁻¹)	Tempo (min)
1	30 (-)	0,4 (+)	45 (+)
2	30 (-)	0,4 (+)	15 (-)
3	30 (-)	0,0 (-)	45 (+)
4	30 (-)	0,0 (-)	15 (-)
5	55 (0)	0,2 (0)	30 (0)
6	55 (0)	0,2 (0)	30 (0)
7	55 (0)	0,2 (0)	30 (0)
8	80 (+)	0,4 (+)	45 (+)
9	80 (+)	0,4 (+)	15 (-)
10	80 (+)	0,0 (-)	45 (+)
11	80 (+)	0,0 (-)	15 (-)

As variáveis significativas indicadas pelo gráfico de Pareto (o qual é obtido após regressão linear múltipla e análise de variância) foram novamente estudadas usando o planejamento Doehlert. Após a escolha da fase extratora e condições de extração, um novo planejamento fatorial foi realizado a fim de verificar as melhores condições referentes à etapa de derivatização dos analitos. Os fatores e os níveis avaliados foram: volume de anidrido acético (50, 75, 100, 125 e 150 μL) e massa de K_2CO_3 (0,2, 0,4 e 0,6 g), representando assim uma matriz Doehlert conforme Figura 11 abaixo apresentada.

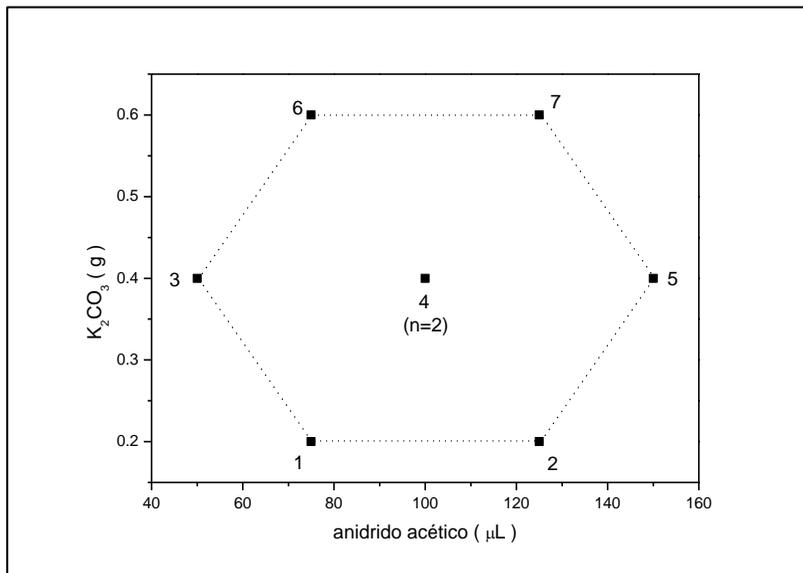


Figura 11. Planejamento fatorial 2^2 com ponto central do tipo Doehlert utilizado para a otimização dos reagentes de derivatização de compostos fenólicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PARÂMETROS CROMATOGRÁFICOS

Os experimentos iniciais foram conduzidos com a fibra PDMS para otimizar alguns parâmetros cromatográficos e assim obter resolução adequada para a identificação e posterior quantificação dos analitos propostos neste estudo. Como pode ser visto na Figura 12 todos os analitos puderam ser resolvidos sem problemas de coeluição tanto nas análises com o GC-PID/FID quanto por GC-MS partindo-se das condições de extração e parâmetros instrumentais previamente otimizadas (Seções 3.2 e 3.3).

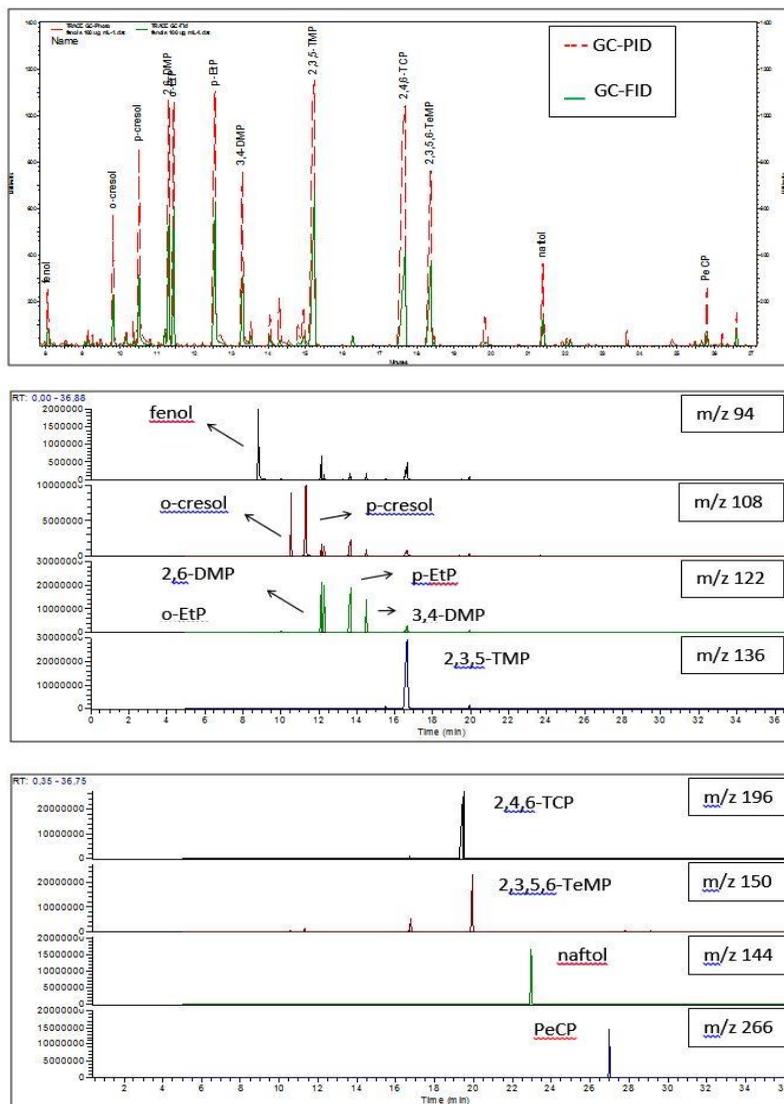
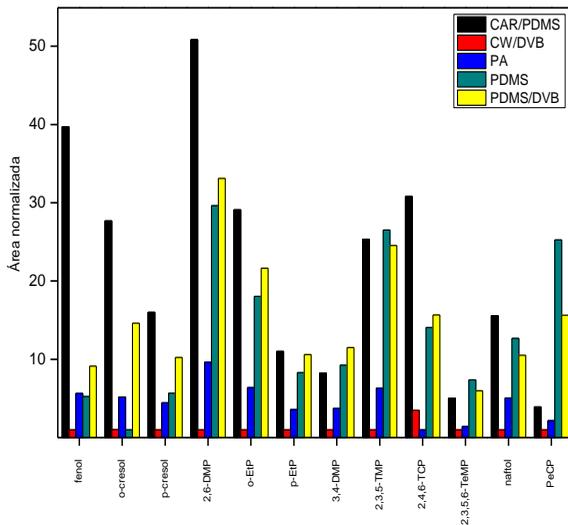
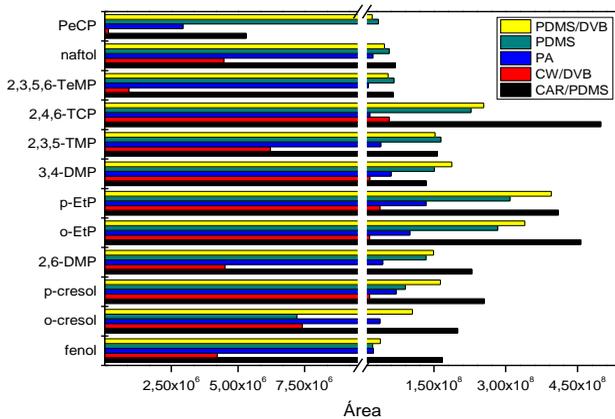


Figura 12. Cromatogramas e fragmentogramas obtidos por HS-SPME-GC-PID/FID e HS-SPME-GC-MS respectivamente (PDMS 100 μm , 100 ng mL⁻¹ de fenóis individuais). o-etilfenol (o-EtP), p-etilfenol (p-EtP), 2,6-dimetilfenol (2,6-DMP), 3,4-dimetilfenol (3,4-DMP), 2,3,5-trimetilfenol (2,3,5,-TMP), 2,3,5,6-tetrametilfenol (2,3,5,6-TeMP), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) e Pentaclorofenol (PeCP)

4.2. SELEÇÃO DA FASE EXTRATORA

Estabelecidas as condições de análise partiu-se para a seleção da fase extratora mais eficaz para a determinação dos compostos fenólicos. Para este estudo, amostras de água foram fortificadas com 100 ng mL^{-1} de fenóis individuais e submetidas à extração com as fibras PDMS $100 \mu\text{m}$, PDMS-DVB $65 \mu\text{m}$, PA $85 \mu\text{m}$, CAR/PDMS $75 \mu\text{m}$ e CW/DVB $65 \mu\text{m}$ por 30 minutos (5 minutos de pré-equilíbrio) e posterior dessorção (5 minutos) em GC-PID/FID. A princípio, considerando que todas as fases extratoras seriam adequadas para a extração de fenóis derivatizados na forma de acetilfenóis, foi possível verificar uma diferença significativa na afinidade destas fibras com compostos fenólicos acetilados (Figura 13). CW/DVB apresentou a menor resposta para a maioria dos compostos. Por outro lado, a fibra que apresentou resultados mais satisfatórios foi a CAR/PDMS, apresentando fatores de recuperação até 7x maior do que a fibra PDMS na extração do fenol. Estes resultados vão de acordo com os encontrados na literatura (LLOMPART, 2002), onde estudo similar foi realizado, entretanto neste caso o fator fibra foi avaliado concomitantemente com a temperatura de extração. Nesse estudo citado, verificou-se uma relação intrínseca entre fibra e temperatura na extração de 30 compostos fenólicos. A temperatura em que a maioria dos compostos fenólicos em estudo alcançaram o equilíbrio foi 60°C , temperatura inferior a qual utilizamos em nosso trabalho. No trabalho citado a fase extratora CAR/PDMS alcançou fatores de enriquecimento de fenóis na fibra na ordem de até 54,4 vezes maior do que para PDMS. Esta diferença significativa de resultados entre os dois trabalhos, confere ao fato de CAR-PDMS ter uma menor eficiência de extração em baixas temperaturas, mas sendo ainda a fibra mais eficiente na extração da maioria dos compostos aqui estudados. Também se pode observar pela Figura 13 que o tipo de fase extratora é muito mais importante para a extração dos fenóis mais leves. Por outro lado, este fator não foi tão preponderante para os congêneres de maior massa. Isto se deve ao fato de que para a extração destes congêneres mais pesados necessita-se de uma temperatura de extração igual ou superior a 60°C para alcançarem o equilíbrio na fase *headspace*, assim como sugere Llompart e colaboradores (2002). Deve-se ressaltar que para a escolha da fibra CAR/PDMS como fase extratora foi levado em consideração não a área individual da resposta de cada analito, mas sim a média geométrica das áreas de todos os analitos, garantido assim que a fibra escolhida fosse a capaz de extrair com eficiência todos os analitos avaliados.

a



b

Figura 13. a) Eficiência de extração de diferentes fibras na determinação de compostos fenólicos derivatizados (100 ng mL^{-1} de fenóis individuais), b) Resposta normalizada da eficiência de extração de fibras de SPME na extração de compostos fenólicos derivatizados. o-etilfenol (o-EtP), p-etilfenol (p-EtP), 2,6-dimetilfenol (2,6-DMP), 3,4-dimetilfenol (3,4-DMP), 2,3,5-trimetilfenol (2,3,5-TMP), 2,3,5,6-tetrametilfenol (2,3,5,6-TeMP), 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) e Pentaclorofenol (PeCP)

4.3. CONDIÇÕES ÓTIMAS DE EXTRAÇÃO

A partir dos resultados da etapa anterior, a otimização dos parâmetros de extração e derivatização foram realizados com a fibra CAR/PDMS.

Os parâmetros temperatura, concentração de cloreto de sódio e tempo de extração foram otimizados de forma multivariada por intermédio dos experimentos propostos pelo planejamento fatorial sugerido na seção 3.3.1 (Tabela 8) primeiramente por um planejamento fatorial completo para estimar os efeitos principais e a interação entre os parâmetros sob a resposta analítica. A resposta usada para cada experimento foi a média geométrica da área dos picos de todos os fenóis em estudo obtidas por HS-GC-PID-FID. Os resultados do modelo proposto estão apresentados na Figura 14.

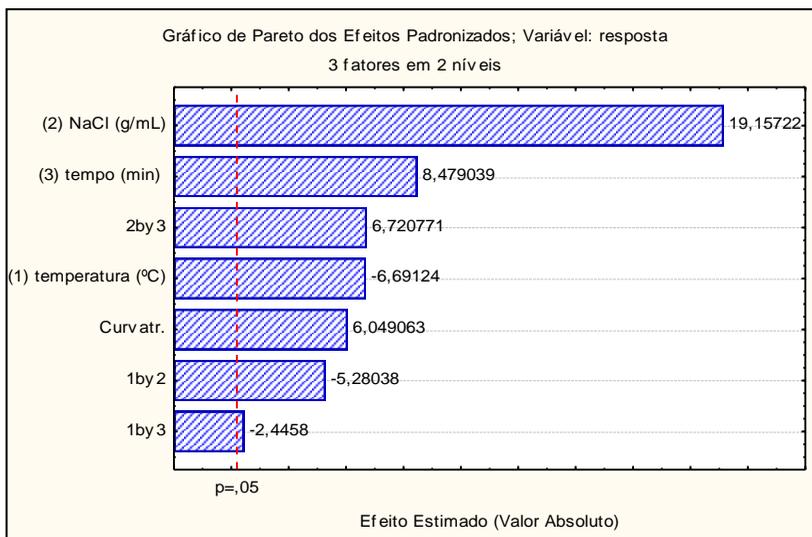


Figura 14. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento fatorial 2^3 na otimização das variáveis temperatura, concentração de sal e tempo e suas interações na determinação de compostos fenólicos por HS-GC-PID/FID.

Os efeitos que atravessam a linha pontilhada vertical são estatisticamente significantes sob o nível de confiança de 95% ($p = 0,05$) dentro de um coeficiente de regressão considerado satisfatório para o modelo ($R^2=0,97875$).

O valor positivo para o efeito estimado indica um aumento na resposta tanto quanto maior for o acréscimo da variável estudada. Já o valor negativo indica que a melhor resposta pode ser obtida quando níveis menores da variável são utilizados. Quanto à interação entre as variáveis, um valor positivo significa que a resposta depende da alteração de ambas variáveis simultaneamente, ou seja, quanto maior o acréscimo, maior a resposta ou sob níveis menores maior a diminuição na resposta analítica. Para o valor negativo de interação o mesmo indica que um aumento na resposta ocorre se as variáveis se alterarem em direções opostas (uma variável aumenta para níveis mais altos e a outra diminui para níveis inferiores).

A partir da Figura 14 pode ser observado que todas as variáveis são significativas, bem como suas interações. Observou-se que o fator de maior significância foi a concentração de sal. Sabe-se que a modificação da força iônica é uma ferramenta muito útil para o aumento do coeficiente de partição entre a fase extratora e a matriz (MARTENDAL et al., 2007). O aumento na força iônica diminui a solubilidade dos analitos na amostra, aumentando a volatilidade e dessa forma uma maior concentração de analito é transferida para o *headspace* da amostra, obtendo-se uma maior eficiência de extração. A variável tempo é importante, pois quanto maior o tempo maior a concentração de analitos que alcançam o equilíbrio entre a fase gasosa e a solução. O parâmetro temperatura de extração da amostra é extremamente importante para qualquer procedimento de extração, pois afeta a cinética e a termodinâmica do processo (MARTENDAL et al., 2007). Sendo assim altas temperaturas não somente aumentam a taxa de transferência de massa (diminuindo o tempo de equilíbrio), mas também diminuem o coeficiente de partição dos analitos. Entretanto, nossos resultados indicam que uma melhor resposta seria obtida sob condições de menor temperatura de extração. O mesmo comportamento também foi observado por Martendal e colaboradores (2007) na determinação de tricloroanilísóis em vinho por HS-SDME (*Headspace Single Drop Micro Extraction*). A interação entre os parâmetros concentração de sal e temperatura de extração apresentou um efeito antagônico, ou seja, empregando-se altas temperaturas a volatilidade dos analitos foi favorecida sem haver a necessidade de se utilizar altas concentrações de sal e vice-versa. A interação positiva obtida entre os fatores sal e tempo também foram coerentes, uma vez que o acréscimo da concentração de sal resulta em uma menor solvatação do analito, havendo assim um maior particionamento para a fase gasosa e conseqüentemente o uso de tempos de extração mais longos favorece esta transferência de massa mais

eficiente aumentando significativamente a resposta. Quanto à interação tempo *vs.* temperatura a mesma apresenta um valor negativo o que significa que temperaturas mais elevadas não são necessárias quando se utiliza tempos mais extensos de extração. Como a concentração de sal apresentou o efeito mais significativo, resolveu-se realizar um novo planejamento fatorial, desta vez do tipo Doehlert, deixando esta variável fora deste estudo, sendo fixada a concentração de NaCl em $0,4 \text{ g mL}^{-1}$ (maior nível anteriormente avaliado). Também com base nos resultados do gráfico Pareto acima demonstrado, a temperatura foi novamente avaliada, entretanto dentro de uma menor faixa ($30\text{-}60^\circ\text{C}$). Os experimentos referentes a este novo ensaio estão demonstrados na Figura 15.

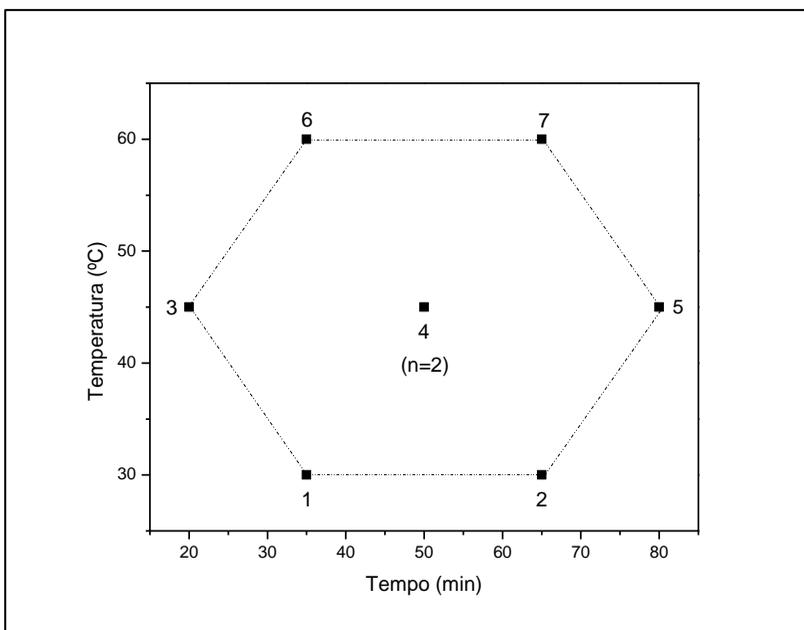


Figura 15. Planejamento fatorial 2^2 com ponto central do tipo Doehlert utilizado para a otimização dos parâmetros tempo e temperatura de extração.

Após a realização destes experimentos a avaliação dos resultados também se fez primeiramente a partir do estudo das variáveis e suas interações tomando como base de interpretação o gráfico de Pareto (Figura 16).

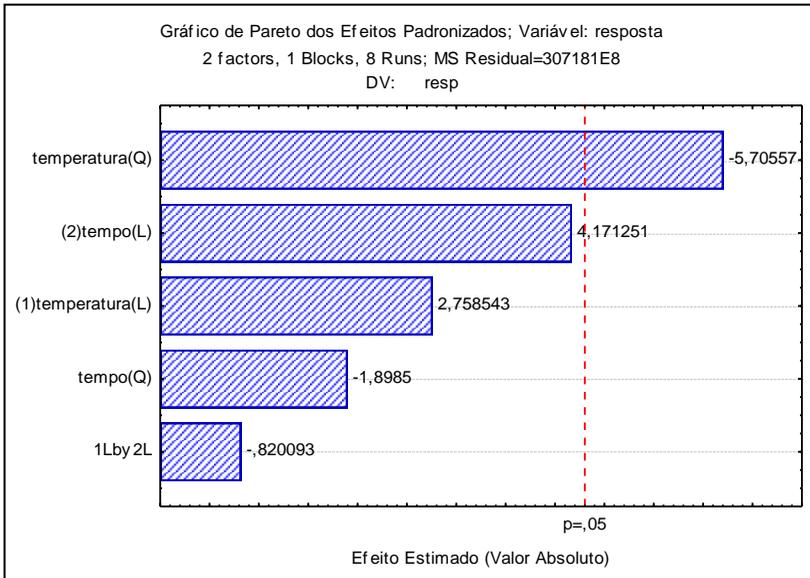


Figura 16. Gráfico de Pareto obtido para o planejamento fatorial 2^2 tipo Doehlert na otimização das variáveis temperatura e tempo e suas interações na determinação de compostos fenólicos por HS-GC.

Com satisfatório coeficiente de regressão ($R^2=0,96542$) o modelo demonstra com este estudo que apenas o fator temperatura tem significância estatística. Dentro da faixa estudada os melhores resultados seriam aqueles realizados sob condições mais brandas de temperatura. Entretanto deve-se atentar que este efeito significativo de ordem negativa é para o termo quadrático da equação do modelo, ou seja, este efeito não responde de forma linear (quanto menor a temperatura, maior a resposta). Portanto uma melhor interpretação do comportamento deste fator deve ser feita com atenção através do Modelo de Superfície de Resposta (MSR), onde por intermédio de um gráfico tridimensional pode-se verificar o efeito de cada uma das variáveis ao longo do modelo. A superfície de resposta plotada para este estudo (Figura 17) nos dá condições de melhor observar o comportamento das variáveis e assim escolher as condições ótimas para o estudo proposto.

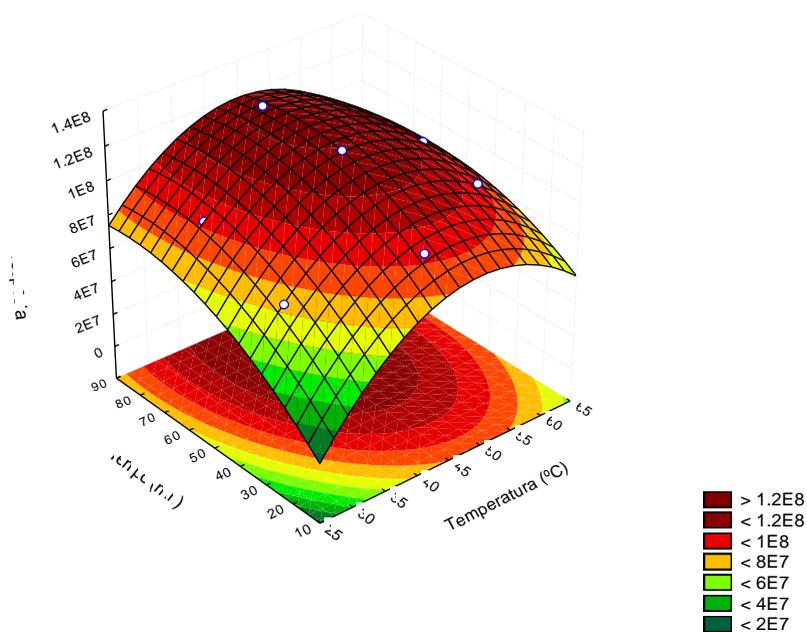


Figura 17. Superfície de resposta obtida por planejamento fatorial 2^2 do tipo Doehlert usando a média geométrica das áreas dos picos dos compostos fenólicos como resposta para os parâmetros temperatura e tempo de extração.

Além da superfície de resposta os resultados também podem ser visualizados em um gráfico de contorno que auxilia e facilita a interpretação dos resultados (Figura 18). A interpretação deste gráfico possibilita de forma mais concisa e coerente a escolha da condição ótima para as variáveis tempo e temperatura. Como pode ser observado temperaturas mais brandas podem ser utilizadas (30°C p. ex) desde que tempos muito elevados de extração sejam aplicados para se obter maiores respostas analíticas. A maior resposta encontra-se nas condições de temperatura entre 45 e 50°C e tempos de extração de 70 minutos, onde se alcança uma resposta de sinal analítico na ordem de $1,2 \times 10^7$. Entretanto, a fim de aumentar a frequência analítica optou-se por estabelecer como condições ótimas a temperatura de 45°C e 30 minutos de extração, onde se pode observar uma perda de sinal em torno de 20 a 30%. Esta perda de

sinal não é significativa frente ao ganho em frequência analítica adquirido com estas condições.

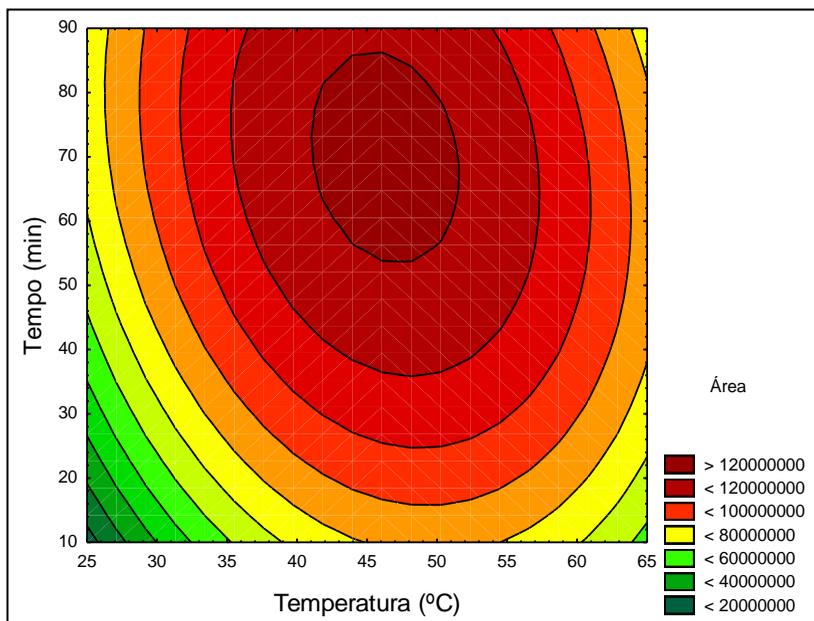


Figura 18. Gráfico de contorno para a resposta obtida para o planejamento tipo Doehlert usando a média geométrica da área dos picos dos compostos fenólicos como resposta para os parâmetros temperatura e tempo de extração.

Uma vez estabelecidas as condições ótimas de extração a etapa seguinte a ser avaliada foi a derivatização dos compostos fenólicos estudados. Para este estudo ensaios preliminares por intermédio do planejamento fatorial, obteve-se uma superfície de resposta com o que chamamos de ponto de sela como pode ser observado na Figura 19.

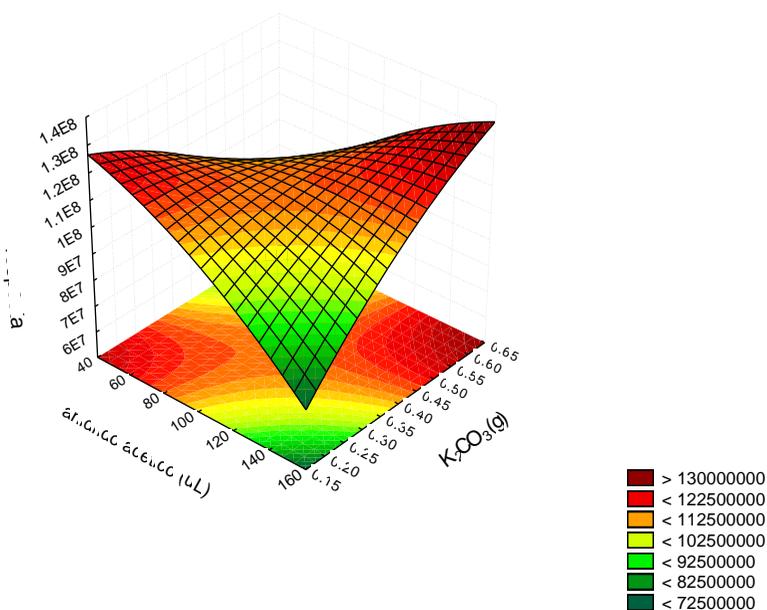


Figura 19. Superfície de resposta obtida por planejamento fatorial 2^2 do tipo Doehlert usando a média geométrica das áreas dos picos dos compostos fenólicos como resposta para o efeito dos reagentes de derivatização.

Um ponto de sela é o ponto sobre a superfície no qual a declividade é nula, mas não se trata de um extremo local (máximo ou mínimo). É o ponto sobre a superfície na qual a elevação é máxima numa direção e mínima na direção perpendicular. Para esta superfície verificou-se duas condições de resposta máxima, uma obtida com altas massas de K_2CO_3 e baixos volumes de anidrido acético e uma outra condição máxima de resposta para baixas massas de K_2CO_3 e maiores volumes de anidrido acético. Com base nestes resultados não conseguimos determinar qual dos reagentes seriam o limitante na reação de derivatização, pois o excesso de um acaba compensando a menor quantidade do outro mantendo assim uma condição favorável para a máxima eficiência da reação. Apesar dos ótimos resultados utilizando-se os níveis máximos de anidrido acético, optou-se por escolher o uso de volumes menores. Esta escolha foi devido a formação excessiva de gás (CO_2) observada dentro do vial de SPME que muitas vezes deixava o septo estufado dificultando a perfuração do mesmo para a exposição da fibra. Assim sendo foram

estabelecidos os volumes de 20 uL de anidrido acético e 0,4 g de K_2CO_3 como mistura reacional ótima para a derivatização dos fenóis, não resultando em perda significativa na resposta dos analitos e evitando uma possível quebra na haste da agulha hipodérmica que expõe a fibra de SPME. Resultados similares foram obtidos em estudo realizado por Llompart e colaboradores (2002) envolvendo a otimização da derivatização de 30 compostos fenólicos e análise por SPME em amostras de água. Os autores ainda avaliaram a eficiência de dois álcalis (K_2CO_3 e $KHCO_3$) variando entre 0,02 e 0,12 g/mL e observou respostas similares para os dois sais, fixando em 0,02 g/mL de $KHCO_3$ para 5 mL de amostra. Neste estudo citado o volume de anidrido acético foi avaliado na faixa de 20-200 uL em 5 mL de amostra. Também não foram verificadas diferenças apreciativas e o volume foi fixado em 20 uL.

4.4. PARÂMETROS DE MÉRITO E APLICAÇÃO EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE PRODUÇÃO.

Foram obtidos os parâmetros de mérito: faixa linear, coeficientes de correlação, precisão e limites de detecção e quantificação utilizando-se os detectores FID, PID e MS de maneira a avaliar o desempenho do método proposto para a determinação de compostos fenólicos em água. Como podem ser verificados na Tabela 9, os coeficientes de correlação médio (R^2) foram maiores que 0,996 para todos os compostos analisados independente do detector utilizado. Os coeficientes de correlação médios foram calculados baseados na construção de curvas analíticas que foram divididas dentro da faixa de trabalho (0,125 - 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$). Na Tabela 10 pode-se observar os valores de concentração encontrados para as duas amostras de água de produção utilizadas neste estudo e quantificadas utilizando-se os detectores FID, PID e MS. Os níveis de concentração encontrados são extremamente altos (mg L^{-1}) e bem acima das faixas lineares de trabalho otimizadas neste estudo. Mesmo após diluição (fator de diluição de até 200 vezes), as amostras foram injetadas e verificou-se uma coerência entre os resultados obtidos por meio dos diferentes detectores, evidenciando assim que HS-SPME hifenada a cromatografia gasosa e diferentes detectores é uma eficiente técnica de extração, mesmo para matrizes complexas.

Tabela 9. Parâmetros de mérito para as análises de compostos fenólicos.

Composto	Coeficiente de Correlação médio (R ²)			Repetitividade (% DPR) n=5			LD (µg L ⁻¹)		
	A	B	C	GC-PID (5,0 – 50) µg L ⁻¹	GC-FID (5,0 – 50) µg L ⁻¹	GC-MS (5,0 – 50) µg L ⁻¹	GC-PID	GC-FID	GC-MS ^c
fenol	0,99928	0,99912	0,99751	7,6 – 3,1	8,4 – 1,1	7,5 - 1,3	0,035	0,056	0,0037
o-cresol	0,99928	0,99851	0,99817	6,4 – 3,9	8,9 – 3,6	6,4 - 2,0	0,027	0,086	0,0034
p-cresol	0,99955	0,99838	0,99805	8,3 – 4,0	7,4 – 3,6	10,3 - 2,2	0,020	0,051	0,0044
2,6-DMP	0,99845	0,99928	0,99614	7,1 – 3,3	12,2 – 3,2	13,7 - 3,0	0,012	0,043	0,0030
3,4-DMP	0,99929	0,99918	0,99717	13,6 – 7,3	10,3 – 7,2	14,6 - 7,6	0,019	0,059	0,0086
o-EtP	0,99936	0,99805	0,99871	6,2 – 3,7	6,8 – 4,3	13,7 - 3,0	0,022	0,031	0,0055
p-EtP	0,99943	0,99936	0,99756	7,5 – 4,7	9,2 – 5,9	12,0 - 1,7	0,016	0,042	0,0037
naftol	0,99955	0,99905	0,99854	12,7 – 6,9	7,7 – 5,3	13,8 - 4,5	0,031	0,095	0,0008
2,3,5-TMP	0,99956	0,99937	0,99677	8,8 – 7,7	13,6 – 5,4	14,3 - 5,1	0,022	0,079	0,0021
2,3,5,6- TeMP	0,99976	0,99946	0,99875	13,6 – 7,5	10,0 – 5,9	12,1 - 7,2	0,036	0,053	0,0026
2,4,6-TCP	0,99862	0,99951	0,99891	10,5 – 4,8	6,3 – 7,3	9,5 - 7,5	0,018	0,062	0,0004
PeCP	0,99952	0,99928	0,99981	12,4 – 8,1	12,0 – 7,1	10,3 - 8,1	0,049	0,072	0,0017

A,B,C : GC-PID, GC-FID e GC-MS respectivamente. Faixa linear estudada: ^{A,B}(0,125 - 1000 µg L⁻¹), ^C(0,010 - 1000 µg L⁻¹).

DMP: Dimetilfenol; EtP: etil fenol; TMP: trimetilfenol; TCP: triclorofenol; PeCP: pentaclorofenol

Tabela 10. Compostos fenólicos de amostras de água de produção.

Compostos	Concentração (mg L ⁻¹) ^b					
	Amostra 1 ^a	Amostra 2 ^a	Amostra 1 ^b	Amostra 2 ^b	Amostra 1 ^c	Amostra 2 ^c
Fenol	357,34±24,36	60,45±8,45	402,48±18,78	63,48±7,35	387,45 ± 12,76	71,30 ± 4,41
o-Cresol	148,48 ± 4,57	89,49 ± 7,25	153,73 ± 4,45	84,59 ± 7,29	166,57 ± 8,45	92,89 ± 5,45
m-Cresol	149,25 ± 4,56	12,04 ± 3,18	146,49 ± 9,64	17,18 ± 1,59	156,35 ± 7,46	14,14 ± 1,28
p-Cresol	37,48 ± 1,08	14,86 ± 0,87	34,25 ± 1,48	18,93 ± 4,28	39,60 ± 1,78	16,93 ± 0,98
2,4 DMP	1,40±0,02	0,48±0,03	1,31±0,08	0,36±0,03	1,81±0,04	0,29±0,03
o-EtP	0,56±0,02	0,48±0,03	0,49±0,02	0,44±0,02	0,66±0,02	0,44±0,05
2,3 DMP	10,45±0,59	1,09±0,04	10,76±0,63	0,86±0,06	11,55±0,98	0,99±0,07
2,6 DMP	10,79±0,35	1,25±0,05	11,49±0,86	1,37±0,18	11,81±0,48	1,17±0,06
p-EtP	4,01±0,25	0,46±0,08	4,03±0,02	0,61±0,02	4,21±0,04	0,52±0,02
3,4 DMP	48,09±1,08	2,36±0,29	46,09±2,56	2,38±0,15	47,49±1,26	2,53±0,18
2,5 DMP	15,48±0,49	1,74±0,15	17,89±0,64	1,49±0,09	16,63±0,78	1,54±0,08
TMPs ^d	7,80±0,05	0,89±0,08	7,42±0,05	0,74±0,04	7,30±0,05	0,84±0,06
2,4,6-TCP	0,48±0,01	0,13±0,01	0,39±0,01	0,09±0,01	0,23±0,01	0,05±0,01
PeCP	0,84±0,02	0,19±0,03	0,70±0,02	0,21±0,01	0,77±0,04	0,17±0,01

a,b,c : GC-PID, GC-FID e GC-MS respectivamente; d : somatório dos isômeros (média ± incerteza com limite de confiança de 95%, n = 3) DMP: Dimetilfenol; EtP: etil fenol; TMP: trimetilfenol; TCP: triclorofenol; PeCP: pentaclorofenol

5. CONCLUSÃO

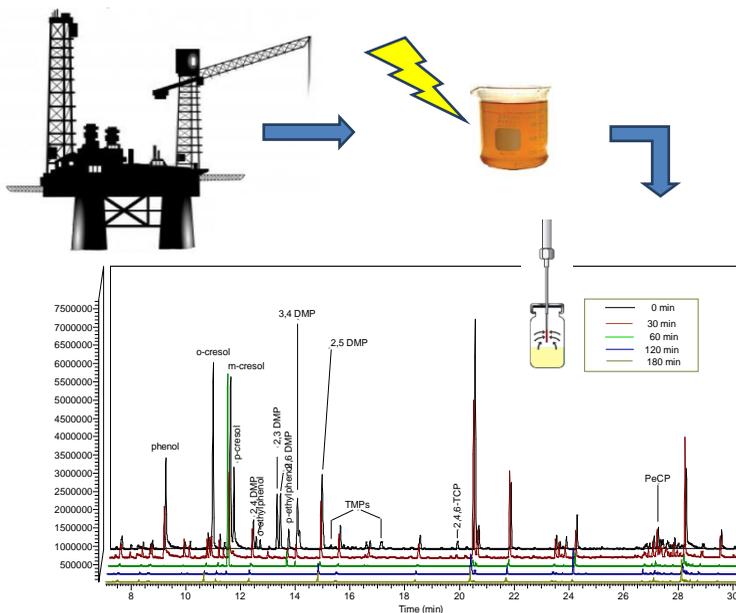
A metodologia de HS-SPME acoplada a GC/FID, GC/PID E GC/MS foi validada para a análise de fenóis em água de produção e os resultados foram satisfatórios. A técnica de SPME aliada a GC/MS mostrou-se mais sensível alcançando menores limites de detecção e quantificação. Entretanto, também devemos salientar que mesmo se tratando de uma amostra de matriz muito complexa, também foi possível determinar a concentração de compostos fenólicos com o uso dos detectores FID e PID. Foram avaliados vários parâmetros que influenciam a extração de compostos fenólicos por HS-SPME tais como: tipo de fibra, força iônica, pH, tempo e temperatura de extração, entre outros. O uso do planejamento fatorial como ferramenta estatística ajudou na elaboração e compreensão da interação das diversas variáveis estudadas. Os resultados obtidos comprovam a eficiência da técnica utilizada e que para as amostras estudadas os detectores usados responderam com sensibilidade, sendo, portanto, ferramentas analíticas capazes de realizar a determinação de compostos fenólicos em água de produção.

Capítulo 3

Degradação de Compostos Fenólicos por Processos Oxidativos Avançados Baseados em Fotólise UV

APLICAÇÃO DA MICRO EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (HS-SPME-GC/MS) NA AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM ÁGUA DE PRODUÇÃO POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

J. Braz. Chem. Soc., Vol. 26, No. 4, 676-686, 2015.



RESUMO

Neste capítulo é proposta a aplicação da técnica de *Headspace* com Micro Extração em Fase Sólida e Cromatografia a Gás acoplada à Espectrometria de Massas (HS-SPME-GC/MS) como ferramenta analítica para monitorar a degradação de compostos fenólicos, e a formação de subprodutos, encontrados em água produzida, por meio de fotólise UV e UV/peróxido. As condições experimentais para os testes de degradação foram otimizadas a partir de planejamento estatístico

multivariado e modelos de superfície de resposta aplicados. Os processos de fotólise com UV e UV/peróxido foram capazes de degradar mais de 99% dos fenóis totais inicialmente presentes na água de produção. O principal subproduto encontrado foi o 2,6-di-tert-butilbenzoquinona (DBQ). A presença de DBQ e outros hidróxi compostos, que constituem a maior fração dos subprodutos identificados, demonstra que as degradações são iniciadas por meio da oxidação dos anéis aromáticos fenólicos gerando quinonas, difenóis, ácidos benzóicos e fenonas.

Palavras-chave: SPME; fenóis; água de produção; subprodutos; fotodegradação.

1.INTRODUÇÃO

Água de produção é a água originada durante a recuperação de gás natural e petróleo bruto em operações *onshore* e *offshore*, sendo considerada como o maior resíduo e/ou subproduto gerado durante estes processos. Durante a exploração de petróleo, a água do reservatório contendo petróleo é bombeada para a superfície, que geralmente é reinjetada nos poços para promover uma melhor a recuperação do óleo. No entanto, com o bombeamento contínuo, a proporção de água produzida aumenta significativamente e parte da água acaba sendo descartada no mar, rios e em outros corpos de água e solos (LU et al., 2006). Estima-se que a produção global de água de água produção é estimada em cerca de 250 milhões barris / dia para cerca de 80 milhões barris / dia de óleo (BP, 2012). Como resultado, mais de 40% deste montante é despejado no meio ambiente (FAKHRU'L-RAZIDUM, 2009). Devido ao crescente volume deste resíduo em todo o mundo, bem como seu destino e efeitos resultantes de seu despejo, a gestão ambiental deste passivo tornou-se um importante desafio tanto para as empresas petrolíferas quanto aos órgãos ambientais.

Água produzida é uma mistura complexa que contém em sua composição natural óleo disperso e compostos orgânicos dissolvidos, incluindo ácidos orgânicos, hidrocarbonetos aromáticos, fenóis, compostos inorgânicos, bem como resíduos de produtos químicos adicionados durante as etapas de produção/separação. Estudos sobre a avaliação da toxicidade aguda e crônica de água produzida tem evidenciado que os hidrocarbonetos aromáticos e fenóis alquilados são os compostos que mais contribuem para toxicidade (NEFF, 2002; MOUSLY et al., 2009). Neste contexto, a decisão sobre a seleção de tecnologias

adequadas de tratamento capazes de atingir a qualidade desejada para o uso final deste efluente é de extrema importância para indústrias e refinarias de petróleo.

A crescente demanda para a descontaminação de águas poluídas conduziu, nas últimas décadas, para o desenvolvimento de tecnologias mais mais eficazes. Tecnologias alternativas como processos oxidativos podem ser aplicadas com sucesso a um amplo espectro de compostos orgânicos. Entre estes, Processos de Oxidação Avançada (POA) são tecnologias inovadoras de remediação ambiental que tem ganhando notável reconhecimento na degradação de uma grande variedade de poluentes orgânicos (Stepnowski, 2002; COELHO et al, 2006, MEHRDAD e HASHEMZADEH, 2010; TAWABINI e ZUBAIR, 2011; YAP et al., 2011; DENG et al., 2013; TAN et al., 2013; BABUPONNUSAMI e MUTHUKUMAR, 2014; SUZUKI et al., 2015; ZHANG et al., 2015).

A maioria dos estudos envolvendo a degradação de poluentes orgânicos tem sido debatida com foco principalmente na cinética de degradação do poluente, ou seja, verificando apenas sua eficiência de degradação. Nestes estudos geralmente são empregados métodos de extração como: Extração Líquido-Líquido (LLE) ou métodos de extração de fase sólida (SPE) em combinação com a cromatografia gasosa (GC) ou cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC). No entanto, estes métodos envolvem várias etapas de extração, bem como o uso de grandes volumes de solventes. A técnica de Micro Extração em Fase Sólida (SPME) desenvolvida por Louch et al.(1992) fornece uma solução para estes problemas, minimizando o consumo de tempo e erros comuns associados a eficiência de extração e principalmente a manipulação de amostra. Esta técnica “livre” de solventes é simples, rápida, relativamente barata e compatível com técnicas de separação analítica como GC e HPLC.

Nos últimos anos vários trabalhos aplicando a hifenização de SPME com GC em estudos de degradação de poluentes orgânicos ambientais têm sido publicados, provando ser uma técnica analítica viável para este fim (SANCHEZ-PRADO et al., 2006; MASCOLO et al., 2008; GAYA et al., 2009; SAN ROMÁN et al., 2013; LAI et al., 2014; RAO et al., 2014, 2016; MOLINER-MARTÍNEZ et al., 2014). Neste capítulo, descrevemos a aplicação de SPME como ferramenta analítica para monitorar a degradação de compostos fenólicos e subprodutos em água produzida exposta a fotólise direta de UV e UV/peróxido.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. REAGENTES E SOLUÇÕES PADRÃO

Os experimentos de fotólise foram inicialmente realizados com fenol (99,5%) obtido da Sigma-Aldrich. As soluções estoque foram preparadas em água deionizada e mantidas a 4 ° C e na ausência de luz. Peróxido de hidrogênio (30 volumes) obtido da Merck. As amostras de água produzida foram gentilmente fornecidas pela TRANSPETRO (Santa Catarina, Brasil) e estas foram armazenadas a 4° C (pH < 2), protegidas da luz e reservadas até a análise.

Fenol, o-cresol, p-cresol, o-etilfenol (o-EtP), p-etilfenol (p-EtP), 2,6-dimetilfenol (2,6-DMP), 3,4-dimetilfenol (3,4-DMP), 1-naftol, 2,3,5-trimetilfenol (2,3,5,-TMP) e 2,3,5,6-tetrametilfenol (2,3,5,6-Temp) foram fornecidos pela AccuStandard Inc. Pentaclorofenol (PeCP) e 2,4,6-triclorofenol (2,4,6-TCP) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Anidrido acético e carbonato de potássio (grau PA) foram usados como reagentes derivatizantes.

2.2. ENSAIOS DE DEGRADAÇÃO

Os estudos de fotodegradação foram realizados em um reator termostaticado (25 ± 1 ° C) contendo 200 mL de amostra. O sistema foto reator consistia de um corpo cilíndrico de vidro de 500 mL com uma lâmpada germicida de vapor de mercúrio de baixa pressão de 13 W de potência, com emissão de radiação máxima na faixa do UV-C (253,7 nm) envolta por um cilindro de quartzo utilizado como filtro para radiação emitida (Figura 20).

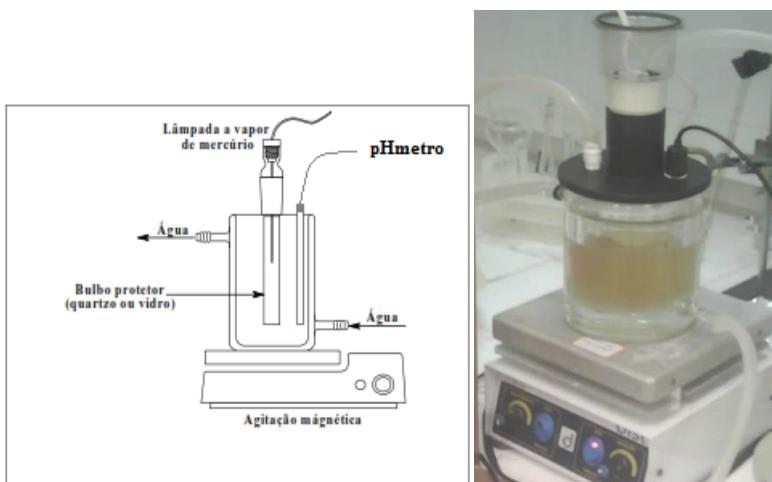


Figura 20. Esquema e foto do reator fotoquímico utilizado nos processos de degradação por UV.

A solução contendo a amostra era mantida dentro do reator com constante agitação magnética. As primeiras bateladas de experimentos, que envolviam a otimização dos processos fotolíticos, foram realizadas com solução de fenol (50 mg L^{-1}). Somente após obtidas as condições ótimas para cada processo de degradação os experimentos foram conduzidos com as amostras de água produzida. Com o uso de soluções de NaOH ou HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ o pH foi ajustado antes do início de cada processo de degradação. A cinética de degradação foi monitorada utilizando espectroscopia de fluorescência molecular (LS-50 Perkin Elmer). A fim de obter os espectros de emissão da forma não dissociada de fenol, os espectros foram obtidos após a diluição das amostras em solução tampão (HCl/KCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2). Foram registrados os espectros usando o comprimento de onda de excitação de 270 nm e a banda de emissão em $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$.

2.3. PREPARO DE AMOSTRAS E ANÁLISE POR HS-SPME-GC/MS

As condições para análise por HS-SPME-GC/MS são as mesmas já descritas anteriormente.

2.4. OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL MULTIVARIADA

A otimização dos processos oxidativos foi realizada de acordo com a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e o Deliçamento Experimental Composto Central (CCD do inglês: *Central Composite Design*). A Tabela 11 descreve as condições experimentais utilizadas no planejamento CCD a fim de verificar o efeito do pH e o tempo de degradação na eficiência de remoção de fenol por fotólise UV e UV/H₂O₂. Para avaliação da eficiência do processo UV/ H₂O₂, foi excluída a variável tempo de degradação por este processo ter se mostrado muito mais rápido do que apenas o processo UV. Portanto, para o processo UV/H₂O₂, apenas os níveis de pH e H₂O₂ destas variáveis foram estudados conforme descrito na Tabela 11.

Tabela 11. Níveis codificados de variáveis no layout de CCD aplicado para otimizar a degradação de fenol por fotólise UV e UV/H₂O₂.

Experimento	Níveis de variáveis e códigos		
	Tempo (min) ^a	pH ^{a,b}	[H ₂ O ₂] mg L ⁻¹ ^b
1	0 (-1,41)	7,0 (0)	50,0 (-1,41)
2	180 (+1,41)	7,0 (0)	1000,0 (+1,41)
3	30 (-1)	3,5 (-1)	192,5 (-1)
4	150 (+1)	3,5 (-1)	857,5 (+1)
5	30 (-1)	10,5 (+1)	192,5 (-1)
6	150 (+1)	10,5 (+1)	857,5 (+1)
7	90 (0)	12,0 (+1,41)	525,0 (0)
8	90 (0)	2,0 (-1,41)	525,0 (0)
9	90 (0)	7,0 (0)	525,0 (0)
10	90 (0)	7,0 (0)	525,0 (0)
11	90 (0)	7,0 (0)	525,0 (0)

^a variáveis aplicadas para otimizar a fotólise de UV

^b variáveis aplicadas para UV/H₂O₂ processos

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. COMPOSIÇÃO FENÓLICA DE ÁGUA PRODUZIDA

Duas amostras de água produzida, coletados em dias diferentes foram usadas para avaliar as melhores condições estabelecidas pelos experimentos multivariados. Uma observação importante a ser feita é que em ambas as amostras a presença de uma fina camada de óleo e gotículas de óleo dispersas foram significativas. Estas amostras foram tiradas de um tanque de decantação, mantido armazenado por longos períodos de separação óleo/água. Quanto mais longo é o período de armazenamento nos tanques, maior é a concentração de compostos fenólicos particionada do óleo para a fração aquosa. Para minimizar o efeito de matriz e para que as concentrações das amostras se encontrassem dentro da faixa linear, diluições foram feitas quando necessário. Pode ser observado que os níveis de concentração dos compostos fenólicos são muito mais elevados que se tem relatado na literatura (BOITSOV et al., 2004; FAKSNESS et al., 2004; COELHO et al., 2006; BOITSOV et al., 2007; LEE e NEFF, 2011; IGUNNU e CHEN, 2012; FARAG e HARPER, 2014). Dessa forma, afim de otimizar métodos de tratamento para a adequação deste efluente para os limites orientados pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA (0,5 mg L⁻¹ para fenóis totais em águas residuárias) foram realizados os ensaios por fotólise direta, a partir da amostra 01 e os ensaios referentes ao processo UV/H₂O₂ foram realizados com amostra 02 (concentrações descritas na Tabela 10).

Segundo Neff (2002) os fenóis presentes em água produzida são principalmente os homólogos contendo radicais alquil de 1 a 9 átomos de carbono. Neste estudo foram identificados radicais alquil com até quatro átomos de carbono, predominando os agrupamentos fenólicos mono, di e triálquilados. Também foi constatada a presença de clorofenóis, que inferimos serem subprodutos de processos de cloração, processo comumente utilizados por algumas estações de óleo. Como relatado, está é uma hipótese especulativa, visto que não obtivemos nenhuma informação destas amostras referentes a quaisquer processos prévios de tratamento. No entanto, é conhecido na literatura que durante a produção de petróleo e gás, vários produtos químicos tais como inibidores de corrosão, disjuntores de emulsão e biocidas são adicionados para evitar problemas operacionais (FARAG e HARPER, 2014).

3.2. PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO PARA SOLUÇÃO AQUOSA DE FENOL

Preliminarmente os ensaios de degradação foram realizados com soluções aquosas de fenol (50 mg L^{-1}) e acompanhados pelo monitoramento da cinética de remoção por espectros de emissão de fluorescência. Estes testes iniciais tiveram como objetivo avaliar a eficiência de cada processo e do fotoreator desenvolvido para este estudo. Baseado nos resultados referentes a estes testes, foram selecionados os processos mais adequados para a remoção de fenol e em seguida executada a etapa de otimização experimental multivariada.

Em primeiro momento avaliou-se a eficiência de H_2O_2 como agente oxidante na remoção de fenol em água. Como condições experimentais, foram testados os pH iniciais de 2, 5, 7, 9 e 11. A concentração de oxidante utilizada foi de $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$, ou seja, numa razão de 10:1 de oxidante/substrato. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 21.

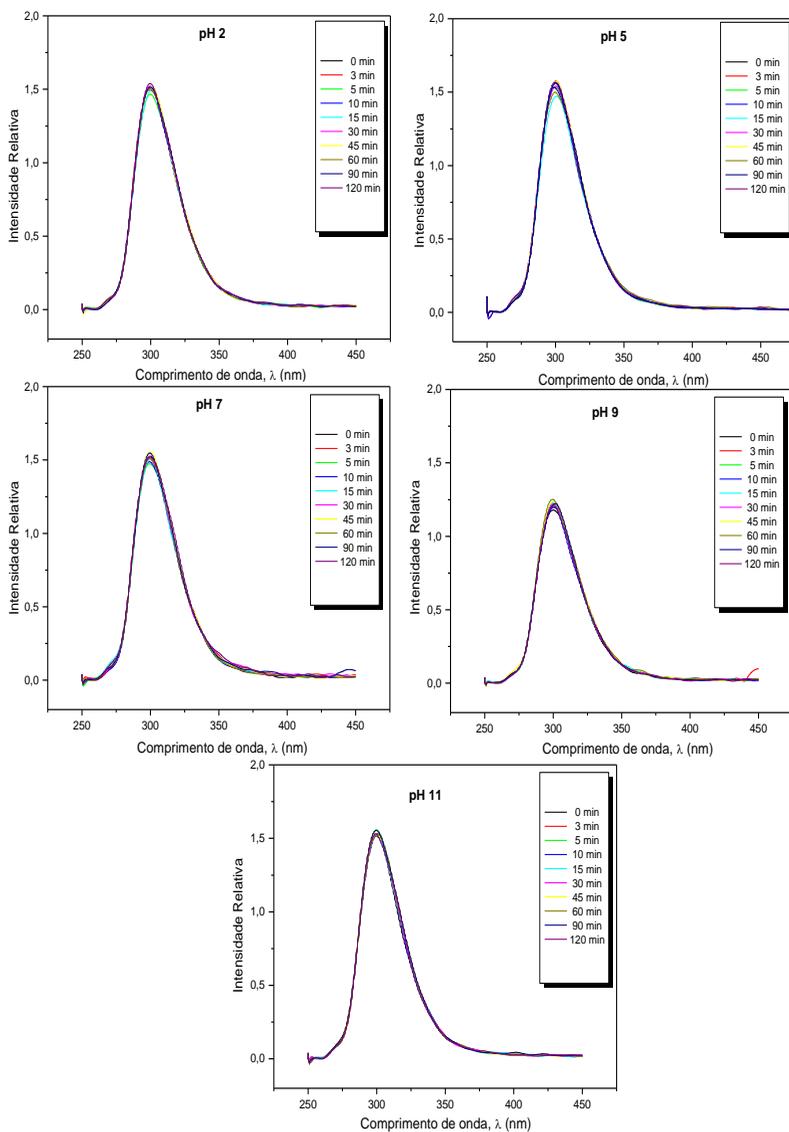


Figura 21. Espectros de fluorescência por emissão na avaliação da eficiência de degradação de fenol por H_2O_2 (500 mg L^{-1}) em pH 2, 5, 7, 9 e 11. ($\lambda_{\text{exc.}} = 270 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emis.}} = 300 \text{ nm}$).

Como observado na Figura 21, nenhum resultado significativo foi observado utilizando-se peróxido de hidrogênio como oxidante na remoção de fenol dentro da faixa de pH estudada.

A Figura 22 ilustra os espectros de fluorescência por emissão do monitoramento da degradação de fenol em solução aquosa por processos UV e UV/H₂O₂. Para o teste de degradação por fotólise UV foi utilizado como condição inicial o pH 5,3 (pH natural da solução 50 mg L⁻¹ em água destilada e deionizada). Para o processo UV/H₂O₂, foram utilizadas como condições experimentais: pH 7,0 e 500 mg L⁻¹ de H₂O₂.

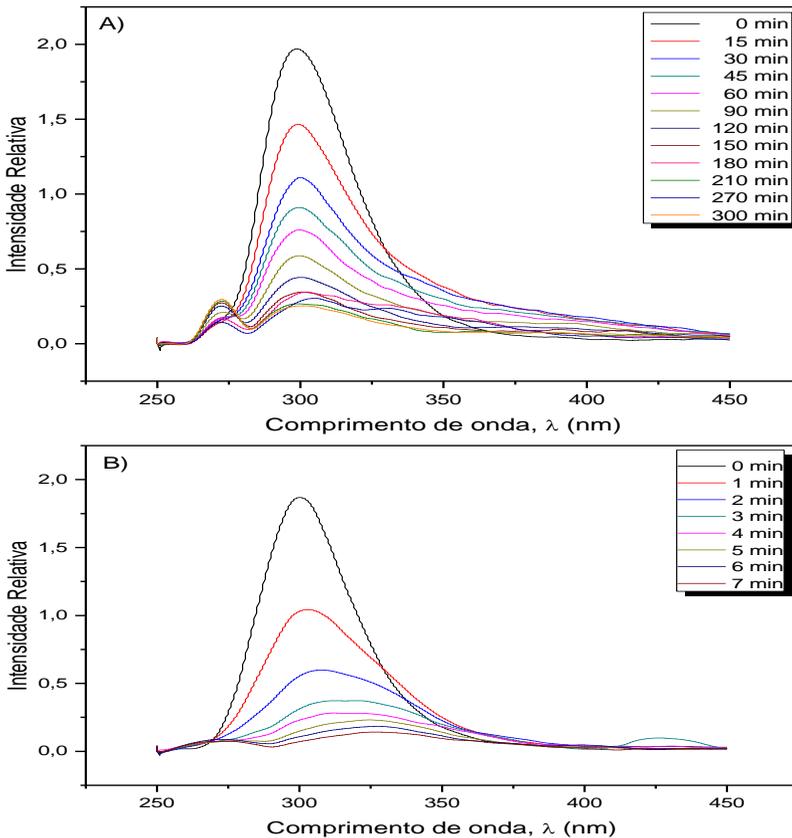


Figura 22. Espectros de fluorescência de emissão do acompanhamento cinético na degradação de fenol. Condições iniciais: A) fotólise UV: 50 mg L⁻¹, pH 5,3 e B) 50 mg L⁻¹; pH 7 e 500 mg L⁻¹ H₂O₂. ($\lambda_{exc.} = 270$ nm; $\lambda_{emis.} = 300$ nm).

Observando-se os espectros de fluorescência (Figura 22), verifica-se claramente as diferenças cinéticas entre os dois processos. Fotólise UV mostrou-se muito mais lenta, sendo necessário a extensão do tempo de radiação da solução para até 300 minutos. Pequenas modificações nos sinais de fluorescência foram observadas, tal como uma lenta diminuição da intensidade do pico de máxima emissão (300 nm) referente ao fenol e um ligeiro alargamento do sinal próximo a 330 nm, região espectral característica da emissão de fluorescência da hidroquinona em água (TCHAIKOVSKAYA et al., 2001). Na Figura 23 são apresentados vials contendo alíquotas de amostra coletadas durante a fotólise UV até 180 minutos.

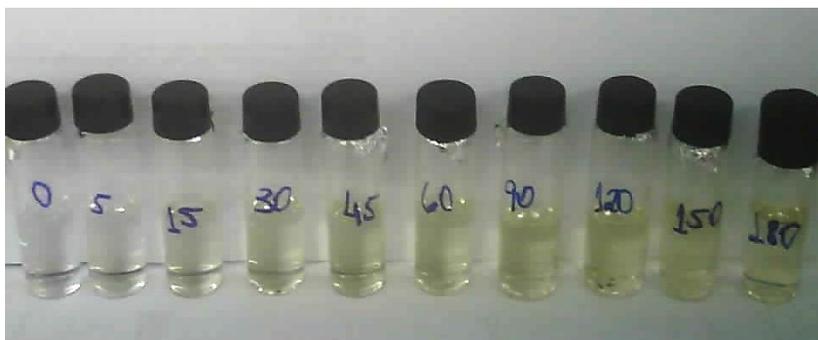


Figura 23. Perfil de evolução de cor em alíquotas da amostra de solução de fenol (50 mg L^{-1}) coletadas durante o tratamento via fotólise UV.

Durante o processo de tratamento a evolução de cor da solução, tornando-se de incolor para levemente alaranjada, ocorreu a partir de 15 minutos de tratamento persistindo até o final do tratamento. Estas alterações de cor na solução são sugestivas da formação de subprodutos tais como hidroquinonas, cuja cor característica é amarelo claro e também corroborando com a banda espectral observada na região de 330nm. Além da coloração amarelo claro, a formação de solução com tons alaranjados e rapidamente alterados para tons mais acentuados de vermelho também foi evidenciada, porém de forma muito rápida e por vezes durando apenas alguns minutos. A formação da cor avermelhada sugestiva do subproduto transiente benzoquinona foi registrado em foto (Figura 24).



Figura 24. Foto registrada durante o processo de fotólise UV (fenol 50 mg L^{-1}) evidenciando a formação da coloração castanho avermelhada a partir do amarelo, sugerindo a formação de hidroquinona e benzoquinona como subprodutos.

O esquema a seguir (Figura 25) ilustra o mecanismo sugerido por Devlin e Harris (1984) que demonstra a formação de hidroquinonas e benzoquinonas a partir de fenol por fotólise UV:

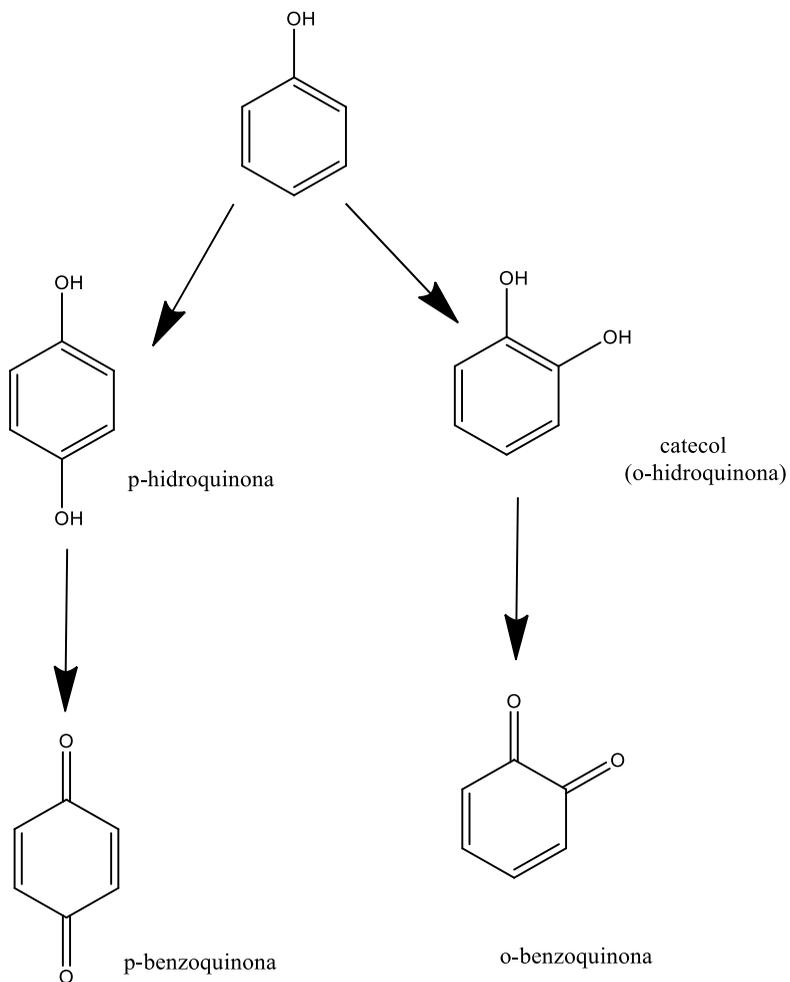


Figura 25. Esquema da formação de hidroquinonas e benzoquinonas a partir de fenol por fotólise UV sugerido por Devlin e Harris (1984).

A ocorrência destes subprodutos normalmente é de difícil detecção uma vez que são instáveis, sendo facilmente clivados e removidos da solução gerando subprodutos alifáticos. No entanto, a presença da banda espectral em 330nm e a formação da solução avermelhada, nos dão

indicativos da formação destes subprodutos conforme sugerido por Devlin e Harris (1984).

Para o processo envolvendo UV/H₂O₂ a diminuição da intensidade do pico em 300nm é bastante evidente e alcançou seu máximo de remoção logo nos primeiros minutos. Concomitante ao desaparecimento do pico de emissão do fenol, o mesmo perfil de alargamento com deslocamento do máximo de emissão para próximo a 325nm também foi observado. A formação dos subprodutos responsáveis pela emissão nesta faixa de comprimento de onda ocorreu quase que simultaneamente à degradação do fenol e de forma muito rápida, estes também são removidos da solução.

A eficiência de remoção do fenol foi calculada baseada nas intensidades dos picos de emissão de fluorescência, conforme ilustra a equação a seguir:

$$\% \text{ Remoção fenol} = \left(\frac{I_0 - I}{I_0} \right) \times 100$$

Onde: I_0 = Intensidade relativa do pico em 300 nm no tempo zero

I = Intensidade relativa do pico em 300 no tempo t

Os percentuais de remoção obtidos a partir dos processos UV e UV/H₂O₂ são apresentados pela Figura 26. No processo UV, pode-se observar que mais de 60% da concentração inicial de fenol é removida e continua reduzindo até 150 minutos de tratamento, onde alcançamos 82,5% de remoção. Após 150 minutos não há nenhuma alteração significativa na eficiência de remoção de fenol, variando de 82,5% para 87,1% até o término do experimento em 300 minutos. Baseando-se nesses dados, todos os testes seguintes com fotólise UV foram conduzidos até o tempo máximo de 180 minutos.

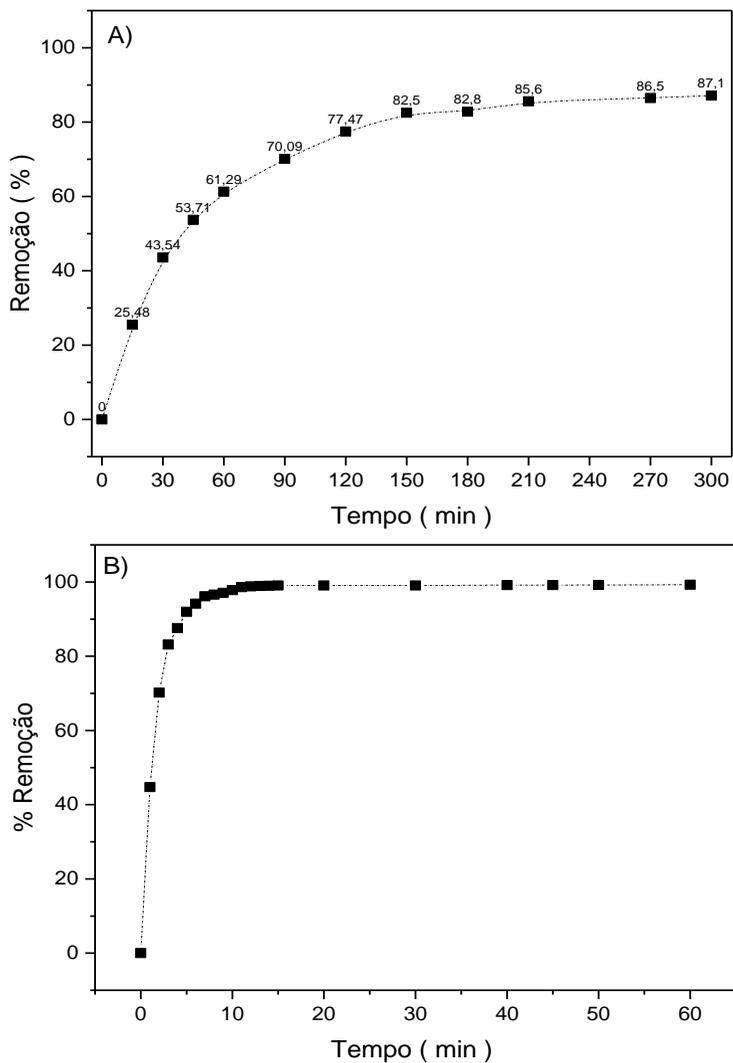
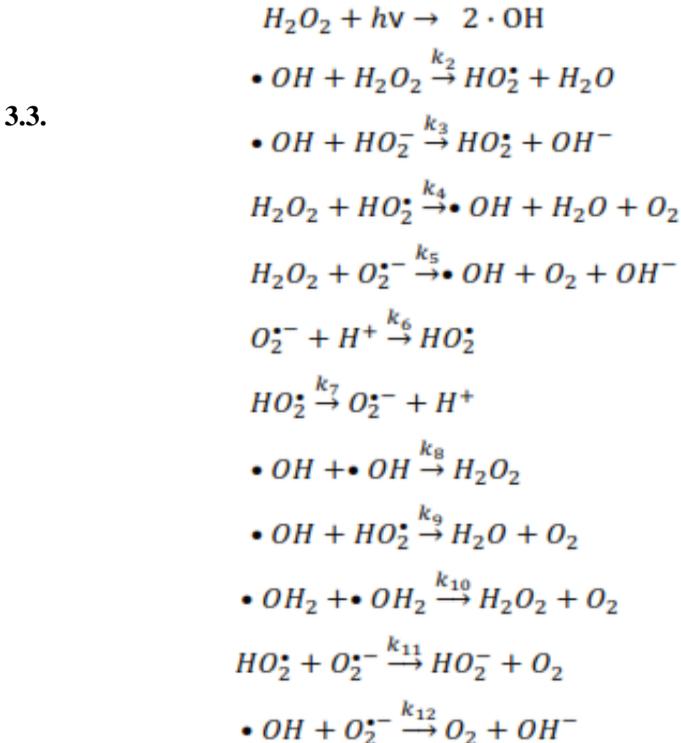


Figura 26. Perfil de remoção de fenol por A) fotólise UV: 50,0 mg L⁻¹ e pH 5,3 (pH natural); B) UV/ H₂O₂: 50,0 mg L⁻¹; pH 7 e 500 mg H₂O₂ L⁻¹.

Ainda com relação ao perfil cinético da remoção de fenol (Figura 26), o sistema binário de oxidação UV/H₂O₂ mostrou-se muito mais eficiente para a remoção de fenol em solução aquosa. A adição de peróxido de hidrogênio ao tratamento UV favoreceu a remoção de mais de 90% da concentração inicial de fenol já nos primeiros 5 minutos de ensaio e alcançando 99% nos 10 minutos seguintes. A fase inicial de degradação foi extremamente rápida e seu processo ocorreu em uma taxa bem maior comparado a fotólise UV provavelmente devido à grande formação de espécies oxidantes tais como, OH·, HO₂· e O₂·⁻, conforme os esquemas reacionais abaixo:



DELINEAMENTO EXPERIMENTAL MULTIVARIADO PARA REMOÇÃO DE FENOL

3.3.1. FOTÓLISE UV

A metodologia de superfície de resposta (MSR) é uma técnica de modelagem estatística utilizada para análises de regressões múltiplas. Usa dados quantitativos obtidos a partir de experimentos a fim de resolver equações multivariáveis e tem sido utilizado em diversos estudos (GAYA, et al., 2009; NAIDU e PANDA, 1998; MONTGOMERY et al., 2001; VINING, 2003; MASON, et al., 2003; GUARACHO et al., 2009). Os resultados obtidos através do delineamento experimental para a otimização dos fatores pH e tempo no processo UV estão descritos na Tabela 12 e foram utilizados para a construção da superfície de resposta.

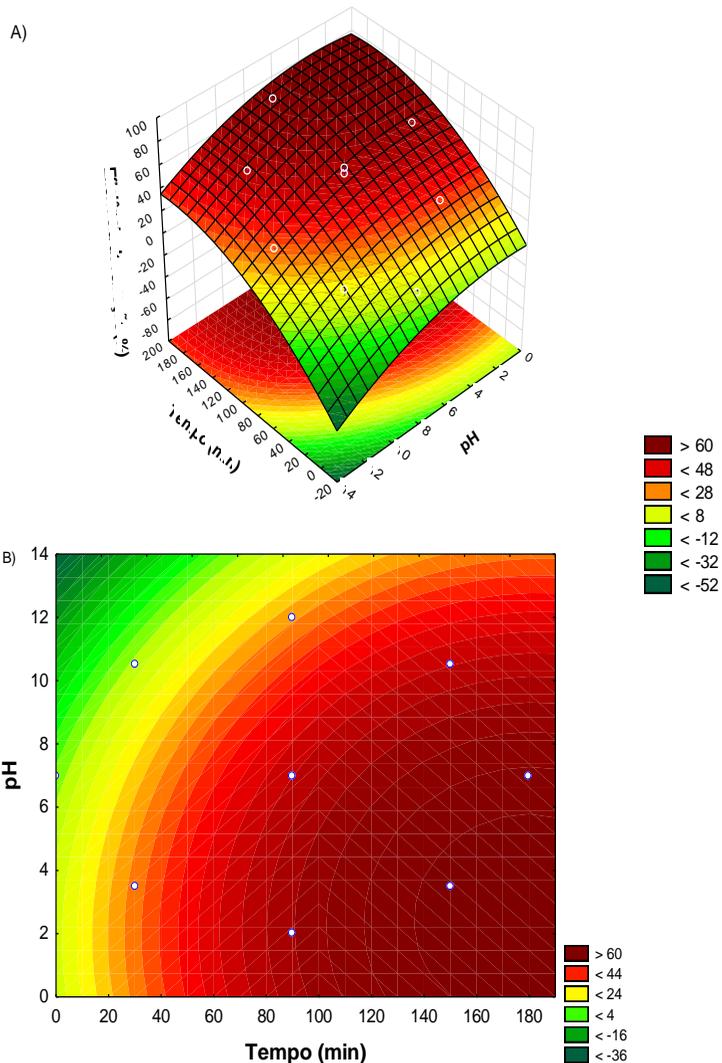
Tabela 12. Resposta monitorada para os experimentos da otimização do processo UV (Dados obtidos do software Statistica 10).

Exp.	Tempo (min)	pH	% Rem. (média)	% Rem. (DP)	% Rem. (n)	- 95%	+ 95%
1	0	7,00	0,00	0,00	1		
2	30	3,5	37,28	0,00	1		
3	30	10,5	14,32	0,00	1		
4	90	2,0	63,73	0,00	1		
5	90	7,0	55,80	5,83	3	41,33	70,27
6	90	12,0	29,19	0,00	1		
7	150	3,5	74,57	0,00	1		
8	150	10,5	54,03	0,00	1		
9	180	7,0	76,50	0,00	1		
Média			47,00	24,38	11	30,62	63,37

As Figuras 27a e 27b ilustram a superfície de resposta e o plot de contorno obtidos em função do tempo e pH para o ótimo de eficiência de remoção. Pelo coeficiente de regressão obtido ($R^2=0,97322$), observa-se que o modelo sugerido pela superfície de resposta descreve muito bem a interação entre os fatores estudados, além da análise de variância que pelos valores $\ll 0,05$ que indica que os fatores estudados são todos significativos estatisticamente (Tabela 13).

Ainda segundo a superfície de resposta, podemos constatar que a eficiência de remoção pode ser incrementada em uma faixa considerável de pH. Entretanto o gráfico de contorno (Figura 27b) mostra que em faixa

de pH ácidos obtêm-se maiores eficiências de remoção em menores períodos de tempo em relação do que em outros valores de pH.



ANOVA; Var.:Eficiência de remoção (%); R²=0,97322; R² Adj=0,94644					
	SS	df	MS	F	p
(1) Tempo(min)(L)	4325,157	1	4325,157	135,7605	0,000082
Tempo (min)(Q)	379,826	1	379,826	11,9222	0,018182
(2) pH (L)	1066,934	1	1066,934	33,4895	0,002169
pH (Q)	100,899	1	100,899	3,1671	0,135260
1L by 2L	1,465	1	1,465	0,0460	0,838688
Error	159,294	5	31,859		
Total SS	5948,375	10			

O gráfico de Pareto (Figura 28) também descreve a interação e a importância de cada uma das variáveis no processo de degradação por fotólise UV. Observamos que o fator tempo é o mais significativo ($p < 0,05$) tendo seu efeito linear positivo na eficiência de remoção, ou seja, quanto maior o tempo de exposição à radiação UV maior é a eficiência do tratamento. Quanto ao fator pH, este tem um efeito linear negativo, tendo sua resposta inversamente proporcional a eficiência de remoção. Quanto menores os níveis de pH, maiores são os valores de eficiência de remoção. Quanto maior o pH, menor a eficiência da remoção.

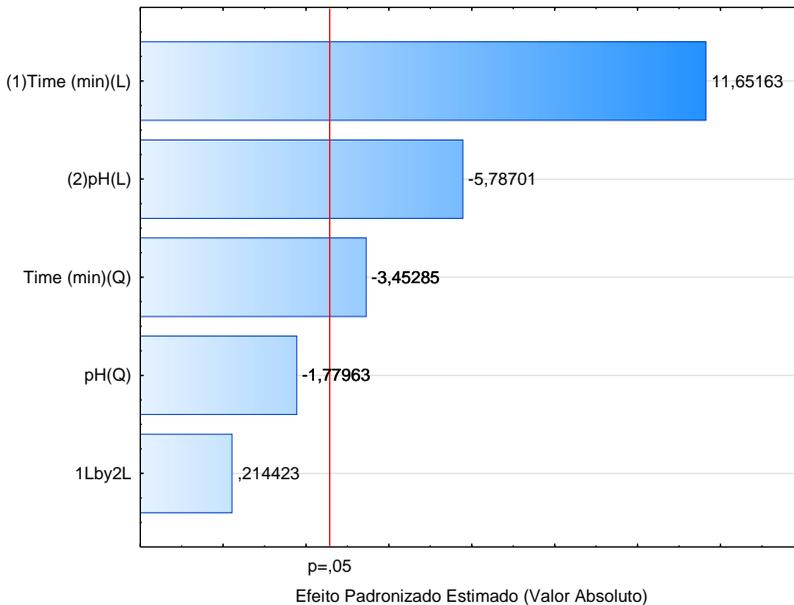


Figura 28. Gráfico de Pareto obtido a partir do design composto central (CCD) para otimização do processo de fotólise direta na degradação de fenol em solução aquosa.

Estudos prévios (CASTRANTAS e GIBILISCO 1990) reportaram que para a fotólise direta de fenol, as taxas de degradação em pH ácidos são muito mais rápidas do que em condições alcalinas. As espécies iônicas derivadas do fenol predominam quando o pH é superior a 10 (valor de pKa do fenol, a 25°C) e são menos suscetíveis a fotólise do que as espécies moleculares, que predominam quando $\text{pH} < \text{pKa}$. Além disso, sabe-se que o rendimento quântico da foto-oxidação de fenol é pH dependente, atingindo máximos em valores de $\text{pH} < 2$ e mínimos em pH 11,6 (AUDUREAU et al., 1976). Esplugas et al. (2002) estudaram o efeito do pH na remoção fotolítica de fenol (100 mg L^{-1}) em pH 4, 6, 8 e 11,4 obtendo 24,2; 14,0 e 5,0% de remoção, respectivamente, após 30 min de tratamento. Em nossos estudos a melhor eficiência de remoção foi obtida em pH 2 (87,2%) e decaindo para 54,7% em pH 12. O efeito do pH na cinética de remoção de fenol é claramente observado na Figura 29. Os perfis cinéticos obedecem um perfil característico de primeira ordem e suas constantes de velocidade decaem de $0,0109 \text{ min}^{-1}$ em pH 2 para

$0,0045 \text{ min}^{-1}$ em pH 12, ou seja diminuindo em mais de 50% a cinética de degradação.

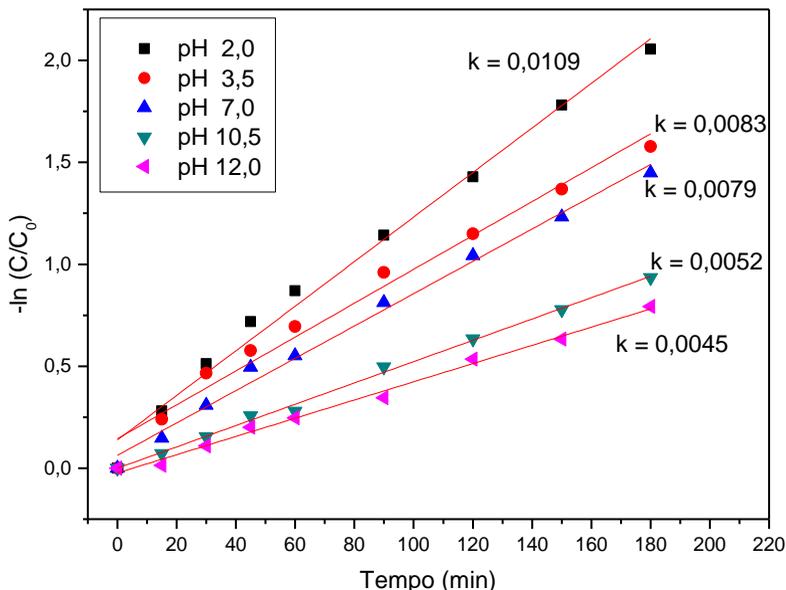


Figura 29. Gráfico de $-\ln(C/C_0)$ versus tempo para diferentes valores de pH na remoção de fenol por fotólise de UV.

Baseado nos resultados descritos anteriormente, optou-se por realizar as experiências de fotólise direta na remoção de compostos fenólicos em água de produção em pH 2,0. A condição ácida é um fator importante no processo de degradação de compostos fenólicos em água produzida por minimizar o efeito sequestrante de radicais hidroxila pelo íon carbonato, presente em abundância neste tipo de matriz. Em $\text{pH} < 4,5$, o sequestro de radicais $\text{HO}\cdot$ torna-se insignificante, uma vez neste pH o equilíbrio químico é deslocado e todas as espécies de carbonato ficam na forma de ácido carbônico, que tem uma reatividade muito baixa com $\text{HO}\cdot$ (LIAO et al., 2001). Também é conhecido o efeito de íons cloreto na eliminação de radicais hidroxila. Estudos de Liao et al. (1995) relatam o efeito de remoção de radicais hidroxila causado pela presença de íons carbonato e cloreto versus pH no processo de UV/ H_2O_2 . Os autores relataram que as melhores respostas para este processo oxidativo só foram obtidas em pH ácidos.

3.3.2. PROCESSO UV/H₂O₂

Para o processo oxidativo UV/H₂O₂, um experimento multivariado de design composto central do tipo 2² foi empregado a fim de estabelecer a relação entre o efeito do pH e a concentração do oxidante H₂O₂. Os resultados obtidos a partir destes experimentos encontram-se descritos na Tabela 14.

Tabela 14. Resposta monitorada para experimentos de UV/H₂O₂.

	H₂O₂ (mg L⁻¹)	pH	% rem. (média)	% rem. (DP)	% rem. (n)	- 95 %	+ 95 %
1	50,0	7,0	98,82	0,000	1		
2	192,5	3,5	99,13	0,000	1		
3	192,5	10,5	98,93	0,000	1		
4	525,0	2,0	99,19	0,000	1		
5	525,0	7,0	99,36	0,125	3	99,0 5	99,67
6	525,0	12,0	98,97	0,000	1		
7	872,5	3,5	99,64	0,000	1		
8	872,5	10,5	98,51	0,000	1		
9	1000,0	7,0	99,41	0,000	1		
Média			99,15	0,327	11	98,93	99,37

Podemos observar que para todos os experimentos a eficiência de remoção ultrapassou 98% após 60 minutos de tratamento. A partir destes resultados plotou-se a superfície de resposta (Figura 30). A superfície de resposta apresentou um coeficiente de regressão R² (0,8642), indicando que o modelo de regressão quadrática explica de forma satisfatória a remoção de fenol por UV/H₂O₂.

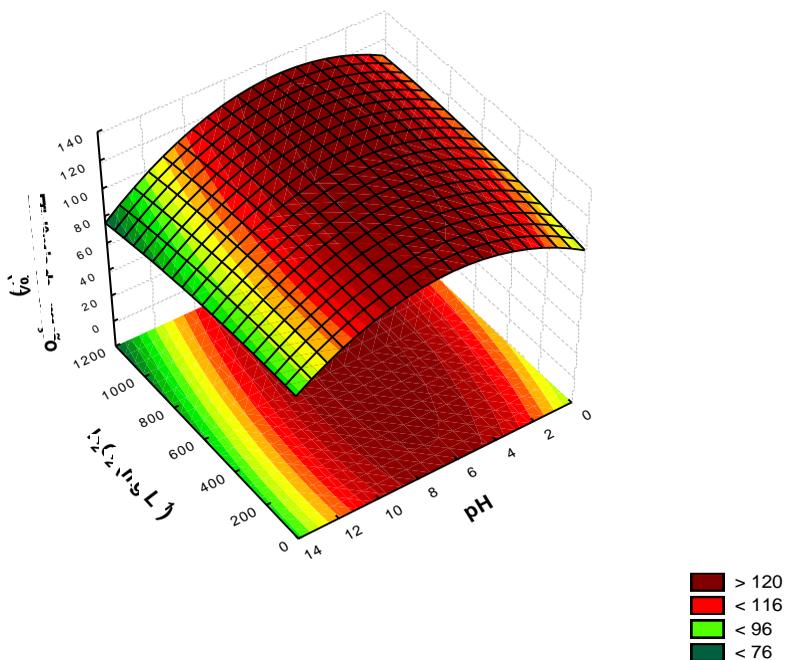


Figura 30. Superfície de resposta para a remoção de fenol após 60 min de tratamento por processo UV/H₂O₂ frente aos fatores pH e concentração de H₂O₂.

Conforme descrito na Tabela 15, a análise de variância indicou significância estatística apenas para efeito linear do pH ($p \ll 0,05$).

Tabela 15. Resultados da Análise de Variância (ANOVA) para a otimização do processo UV/H₂O₂ (Dados obtidos do software Statistica 10).

ANOVA; Var.:% remoção; R²=0,86422; R² Adj=0,76321					
	SS	df	MS	F	p
(1) H₂O₂(L)	0,100809	1	0,100809	2,195834	0,198479
H₂O₂(Q)	0,107756	1	0,107756	2,347154	0,186081
(2) pH (L)	0,339873	1	0,339873	7,403127	0,041732
pH (Q)	0,127157	1	0,127157	2,769731	0,156946
1L by 2L	0,224422	1	0,224422	4,888373	0,078010
Error	0,162531	5	0,045909		
Total SS	1,372963	10			

De acordo com Pareto gráfico (Figura 31), observou-se o efeito linear negativo da variável pH, significando que as condições ótimas para uma maior remoção dependem de baixos valores de pH.

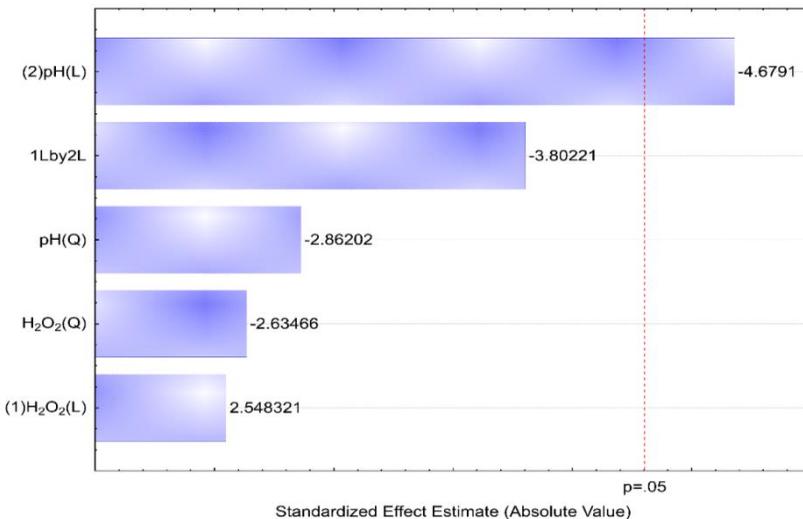


Figura 31. Gráfico de Pareto, obtido a parti do delineamento central composto para a otimização das variáveis pH e oxidante no processo de UV/H₂O₂ na remoção de fenol.

No entanto, como pode ser visto através do plot em 3D, a taxa de remoção é independente do pH e sua interação com peróxido de hidrogênio. Dentro

do intervalo de concentração de peróxido estudado não há variações significativas na resposta sobre uma ampla faixa de pH (2-10). O tempo de tratamento de 60 minutos é suficiente para a quase total mineralização da amostra independentemente da concentração de oxidante utilizada ou pH inicial. Pela interpretação visual da superfície de resposta, temos que a concentração ótima observada de H_2O_2 necessária para obter a máxima remoção foi cerca de 600 mg L^{-1} em pH neutro.

A partir do modelo matemático descrito para esta superfície de resposta, temos os valores considerados como críticos que indicam em que níveis obtemos o máximo de resposta para superfície, neste caso, melhor eficiência de remoção. Sendo assim, para escolha das melhores condições experimentais para o tratamento por UV/ H_2O_2 , consideramos os valores obtidos pelo modelo quadrático segundo a superfície de resposta. Os valores críticos calculados foram $586,5 \text{ mg L}^{-1}$ de H_2O_2 e pH 6,2, com obtenção de 99,9% de eficiência de remoção (dados experimentais: 99,2%). As concentrações de H_2O_2 estudadas variaram de 50 a 1000 mg L^{-1} resultando em razões de concentração H_2O_2 /fenol de 1 a 20. Na maioria dos trabalhos de degradação observados na literatura utilizando UV/ H_2O_2 para remoção de compostos orgânicos, verificou-se que a eficiência é dependente da concentração de peróxido, aumentando até um valor ideal, onde além do qual ocorre tem-se uma diminuição ou estabilização da eficiência em função do efeito inibitório causado pelo excesso da concentração de H_2O_2 . Em altas concentrações de H_2O_2 , a fotólise direta de H_2O_2 exerce um mecanismo competitivo, cujos produtos podem atuar como sequestradores de radicais livres, consumindo hidroxila e se recombinando para regenerar H_2O_2 . Dessa forma, a fim de evitar o excesso de H_2O_2 no meio, que poderia retardar a degradação, e tendo em conta o efeito de sua interação com pH, optou-se como condição ótima para os ensaios de oxidação de água produzida, 600 mg L^{-1} de H_2O_2 em pH 7. De acordo com os estudos relatados por Latt e colaboradores (1994) a eficiência do processo UV/ H_2O_2 não é afetada em pH inferior a 8, embora uma diminuição em sua eficiência tenha sido observada para pH mais elevado. O processo fotoquímico é mais eficiente em meios alcalinos porque a concentração do ânion conjugado de peróxido de hidrogênio aumenta com o pH, e esta espécie tem um coeficiente de absorção mais elevado ($\epsilon_{254} = 240 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) do que de H_2O_2 , favorecendo a absorção de luz e aumentando a produção de $\text{HO}\cdot$ (ANDREOZZI et al., 1999). No entanto, como mostrado na Figura 30, em pH > 10, há uma diminuição na remoção de fenol, provavelmente devido a rápida decomposição de radicais peróxido e hidroxila em pH

mais elevados, como observado por Christensen et al. (1982). Em nosso trabalho, obtivemos melhores resultados para a fotólise direta de fenol por UV em pH ácido. Em contraste, o efeito sinérgico entre radiação UV e o uso de oxidante H_2O_2 foi mais eficaz em pH neutro, como também observado por Alnaizy e Akgerman (2000) corroborando com a escolha de pH 7 como condição ótima para a remoção dos compostos fenólicos em água produzida por UV/ H_2O_2 .

3.4. REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM ÁGUA DE PRODUÇÃO POR PROCESSOS BASEADOS EM FOTÓLISE DIRETA E CATALISADA POR H_2O_2

Uma vez estabelecidas as condições ótimas para a remoção de fenol, experimentos foram realizados utilizando amostras de água produzida. O perfil de remoção de compostos fenólicos durante a irradiação com UV (180 min) pode ser observado através da análise dos cromatogramas obtidos por HS-SPME-GC/MS (Figura 32).

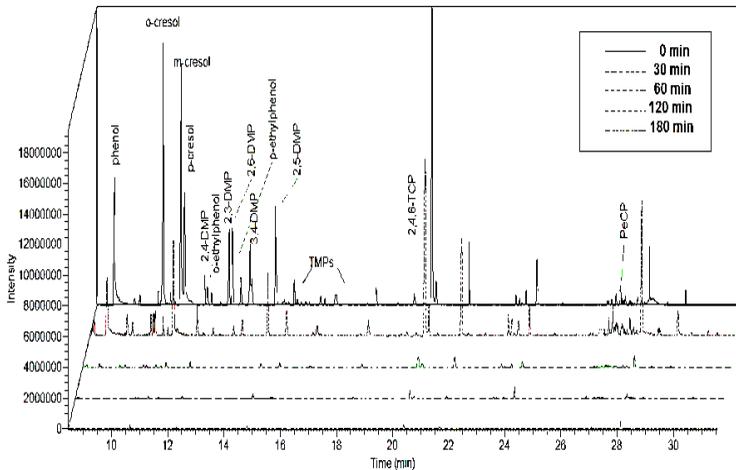


Figura 32. Cromatogramas de íons totais de compostos fenólicos em água produzida exposta a degradação por fotólise UV. DMP: dimetilfenol; EtP: etilfenol; TMP: trimetilfenol; TCP: triclorofenol; PeCP: pentaclorofenol.

A análise de HS-SPME-GC/MS permitiu avaliar de forma eficiente a remoção de compostos fenólicos, provando ser uma promissora ferramenta analítica em estudos para monitorar

fotodegradação de poluentes orgânicos. Com base nestes resultados, observamos que a fotólise UV foi capaz de remover quantitativamente a maioria dos compostos fenólicos, de 80,3% a até 99,9% de redução de suas concentrações iniciais após 180 min de tratamento (Figura 33).

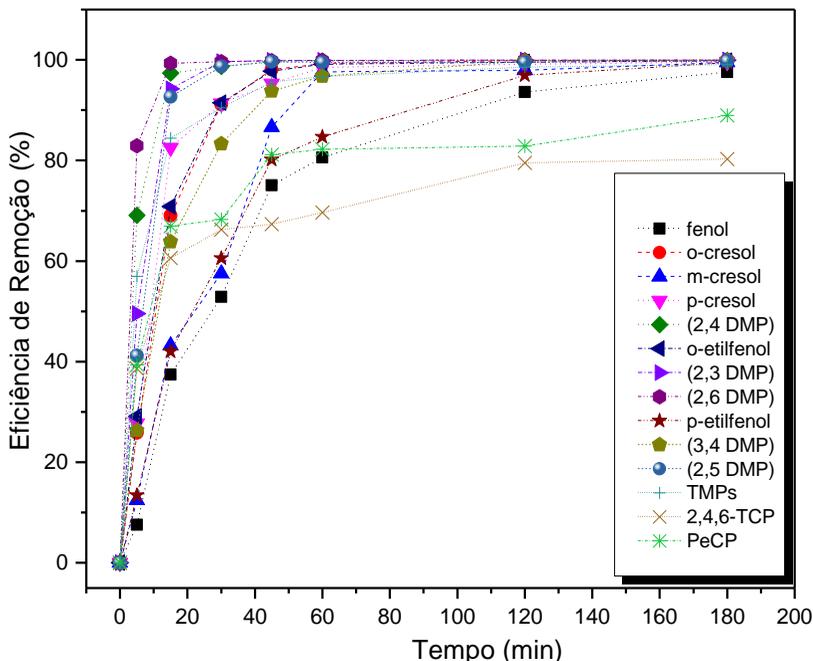


Figura 33. Perfil de remoção de compostos fenólicos durante o tratamento de água produzida por fotólise de UV. DMP: Dimetilfenol; TMP: Trimetilfenol; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol.

Apesar das baixas concentrações de 2,4,6-TCP e PeCP detectadas em comparação com as concentrações dos demais compostos fenólicos presentes, a taxa de remoção destes clorofenóis está entre as menores (2,4,6-TCP 80,3% e PeCP 88,9%), conforme pode ser visto na Tabela 16. Estes resultados são consistentes com estudos descritos na literatura, que relatam a menor suscetibilidade de clorofenóis à degradação por direta radiação UV (TRAPIDO et al., 1997; PERATITUS et al., 2004). A fotólise UV é mais eficiente para estes compostos em condições alcalinas, cujas espécies dominantes são formas dissociadas que absorvem UV mais fortemente, favorecendo a uma mais rápida e eficiente remoção (TRAPIDO et al., 1997). Apesar da baixa remoção de

CPs, um aumento na sua taxa de degradação pode ser obtido através do aumento no tempo de radiação. Pera-Titus et al. (2004) relataram em vários estudos que a taxa de degradação de diferentes CPs. Eles observaram que em meio alcalino as taxas de degradação são mais rápidas quanto menor o número de átomos de cloro. Em contraste, também verificaram que esta tendência parece não ser aplicada em condições ácidas, onde a constante cinética de degradação para 2,4,6-TCP foi maior do que para 2,4-DCP. Neste presente trabalho podemos observar a mesma tendência à condição ácida observada por Titus e colaboradores (2004), em que mesmo com concentrações três 3 vezes inferiores a PeCP, o composto 2,4,6-TCP teve uma taxa mais lenta de remoção.

Tabela 16. Eficiência residual de concentração e remoção de compostos fenólicos obtidos pelos processos de degradação.

Composto	Concentração Residual (mg L ⁻¹) ^a		Eficiência Remoção (%)	
	UV (180 min)	UV/H ₂ O ₂ (60 min)	UV (180 min)	UV/H ₂ O ₂ (60 min)
fenol	1,83	1,25	99,5	98,3
<i>o</i> -cresol	0,02	0,06	99,9	99,9
<i>m</i> -cresol	0,19	0,03	99,9	99,8
<i>p</i> -cresol	0,03	0,06	99,9	99,6
2,4 DMP	< 0,01	< 0,01	99,9	99,5
<i>o</i> -etilfenol	nd	< 0,01	100,0	99,1
2,3 DMP	< 0,01	< 0,01	99,9	99,8
2,6 DMP	< 0,01	< 0,01	99,9	99,7
<i>p</i> -etilfenol	0,01	< 0,01	99,7	99,6
3,4 DMP	0,03	0,01	99,9	99,4
2,5 DMP	0,02	0,01	99,9	99,4
TMPs	0,01	0,03	99,8	96,3
2,4,6-TCP	0,05	0,01	80,3	80,6
PeCP	0,01	0,01	82,5	92,6
Fenóis Totais (mg L ⁻¹)	2,21	1,49		

^a concentração média (n=3), nd = não detectado

No que diz respeito a monoalquil e dialquil fenóis, similares perfis de degradação foram observados, atingindo quase sua completa mineralização em apenas 45 minutos (93,8-99,9%) conforme mostrado na Figura 33. A exceção ocorreu para m-cresol e p-etilfenol atingindo 86,6 e 80,2% de remoção, respectivamente, durante o mesmo período de tratamento. A taxa de remoção de fenol também foi lenta, rendendo apenas 75,1%. Alguns fatores podem ser contabilizados para a remoção mais lenta destes compostos. Em primeiro lugar, devemos considerar a grande concentração de compostos aromáticos tais como benzeno, tolueno e outros alquil benzenos substituídos presentes na água produzida, que através de processos oxidativos envolvendo o radical hidroxila podem ser oxidadas gerando fenóis e outros isômeros fenólicos substituídos. Uma segunda consideração deve ser feita sobre o processo de decomposição de fenol por fotólise direta. A absorção de luz UV em 254 nm leva à geração de radical fenoxila, causada pela formação de um estado excitado de fenol com sua subsequente desprotonação. O radical fenoxila pode existir como orto-carbono, para-carbono ou como estruturas ressonantes com oxigênio-centrado como descrito por Alapi e Dombi (2007) e assim, sugerimos uma rota de formação de alquilfenóis conforme esquema ilustrado na Figura 34.

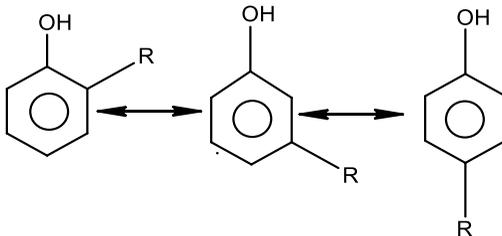
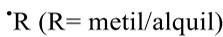
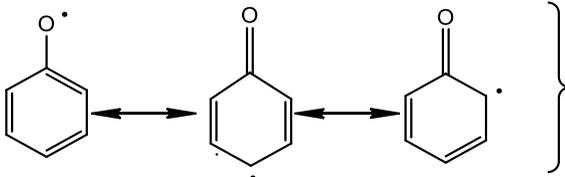
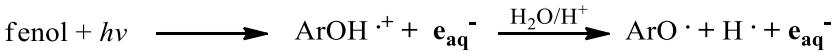


Figura 34. Esquema proposto para a rota de formação de alquilfenóis por fotólise UV.

Embora a formação de orto, meta e para-cresóis como produtos intermédios da degradação de fenol por fotólise UV em água produzida não tenha sido amplamente discutida na literatura, o perfil cinético da degradação descrito na Figura 33 sugere que também pode acontecer concomitantemente a degradação destes compostos, uma rota de produção de fenóis substituídos por metil ou outros radicais alquila a partir de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos encontrados em grandes quantidades em amostras de água de produção de petróleo.

Como observado por meio de perfil de remoção obtido para m-cresol e p-etilfenol, a taxa de degradação foi semelhante à degradação de fenol durante 30 min a inicial, mesmo com concentrações de cerca de 2 até 100 vezes menor do que a concentração inicial de fenol.

Este fato suporta nossa hipótese que juntamente com a degradação de fenol, um aumento na concentração de alguns fenóis alquílicos ocorre a partir do ataque de radicais metil/alquil tornando a degradação destes compostos mais lenta. Então, esta aparente taxa de degradação lenta, poderia ser atribuída a uma possível formação de fenóis alquílicos da estrutura de ressonância, corroborando com o a rota sugerida para a formação de alquilfenóis.

Baseado nos resultados descritos (Tabela 16) pode-se afirmar que o processo oxidativo através de fotólise direta é um processo eficiente para a remoção de compostos fenólicos na água produzida. Apesar das altas concentrações determinadas, o processo foi eficiente na remoção de 99,7% dos compostos fenólicos estudados. A concentração de compostos fenólicos residuais totais ($2,2 \text{ mg L}^{-1}$) atingiu valores próximos dos permitidos pelo CONAMA 430 ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis totais). Estes resultados são excelentes quando comparados aos obtidos com solução sintética usando fenol como modelo composto. Embora as amostras tenham concentrações muito maiores do que a solução de teste (50 mg L^{-1}), este processo mostrou resultados muito satisfatórios. Uma explicação plausível para essa satisfatória eficiência pode ser atribuída à presença de sais e hidróxidos metálicos que poderiam atuar sinergicamente como catalisadores, aumentando a taxa de degradação de compostos fenólicos na água produzida. Outro aspecto importante a ser considerado é o alto teor de matéria orgânica dissolvida (DOM) presente na água produzida. Sabe-se que DOM atua como importante agente fotossensibilizador e aumentando a fotoreatividade de muitos compostos orgânicos pela formação indireta de espécies altamente reativas, tais como radicais (MILLER e CHIN, 2005).

O monitoramento por HS-SPME-GC/MS do processo de degradação de compostos fenólicos em água produzida por UV/H₂O₂ mostrou eficiência de remoção > 90% para maioria dos compostos estudados dentro dos primeiros 15 minutos de degradação (Figura 35). De forma similar na fotólise UV, o 2,4,6-TCP também mostrou baixa taxa de degradação por UV/peróxido (80,6%). Embora a amostra sujeitada a degradação por UV/peróxido tenha uma concentração muito menor de fenóis, os resultados obtidos pelos dois métodos foram muito semelhantes, diferindo apenas na cinética de reação para o processo de

UV/H₂O₂, provada ser mais rápida. Esta melhoria na remoção (menor tempo de tratamento), obtida pelo processo UV/H₂O₂ é devido a diferentes mecanismos de formação, resultando em uma geração mais eficiente de radicais hidroxila.

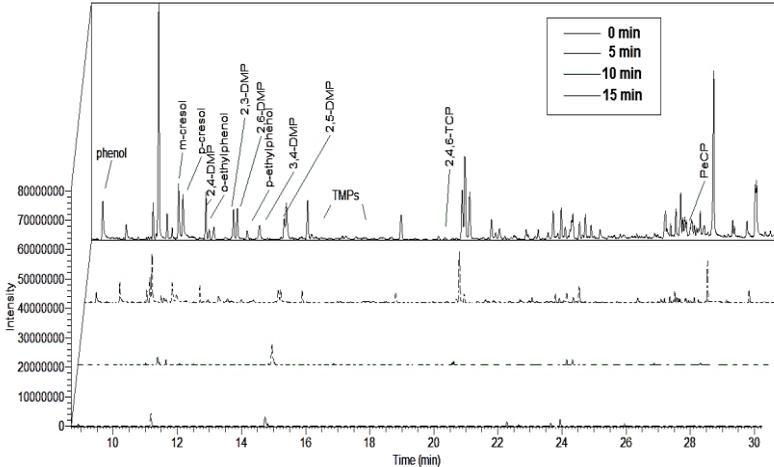


Figura 35. Cromatogramas de íons totais ilustrando a distribuição de compostos fenólicos em água de produção após tratamento por UV/H₂O₂ (60 minutos).

4. CONCLUSÕES

Em conclusão, nós observamos neste trabalho que a otimização multivariada experimento foi uma importante ferramenta estatística para a redução de experimento e uma melhor compreensão nos fatores que influenciam a remoção de compostos fenólicos via processos de fotólise direta e UV/H₂O₂ fenólicos em amostras de água produzida. Assim, o controle de parâmetros tal como a concentração de peróxido é imprescindível para obtenção de uma melhor eficiência no processo, uma vez que o excesso deste mostrou um efeito inibitório na remoção e que este fator deve ser aliado ao controle conjunto com a variável pH. A fotólise direta e o processo UV/H₂O₂ foram capazes de degradar mais de 99% da concentração total inicial de compostos fenólicos presentes na água produzida, mostrando-se eficaz na remoção destes compostos para níveis de concentração permissíveis conforme as legislações ambientais brasileiras. A HS-SPME-GC/MS foi utilizada com sucesso para a

determinação da concentração residual de compostos fenólicos, bem como para a identificação da formação de subprodutos, provando ser uma ferramenta analítica importante em estudos de tratamento de águas residuais.

Capítulo 4

Degradação de compostos fenólicos por Processos Oxidativos Avançados baseados em Ozonólise

1. INTRODUÇÃO

O alto poder oxidante da molécula de ozônio lhe confere habilidade para reagir de forma eficiente com uma grande quantidade de contaminantes orgânicos, gerando na maioria da vezes subprodutos mais biodegradáveis do que seus precursores (BILOTTA e DANIEL, 2006).

Sua primeira aplicação como germicida foi no final do século XIX em Nice na França, para desinfecção de água de abastecimento público. Entretanto, apenas nos últimos 40 anos, o uso deste oxidante tem ganho notoriedade no tratamento de águas residuárias. Isto ocorreu após o conhecimento da formação de compostos halogenados, que oferecem risco potencial a saúde humana durante o processo de cloração (RICE et al., 1981). No Brasil, o uso da tecnologia do ozônio como processo oxidativo começou em 1983, quando algumas estações de tratamento de efluente necessitaram de alternativas para os métodos convencionais de pré-cloração e pré-aeração de águas superficiais (MONDARDO, 2004).

Decorrente do aumento dos processo de prospecção, exploração e produção mundial de petróleo e no Brasil, principalmente nos últimos anos em função da descoberta do pré-sal, atualmente existe uma grande preocupação com a preservação ambiental e conseqüentemente com o desenvolvimento de tecnologias mais limpas e de mernor impacto para o tratamento de residuos e efluentes na indústria petrolífera.

Neste capítulo, serão avaliados os Processos Oxidativos Avançados baseados na ozonólise para a remoção de compostos fenólicos em água de produção.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

2.1.1. REAGENTES E MATERIAIS

Todos os reagentes químicos utilizados nesse trabalho apresentam grau analítico (P.A.) e cromatográfico, quando necessário. Os reagentes utilizados nos experimentos deste capítulo são os mesmos utilizados e descritos no Capítulo 3. Além destes reagentes, também foram utilizados outros reagentes para a determinação iodométrica de ozônio (vide Anexo). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada e

destilada e/ou quando necessário com água ultra pura (tipo Milli-Q®) conforme descrito no Capítulo 3.

2.1.2. EQUIPAMENTOS

2.1.2.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA DE OZONIZAÇÃO

A unidade de ozonização é constituída por:

- Gerador de ozônio
- Difusor de ozônio (coluna de bolhas)
- Rotâmetro de oxigênio
- Cilindro de gás oxigênio 99,9990% (5.0)
- Garrafa lavadora de gases
- Bomba de vácuo - Tecnal
- pHmetro: TEC-2 TECNAL;
- Agitador magnético - Dist
- Banho termostatizado Microquímica, modelo MQBTC 99-20

O sistema de ozonização utilizado é composto por um gerador de ozônio comercial (marca Ricozon, modelo RXT) de escala residencial para aplicação na desinfecção de piscinas (Figura 36). Seu sistema de geração de ozônio funciona com base no efeito corona. O ozônio era produzido a partir de oxigênio 5.0 pressurizado em cilindro fornecido pela empresa White Martins. O ozônio produzido era introduzido ao reator fotolítico (descrito no Capítulo 3) por meio de uma bomba de vácuo interligada ao sistema e aplicado sob pressão através de uma coluna de vidro com um difusor de bolhas poroso, a fim de viabilizar a difusão e a solubilização do gás na solução de tratamento. O controle da quantidade de ozônio produzido era dependente do volume de oxigênio introduzido ao sistema controlado com o auxílio de um rotâmetro (1 a 5 L min⁻¹). O sistema era estabilizado durante 15 minutos, em seguida o fluxo de ozônio era direcionado ao reator contendo a amostra em pH ajustado. As variáveis otimizadas foram pH, vazão de oxigênio e concentração de peróxido de hidrogênio. Todos os experimentos foram realizados a 25°C com o auxílio de um banho termostatizado. Para os processos O₃/UV a radiação ultravioleta era proporcionada pela lâmpada a vapor de mercúrio conforme descrição no Capítulo 3.

O controle analítico foi realizado através da leitura de alíquotas das amostras em espectrofluorímetro (vide procedimento em Capítulo 3).



Figura 36. Sistema de ozonização composto por: 1) ozonizador; 2) reator fotolítico; 3) agitador magnético, 4) pHmetro e 5) bomba de vácuo

3. METODOLOGIAS

3.1. DETERMINAÇÃO IODOMÉTRICA DA PRODUÇÃO DE OZÔNIO NA FASE GASOSA

Segundo informações do manual do fabricante do ozonizador usado neste trabalho, sua capacidade de produção de ozônio é de $3,5 \text{ g h}^{-1}$. Entretanto estes valores são dependentes de diversos fatores, que em resumo são responsáveis pela eficiência da transferência de massa do ozônio produzido para a solução de tratamento. Dentre estes fatores, destacamos a geometria do reator, a qualidade do gás a ser ozonizado, o fluxo do gás e a temperatura da solução. Para esta quantificação controlamos a temperatura em 25°C e variamos o fluxo de entrada de

oxigênio. Realizamos a quantificação da massa de O₃ (g), gerada em função do tempo (h), utilizando-se do método iodométrico (titulação com KI), descrito em APHA (2005), recomendado pela International Ozone Association. A descrição do método é apresentada em Anexo.

3.2. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS TRATAMENTOS

É de extrema necessidade avaliar a eficiência dos processos de degradação. Dessa maneira, utilizou-se das seguintes metodologias: monitoramento da cinética de degradação por espectroscopia de fluorescência, determinação cromatográfica, análises de carbono orgânico total, e ensaios toxicológicos.

3.3. MONITORAMENTO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO

Assim como descrito no Capítulo 03, as amostras submetidas a tratamento com ozônio foram monitoradas por fluorescência. Os espectros de emissão de fluorescência foram gravados usando um espectrofotômetro de fluorescência Perkin Elmer LS-50. As fendas de excitação e emissão de ambos foram mantidas em 5 nm. A taxa de varredura dos monocromadores foi mantida em 120 nm min⁻¹. Espectros de emissão de fluorescência foram medidos utilizando um comprimento de onda de excitação de 270nm (banda de absorção do fenol em soluções aquosas) e a banda de emissão foi gravada no $\lambda_{\text{máx}} = 300\text{nm}$. Todas as medições foram realizadas por diluição da amostra com tampão HCl/KCl 0,2 mol L⁻¹ pH 2 para obter os espectros de emissão da forma neutra da molécula de fenol.

3.4. DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE COMPOSTOS FENÓLICOS E SUBPRODUTOS

A metodologia cromatográfica utilizada para extração, concentração e quantificação de compostos fenólicos baseou-se na mesma empregada para os ensaios com fotólise UV e está descrita no Capítulo 02.

3.5. PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Objetivando a otimização do sistema de tratamento, foi realizado um planejamento experimental envolvendo as principais variáveis que

poderiam influenciar a eficiência da mineralização dos compostos orgânicos. Os ensaios foram realizados a fim de avaliar o uso e a combinação dos oxidantes O_3 , H_2O_2 e UV.

3.5.1. OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA

A otimização dos processos envolvendo ozonólise foi realizada de acordo com métodos de planejamento fatorial e modelagem de superfície de resposta (MSR). Para os processos O_3 e O_3/UV foram avaliadas as variáveis pH e fluxo de oxigênio para a produção de ozônio e a eficiência de remoção foi selecionada como variável dependente no experimento. Para este processo de otimização foi escolhido o planejamento fatorial 2^2 por matriz Doehlert. Este procedimento foi escolhido devido à restrição experimental de variar o fluxo de oxigênio, uma vez que o fluxômetro disponível durante estes ensaios registrava apenas de 1 a 3 $L\ min^{-1}$ (Tabela 17).

Tabela 17. Matriz experimental Doehlert para as duas variáveis independentes usadas no processo de tratamento por O_3 e O_3/UV .

Experimento	pH	O_2 ($L\ min^{-1}$)
1	2,0	2,0
2	12,0	2,0
3	4,5	3,0
4	9,5	3,0
5	4,5	1,0
6	9,5	1,0
7	7,0	2,0
8	7,0	2,0
9	7,0	2,0

Para otimização dos processos O_3/H_2O_2 e $O_3/H_2O_2/UV$ optou-se pelo planejamento fatorial central composto 2^3 , cujas variáveis estudadas foram: i) fluxo de oxigênio, ii) pH e iii) concentração de peróxido de hidrogênio. A matriz experimental com todos os ensaios propostos está descrita na Tabela 18.

Tabela 18. Matriz para o planejamento fatorial central composto para três variáveis independentes usadas no processo de tratamento por O_3/H_2O_2 e $O_3/H_2O_2/UV$.

Experimento	pH	H_2O_2 ($mg L^{-1}$)	O_2 ($L min^{-1}$)
1	4,0	250,0	2,0
2	4,0	250,0	4,0
3	4,0	800,0	2,0
4	4,0	800,0	4,0
5	10,0	250,0	2,0
6	10,0	250,0	4,0
7	10,0	800,0	2,0
8	10,0	800,0	4,0
9	1,95	525,0	3,0
10	12,0	525,0	3,0
11	7,0	62,5	3,0
12	7,0	987,5	3,0
13	7,0	525,0	1,3
14	7,0	525,0	4,7
15 (C)	7,0	525,0	3,0
16 (C)	7,0	525,0	3,0

(C): Ponto Central n = 2

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. QUANTIFICAÇÃO DA GERAÇÃO DE OZÔNIO

A fim de verificar a eficiência do ozonizador comercial utilizado neste trabalho, realizou-se a quantificação do ozônio gasoso dissolvido por titulação iodométrica. Segundo informações do manual do fabricante, o equipamento tinha capacidade de produção de ozônio de $3,5 \text{ g h}^{-1}$. A partir da variação do fluxo de oxigênio na entrada do sistema de ozonização plotou-se uma curva analítica ($R^2=0,99868$) e foi possível determinar o valor experimental referente a produção máxima de ozônio dentro das condições utilizadas em bancada. Fatores como a geometria do reator, a aplicação de oxigênio de alta pureza, bem como o uso de uma bomba de vácuo foram imprescindíveis na maximização da produção e consequente transferência de massa de ozônio gasoso para a fase aquosa. Foram produzidos $5,4 \pm 0,11 \text{ g h}^{-1} \text{ O}_3$ (fluxo de $5 \text{ L min}^{-1} \text{ O}_2$), ou seja, um incremento de mais de 50% em relação ao descrito pelo fabricante (Figura 37).

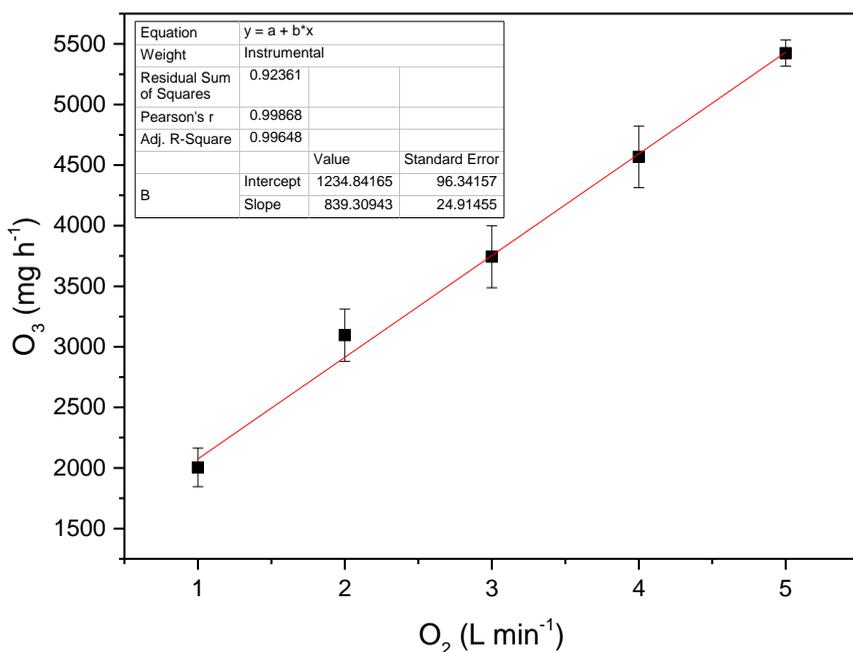


Figura 37. Curva analítica da determinação iodométrica da produção de ozônio (mg h^{-1}) a partir de fluxos de O_2 (L min^{-1}).

4.2. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO POR FLUORESCÊNCIA

4.2.1. PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO PARA SOLUÇÃO AQUOSA DE FENOL

Assim como descrito para os processos envolvendo fotólise (Capítulo 03), preliminarmente os ensaios de degradação foram realizados com soluções aquosas de fenol (50 mg L^{-1}) e acompanhados pelo monitoramento da cinética de remoção por espectros de emissão de fluorescência, afim de avaliar a eficiência de cada processo frente ao design do fotoreator e do ozonizador propostos para este estudo. A partir destes resultados preliminares a etapa de otimização experimental multivariada foi iniciada.

Para o processo O_3 realizou-se o teste preliminar com pH natural da solução de fenol, isto é mantido o pH inicial sem alterações, e a condição mais branda de produção de ozônio (fluxo de oxigênio de 1 L min^{-1}). O perfil de remoção para este ensaio está ilustrado na Figura 38.

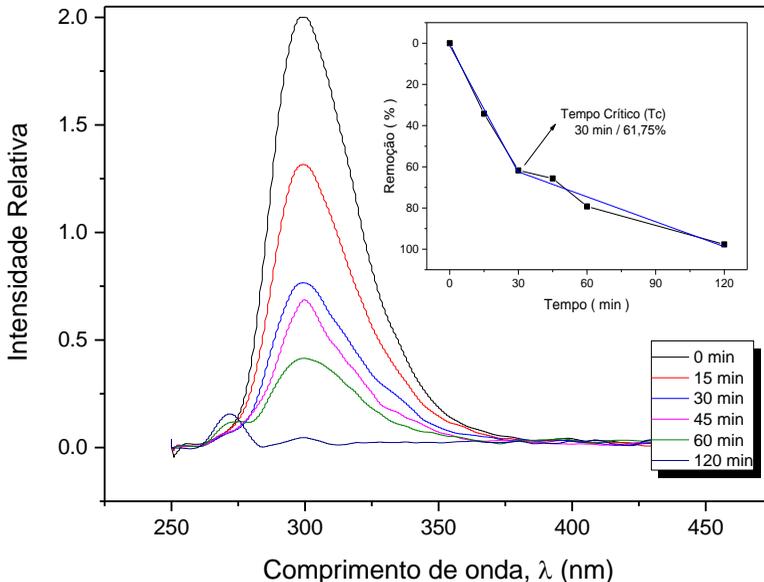


Figura 38. Perfil de remoção de fenol (50 mg L^{-1}) por ozônio em pH natural e fluxo de oxigênio de $1,0 \text{ L min}^{-1}$. ($\lambda_{\text{exc.}} = 270 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emis.}} = 300 \text{ nm}$).

Consideramos os resultados obtidos extremamente satisfatórios, pois a ozonólise promoveu uma remoção de 34,2% do fenol em solução nos primeiros 15 minutos de processo. Em aproximadamente 30 minutos de tratamento podemos identificar o tempo crítico de reação (T_c), obtido por meio da determinação de diferentes curvas de regressão linear a partir do perfil de remoção. Estas diferentes curvas denotam que o processo de tratamento apresenta mais de uma ordem de reação, e que a velocidade de reação partir deste tempo diminui significativamente (Figura 38). Para uma verificar o rendimento máximo deste processo de tratamento, o experimento foi conduzido até 120 minutos, quando se obteve 97,7% de remoção. O perfil dos espectros de fluorescência não apresentou, ou melhor não sugeriu a formação de subprodutos em grande quantidade, que poderiam ser facilmente observados por meio do alargamento das bandas de fluorescência e ou do surgimento de outros picos de emissão, fatos estes que não foram observados. Tal constatação, entretanto, será melhor discutida na seção que descreve as análises cromatográficas.

Também foi verificado o efeito da combinação da radiação UV à ozonólise a partir das mesmas condições experimentais descritas anteriormente. Não se observou nenhum ganho efetivo na degradação com a incidência de radiação UV (Figura 39). Pelo contrário, o processo perdeu significativamente em eficiência, provavelmente devido ao consumo da energia UV na decomposição do ozônio, retardando a degradação do fenol em solução. Durante os mesmos 15 minutos iniciais, a eficiência de remoção caiu de 34,2% obtida apenas com ozonólise para apenas 7,5%. Em aproximadamente 99 minutos de tratamento (63% de remoção) encontramos o tempo crítico. A partir deste tempo a cinética de remoção torna-se muito lenta e a continuidade do processo torna-se inviável, não obtendo ganhos significativos em eficiência de tratamento. Com a extensão do processo para 180 minutos de tratamento foi possível a remoção máxima de 84,1%.

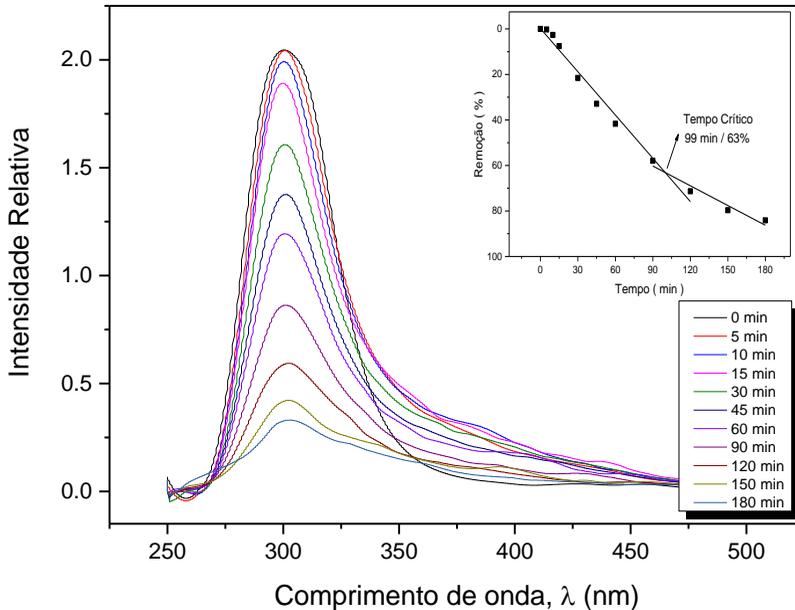
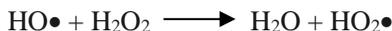


Figura 39. Perfil de remoção de fenol (50 mg L^{-1}) por O_3/UV em pH natural e fluxo de oxigênio de $1,0 \text{ L min}^{-1}$. ($\lambda_{\text{exc.}} = 270 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emis.}} = 300 \text{ nm}$).

A integração de mais um oxidante ao processo de ozonólise também foi avaliada. A combinação $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ foi estudada adicionando-se 500 mg L^{-1} de peróxido de hidrogênio (Figura 40). O processo mostrou-se menos eficiente que a ozonólise direta. Entretanto, mostrou-se inicialmente mais rápido do que O_3/UV , removendo 27,9% nos primeiros 30 minutos, contra 21,6%. Depois deste período (T_c 1), cinética torna-se mais lenta ao decorrer do tratamento alcançando um segundo tempo crítico, ou seja, mais uma mudança na ordem de reação diminuindo ainda mais a cinética de degradação. Esta alteração na cinética é observada a partir de 75 minutos, tempo no qual havia sido removido apenas 45% da concentração inicial de fenol. O experimento foi conduzido até 180 minutos em busca da máxima remoção, entretanto apenas 58,3% de remoção foi alcançado. Esta baixa eficiência deve ocorrer provavelmente devido ao efeito inibitório do peróxido que em altas concentrações pode sequestrar radicais hidroxila para se recompor, conforme equações abaixo:



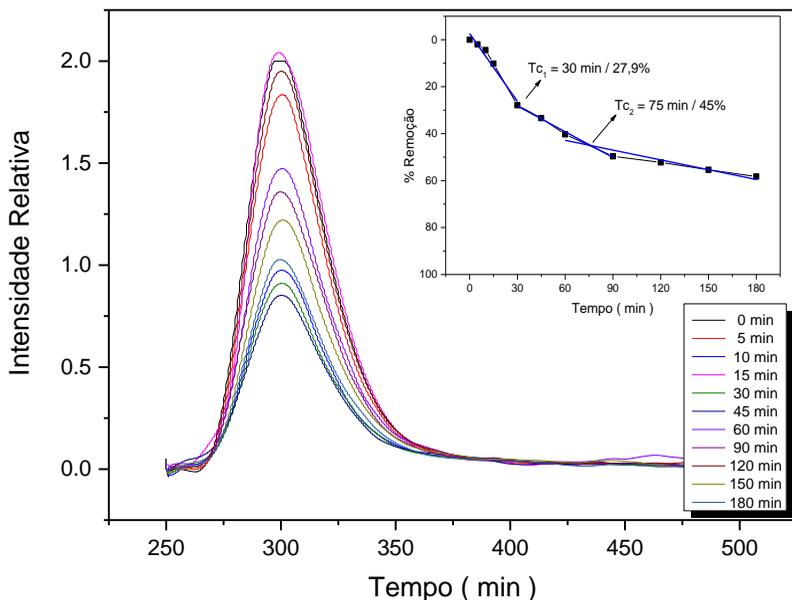
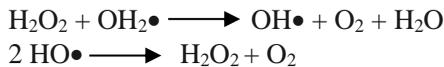


Figura 40. Perfil de remoção de fenol (50 mg L^{-1}) por $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ em pH natural, fluxo de oxigênio de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ e $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. ($\lambda_{\text{exc.}} = 270 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emis.}} = 300 \text{ nm}$).

Para o processo $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, a cinética de degradação mostrou-se muito maior, alcançando o Tc em aproximadamente 6 minutos (85,8%) e a partir disto a cinética de remoção mostrou-se mais lenta alcançando os máximos de 99,2% e 99,4% em 10 e 15 minutos, respectivamente (Figura 41).

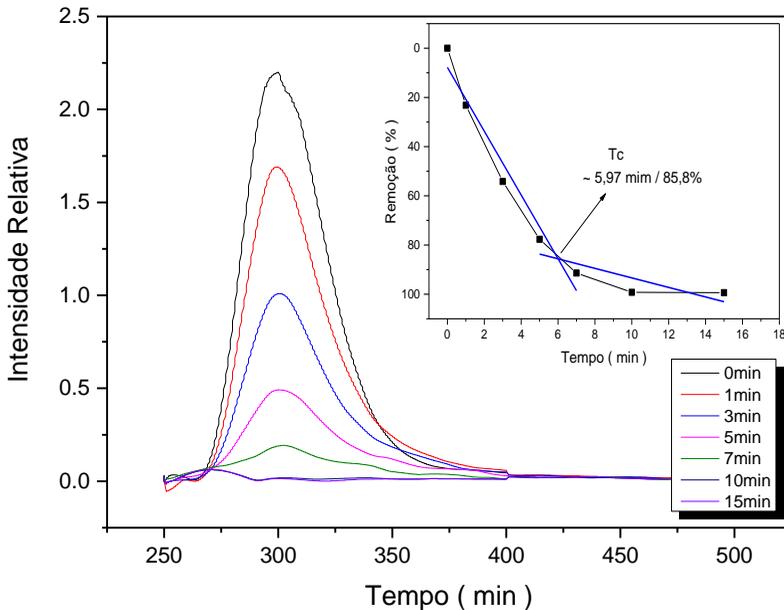


Figura 41. Perfil de remoção de fenol (50 mg L^{-1}) por $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ em pH natural, fluxo de oxigênio de $1,0 \text{ L min}^{-1}$ e $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$. ($\lambda_{\text{exc.}} = 270 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{emis.}} = 300 \text{ nm}$).

Por fim, avaliando a Figura 42, é possível verificar que dentro das condições estudadas, a combinação ternária $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi a que apresentou melhores resultados, atingindo a quase mineralização dentro de aproximadamente 15 minutos. O ozônio utilizado isoladamente apresentou ótimos resultados, porém após um tempo muito superior de tratamento (120 minutos).

Feita esta avaliação preliminar, fez-se necessário um maior estudo a fim de compreender e otimizar todos os principais parâmetros utilizados em processos oxidativos na remoção de fenol em solução aquosa.

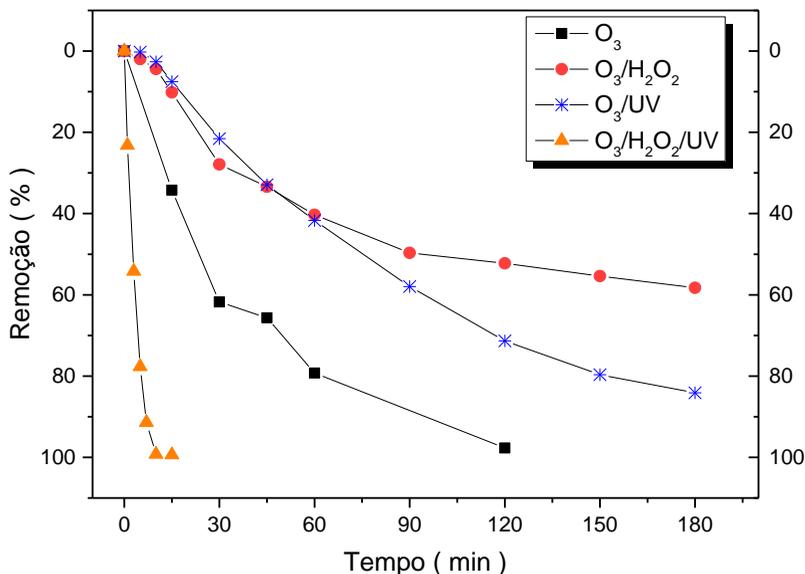


Figura 42. Perfil de remoção de fenol (50 mg L^{-1}) por tratamentos oxidativo baseados em ozonólise: O_3 ; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV e $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

4.3. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL MULTIVARIADO

4.3.1. O_3

Os resultados obtidos através do delineamento experimental durante a otimização dos fatores pH e fluxo de oxigênio no processo O_3 estão descritos na Tabela 19 e foram utilizados para a modelagem da superfície de resposta. Após 30 minutos de tratamento, tempo em que foi considerada a resposta para o plot da superfície de resposta, foram registrados percentuais de remoção variando de 38,5 a 98,8% (experimentos 01 e 06, respectivamente).

Tabela 19. Resposta monitorada para experimentos de O₃. Dados extraídos do software Statistica.

Exp.	pH	O₂ L min⁻¹	% Rem. (média)	% Rem. (DP)	% Rem. (n)	- 95 %	+ 95 %
1	2,0	2,0	38,5	0,0	1		
2	4,5	1,0	79,6	0,0	1		
3	4,5	3,0	84,4	0,0	1		
4	7,0	2,0	88,1	3,4	3	79,7	96,4
5	9,5	1,0	92,2	0,0	1		
6	9,5	3,0	98,8	0,0	1		
7	12,0	2,0	98,4	0,0	1		
Total (média)			84,0	18,2	9	70,0	98,0

A Figura 43 ilustra a superfície de resposta em 3D das variáveis fluxo de oxigênio e pH conforme condições experimentais e resultados obtidos descritos na Tabela 19.

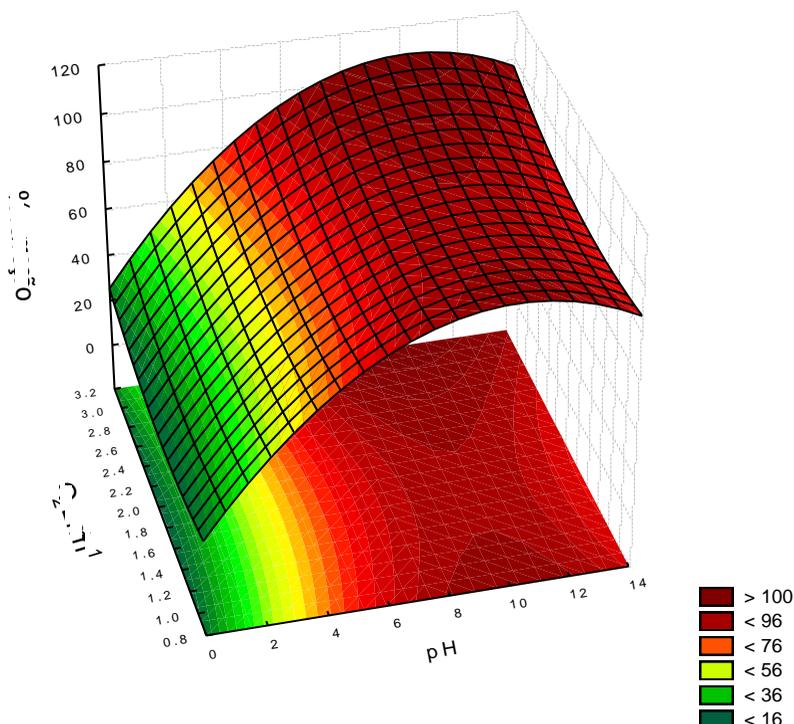


Figura 43. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes pH e vazão de O₂ na otimização do processo oxidativo por O₃ após 30 minutos de tratamento.

Pelo coeficiente de regressão ($R^2 = 0,92431$) da função que descreve o modelo, observa-se que a superfície de resposta explica muito bem os fatores estudados e seus efeitos. Por meio da interpretação do gráfico de valores observados *vs.* valores preditos das respostas de remoção (Figura 44) também é possível evidenciar a boa linearidade e adequação do modelo aos experimentos. Esta evidência se faz em função da observação do comportamento homogêneo de dispersão dos resultados próximos a equação de regressão do modelo.

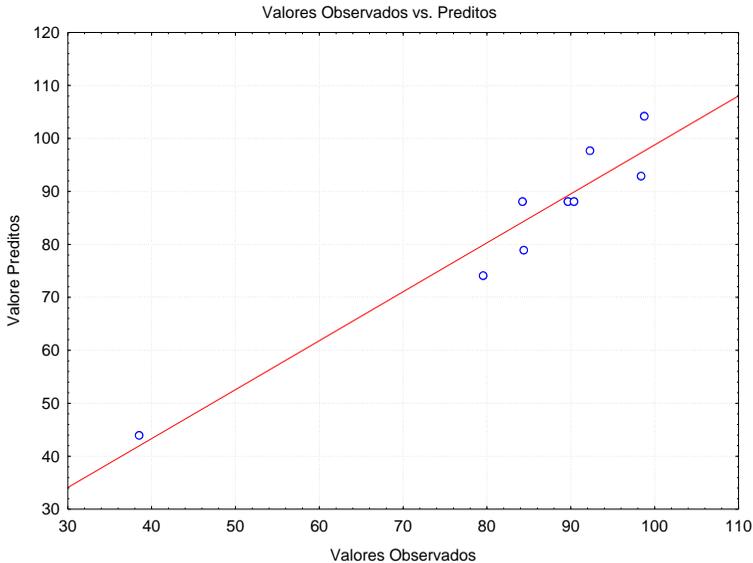


Figura 44. Gráfico dos valores preditos versus observados das respostas (% remoção) obtidos pelo pela otimização fatorial do processo de ozonólise na remoção de fenol em solução aquosa.

Uma forma de visualizar quais parâmetros e interações são estatisticamente significativos é pela tabela de ANOVA (Tabela 20). Os testes são realizados com a estatística F e é o método mais usado para se avaliar numericamente a qualidade do ajuste de um modelo. A análise dos p-valores nos permite determinar quais as variáveis são relevantes e quais não são para explicar o comportamento da resposta. As variáveis que possuem um p-valor maior que o α ($0,05 = 95\%$ confiança) não são significantes para explicar o comportamento da variável resposta. Sendo assim, apenas a variável linear pH (L) apresentou efeito estatístico significativo para este modelo, com $p = 0,013969$ (Tabela 20).

Tabela 20. Resultados da análise de variância (ANOVA) obtidos a partir do planejamento fatorial para a otimização do processo O₃ na remoção de fenol em solução aquosa. Dados extraídos do software Statistica.

ANOVA; Var.:% remoção; R² = 0,92431; R² Adj = 0,79816

	SS	df	MS	F	p
(1) pH (L)	1797,411	1	1797,411	26,82794	0,013969
pH (Q)	463,061	1	463,061	6,91160	0,078393
(2) O ₂ L min ⁻¹ (L)	32,025	1	32,025	0,47801	0,539025
O ₂ L min ⁻¹ (Q)	66,278	1	66,278	0,98926	0,393234
1L by 2L	0,707	1	0,707	0,01055	0,924655
Error	200,993	3	66,998		
Total SS	2655,527	8			

Valores significativos em vermelho (p <<0,05)

A significância estatística observada apenas para pH também é confirmada pelo gráfico de Pareto (Figura 45). Com nível de confiança > 95%, se observa a importância relativa da variável linear pH (5,17957), cujo efeito linear positivo reflete diretamente na resposta de mesma forma, ou seja, quanto maior o incremento nos níveis de pH, maior a influência positiva no incremento sob a eficiência de remoção. Como descrito pelos dados de ANOVA, não foram verificadas importâncias significativas para a variável fluxo de oxigênio e nem da interação entre estas variáveis.

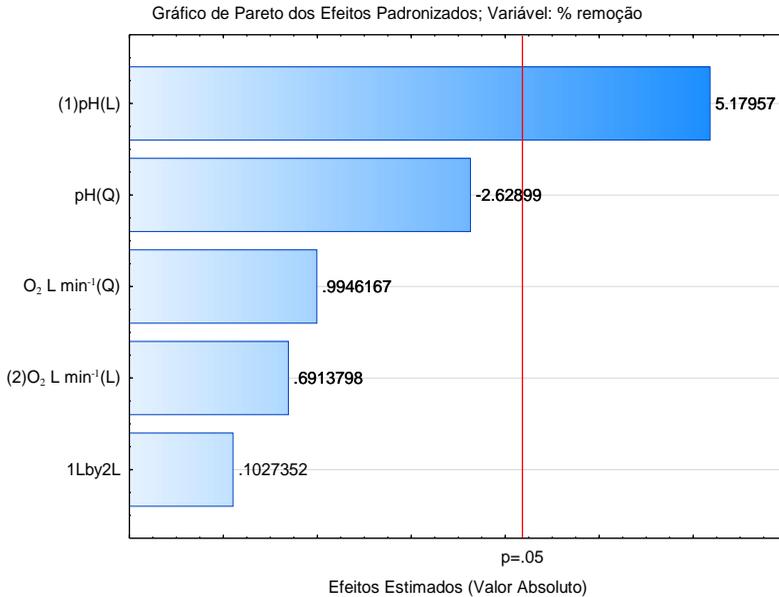


Figura 45. Gráfico de Pareto das variáveis independentes pH e fluxo de oxigênio na otimização do processo de O₃ para remoção de fenol em solução aquosa.

Ainda inspecionando os dados gerados pela superfície de resposta (Figura 43), podemos constatar que a produção de ozônio a partir do fluxo de oxigênio não é o fator determinante neste processo. A resposta pode ser otimizada para próximo a 100%, tanto a partir de baixos níveis de vazão (1 L min⁻¹) quanto para o maior nível estudado (3 L min⁻¹). Entretanto estes resultados só podem ser atingidos em uma estreita faixa de pH (8 a 10). Deste modo, corroborando com os dados de ANOVA e Pareto, podemos confirmar que o pH é a variável limitante para este processo, governando a produção dos radicais gerados por ozonólise responsáveis pela remoção de fenol.

Ainda para melhor avaliação e uma interpretação mais conclusiva, também se faz necessário a estimativa do efeito de cada uma das variáveis pelo gráfico de perfil de desejabilidade para os valores previstos. Essa avaliação consiste em encontrar valores que otimizem uma ou mais respostas, ou no mínimo as mantenha em faixas desejáveis (DERRINGER e SUICH, 1980). A Figura 46 mostra o gráfico dos perfis dos valores otimizados, a função de desejabilidade e os valores otimizados dos parâmetros experimentais.

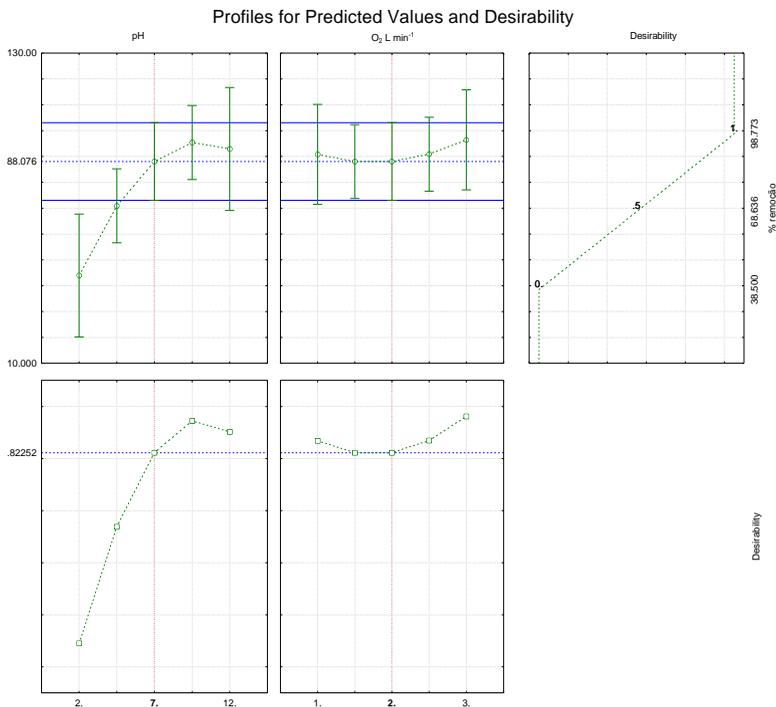


Figura 46. Perfil dos valores previstos/otimizados e da desejabilidade para o planejamento fatorial multivariado na otimização do processo por ozônio.

Observando a Figura 46, verifica-se que os dois primeiros perfis são relativos à variação da eficiência de remoção com cada fator. O terceiro perfil mostra a desejabilidade, ou seja, a faixa da resposta de desejo variando de 0 a 1, onde o valor referente a uma unidade equivale à condição ótima explicada pelo modelo. Quanto maior o valor de desejabilidade, mais conveniente é a resposta do sistema, ou seja, maior é a sensibilidade. Os últimos perfis mostram a desejabilidade individual para cada fator e a desejabilidade global igual a 0,82252. As linhas tracejadas em vermelho nos gráficos correspondem aos pontos centrais do planejamento. Em meio ácido (pH 2) obtivemos os menores percentuais de remoção ($43,95 \pm 23,77\%$), atingindo a média de recuperação de $88,08 \pm 15,04\%$ apenas em pH 7. Um incremento significativo na resposta é observado com o aumento do pH para próximo de 10. Em pH 9,5 a resposta alcança segundo o modelo a média global de

desejabilidade de $95,40 \pm 14,31\%$. Em pH 12, segundo o perfil de desejabilidade, a média global de eficiência diminui para de $92,91 \pm 23,78\%$.

Quanto a vazão de oxigênio, observamos que os desvios das médias se encontram em sua maioria dentro da faixa dinâmica delimitada pelo perfil de desejabilidade, variando de $88,05 \pm 14,27\%$ para $1,5 \text{ L min}^{-1}$ até o máximo de $96,48 \pm 19,09\%$ para 3 L min^{-1} .

Também a fim de determinar as condições ótimas, foram avaliados os valores críticos calculados pelo modelo (Tabela 21). Estes são valores teóricos considerados como ideais para obtenção de maior eficiência ao processo estudado.

Tabela 21. Valores críticos para o máximo de eficiência de remoção segundo otimização fatorial para a remoção de fenol em solução aquosa por ozonólise. Dados extraídos do do software Statistica.

Valores Críticos; Variável: % remoção			
Valor Predito: 95,19714			
	Mínimo Observado	Valores Críticos	Máximo Observado
pH	2,0	10,08298	12,0
O₂ L min⁻¹	1,0	1,69967	3,0

Segundo o modelo, para uma resposta de 95,20%, o resultado crítico para pH é 10,08. Este dado corrobora com a interpretação visual da superfície de resposta e com o perfil de desejabilidade. O valor crítico de pH também é equivalente ao descrito na literatura. Fenóis são ácidos orgânicos fracos, facilmente desprotonados em meio alcalino ($pK_a = 10$), levando a formação do ânion fenolato e consequentemente aumentando a velocidade da reação de ozonização (PINES e RECKHOW, 2002). Essa preferência de reação do ozônio em meio alcalino é bem evidente quando se observa as diferenças entre as constantes cinéticas ozônio-fenol ($1,3 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e ozônio-fenolato ($1,4 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Tais diferenças entre as velocidades reacionais ocorrem devido a dois fatores: aumento da concentração dos íons hidroxila em meio alcalino (capazes de iniciar a decomposição do ozônio) e pelo aumento da carga negativa do composto orgânico (formação do ânion fenolato) tornando-o mais reativo (SOUZA, 2009). Nossos resultados concordam com o proposto por diversos autores que também relataram a maior eficiência da remoção de fenol e outros compostos orgânicos em meio básico (FORERO et al.,

2001, CHOU; CHANG, 2007; KHUNTIA; MAJUMDER; GHOSH, 2015).

Já o valor crítico calculado para vazão de O_2 foi de $1,70 \text{ L min}^{-1}$. Entretanto também devemos considerar toda avaliação feita da superfície de resposta, bem como o perfil de desejabilidade e dados experimentais para escolha da condição ótima para a produção de ozônio. Experimentalmente notamos que a eficiência máxima de remoção só pôde ser alcançada com o uso da maior vazão de oxigênio (98,4% de remoção em pH 9,5). Desse modo, foram atribuídas como condições ótimas: pH 10 e $3 \text{ L min}^{-1} O_2$ para a remoção de compostos fenólicos em água de produção via ozonólise.

4.3.2. O_3/UV

A ozonização fotolítica (O_3/UV) é um eficiente método para oxidação e destruição de refretários orgânicos em água e tem sido a muito tempo extensivamente avaliada (BÉLTRAN et al., 1997; DAVIS et al., 1995; GLAZE et al., 1987; KEARNEY et al., 1987; PEYTON, et al., 1987; RUPPERT et al., 1994; BENÍTEZ et al., 1997).

Durante o acompanhamento dos experimentos para otimização dos parâmetros da degradação de fenol por O_3/UV , observamos que a taxa de remoção durante os tempos monitorados são bem diferentes. Na Tabela 22 são apresentados os resultados para 30 e 60 minutos de tratamento.

Tabela 22. Resposta monitorada na otimização das variáveis pH e vazão de oxigênio no processo O_3/UV após 30 e 60 minutos de tratamento.

Exp.	pH	O_2 (L min^{-1})	% rem. (30 min)	% rem. (60 min)
1	2,0	2,0	86,06	97,15
2	12	2,0	98,74	98,89
3	4,5	3,0	94,00	98,65
4	9,5	3,0	83,84	96,12
5	4,5	1,0	79,87	95,50
6	9,5	1,0	81,19	95,76
7	7,0	2,0	89,78	98,71
8	7,0	2,0	73,01	94,76
9	7,0	2,0	89,25	98,15

Podemos notar que em alguns experimentos praticamente não existe diferença entre os percentuais de remoção após 30 e 60 minutos de tratamento. No experimento 02 por exemplo, em 30 minutos se tem 98,74% e decorrido mais 30 minutos este valor quase se mantém inalterado, alcançando o máximo de 98,89%. Entretanto em algumas situações existe um aumento importante na remoção em função do tempo, como no experimento 08, onde houve uma variação de 73,01% para 94,76% neste mesmo período.

Dessa forma, a fim de compreender melhor a evolução cinética de degradação frente suas variáveis, optou-se por adicionar o parâmetro tempo de tratamento nos modelos de superfície de resposta. Na Tabela 23 estão apresentadas as respostas monitoradas durante a otimização das variáveis pH e vazão de oxigênio e os respectivos intervalos de monitoramento utilizados para a MSR.

Tabela 23. Respostas da eficiência de remoção por processo oxidativo O₃/UV em função das variáveis pH, vazão de oxigênio e tempo.

Exp.	pH	O ₂ (L min ⁻¹)	tempo (min)	% remoção
1	2,0	2,0	5,0	30,30
2	2,0	2,0	15,0	58,80
3	2,0	2,0	30,0	86,06
4	2,0	2,0	45,0	93,62
5	2,0	2,0	60,0	97,15
6	4,5	1,0	5,0	26,03
7	4,5	1,0	15,0	57,11
8	4,5	1,0	30,0	79,87
9	4,5	1,0	45,0	90,19
10	4,5	1,0	60,0	95,50
11	4,5	3,0	5,0	37,00
12	4,5	3,0	15,0	75,45
13	4,5	3,0	30,0	94,00
14	4,5	3,0	45,0	98,35
15	4,5	3,0	60,0	98,65
16	7,0	2,0	5,0	29,58
17	7,0	2,0	15,0	63,27
18	7,0	2,0	30,0	84,02
19	7,0	2,0	45,0	93,18
20	7,0	2,0	60,0	97,21
21	9,5	1,0	5,0	34,39

22	9,5	1,0	15,0	59,85
23	9,5	1,0	30,0	81,19
24	9,5	1,0	45,0	92,40
25	9,5	1,0	60,0	95,76
26	9,5	3,0	5,0	37,65
27	9,5	3,0	15,0	66,16
28	9,5	3,0	30,0	83,84
29	9,5	3,0	45,0	95,53
30	9,5	3,0	60,0	96,12
31	12,0	2,0	5,0	96,82
32	12,0	2,0	15,0	98,39
33	12,0	2,0	30,0	98,74
34	12,0	2,0	45,0	98,79
35	12,0	2,0	60,0	98,89

Os principais parâmetros para interpretação e validação do planejamento fatorial são abordados na ANOVA (Tabela 24). O coeficiente de regressão apresentou boa linearidade ($R^2=0,88062$), evidenciando assim, que o modelo responde de forma satisfatória para o entendimento sobre a ação de cada variável e da interação destas na otimização do processo.

Tabela 24. Resultados da análise de variância (ANOVA) obtidos a partir do planejamento fatorial para a otimização do processo O_3/UV na remoção de fenol em solução aquosa. Dados extraídos do software Statistica.

ANOVA; Var.:% remoção; $R^2 = 0,88062$; R^2 Adj. = 0,84992

	SS	df	MS	F	p
(1) pH (L)	1073,10	1	1073,10	14,7586	0,003256
pH (Q)	908,06	1	908,06	12,4887	0,005411
(2) O_2 L min⁻¹ (L)	257,01	1	257,01	3,5347	0,089510
O_2 L min⁻¹ (Q)	33,65	1	33,65	0,4627	0,511792
(3) tempo (L)	20431,15	1	20431,15	280,9946	0,000000
tempo (Q)	3122,48	1	3122,48	42,9442	0,000064
1L by 2L	76,15	1	76,15	1,0473	0,330244
1L by 3L	934,62	1	934,62	12,8541	0,004968
2L by 3L	34,45	1	34,45	0,4738	0,506884
Lack of Fit	2522,34	25	100,89	1,3876	0,302098
Pure Error	727,10	10	72,71		
Total SS	27218,52	44			

Valores significativos em vermelho ($p \ll 0,05$)

Os resultados observados para a ANOVA indicaram como significativos ($p << 0,05$) os efeitos lineares e quadráticos para pH (L, Q) e tempo (L, Q), além da interação entre estas variáveis (1L by 3L). O teste de falta de ajuste (*Lack of Fit*) não se mostrou significativo ($p = 0,302098$), também concordando com o coeficiente de regressão e assim confirmando que o modelo representa bem o comportamento das variáveis neste planejamento. Dentre as variáveis examinadas para o modelo, apenas para a vazão de oxigênio não foi observado efeito significativo ($p >> 0,05$).

Segundo o gráfico de Pareto (Figura 47), a variável tempo apresenta um efeito linear positivo (15,426), ratificando a importância da extensão do período de tratamento para o máximo de eficiência no processo oxidativo O_3/UV . Esse resultado já era esperado e também foi verificado nos outros processos oxidativos avaliados. Já para a variável pH também se observa efeito significativo positivo, tanto para a componente linear (3,385), quanto para a componente quadrática (3,534). Sendo assim, concluímos que o incremento da resposta responde diretamente ao incremento do pH no sistema. A interação linear entre pH e tempo apresentou efeito negativo ($1 \times 3 = -3,585$), indicando que a resposta é dependente dos níveis máximos de uma variável em conjunto com os mínimos da outra. Assim temos duas condições com maiores respostas: maior tempo de tratamento em meio ácido e de forma análoga, pode-se obter melhores respostas com menores tempo de tratamento, porém em pH alcalino.

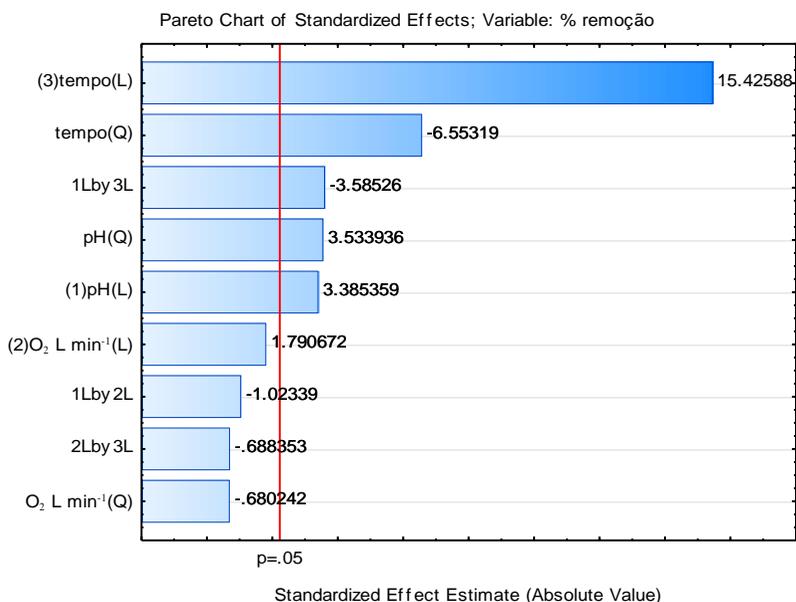


Figura 47. Gráfico de Pareto das variáveis independentes pH, vazão de oxigênio e tempo de tratamento na otimização do processo de O₃/UV na remoção de fenol em solução aquosa.

A Figura 48 se refere ao modelo em 3D da resposta em função das variáveis pH e vazão de oxigênio. Mesmo após a introdução da radiação UV ao tratamento, o pH também se manteve como a variável mais importante para a remoção de fenol, assim como relatado para o processo de tratamento por O₃. Independente da vazão de O₂ utilizada, eficiências de remoção entre 40 e 60% foram obtidas. As melhores respostas foram determinadas em pH acima de 10, alcançando melhor performance em pH 14 (> 80%).

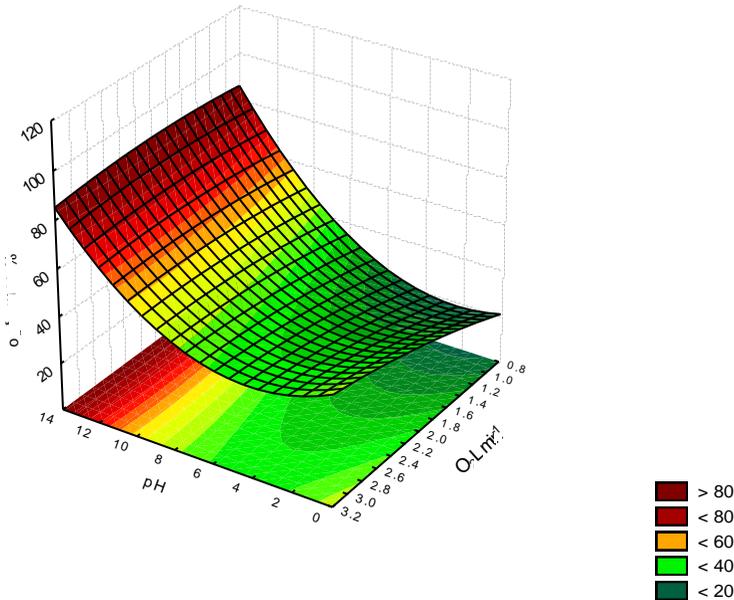


Figura 48. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes pH e vazão de O₂ na otimização do processo oxidativo por O₃/UV.

Também avaliamos o efeito do pH e sua influência sobre o tempo de tratamento (Figura 49). A partir da interpretação visual da superfície de resposta, confirmamos que existe uma forte interação do pH no sistema, sendo limitante e determinante na cinética de remoção. Segundo interpretação pelo gráfico de Pareto, duas condições ótimas de remoção foram destacadas. A primeira em faixas de pH muito ácido (< 2) cuja resposta alcança máximos em tempos de tratamento de aproximadamente 20 minutos. Uma segunda condição apresenta-se no outro extremo da faixa estudada (pH 14), no qual o modelo sugere que a eficiência do tratamento possa alcançar a mineralização em poucos minutos. Conforme descrito no experimento 31 (Tabela 23), esta variável foi avaliada até pH 12 e sob a vazão de 2 L min⁻¹ O₂. Nestas condições foram atingidos 96,82% de remoção em apenas 5 minutos.

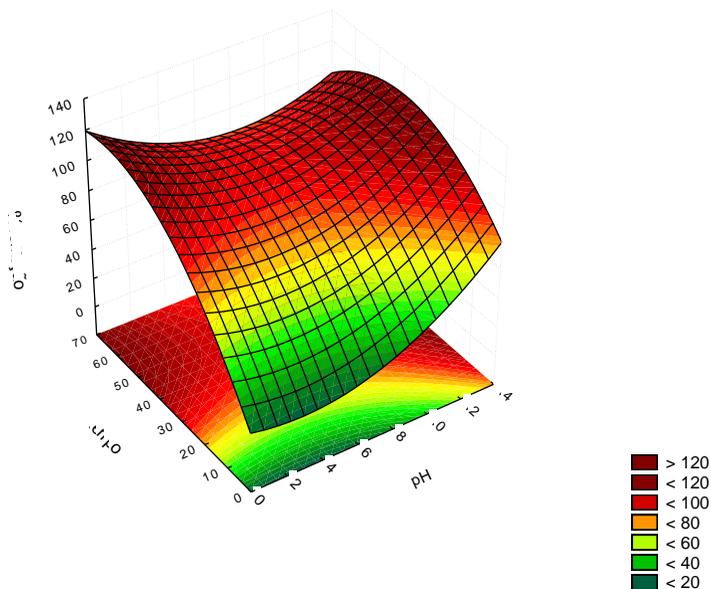


Figura 49. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes pH e tempo de tratamento na otimização do processo oxidativo por O₃/UV.

Já a superfície de resposta ilustrada na Figura 50, plotada pela interação entre as variáveis vazão de oxigênio e tempo de tratamento, demonstra que a cinética de degradação independe da concentração de ozônio. Em aproximadamente 15 minutos, em média mais de 56% da concentração de fenol é degradada ao longo de toda faixa de vazão de oxigênio estudada.

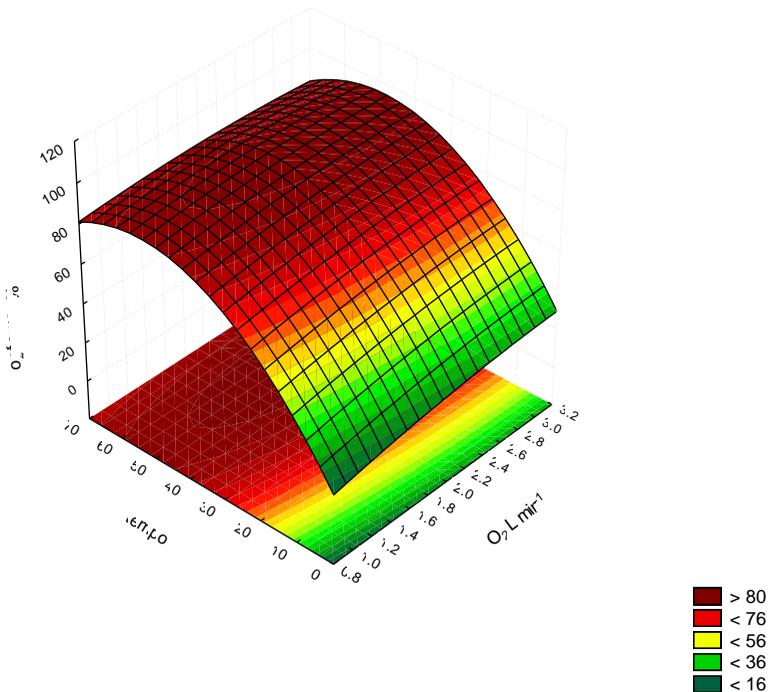


Figura 50. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes vazão de O₂ e tempo de tratamento na otimização do processo oxidativo por O₃/UV.

O perfil de desejabilidade foi avaliado (Figura 51) e para tal escolhemos o valor de desejabilidade igual a 1, que se refere a resposta ótima de 98,89%. Nesta condição de desejabilidade, o modelo sugere que a resposta ótima pode ser atingida em meio ácido ($118,92 \pm 17,36\%$ e $98,98 \pm 12,18\%$, para pH 2 e pH 4,5, respectivamente). Em pH neutro há uma redução na eficiência de remoção e o máximo é observado para pH 12 ($97,16 \pm 17,37\%$).

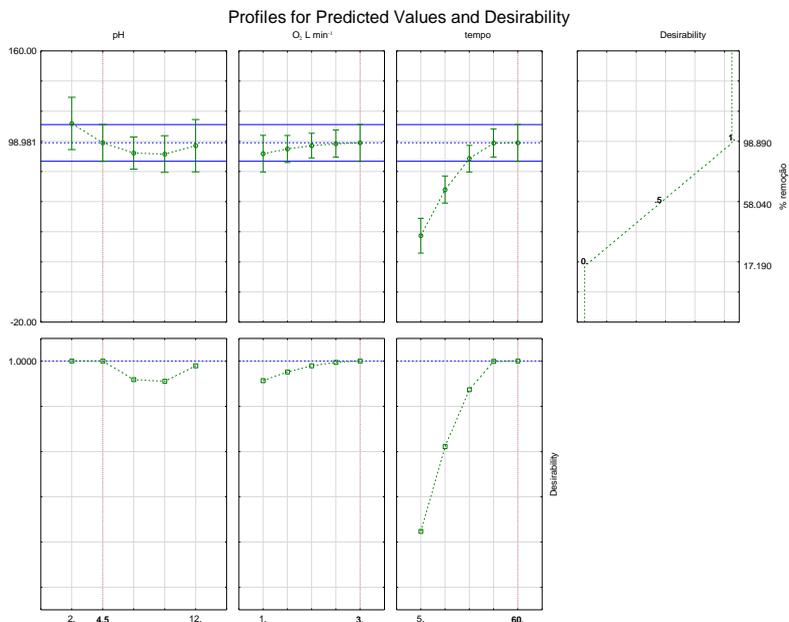


Figura 51. Perfil dos valores previstos/otimizadas e da desejabilidade para o planejamento fatorial multivariado na otimização do processo por ozônio/UV.

Para a vazão de oxigênio, assim como apurado anteriormente por meio dos dados da superfície de resposta, ANOVA e gráfico de Pareto, pouca variação foi observada ao longo de toda faixa estudada. As eficiências variaram de 91,98 a 98,98% (1 e 3 L min⁻¹ O₂, respectivamente).

A visualização do perfil de desejabilidade também pode ser feita por superfície de resposta e neste caso foi utilizada para melhor ressaltar a forte dependência do pH na produção de ozônio (Figura 52). Nesta superfície de resposta, fica mais clara a presença dos limiares para máxima eficiência em pH < 2 e > 12.

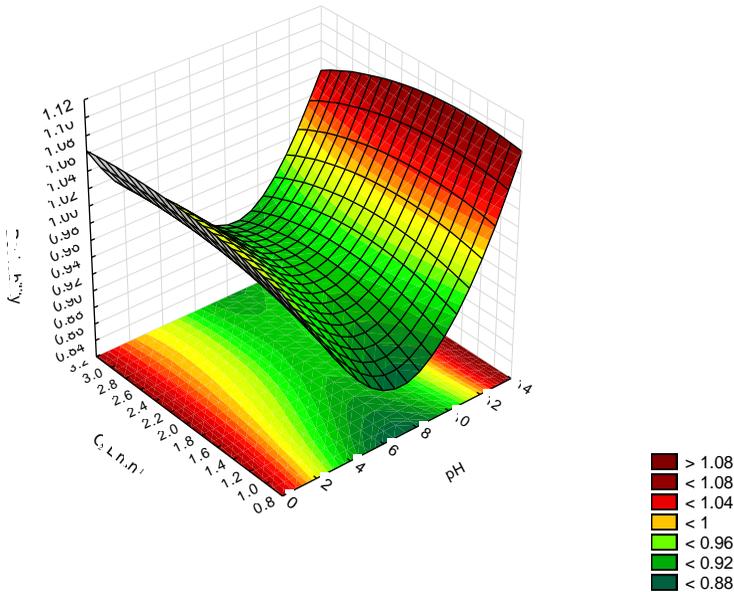


Figura 52. Superfície de resposta do perfil de desejabilidade para as variáveis vazão de oxigênio e na otimização do processo por ozônio/UV.

Quanto ao tempo de tratamento, a faixa dinâmica de desejabilidade pôde ser alcançada a partir de 30 minutos ($88,56 \pm 8,83\%$), e a partir de aproximadamente 45 minutos se manteve estável em 98% de remoção. Por fim, para escolha das condições ótimas também foram avaliados os valores críticos calculados (Tabela 25). As condições descritas como críticas para uma resposta de 95,35% de remoção em aproximadamente 50 minutos de tratamento são pH 7,3 e $2,6 \text{ L min}^{-1} \text{ O}_2$.

Tabela 25. Valores críticos para o máximo de eficiência de remoção segundo otimização fatorial para a remoção de fenol em solução aquosa por O_3/UV . Dados extraídos do software Statistica.

Critical values; Variable: % remoção. Valor Predito: 95,31096

	Mínimo Observado	Valores Críticos	Máximo Observado
pH	2,0	7,3	12,0
$\text{O}_2 \text{ L min}^{-1}$	1,0	2,6	3,0
tempo	5,0	49,6	60,0

Apesar da sugestão de pH neutro como valor crítico, optou-se pelo pH 12 e 3 L min⁻¹ O₂ como condições ótimas para os ensaios de degradação com água produzida. Essa decisão baseou-se nos resultados discutidos e em dados observados na literatura. Sabe-se que quanto maior a concentração de ozônio no sistema, maior a concentração de espécies oxidantes para auxiliar na remoção de fenol. Além disso, vários trabalhos comparam o sistema O₃/UV com a fotólise direta ou ozonização. Muitos destes trabalhos (PERA-TITUS et al., 2004; SUZUKI et al., 2015; YOUMIN et al., 2012; CHOU e CHANG, 2007; KUO, 1999) concluem que o efeito sinérgico da combinação da fotólise UV com ozonólise aumenta significativamente a eficiência de remoção de compostos orgânicos com o aumento do pH.

4.3.3. O₃/H₂O₂

O processo O₃/H₂O₂ aumenta a cinética de decaimento de ozônio e acelera sua transformação para radicais hidroxila. A fim de uma melhor compreensão do efeito e da interação entre as variáveis pH, concentração de H₂O₂, vazão de oxigênio e tempo de tratamento por O₃/H₂O₂, os percentuais de remoção obtidos experimentalmente durante a etapa de otimização são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Respostas da eficiência de remoção por processo oxidativo O₃/ H₂O₂ em função das variáveis pH, concentração de H₂O₂, vazão de oxigênio e tempo.

	pH	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	O ₂ (L min ⁻¹)	tempo (min)	% remoção média
1	1,95	525,00	3,00	5,00	20,46
2	1,95	525,00	3,00	15,00	46,96
3	1,95	525,00	3,00	30,00	67,25
4	1,95	525,00	3,00	45,00	87,82
5	1,95	525,00	3,00	60,00	97,75
6	4,00	250,00	2,00	5,00	34,91
7	4,00	250,00	2,00	15,00	67,33
8	4,00	250,00	2,00	30,00	84,73
9	4,00	250,00	2,00	45,00	96,09
10	4,00	250,00	2,00	60,00	98,43
11	4,00	250,00	4,00	5,00	39,95
12	4,00	250,00	4,00	15,00	72,34
13	4,00	250,00	4,00	30,00	88,24

14	4,00	250,00	4,00	45,00	97,87
15	4,00	250,00	4,00	60,00	98,99
16	4,00	800,00	2,00	5,00	37,21
17	4,00	800,00	2,00	15,00	61,40
18	4,00	800,00	2,00	30,00	70,08
19	4,00	800,00	2,00	45,00	78,82
20	4,00	800,00	2,00	60,00	87,04
21	4,00	800,00	4,00	5,00	20,08
22	4,00	800,00	4,00	15,00	55,44
23	4,00	800,00	4,00	30,00	71,25
24	4,00	800,00	4,00	45,00	80,44
25	4,00	800,00	4,00	60,00	88,23
26	7,00	62,51	3,00	5,00	49,64
27	7,00	62,51	3,00	15,00	76,63
28	7,00	62,51	3,00	30,00	87,85
29	7,00	62,51	3,00	45,00	95,86
30	7,00	62,51	3,00	60,00	98,91
31	7,00	525,00	1,32	5,00	4,72
32	7,00	525,00	1,32	15,00	28,93
33	7,00	525,00	1,32	30,00	54,33
34	7,00	525,00	1,32	45,00	65,62
35	7,00	525,00	1,32	60,00	72,75
36	7,00	525,00	3,00	5,00	40,84
37	7,00	525,00	3,00	15,00	67,10
38	7,00	525,00	3,00	30,00	82,36
39	7,00	525,00	3,00	45,00	94,20
40	7,00	525,00	3,00	60,00	98,50
41	7,00	525,00	4,68	5,00	33,54
42	7,00	525,00	4,68	15,00	69,56
43	7,00	525,00	4,68	30,00	84,42
44	7,00	525,00	4,68	45,00	95,47
45	7,00	525,00	4,68	60,00	98,67
46	7,00	987,49	3,00	5,00	34,04
47	7,00	987,49	3,00	15,00	34,04
48	7,00	987,49	3,00	30,00	73,14
49	7,00	987,49	3,00	45,00	75,48
50	7,00	987,49	3,00	60,00	83,74
51	10,00	250,00	2,00	5,00	82,15
52	10,00	250,00	2,00	15,00	98,71
53	10,00	250,00	2,00	30,00	98,98

54	10,00	250,00	2,00	45,00	98,98
55	10,00	250,00	2,00	60,00	98,98
56	10,00	250,00	4,00	5,00	9,27
57	10,00	250,00	4,00	15,00	97,97
58	10,00	250,00	4,00	30,00	98,85
59	10,00	250,00	4,00	45,00	98,90
60	10,00	250,00	4,00	60,00	98,96
61	10,00	800,00	2,00	5,00	5,07
62	10,00	800,00	2,00	15,00	72,31
63	10,00	800,00	2,00	30,00	97,88
64	10,00	800,00	2,00	45,00	98,05
65	10,00	800,00	2,00	60,00	98,33
66	10,00	800,00	4,00	5,00	75,16
67	10,00	800,00	4,00	15,00	98,11
68	10,00	800,00	4,00	30,00	98,58
69	10,00	800,00	4,00	45,00	98,52
70	10,00	800,00	4,00	60,00	98,82
71	12,05	525,00	3,00	5,00	55,67
72	12,05	525,00	3,00	15,00	89,99
73	12,05	525,00	3,00	30,00	98,39
74	12,05	525,00	3,00	45,00	98,44
75	12,05	525,00	3,00	60,00	98,55

Pelo gráfico de Pareto (Figura 53) observamos que com exceção da variável H_2O_2 (Q) e da interação das componentes lineares tempo e vazão de oxigênio (3Lby4L), todas as demais variáveis são significativas. As variáveis lineares tempo, pH e vazão de oxigênio tem efeito positivo. Portanto, o incremento dos níveis estudados destas variáveis acarreta diretamente no aumento na eficiência do processo. A componente linear da concentração de peróxido tem efeito negativo, sugerindo que seu aumento direciona para uma redução na resposta. De forma análoga temos o efeito negativo da concentração de ozônio (vazão de oxigênio), causando decréscimos na resposta do modelo. Também se ressalta o efeito positivo entre as interações de pH x O_2 ; pH x H_2O_2 , H_2O_2 x O_2 e H_2O_2 x tempo. O efeito sinérgico da combinação destas variáveis influencia diretamente no aumento da resposta. Apenas a interação entre pH x tempo tem efeito negativo, refletindo em uma maior eficiência de remoção em menor tempo de tratamento em meio básico.

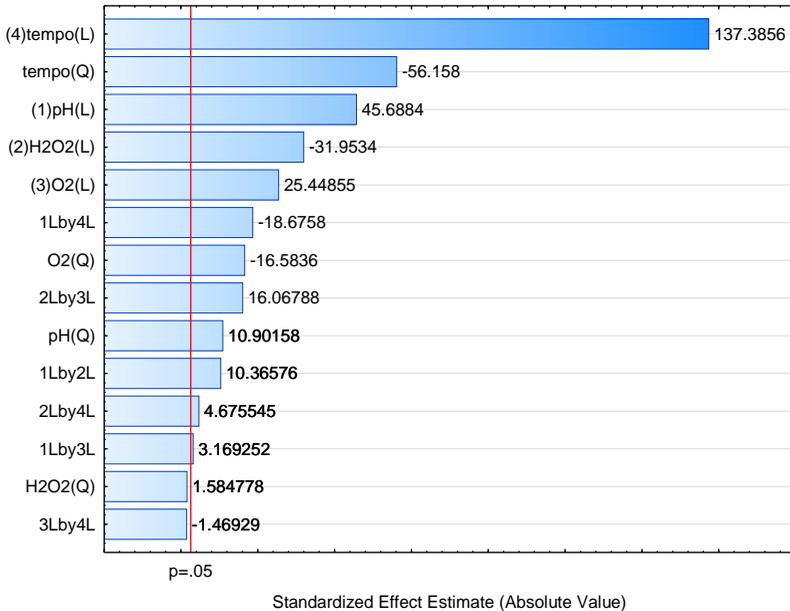


Figura 53. Gráfico de Pareto das variáveis independentes pH, concentração de peróxido, vazão de oxigênio e tempo de tratamento na otimização do processo de O_3/H_2O_2 na remoção de fenol em solução aquosa.

A Figura 54 ilustra a superfície de resposta em função das variáveis $[H_2O_2]$ e pH. A influência do pH também é evidente, uma vez que no mecanismo de decomposição do ozônio a espécie ativa é a base conjugada HO_2^- , cuja concentração é estritamente dependente do pH. O aumento do pH e a adição de H_2O_2 para a solução aquosa de O_3 resulta em maiores taxas de produção de radicais OH e conseqüentemente no processo de reação em cadeia na formação de outras espécies de radicais (GLAZE e KANG, 1989).

Em meio ácido ($pH \cong 2$) ocorre a ozonização direta, que devido à baixa concentração de íons OH^- limita a formação de radicais hidroxila e este por sua vez ocorre de forma lenta (PERA-TITUS et al., 2004). Entretanto se compararmos os resultados obtidos no tratamento por O_3 , esta adição de radicais a partir da decomposição de peróxido em meio ácido aumenta expressivamente a remoção de fenol. Contudo, o excesso de peróxido pode inibir a formação de radicais hidroxila por efeito sequestrante. Por exemplo, experimentalmente temos a redução de

82,15% de remoção em 5 minutos de tratamento (pH 10, 250 mg L⁻¹ de H₂O₂ e 5 L min⁻¹ de O₂) para 5,07% no mesmo tempo de tratamento, sob mesmas condições de pH e vazão de oxigênio, porém com 800 mg L⁻¹ de H₂O₂. Este efeito também é claramente observado na superfície de resposta. Em pH ≅ 2, concentrações de peróxido entre 400 e 1000 mg L⁻¹ diminuem substancialmente a eficiência, alcançando valores de remoção entre 60 e 80% ao final do tratamento.

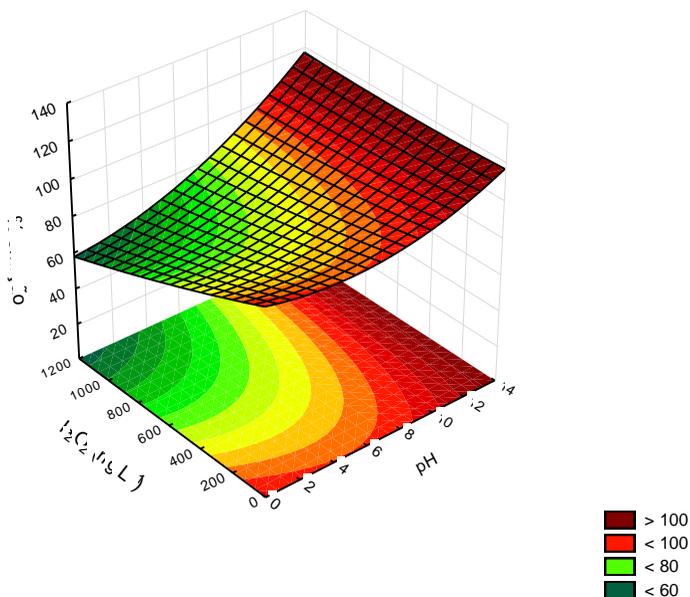


Figura 54. Superfície de resposta da eficiência de remoção versus as variáveis independentes concentração de peróxido e pH na otimização do processo oxidativo por O₃/H₂O₂.

Em meio básico, mesmo nos mais baixos níveis de concentração de peróxido avaliados, foram obtidas respostas satisfatórias. Nestas condições a ozonólise ocorre de forma indireta e é principalmente acelerada pelos íons hidroxila. Assim, a quantidade de radicais hidroxila formados é suficientemente superior à concentração de peróxido cancelando consequentemente seu efeito inibitório.

A Figura 55 ilustra a resposta em função das variáveis pH e vazão de oxigênio, e o comportamento observado é o mesmo descrito neste trabalho para os demais tratamentos envolvendo ozonólise. As melhores

respostas foram determinadas em pH acima de 10, alcançando melhor performance em pH 14 e vazões de oxigênio superiores a 3 L min^{-1} .

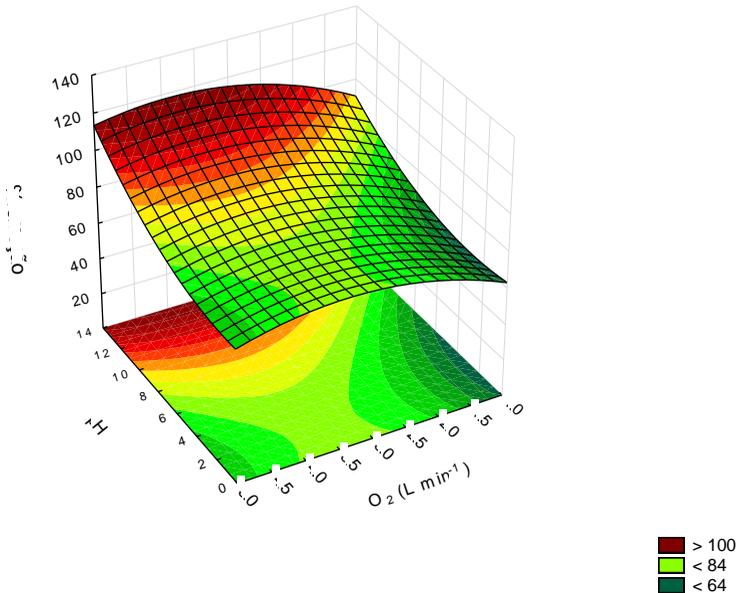


Figura 55. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes vazão de oxigênio e pH na otimização do processo oxidativo por $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Quanto a interação entre a vazão de oxigênio e a concentração de peróxido ilustrados na Figura 56, também observamos o efeito inibidor causado pelo excesso de peróxido. Concentrações de peróxido acima de 400 mg L^{-1} apresentam uma importante diminuição na resposta do tratamento. Segundo Arslan e colaboradores (1999) que avaliaram processos baseados em ozonólise na degradação de corantes de uso doméstico, existe uma razão ótima entre a dosagem de peróxido e ozônio. Os autores explicam que os radicais hidroperóxido e hidroxila iniciados pela decomposição de O_3 podem não exercer papel importante na remoção de corantes quando na presença de altas concentrações de sequestradores de radicais no meio, assim como no presente caso. Dessa forma a fim de evitar o efeito inibidor causado pela recombinação de radicais hidroperóxido e a consequente diminuição na eficiência de tratamento, os radicais hidroxila advindos da decomposição de ozônio no

meio reacional devem estar presentes em concentração muito superior à concentração de peróxido.

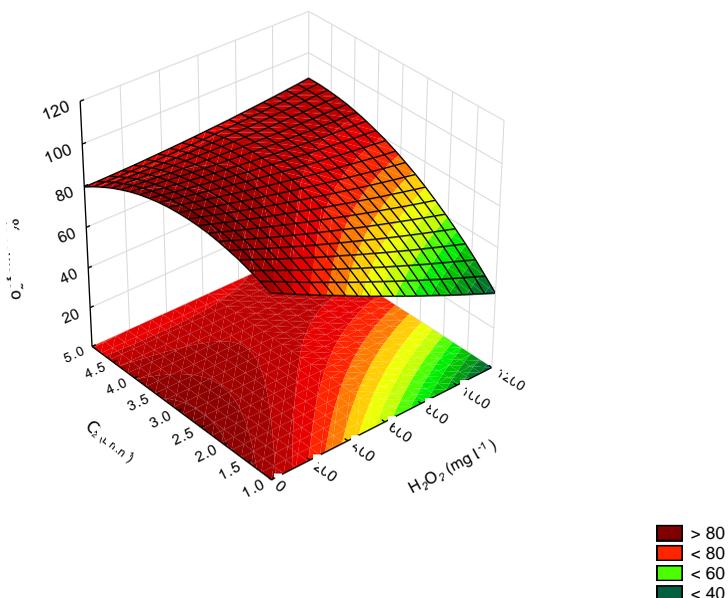


Figura 56. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes vazão de oxigênio e concentração de peróxido na otimização do processo oxidativo por O_3/H_2O_2 .

O efeito das variáveis pH, vazão de oxigênio e concentração de peróxido na velocidade de degradação ao longo do tempo de tratamento é ilustrado nas Figuras 57, 58 e 59. Com base na interpretação da superfície de resposta da Figura 57, destacamos mais uma vez a importância do pH na cinética de remoção para fenol por processos via ozonólise. A ozonização indireta em meio básico é mais rápida e eficiente, sendo capaz de atingir a quase mineralização do fenol já nos primeiros instantes. Já em meio ácido a velocidade de degradação diminui e somente a partir de 40 minutos é que se tem uma eficiência próxima de 100%.

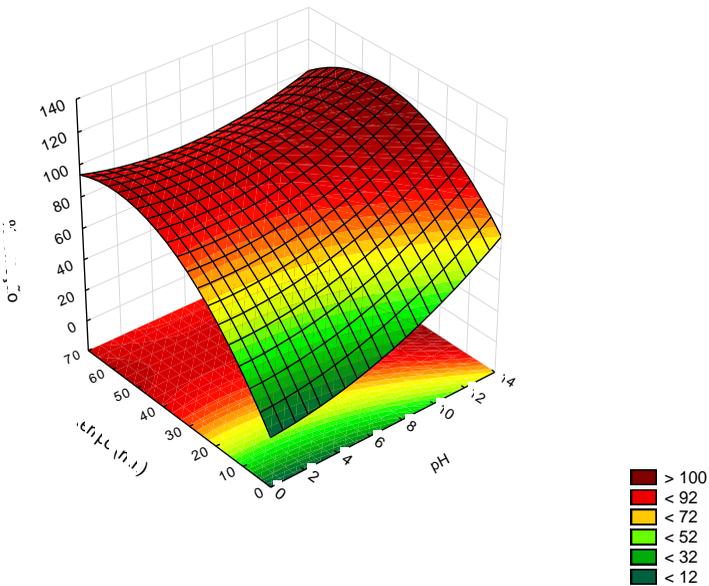


Figura 57. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes tempo de tratamento e pH na otimização do processo oxidativo por O_3/H_2O_2 .

A Figura 58 demonstra o efeito das variáveis tempo e concentração de peróxido. Sua interpretação condiz com a discussão feita até agora sobre o efeito negativo da concentração de peróxido na cinética de degradação. Devido ao efeito sequestrante de radicais hidroxila, o aumento da concentração de peróxido influencia negativamente o processo diminuindo a velocidade de remoção e, por conseguinte ocasionando um aumento no tempo de tratamento.

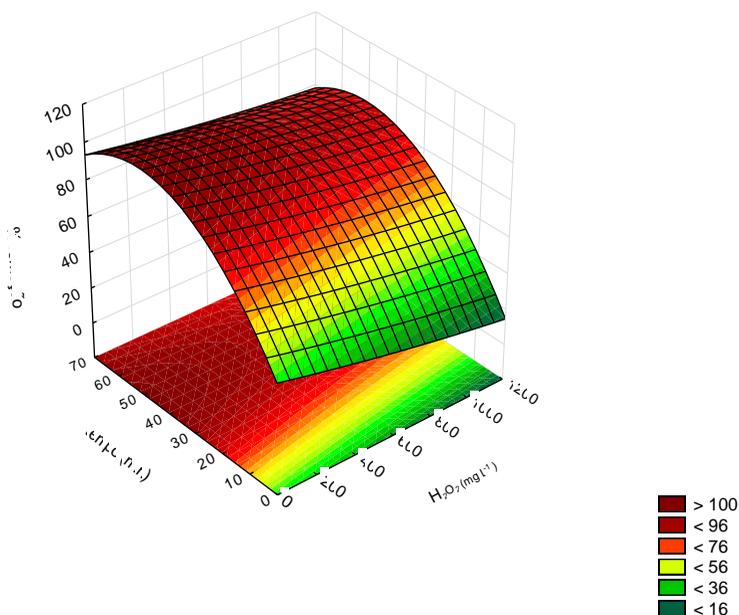


Figura 58. Superfície de resposta da eficiência de remoção versus as variáveis independentes tempo de tratamento e concentração de peróxido na otimização do processo oxidativo por O_3/H_2O_2 .

Na Figura 59 é notório o efeito do aumento da vazão de oxigênio na cinética de remoção. Quanto maior a concentração de ozônio, maior a concentração e quantidade de espécies radicalares oxidativas aumentando a eficiência e a velocidade de remoção. Segundo a superfície de resposta em $3,5 \text{ L min}^{-1}$ é possível obter mais de 80% de remoção.

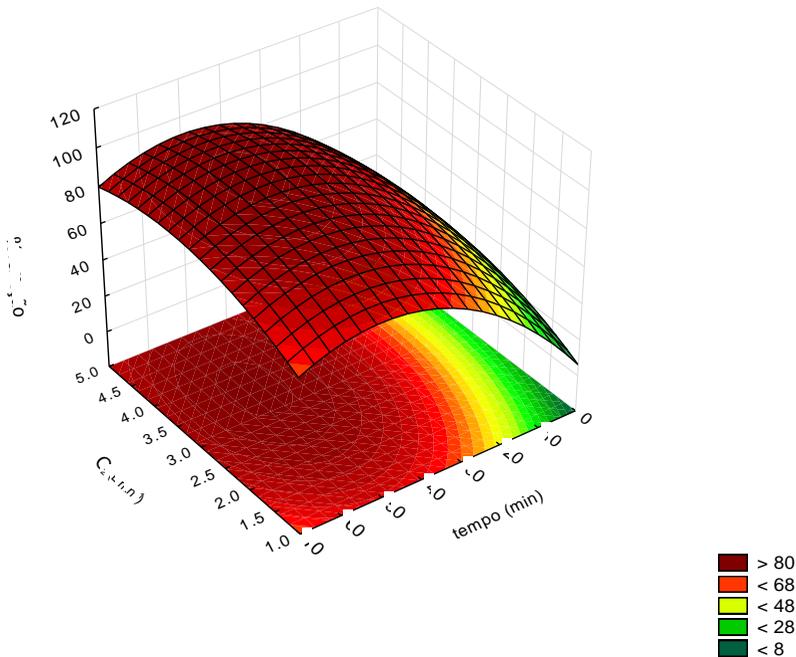


Figura 59. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes tempo de tratamento e vazão de oxigênio na otimização do processo oxidativo por O₃/H₂O₂.

Os valores críticos calculados pelo modelo são apresentados na Tabela 27. Segundo o modelo, para uma eficiência predita de 100,7% as condições ótimas são pH 8; 284,2 mg L⁻¹ H₂O₂ e 3,5 L min⁻¹ O₂. Para os ensaios de degradação em água de produção foram consideradas estas mesmas condições com exceção do pH que foi 14.

Tabela 27. Valores críticos para o máximo de eficiência de remoção segundo otimização fatorial para a remoção de fenol em solução aquosa por O₃/H₂O₂. Dados extraídos do software Statistica.

Critical values; Variable: % remoção - Valor Predito: 100,6859			
	Observed - Minimum	Critical - Values	Observed - Maximum
pH	1,9	8,0	12,0
H ₂ O ₂	62,5	284,2	987,5
O ₂	1,3	3,5	4,7

4.3.4. O₃/UV/H₂O₂

Devido à alta eficiência de remoção nos ensaios referentes ao processo ternário O₃/UV/H₂O₂, alcançando respostas satisfatórias em curto período de tempo, foram considerados para modelagem estatística os resultados monitorados até 10 minutos de tratamento. Os dados experimentais são apresentados na Tabela 28.

Tabela 28. Respostas da eficiência de remoção por processo oxidativo O₃/UV/ H₂O₂ em função das variáveis pH, concentração de H₂O₂, vazão de oxigênio e tempo.

Exp.	pH	H ₂ O ₂ (mg L ⁻¹)	O ₂ (L min ⁻¹)	Tempo (min)	% remoção
1	1,95	525,00	3,00	1,00	25,92
2	1,95	525,00	3,00	3,00	58,28
3	1,95	525,00	3,00	5,00	79,20
4	1,95	525,00	3,00	7,00	90,17
5	1,95	525,00	3,00	10,00	98,16
6	4,00	250,00	2,00	1,00	40,82
7	4,00	250,00	2,00	3,00	83,50
8	4,00	250,00	2,00	5,00	96,23
9	4,00	250,00	2,00	7,00	98,68
10	4,00	250,00	2,00	10,00	98,55
11	4,00	250,00	4,00	1,00	36,12
12	4,00	250,00	4,00	3,00	56,79
13	4,00	250,00	4,00	5,00	84,05
14	4,00	250,00	4,00	7,00	93,32
15	4,00	250,00	4,00	10,00	98,27
16	4,00	800,00	2,00	1,00	39,80
17	4,00	800,00	2,00	3,00	83,20
18	4,00	800,00	2,00	5,00	95,53
19	4,00	800,00	2,00	7,00	98,68
20	4,00	800,00	2,00	10,00	98,58
21	4,00	800,00	4,00	1,00	42,89
22	4,00	800,00	4,00	3,00	83,17
23	4,00	800,00	4,00	5,00	95,87
24	4,00	800,00	4,00	7,00	98,78
25	4,00	800,00	4,00	10,00	99,34
26	7,00	62,50	3,00	1,00	20,81
27	7,00	62,50	3,00	3,00	60,97

28	7,00	62,50	3,00	5,00	78,78
29	7,00	62,50	3,00	7,00	89,19
30	7,00	62,50	3,00	10,00	96,41
31	7,00	525,00	1,30	1,00	46,25
32	7,00	525,00	1,30	3,00	85,96
33	7,00	525,00	1,30	5,00	95,96
34	7,00	525,00	1,30	7,00	98,09
35	7,00	525,00	1,30	10,00	99,00
36	7,00	525,00	3,00	1,00	45,98
37	7,00	525,00	3,00	3,00	86,37
38	7,00	525,00	3,00	5,00	96,87
39	7,00	525,00	3,00	7,00	98,64
40	7,00	525,00	3,00	10,00	98,96
41	7,00	525,00	4,70	1,00	48,93
42	7,00	525,00	4,70	3,00	85,42
43	7,00	525,00	4,70	5,00	96,77
44	7,00	525,00	4,70	7,00	98,36
45	7,00	525,00	4,70	10,00	98,59
46	7,00	987,50	3,00	1,00	63,36
47	7,00	987,50	3,00	3,00	87,49
48	7,00	987,50	3,00	5,00	94,88
49	7,00	987,50	3,00	7,00	98,20
50	7,00	987,50	3,00	10,00	98,48
51	10,00	250,00	2,00	1,00	23,31
52	10,00	250,00	2,00	3,00	54,11
53	10,00	250,00	2,00	5,00	77,65
54	10,00	250,00	2,00	7,00	91,37
55	10,00	250,00	2,00	10,00	99,18
56	10,00	250,00	4,00	1,00	14,99
57	10,00	250,00	4,00	3,00	50,80
58	10,00	250,00	4,00	5,00	76,56
59	10,00	250,00	4,00	7,00	90,14
60	10,00	250,00	4,00	10,00	98,73
61	10,00	800,00	2,00	1,00	8,98
62	10,00	800,00	2,00	3,00	28,79
63	10,00	800,00	2,00	5,00	49,34
64	10,00	800,00	2,00	7,00	93,24
65	10,00	800,00	2,00	10,00	97,89
66	10,00	800,00	4,00	1,00	31,23
67	10,00	800,00	4,00	3,00	80,46

68	10,00	800,00	4,00	5,00	97,42
69	10,00	800,00	4,00	7,00	98,63
70	10,00	800,00	4,00	10,00	98,57
71	12,05	525,00	3,00	1,00	22,60
72	12,05	525,00	3,00	3,00	66,86
73	12,05	525,00	3,00	5,00	92,70
74	12,05	525,00	3,00	7,00	97,70
75	12,05	525,00	3,00	10,00	98,43

A partir da análise de variância descrita na Tabela 29, observamos que apenas a componente linear da variável vazão de oxigênio não é significativa ($p \gg 0,05$), além das interações entre pH x H_2O_2 , H_2O_2 x tempo e O_2 x tempo. O modelo apresenta boa linearidade ($R^2 = 0,89468$).

Tabela 29. Resultados da análise de variância (ANOVA) obtidos a partir do planejamento fatorial para a otimização do processo $O_3/UV/H_2O_2$ na remoção de fenol em solução aquosa. Dados extraídos do software Statistica.

ANOVA; Var.:%remoção; $R^2 = 0,89468$; R^2 Adj, = 0,872					
	SS	df	MS	F	p
(1) pH (L)	752,71	1	752,71	8,5412	0,004772
pH (Q)	1312,80	1	1312,80	14,8968	0,000264
(2) H_2O_2 (L)	758,00	1	758,00	8,6013	0,004635
H_2O_2 (Q)	490,14	1	490,14	5,5619	0,021374
(3) O_2 (L)	84,25	1	84,25	0,9560	0,331810
O_2 (Q)	42,98	1	42,98	0,4877	0,487442
(4) tempo (L)	42808,54	1	42808,54	485,7647	0,000000
tempo (Q)	8753,55	1	8753,55	99,3299	0,000000
1L by 2L	43,63	1	43,63	0,4951	0,484171
1L by 3L	629,11	1	629,11	7,1387	0,009524
1L by 4L	437,09	1	437,09	4,9598	0,029412
2L by 3L	959,87	1	959,87	10,8920	0,001571
2L by 4L	281,52	1	281,52	3,1945	0,078547
3L by 4L	23,28	1	23,28	0,2642	0,608993
Error	5728,19	65	88,13		
Total SS	54388,97	79			

A Figura 60 apresenta o gráfico de Pareto para melhor entendimento de cada efeito significativo das variáveis avaliadas. Pode-

se observar o efeito positivo para as variáveis tempo de tratamento e concentração de peróxido de hidrogênio, refletindo no aumento da resposta para o incremento dos níveis avaliados para estes parâmetros. O aumento do pH conduz para redução da eficiência, porém o efeito referente a sua interação com a vazão de oxigênio (1 x 3) sugere que o aumento destas duas variáveis pode inferir na melhora do processo de tratamento. Também verificamos o efeito sinérgico entre H_2O_2 e O_2 (2 x 3). Por fim, os resultados do Pareto revelaram ainda o efeito do pH sobre o tempo (1 x 4), inferindo que o aumento do pH com a extensão do tempo de tratamento possa melhorar o desempenho do processo. Essa interação corrobora com os resultados em todos os processos baseados em ozonólise avaliados neste estudo. A extensão do tempo de tratamento como variável para otimização dos processos também foi bem observada e avaliada em todos nossos estudos. Valores de pH acima de 9,5 mostraram-se como sendo a faixa responsável pelas melhores respostas em todos os processos, porém, devemos interpretar a MSR para verificarmos se estes resultados também são concordantes para $O_3/UV/H_2O_2$.

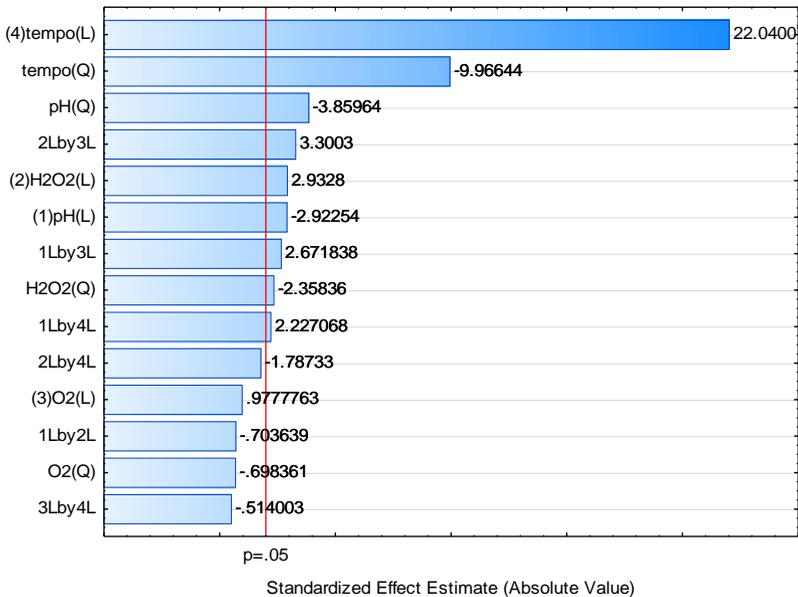


Figura 60. Gráfico de Pareto das variáveis independentes pH, concentração de peróxido, vazão de oxigênio e tempo de tratamento na

otimização do processo de $O_3/UV/H_2O_2$ na remoção de fenol em solução aquosa.

Na Figura 61 pode-se avaliar a interação entre as variáveis pH e H_2O_2 plotadas no modelo 3D da superfície de resposta. É possível observar que dentro de toda a faixa de pH estudada são obtidas eficiências de remoção acima de 64%, porém somente em níveis de maior concentração de peróxido.

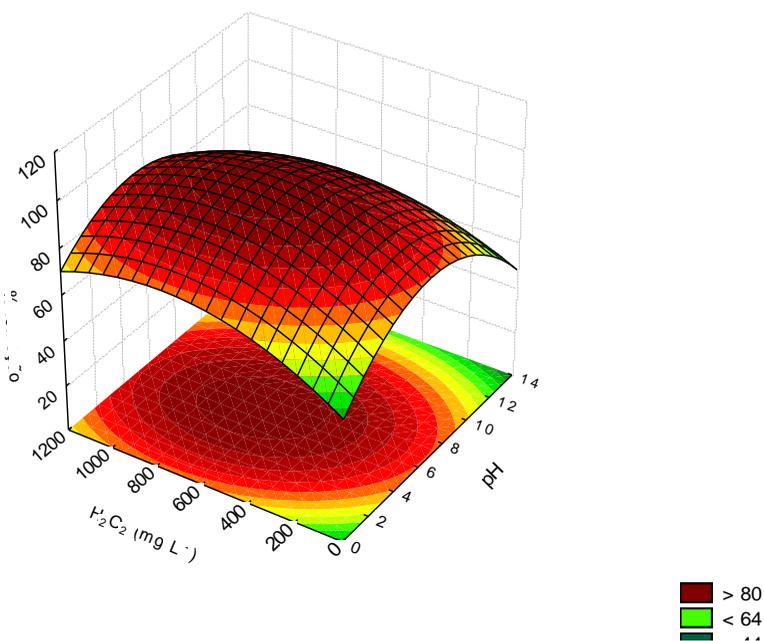


Figura 61. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes pH e concentração de peróxido na otimização do processo oxidativo por $O_3/UV/H_2O_2$.

Ao avaliarmos o ponto de máximo da superfície, cujas respostas encontram-se acima de 80%, verifica-se que as condições necessárias para esta performance são delimitadas por uma região mais restrita de pH entre 4 e 8 (máximo em pH 7) e concentração de H_2O_2 de 500 a 900 $mg L^{-1}$ (máximo próximo a 700 $mg L^{-1}$). Esplugas e colaboradores (2002) descrevem em um trabalho de revisão sobre processos oxidativos, que o pH neutro é o mais apropriado para tratamentos por $O_3/UV/H_2O_2$.

Contudo ainda devemos salientar que estes mesmos autores descrevem que para a otimização do processo de transferência de massa de ozônio em fase líquida se faz necessário pH básico. Assim nossos resultados corroboram com a literatura, apresentando melhor eficiência entre pH 7 e 8.

Na Figura 62, a interação entre as variáveis vazão de oxigênio e concentração de peróxido é observada na superfície de resposta. Melhores respostas foram obtidas em máximo de concentração de peróxido e máximo de vazão de oxigênio. É evidente que a adição de peróxido à solução aquosa contendo ozônio aumenta a decomposição de O_3 aumentando a produção de radicais hidroxila. O efeito sequestrante é inibido pela ação da radiação UV, uma vez que segundo Andreozzi et al. (1999) que esta aumenta a decomposição preferencialmente do ânion HO_2^- que apresenta coeficiente de absorção molar muito maior do que o peróxido ($240 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 254 nm para HO_2^- e $18,6 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para H_2O_2 no mesmo comprimento de onda).

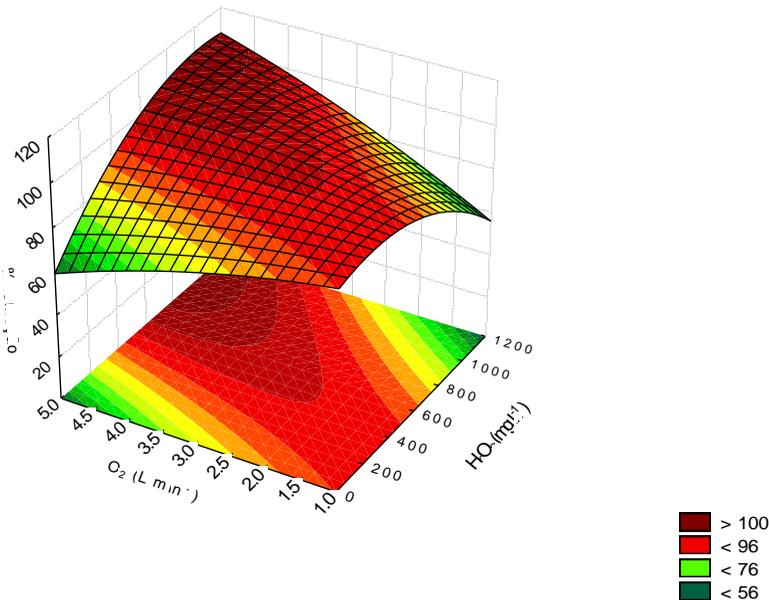


Figura 62. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes vazão de oxigênio e concentração de peróxido na otimização do processo oxidativo por $O_3/UV/H_2O_2$.

A vazão de oxigênio e pH também foram avaliados e estão ilustrados na Figura 63. Respostas acima de 80% foram determinadas para condições com o aumento concomitante de ozônio e pH, assim como já bem relatado neste trabalho. Entretanto, observamos haver um compromisso para aquisição desta performance na fixação de pH entre 6 e 7 em conjunto com a vazão máxima de oxigênio aproximadamente de $3,5 \text{ L min}^{-1}$.

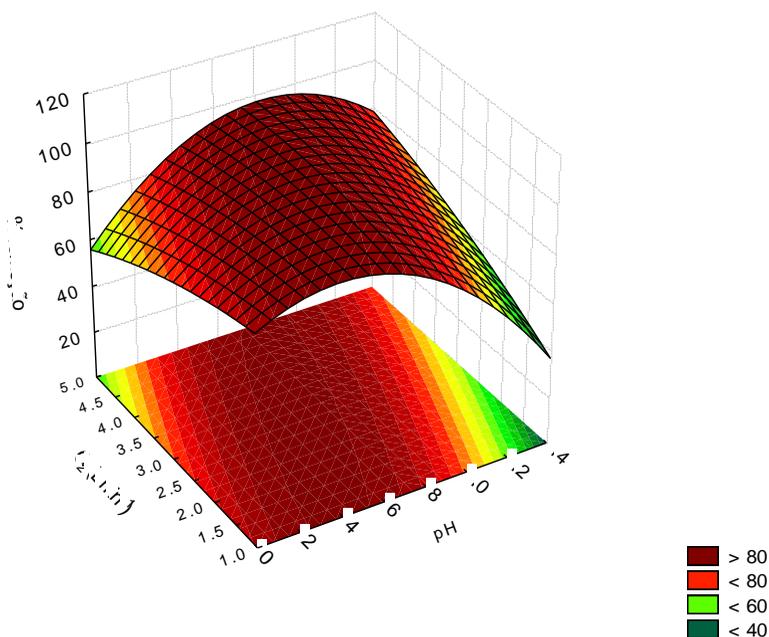


Figura 63. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes pH e vazão de oxigênio na otimização do processo oxidativo por $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$.

A alta velocidade de remoção efetiva exercida pelo processo $\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ sugere que mesmo nos menores níveis das variáveis estudadas é possível alcançar promissoras respostas em curto tempo de tratamento. Apesar disso apresentamos as superfícies de respostas das variáveis em função do tempo de tratamento com o propósito de auxiliar na escolha das melhores condições para este processo.

O uso do pH inicial em torno de 7 afim de promover uma melhor eficiência na remoção de fenol por $O_3/UV/H_2O_2$ também é evidenciado quando plotada a superfície de resposta das variáveis pH e tempo de tratamento (Figura 64). Novamente conseguimos observar o efeito limitante do pH governando os processos por ozonólise. O aumento gradativo do pH próximo a neutralidade favorece uma eficiência de próximo a 100% em torno de 8 minutos.

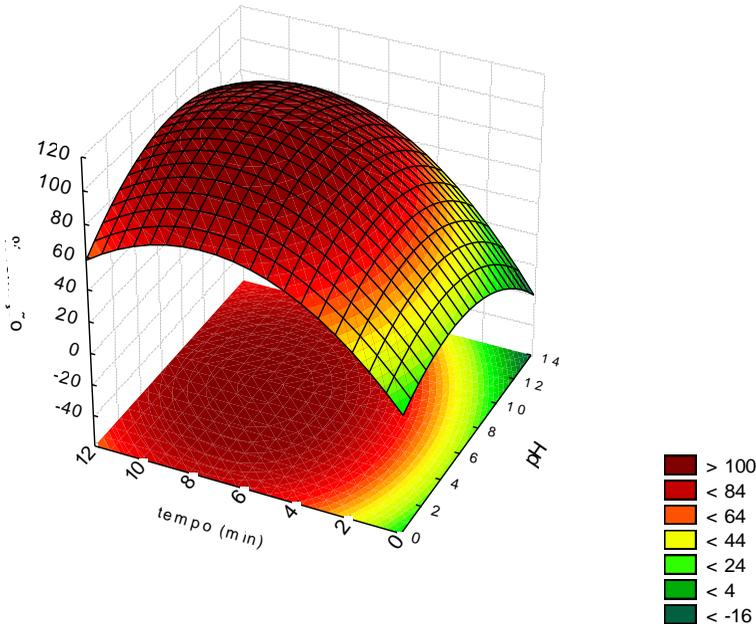


Figura 64. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes pH e tempo de tratamento na otimização do processo oxidativo por $O_3/UV/H_2O_2$.

A adição de peróxido de hidrogênio como catalizador no sistema de ozonização fotocatalítica favorece a remoção de fenol mesmo em baixas concentrações, porém o aumento na velocidade de degradação depende de uma concentração ótima. Para o mesmo tempo de tratamento (8 minutos) e eficiência (próximo a 100%) é necessária uma concentração em torno de $600 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$, conforme pode ser observado na Figura 65.

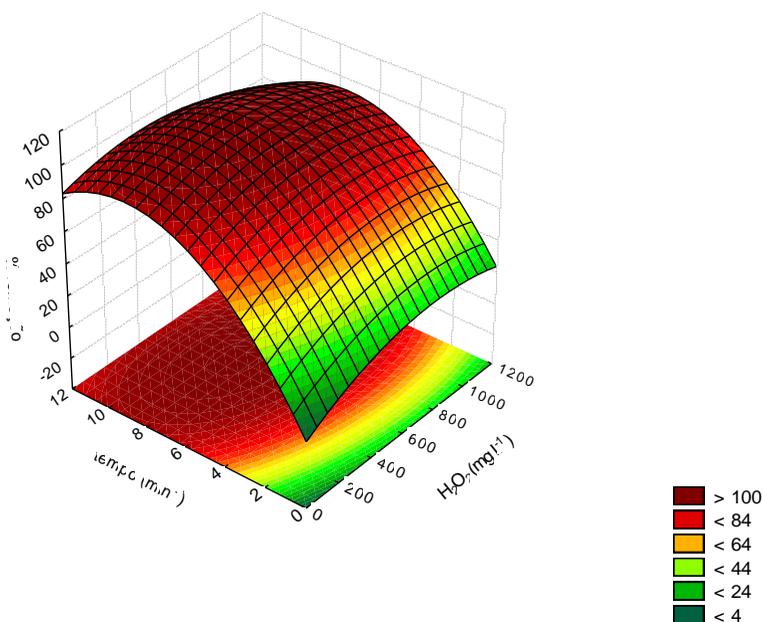


Figura 65. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes concentração de peróxido e tempo de tratamento na otimização do processo oxidativo por O₃/UV/H₂O₂.

A rápida cinética de remoção de fenol por O₃/UV/H₂O₂ indica que a formação de radicais hidroxila são favoravelmente produzidos mesmo nas condições mais brandas avaliadas. O ozônio mostra-se como o principal responsável pela produção destes radicais e mineraliza quase que totalmente o fenol em 4 minutos mesmo a partir das menores vazões de oxigênio (Figura 66).

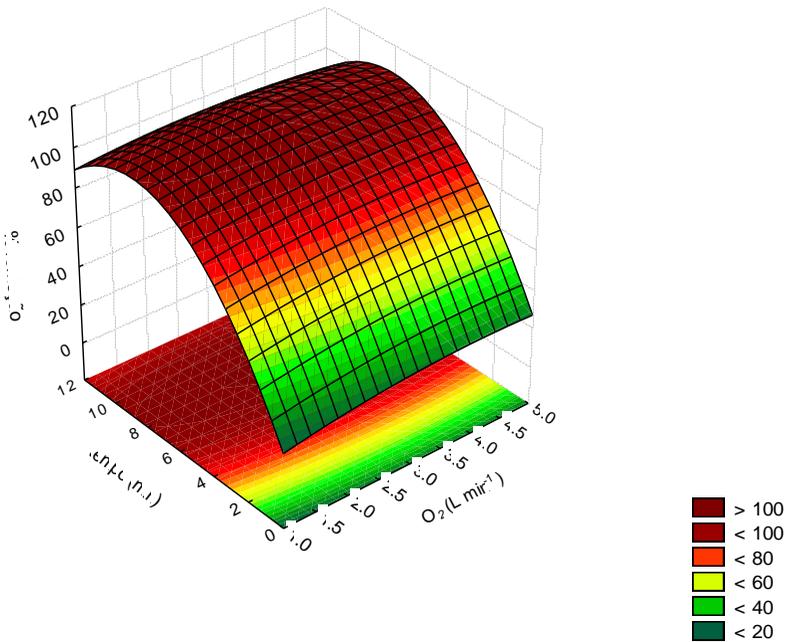


Figura 66. Superfície de resposta da eficiência de remoção *versus* as variáveis independentes vazão de oxigênio e tempo de tratamento na otimização do processo oxidativo por $O_3/UV/H_2O_2$.

Considerando os valores críticos apresentados na Tabela 30, calculados pelo modelo para 108,88% de eficiência, observamos resultados bem similares estimados pela interpretação visual das superfícies de resposta. Portanto, para a degradação de compostos fenólicos em água de produção foram consideradas as condições de pH 6,4; $500 \text{ mg L}^{-1} H_2O_2$ e $3,5 \text{ L min}^{-1} O_2$.

Tabela 30. Valores críticos para o máximo de eficiência de remoção segundo otimização fatorial para a remoção de fenol em solução aquosa por O_3/H_2O_2 . Dados extraídos do software Statistica.

Valores Críticos; Variável: % remoção – Valor predito: 108,88%			
	Mínimo Observado	Critical – Valores Críticos	Máximo Observado
pH	1,95	6,37	12,05
H₂O₂ (mg L⁻¹)	62,50	498,22	987,50
O₂ (L min⁻¹)	1,30	3,50	4,70
tempo (min)	1,00	8,28	10,00

4.4. REMOÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS EM ÁGUA DE PRODUÇÃO POR PROCESSOS BASEADOS EM OZONÓLISE.

Após o estabelecimento das condições ótimas estabelecidas pelo planejamento fatorial, experimentos foram conduzidos com amostra de água produzida. Para estes ensaios utilizou-se a amostra 02. As concentrações dos compostos fenólicos identificados para esta amostra estão descritas na Tabela 10 da seção 4.4 do Capítulo 02.

A Figura 67 apresenta os perfis cromatográficos obtidos por HS-SPME-GC/MS referentes aos processos de O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2 e $O_3/UV/H_2O_2$, respectivamente. Os nomes de cada composto estão assinalados acima de seus respectivos sinais cromatográficos.

Assim como já observado no Capítulo 03, ressaltamos que a técnica de HS-SPME-GC/MS, mostrou-se mais uma vez como uma ferramenta analítica de extrema importância em estudos de degradação de poluentes orgânicos. Podemos verificar pelos cromatogramas de íons totais, que em todos os processos de tratamento há uma redução significativa na intensidade dos picos referentes aos fenóis e muitos deles se aproximando do sinal de ruído no final de cada tratamento. Ainda com relação a redução dos picos cromatográficos, também é possível verificar que os demais picos referentes a outros componentes da água de produção e extraídos pelo método utilizado, tiveram uma diminuição considerável. Dessa forma podemos afirmar que os processos por ozonólise também foram eficientes na remoção de outras classes de compostos presentes na água de produção, resultando em diminuição da carga orgânica deste efluente.

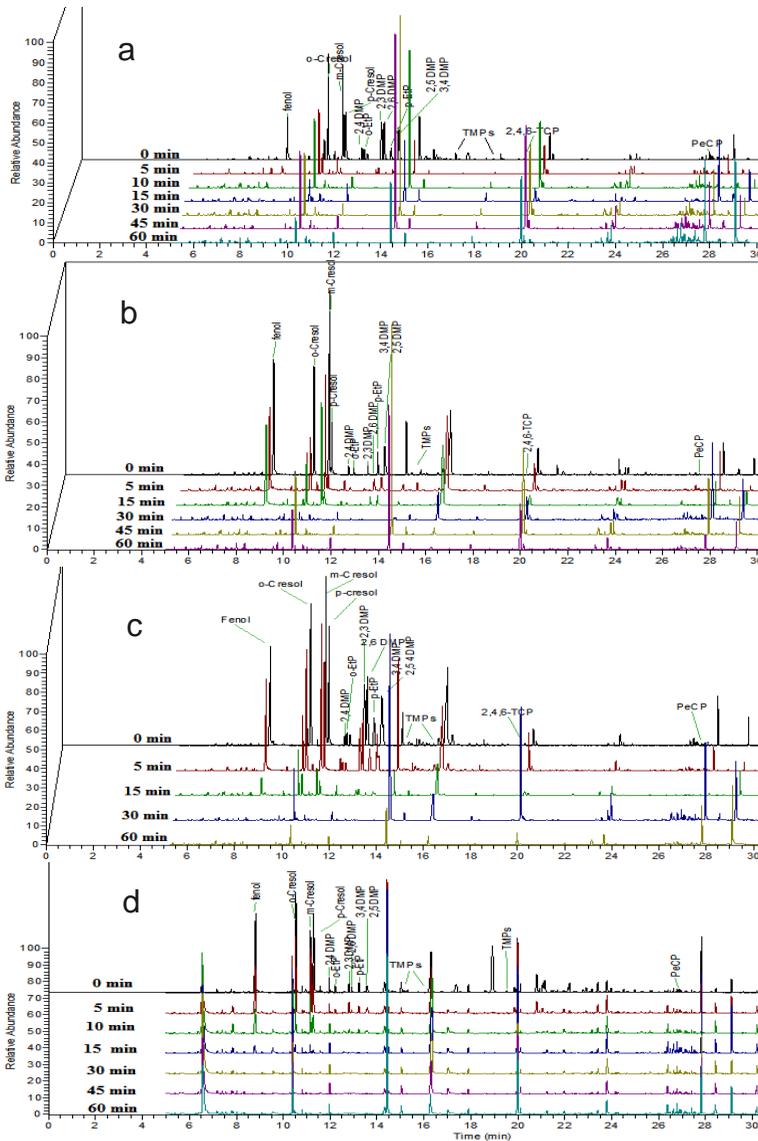


Figura 67. Cromatogramas de íons totais de compostos fenólicos em água produzida exposta a degradação por a) O_3 ; b) O_3/UV ; c) O_3/H_2O_2 e d) $O_3/UV/H_2O_2$. DMP: Dimetilfenol; Etp: Etilfenol; TMPs: Trimetilfenóis; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol.

Para melhor visualizar a eficiência dos processos, foram plotados gráficos com o percentual de concentração remanescente após o término de tratamento. Constatamos pela Figura 68 que a ozonólise foi capaz de remover quantitativamente a maioria dos compostos fenólicos. Da concentração inicial de fenol, apenas 1,43% se manteve inalterada após 60 minutos, contudo 97,99% de sua concentração já havia sido removida em 10 minutos de tratamento. Essa mesma eficiência ocorreu para a maioria dos compostos. Com exceção dos fenóis clorados (2,4,6-TCP e PeCP), em 7 minutos de tratamento todos os demais compostos tiveram uma remoção variando de 90,33% a 94,97% (p-cresol e 2,3-DMP, respectivamente). Para 2,4,6-TCP e PeCP foi possível remover 80,16% e 59,56%, respectivamente, após 60 minutos.

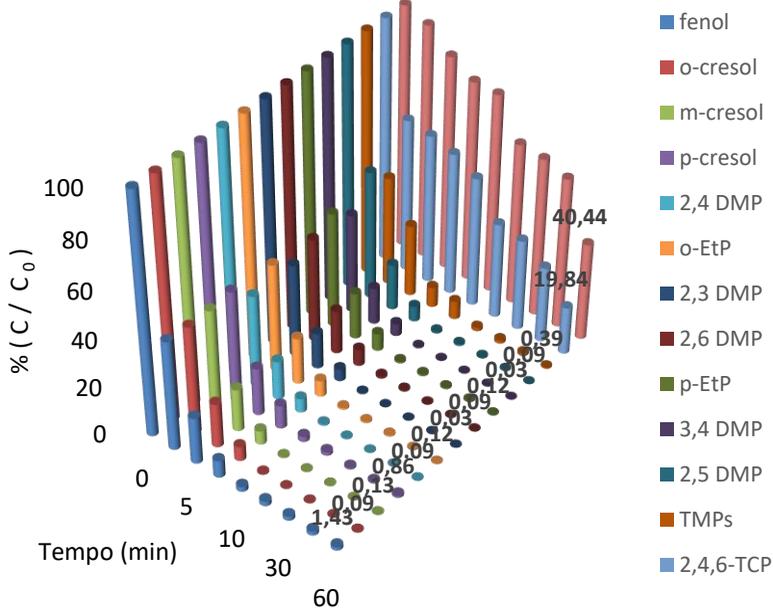


Figura 68. Perfil de remoção de compostos fenólicos durante o tratamento de água produzida por O₃ após 60 minutos de tratamento. DMP: Dimetilfenol; Etp: Etilfenol; TMPs: Trimetilfenóis; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol.

Trapido e colaboradores (1997) avaliaram a degradação de clorofenóis em meio ácido e relataram que quanto maior o número de átomos de cloro ligados ao anel aromático, maior a taxa de degradação. Nossos ensaios foram conduzidos em meio básico e os resultados apontaram para um comportamento oposto ao citado por Trapido et al. (1997). PeCP que apresenta 5 átomos de cloro apresentou uma taxa de remoção menor do que seu homólogo com 3 átomos de cloro (TCP). Benítez et al. (2000) determinaram as constantes de reação de ozônio com as espécies dissociadas (CP⁻) e neutras de clorofenóis. As constantes determinadas por estes autores são apresentadas na Tabela 31. Nota-se que as constantes de reação são muito maiores para as espécies dissociadas do que para as espécies neutras e que, portanto, a ordem de reatividade de clorofenóis para processos por ozonização depende diretamente do pH e do número de átomos de cloro ligados. Assim a ordem de reatividade observada para os clorofenóis estudados por Benitez e colaboradores (2000) seria 4-CP>2,4-DCP>2,4,6>TCP>2,3,4,6-TeCP. Este efeito também foi verificado por diversos outros autores (HAAG, et al., 1992; HOIGNÉ e BADER; 1983; TRATNYEK e HOIGNÉ, 1991)

Nossos resultados foram obtidos em pH 10, valor superior ao pKa da maioria dos clorofenóis, ou seja, as espécies predominantes em solução eram as formas dissociadas, justificando a menor eficiência na remoção de PeCP em relação a 2,46-TCP.

Tabela 31. Constantes cinéticas para as formas dissociadas e neutras de clorofenóis com ozônio (BENÍTEZ et al., 2000).

Composto	pKa	k_{CP^-} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)	k_{CP} (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
4-CP	9,2	$3,9 \times 10^9$	608
2,4-DCP	7,8	$6,1 \times 10^8$	1569
2,4,6-TCP	6,1	$5,6 \times 10^7$	5953
2,3,4,6-TeCP	5,4	$1,9 \times 10^7$	9545

CP: clorofenol; DCP: diclorofenol; TCP: triclorofenol, TeCP: tetraclofenol.

Foram observadas taxas de remoção semelhantes entre o, m e p-cresol (93,96%, 94,19% e 90,33% após 7 minutos de tratamento, respectivamente). Para os isômeros 2,4; 2,3; 2,6, 3,4 e 2,5-DMP também não foram ressaltadas diferenças na eficiência de remoção após 7 minutos (94,18%; 94,97%; 93,06%, 94,87% e 93,63%, respectivamente). O percentual de remoção após 7 minutos de exposição ao O₃ para os isômeros o-Etp e p-Etp foi de 93,25% e de 92,75%, respectivamente. A

não alteração na eficiência de remoção entre estes isômeros, evidencia que não há nenhuma seletividade no ataque do ozônio a estes compostos, seja via grupo hidroxila, ou alquil ligado ao anel aromático.

A eficiência da remoção dos compostos fenólicos em água de produção por O_3/H_2O_2 é apresentada na Figura 69. A ozonização catalisada por peróxido não apresentou melhora efetiva na remoção de fenóis quando comparado ao tratamento baseado apenas em O_3 , pelo contrário, a adição de H_2O_2 tornou a taxa de degradação muito mais lenta. Citando a remoção de fenol como exemplo, temos uma diminuição de 92,87% em 7 minutos de tratamento por O_3 , para 35,56% após 15 minutos por O_3/H_2O_2 . Baseado nisso, inferimos que o provável efeito inibidor causado pela adição de peróxido, além da presença de outros sequestrantes em água de produção, tais como carbonatos, reduziu significativamente a eficiência tornando o processo mais lento do que por O_3 . Apenas depois de 30 minutos de tratamento é que foram obtidas eficiências > 95% para a grande maioria dos compostos fenólicos. As exceções foram 2,4-DMP (20,40%), 2,6-DMP (38,93%), 2,4,6-TCP (42,54%) e PeCP (26,4%). Com relação a baixas eficiências para 2,4-DMP e 2,6-DMP, devemos ressaltar que o mesmo baixo desempenho não foi observado para o, m e p-cresol que são isômeros mono metil substituídos. Para a baixa remoção destes compostos, sugerimos que isso seja proveniente do déficit de radicais hidroxila, aliado a um provável efeito de impedimento estérico. A adição de mais um grupo metil diminui assim as posições de ataque por radicais hidroxila, resultando na baixa remoção de 2,4-DMP e 2,6-DMP. Entre estes isômeros, verificamos uma maior reatividade para 2,6-DMP. Tal observação vai de acordo com a hipótese sobre o impedimento estérico, uma vez que por apresentar três posições não substituídas e similares, ativadas pelos grupos metila e hidroxila que atuam como doadores de elétrons, facilita o ataque por radicais hidroxila.

Também foram determinados baixos percentuais de remoção para 2,4,6-TCP (49,63%) e PeCP (41,74%), assim como observado para o tratamento por ozonólise. Também foi mantida a mesma ordem de reatividade, sendo o grupo tricloro mais susceptível ao tratamento por O_3/H_2O_2 do que o pentacloro.

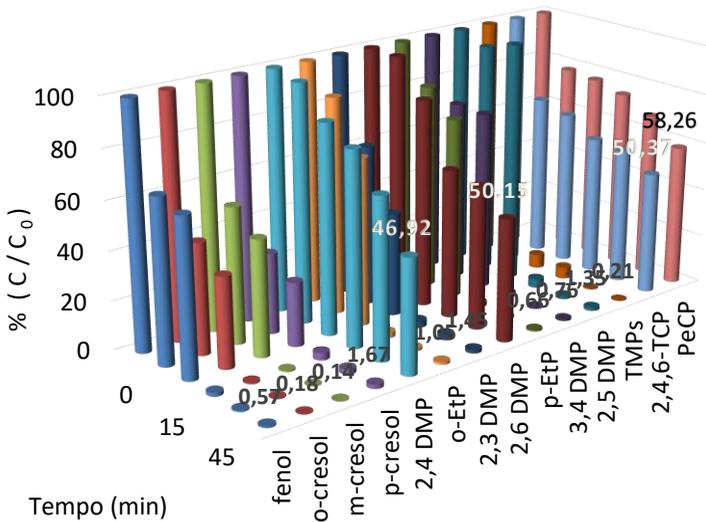


Figura 69. Perfil de remoção de compostos fenólicos durante o tratamento de água produzida por O_3/H_2O_2 após 60 minutos. DMP: Dimetilfenol; Etp: Etilfenol; TMs: Trimetilfenóis; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol.

Os resultados referentes ao tratamento por ozonólise fotolítica (O_3/UV) são apresentados na Figura 70. Os resultados mostram que a eficiência da ozonização assistida por UV é maior do que o processo por O_3/H_2O_2 , porém menor do que o tratamento apenas por O_3 . Em 15 minutos de tratamento, com exceção de 2,4,6-TCP e PeCP, a remoção variou de 84,50% para fenol a 94,7% para 2,4-DMP. Após 30 minutos esses percentuais alcançaram o valor máximo de 99,76% para 2,3-DMP e 3,4-DMP. Foram removidos 98,95% da concentração inicial de fenol durante este mesmo tempo. Seguindo o comportamento observado nos demais processos de degradação, 2,4,6-TCP e PeCP também se mostraram mais resistentes à degradação e apenas 36,81% e 48,92% foram removidos, respectivamente. A adição de radiação UV alterou a preferência de remoção entre TCP e PeCP. Assim como descrito no Capítulo 3, fenóis com maior número de cloros substituídos são mais susceptíveis a radiação UV e portando mais reativos a processos fotolíticos.

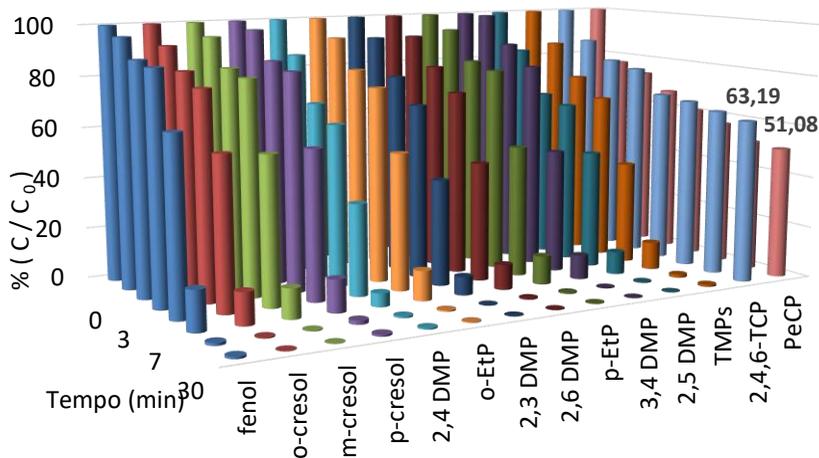


Figura 70. Perfil de remoção de compostos fenólicos durante o tratamento de água produzida por O_3/UV após 30 minutos. DMP: Dimetilfenol; Etp: Etilfenol; TMPs: Trimetilfenóis; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol.

Na Figura 71 observamos o perfil de remoção dos compostos fenólicos em água de produção por processo $O_3/UV/H_2O_2$. Este tratamento mostrou-se o mais eficiente entre os processos baseados em ozonólise avaliados por este trabalho. O processo baseado apenas em ozônio tem uma velocidade de degradação inicial maior, sendo mais eficiente do que o processo $O_3/UV/H_2O_2$ até 30 minutos de tratamento. Após 60 minutos, $O_3/UV/H_2O_2$ apresenta uma eficiência de tratamento global maior. A remoção mínima neste sistema é de 95,49% para 2,4-DMP e máxima de 99,93% para 2,3-DMP. Para 2,4,6-TCP, houve uma redução em relação a ozonólise como sistema único de tratamento. Sua remoção diminuiu de 80,16% para 73,60%. Já para PeCP, melhores resultados foram obtidos por $O_3/UV/H_2O_2$ atingindo até 75,36% de degradação. Para os demais compostos não foram observadas diferenças significativas, apresentando a mesma dinâmica de remoção do que oferecida no sistema baseado apenas em O_3 .

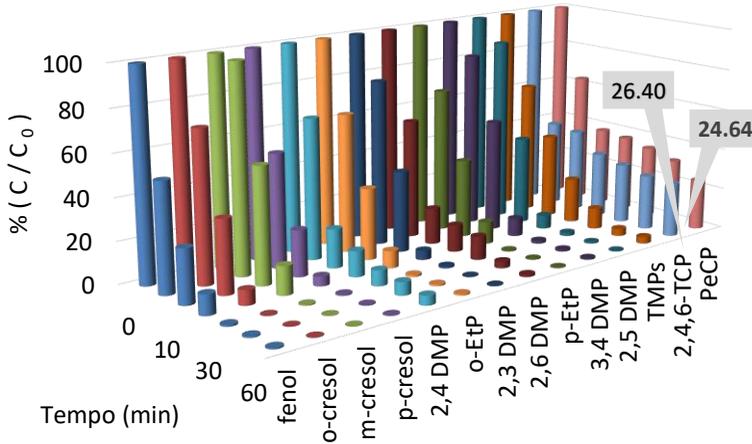


Figura 71. Perfil de remoção de compostos fenólicos durante o tratamento de água produzida por $O_3/UV/H_2O_2$ após 60 minutos. DMP: Dimetilfenol; Etp: Etilfenol; TMPs: Trimetilfenóis; TCP: Triclorofenol; PeCP: Pentaclorofenol.

A Tabela 32 apresenta as concentrações residuais de compostos fenólicos em água de produção após tratamento por processos baseados em ozonólise. Baseado nestes resultados verificamos que a ordem de eficiência dos processos de remoção é $O_3/UV/H_2O_2 > O_3/UV > O_3 > O_3/H_2O_2$. Com a extensão do tempo de tratamento até 60 minutos, todos os processos provaram ser eficientes na degradação de compostos fenólicos em água produzida.

A eficiência dos tratamentos aplicados fica evidente quando observamos a concentração de compostos fenólicos residuais totais ($0,76$ a $1,86 \text{ mg L}^{-1}$) muito próximas aos valores norteados pelo CONAMA 430/2011 para descarte de água produzida ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de fenóis totais).

Apesar da aplicação destes métodos em pequena escala dentro do laboratório, podemos afirmar que estes processos são realmente eficientes e passíveis de serem aplicados na indústria petroquímica para o tratamento de água residuária. Aliado aos processos físicos, químicos e biológicos normalmente utilizados em plataformas e refinarias, o tratamento por ozonólise pode aumentar o uso e reuso deste efluente,

minimizando gastos e principalmente evitando o descarte irregular no meio ambiente.

Tabela 32. Concentração residual de compostos fenólicos em água de produção submetidos a processos baseados em O₃ após 60 minutos de tratamento.

Composto	Conc. Inicial (mg L ⁻¹)	Conc. Residual (mg L ⁻¹)			
		O ₃	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV	O ₃ /UV/H ₂ O ₂
fenol	71,30	1,02	0,41	0,58	0,44
<i>o</i> -cresol	92,89	0,09	0,16	0,11	0,12
<i>m</i> -cresol	14,14	0,02	0,02	0,02	0,02
<i>p</i> -cresol	16,93	0,15	0,28	0,12	0,04
2,4 DMP	0,29	<0,01	0,14	<0,01	0,01
<i>o</i> -etilfenol	0,44	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
2,3 DMP	0,99	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
2,6 DMP	1,17	<0,01	0,59	<0,01	0,01
<i>p</i> -etilfenol	0,52	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
3,4 DMP	2,53	<0,01	0,02	<0,01	0,02
2,5 DMP	1,54	<0,01	0,02	<0,01	<0,01
TMPs	0,84	<0,01	0,02	0,01	0,03
2,4,6-TCP	0,05	0,01	0,03	0,03	0,01
PeCP	0,17	0,11	0,17	0,09	0,04
Fenóis Totais	203,80	1,39	1,86	0,96	0,76

4.4. IDENTIFICAÇÃO DE SUBPRODUTOS POR GC-MS

A Tabela 33 descreve os principais subprodutos formados durante os todos os processos oxidativos avaliados neste trabalho. Estes compostos foram tentativamente identificados por meio da comparação dos espectros obtidos com dados da biblioteca NIST (vide em Anexos), injeção de padrões autênticos e com base em dados na literatura.

Os subprodutos identificados são similares em todos os processos oxidativos utilizados, variando principalmente a intensidade dependendo

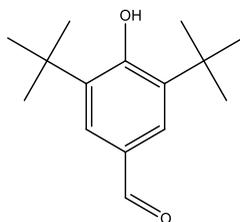
do tratamento ao qual foi submetida a amostra. Por ser uma amostra de matriz complexa, é natural que sejam identificados vários compostos como subprodutos ou até mesmo a identificação de compostos resistentes aos processos de remoção, mas que aqui serão descritos por se encontrarem na solução residual após tratamento.

Composto dos mais diversos grupos funcionais foram determinados, desde hidroxilados, ésteres aromáticos, clorofenóis, alguns ácidos orgânicos, hidrocarbonetos e alquil benzenos. Embora bem conhecida a formação de hidroquinonas e benzoquinonas, estes não foram identificados na amostra residual. No entanto, sugere-se que a formação destes subprodutos tenha ocorrido durante os processos de degradação devido ao surgimento e o rápido desaparecimento de uma cor castanha em solução dentro dos primeiros minutos de tratamento que como citado anteriormente indica a formação destes subprodutos como intermediários transientes. Os principais subprodutos detectados foram de 2,6 e 2,5-di-terc-butilbenzoquinona (DBQ). A presença destes compostos, bem como de hidróxi compostos que constituem a maior fração dos subprodutos identificados, demonstra que a principal via de degradação é iniciada pela oxidação do anel aromático fenólico gerando quinonas, difenóis, ácidos benzoicos e fenonas. A clivagem do anel aromático resulta na produção de ácidos orgânicos e hidrocarbonetos alifáticos, também observados neste presente estudo, porém em baixas concentrações. A não detecção principalmente de ácidos orgânicos em concentrações elevadas indica que apesar da alta eficiência do processo de tratamento na remoção de compostos fenólicos, a mineralização completa da amostra não foi alcançada possivelmente devido à alta carga orgânica presente nas amostras. O grande número de compostos identificados denota as inúmeras possibilidades de subprodutos que podem ser formados quando amostras complexas tais como água produzida são submetidas a processos químicos de oxidação, indicando assim a importância de estudos enfocando a toxicidade desses compostos.

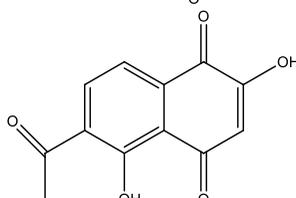
Tabela 33. Principais subprodutos de água produzida formados durante processos oxidativos tentativamente identificados por GC-MS.

Compostos	Fórmula Estrutural
2,6-di-terc-butil benzoquinona (DBQ)	
ácido 2-hidroxibenzóico	
3,5-di-terc-butil pirocatecol	
3,5-di-terc-butil-4-hidroxi acetofenona	
2,5-di-terc-butil hidroquinona (DTBHQ)	

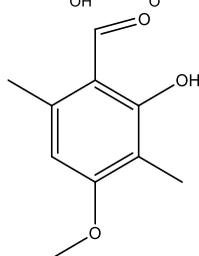
3,5-Di-terc-butil-4-hidróxi
benzaldeído



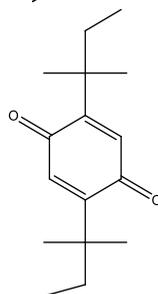
6-acetil-2,5-diidróxi-1,4-
naftoquinona



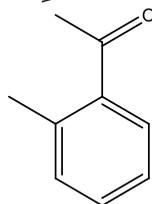
2-hidróxi-4-metóxi-3,6-dimetil
benzaldeído



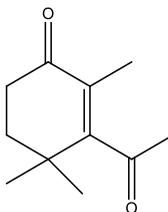
2,5-Di-t-amil-p-benzoquinona
(DAQ)



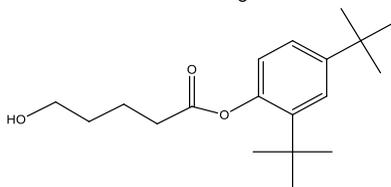
1-(2-metil fenil) etanona



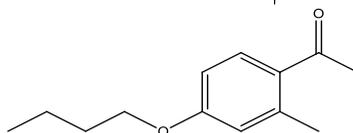
3-acetil-2,4,4-trimetil ciclohex-2-en-1-ona



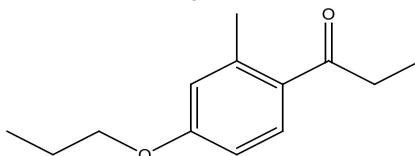
ácido pentanóico 5-hidróxi-2,4-di-t-butilfenil ester



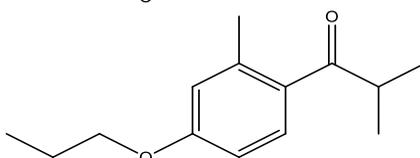
4'-butóxi-2'-metil acetofenona



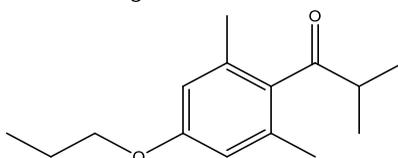
2'-metil-4'-propoxi propiofenona



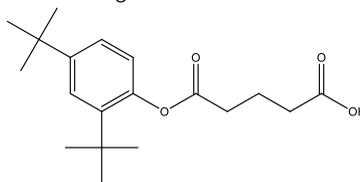
2-metil-1-(2-metil-4-propoxifenil)propan-1-ona



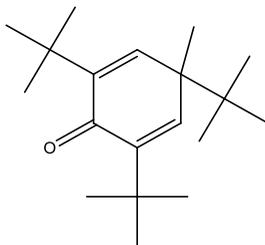
1-(2,6-dimetil-4-propoxifenil)-2-metil-propan-1-ona



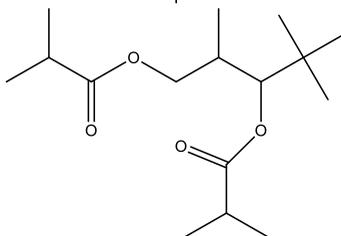
ácido pentanodióico, (2,4-di-t-butil fenil) mono-ester



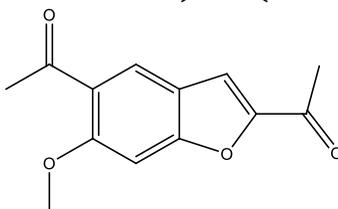
2,4,6-tris(1,1-dimetil)-4-metilciclohexa-2,5-dien-1-ona



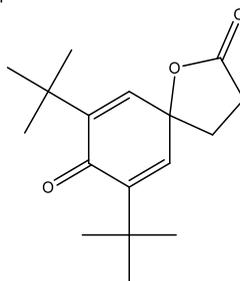
ácido propanóico, 2-metil-,1-(1,1-dimetil)-2-metil-1,3-propanodil éster



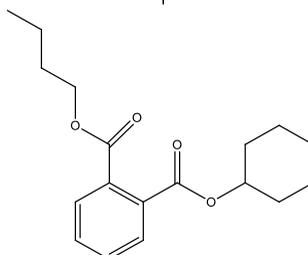
1,1'-(6-metoxi-2,5-benzofurandil)bis-etanona



7,9-Di-terc-butil-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-dieno-2,8-diona



Ácido Benzenedicarboxílico, ciclohexil ester 1,2-butil



5. CONCLUSÕES

Neste capítulo, evidenciamos a eficiência de tratamento para remoção de compostos fenólicos por processos baseados em ozonólise. Mais uma vez comprovou-se a importância da otimização multivariada no monitoramento e na compreensão do comportamento de variáveis e suas interações em processos oxidativos.

A partir das condições ótimas estabelecidas pelo planejamento fatorial, foi possível remover de forma efetiva compostos fenólicos em amostra de água produzida. O tempo de tratamento foi a variável que mais influenciou os processos estudados. Com a extensão do tempo de tratamento para até 60 minutos, todos os POA baseados em ozonólise apresentaram resultados satisfatórios. Contudo, levando em consideração a velocidade inicial de degradação, bem como a eficiência global, observamos que existe uma tendência de ordem de eficácia: $O_3/UV/H_2O_2 > O_3/UV > O_3 > O_3/H_2O_2$.

Os tratamentos aplicados reduziram significativamente a concentração de compostos fenólicos, reduzindo de 203,80 mg L⁻¹ para concentrações residuais variando de 0,76 a 1,86 mg L⁻¹. Dessa forma podemos sugerir, que é plausível a transposição destes processos otimizados em escala de bancada para escala industrial como protocolo no tratamento de efluentes petroquímicos. A integração dos processos físicos, químicos e biológicos à ozonólise possibilitaria o tratamento deste efluente de forma adequada, obedecendo aos limites preconizados pelo CONAMA 430/2011, e o subsequente uso, reuso ou até mesmo descarte no meio ambiente.

5.1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para otimização de processos oxidativos deve-se levar em consideração os parâmetros que regem estes sistemas, tais como:

I) Influência do pH

Como bem discutido por este trabalho a taxa de geração de radicais é influenciada diretamente pelo pH da solução e, por conseguinte, valores adequados devem ser escolhidos a fim da obtenção da mais alta eficiência de redução de poluentes.

II) Efeito inibidor causado por sequestro de radicais

A presença de carbonatos, e adição de peróxido ao tratamento resulta em uma redução significativa da eficiência na redução de poluentes devido ao efeito inibidor causado pelo sequestro de radicais.

Condições devem ser otimizadas, tais como o controle de pH para modificação do equilíbrio do sistema carbonato e ou dosagens obedecendo valores limites entre peróxido/substrato.

III) Eficiência de transferência de massa

Em sistemas por ozonólise que requerem transferir moléculas de ozônio da fase gasosa para a fase líquida deve-se haver um controle e otimização da vazão do gás. Tal otimização se faz necessário afim de reduzir custos operacionais e de se obter uma absorção eficiente de ozônio resultando em aumento na eficiência quântica e conseqüente diminuição no tempo de tratamento.

IV) Adição de catalisadores

A adição de peróxido, por exemplo, para aumentar a eficiência de processos fotolíticos ou por ozonização deve ser bem estudada para contornar o efeito inibidor que o excesso desse catalisador pode causar. Melhores dosagens e faixa de pH devem ser avaliadas para melhor eficiência.

Por fim, a combinação de todos estes fatores torna os processos oxidativos sistemas complexos e de difícil otimização. Contudo, a otimização de todos estes parâmetros deve ser considerada para a correta comparação e avaliação na escolha do método de tratamento mais adequado a ser aplicado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AI, Z.; YANG, P.; LU, X. Degradation of 4-chlorophenol by a microwave assisted photocatalysis method. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, n. 1-3, p. 147-152, 2005.

ALAPI, T.; DOMBI, A. Comparative study of the UV and UV/VUV photolysis of phenol in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, 188:409–418, 2007.

ALATON, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHNEMANN, D. W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. **Water Research**, 36:1143-1154, 2002.

ALATON, I.; BALCIOGLU, I. The effect of pre-ozonation on the H₂O₂/UV treatment of raw and biological pre-treated textile industry wastewater. **Water Science & Technology**, 45: 297-304 2002.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v.27, n. 5, 818-824, 2004.

ALMEIDA, C. V. D. S.; MACEDO, M. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R.; QUEISSADA, D. D. Indanthrene Blue Dye Degradation by UV/H₂O₂ Process: H₂O₂ as a Single or Fractioned Aliquot? **Environmental Engineering Science**, 32(11), 930-937, 2015.

ALNAIZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, v. 4, n. 3, 233-244, 2000.

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 2186-2195, 2012.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, 53, 51-59, 1999.

APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. **American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA**, 2005.

AUDUREAU, J.; FILIOL, C.; BOULE, P.; LEMAIRE, J. Photolysis And Photo-Oxydation Of Phenol In Aqueous-Solution. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, 73(6), 613-620, 1976.

BABUPONNUSAMI, A.; MUTHUKUMAR, K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 1, p. 557-572, 2014.

BAGAL, M. V.; GOGATE, P.R. Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 21, n. 3, 1035-1043, 2014.

BALCIOĞLU, I. A.; ÖTKER, M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes. **Chemosphere**, 50(1), 85-95, 2003.

BALCIOĞLU, I.; ARSLAN, I. Treatment of textile industry wastewater by enhanced photocatalytic oxidation reaction. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, 4: pp.189-195, 1999.

BARIK, A. J.; GOGATE, P. R. Degradation of 4-chloro 2-aminophenol using a novel combined process based on hydrodynamic cavitation, UV photolysis and ozone. **Ultrasonics Sonochemistry**, 30, 70-78, 2016.

BARTÁK, P.; ČÁP, L. Determination of phenols by solid-phase microextraction. **Journal of Chromatography A**, v. 767, n. 1-2, 171-175, 1997.

BAYRAKTAR, D.; ONOGUR, T. A. Investigation of the aroma impact volatiles in Turkish pine honey samples produced in Marmaris, Datca and Fethiye regions by SPME/GC/MS technique. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 46, n. 5, p. 1060-1065, 2011.

BÉLTRAN, F. J.; GONZÁLES, M.; GONZÁLES, J. F. Industrial wastewater advanced oxidation. Part I. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. **Water Research**, 31, pp.2405-2414, 1997.

BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, J. F.; ÁLVAREZ, P. Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada I: Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono/radiación ultravioleta. **Ingeniería Química**, 331,161–168, 1997.

BENÍTEZ, J. F.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; ACERO, J. L.; PINILLA, M. L. Simultaneous photodegradation and ozonation plus UV radiation of phenolic acids—major pollutant in agro-industrial wastewaters. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 70 (3), 253–260, 1997.

BENITEZ, F. J.; ACERO, J. L.; REAL, F. J. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials B**, 89, pp. 51-65, 2002.

BIANCHI, F.; CARERI, M.; MAFFINI, M.; MANGIA, A.; MUCCHINO, C. A fast and effective routine method based on SPME and GC/ICP-MS for the monitoring of organotin compounds in surface and seawater. **Current Analytical Chemistry**, 6(3), 223-227, 2010.

BIANCHI, F.; MATTAROZZI, M.; CARERI, M.; MANGIA, A.; MUSCI, M.; GRASSELLI, F.; ... & BASINI, G. An SPME–GC–MS method using an octadecyl silica fibre for the determination of the potential angiogenesis modulators 17 β -estradiol and 2-methoxyestradiol in culture media. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, 396(7), 2639-2645, 2010.

BILOTTA, P.; DANIEL, L. A. Ozônio e Radiação UV na Inativação de Indicadores Patogênicos em Esgoto Sanitário: Uma Análise Comparativa. **Revista Minerva**, v. 3, p. 199-207, 2006.

BLAKE, D. **Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air.** National Technical Information Service (NTIS), U.S. Department of commerce, Springfield, 2001.

BLANCO, G.; RODRÍGUEZ, L. Descontaminación de aguas residuales mediante fotocátalisis solar. **Ingeniería Química**, 286: pp. 129-137, 1993.

BLANCO, J.; MALATO, S. **Tecnología de Fotocatálisis Solar.** Cuadernos Monográficos 31. Instituto de Estudios Almerienses de la Diputación de Almería. Almería, Espanha, 1996.

BOITSOV, S.; MEIER, S.; KLUNGSOYR, J.; SVARDAL, A. Gas chromatography-mass spectrometry analysis of alkylphenols in produced water from offshore oil installations as pentafluorobenzoate derivatives. **Journal of Chromatography A**, v. 1059, n. 1-2, p. 131-41, 2004.

BORTOLUZZI, J. H. **Aplicação da técnica de SPME-GC-MS na determinação dos produtos voláteis gerados na degradação térmica de polímeros**. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

BOSSMANN, S. H.; OLIVEROS, E.; GOB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; WORNER, M.; BRAUN, A. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. **Journal of Physical Chemistry**, 102, 5542-5550, 1998.

BP. **BP Statistical Review of World Energy**. British Petroleum, 2012.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W.; Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 764 p. 1979.

BRYANT, R. J.; MCCLUNG, A. M. Volatile profiles of aromatic and non-aromatic rice cultivars using SPME/GC-MS. **Food Chemistry**, v. 124, n. 2, 501-513, 2011.

BU, L.; ZHOU, S.; SHI, Z.; DENG, L.; LI, G.; YI, Q.; GAO, N. Degradation of oxcarbazepine by UV-activated persulfate oxidation: kinetics, mechanisms, and pathways. **Environmental Science and Pollution Research**, 23(3), 2848-2855, 2016.

BUCHHOLZ, K. D. Determination of phenols by solid-phase microextraction and gas chromatographic analysis. **Environment Science Technology**, v. 27, n. 13, p. 2844-2848, 1993.

BUCHHOLZ, K. D.; PAWLISZYN, J. Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols. **Analytical Chemistry**, v. 66, n. 1, p. 160-167, 1994.

BUDZIAK, D. Desenvolvimento de método para a determinação de trihalometanos em águas de Florianópolis – SC usando purge & trap e cromatografia gasosa. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

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

BUSTOS-TERRONES, Y.; RANGEL-PERAZA, J. G.; SANHOUSE, A.; BANDALA, E. R.; TORRES, L. G. Degradation of organic matter from wastewater using advanced primary treatment by O₃ and O₃/UV in a pilot plant. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, Appropriate Technology and Climate Change Adaptation for Water Resources Management**, 91, 61-67, 2016.

CANEVALI, C.; MORAZZONI, F.; SCOTTI, R.; BELLOBONO, I. R.; GIUSTI, M.; SOMMARIVA, M.; D'ARIENZO, M.; TESTINO, A.; MUSINU, A., CANNAS, C. Nanocrystalline TiO₂ with Enhanced Photoinduced Charge Separation as Catalyst for the Phenol Degradation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2006, 1-6, 2006.

CASTRANTAS, H. M.; GIBILISCO, R. D. UV destruction of phenolic compounds under alkaline conditions. In **IN: Emerging Technologies in Hazardous Waste Management. ACS Symposium Series 422. American Chemical Society, Washington, DC. 1990. 77-99, 1990.**

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de águas residuárias industriais**. CETESB, São Paulo, 2009.

CHEN, X.; RICHARD, J.; LIU, Y.; DOPP, E.; TUERK, J.; BESTER, K. Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment. **Water Research**, 46(7), 2247-2256, 2012.

CHOU, M.; CHANG, K. Decomposition of Aqueous 2,2,3,3-Tetra-Fluoro-Propanol by UV/O₃ Process. **Journal of Environmental Engineering**, v. 133, p. 979-986, 2007.

CHRISTENSEN, H.; SEHESTED, K.; CORFITZEN, H. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 9, p. 1588-1590, 1982.

CHUN, H.; YIZHONG, W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. **Chemosphere**, 39, 2107-2115, 1999.

CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos Dos Parâmetros Operacionais Na Fotodegradação Do Azo Corante Direct Red 23 na Interface Dióxido de Titânio/Água. **Química Nova**, v. 30, n.8, 1896-1899, 2007.

COELHO, A.; CASTRO, A. V.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA, G. L. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Material**, 137:178-184, 2006.

COLLARES, S. **Avaliação do uso de recursos hídricos em refinarias de petróleo: um estudo de caso na PETROBRAS**. Dissertação (Mestrado em Sistema de Gestão) - Universidade Federal Fluminense (UFF), 2004.

CÓLON, G.; HIDALGO, M. C.; NAVIO, J. A. Photocatalytic deactivation of commercial TiO₂ samples during simultaneous photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of salicylic acid. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 138, 79-85, 2001

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. 2011. Resolução nº 430. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2005. Resolução Conama no 357. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/conama/>>

CONTRERAS, S.; RODRÍGUEZ, M.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S.; CASADO, J. Oxidation of nitrobenzene by O₃/UV: The influence of H₂O₂ and Fe(III). Experiences in a pilot plant. **Water Science & Technology**, 44: 39-46, 2001.

DANTAS, R. F.; CONTRERAS, S.; SANS, C.; ESPLUGAS, S. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, 150(3), 790-794, 2008.

DAVIS, R. A.; RINKER, R. G.; SANDALL, O. C. Kinetics of the reaction of ozone with 2,4,6-trichlorophenol. **Journal of Hazardous Material**, 41, 65–72, 1995.

DE LAAT, J.; TACE, E.; DORE, M. Etude de l'oxydation de chloroethanes en milieu aqueux dilue par H₂O₂/UV. **Water Research**, v. 28, n. 12, 2507-2519, 1994.

DENG, J.; SHAO, Y.; GAO, N.; XIA, S.; TAN, C.; ZHOU, S.; HU, X. Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water. **Chemical Engineering Journal**, 222, 150-158, 2013.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, 12, 214–219, 1980.

DEVLIN, H. R.; HARRIS, I. J. Mechanism of the oxidation of aqueous phenol with dissolved oxygen. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, 23 (4), 387-392, 1984.

DIAZ, J.; RODRIGUEZ, J.; PONCE, S.; SOLES, J.; ESTRADA, W. Solar Photocatalytic Decontamination of Phenol Using Pyrolytic TiO₂ Films Deposited Inside Glass Tubing. **Journal of Solar Energy Engineering**, V. 129, Issue 1, pp. 94-99, 2007.

DILLER, R.; FORNEFETT, I.; SIEBERS, U.; BAHNEMANN, D. W. Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A.**, 96, 231-236, 1996.

DIYA'UDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A. A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, 89(2), 95-105, 2011.

DJOZAN, D J.; BAHAR, S. Monitoring of phenol and 4-chlorophenol in petrochemical sewage using solid-phase microextraction and capillary gas chromatography. **Chromatographia**, 58, No. 9/10, 2003.

EFTAXIAS, A. **Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol in a Trickle Bed Reactor: Kinetics and Reactor Modelling**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -, Escola Técnica Superior de Engenharia Química - Universitat Rovira i Virgili Tarragona, 2002.

EISERT, R.; PAWLISZYN, J. Design of automated solid-phase microextraction for trace analysis of organic compounds in aqueous samples. **Journal of Chromatography A**, 776: 293-303, 1996.

EPA. **Environmental Protection Agency. Method 625, Base/neutrals and acids**. Part VIII, 40 CFR Part 136, US, Washington, DC 1984, p. 153.

EPA. **Environmental Protection Agency. Method 8041, Phenols by Gas Chromatography: Capillary column Technique**. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1995, p. 151.

EPA. **Environmental Protection Agency. Sector Notebook Project, Petroleum Refinery**, 1995.

EPA. **US. Environmental Protection Agency. Office of Compliance Sector Notebook: Profile of the Petroleum Refining Industry.** Washington, 146 p., 1995.

ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. **Water Research**, 36, 1034-1042, 2002.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Material**, 170, 530-551, 2009.

FAKSNES, L. G.; GRINI, P. G.; DALING, P. S. Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water. **Marine Pollution Bulletin**, 48(7), 731-742, 2004.

FARAG, A. M.; HARPER, D. D. A review of environmental impacts of salts from produced waters on aquatic resources. **International Journal of Coal Geology**, 126: 157-161, 2014.

FERNÁNDEZ-ALBA, A. R.; HERNANDO, D.; AGÜERA, A.; CÁCERES, J.; MALATO, S. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. **Water Research**, 36, 4255-4262 2002.

FICA-PIRAS, P. **Refinery Effluent Nitrification Studies in Triphasic Bioreactors.** DSc Thesis (in Portuguese), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.

FORERO, J. E.; DUQUE, J. J.; RIOS, F.; DIAZ, J. Ozone for phenol treatment in industrial wastewater. **CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro**, 2(2), 17-26, 2001.

FORRESTAL, C.; STOLL, Z.; XU, P.; REN, Z. J. Microbial capacitive desalination for integrated organic matter and salt removal and energy production from unconventional natural gas produced water. **Environmental Science: Water Research & Technology**, 1(1), 47-55, 2015.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, 23(4), 504-511, 2000.

FUJISHIMA, A., HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, 238(7), 37-38, 1972.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H.; ZAINAL, Z.; HUSSEIN, M. Z. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions. **Journal of Hazardous Materials**, 168(1), 57-63, 2009.

GIMENO, O.; CARBAJO, M.; BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J. Phenol and substituted phenols AOPs remediation. **Journal of Hazardous Materials**, 119(1), 99-108, 2005.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science & Engineering**, 9, 335-352, 1987.

GLAZE, W.; CHAPIN, D. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone: Science & Engineering**, 9, 335-342, 1987.

GLAZE, W.; KANG, J. Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 28, 1580-1587, 1989.

GOI, A.; TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study. **Chemosphere**, 46, 913-922, 2002.

GOMES, A. P. P. **Gestão Ambiental da água produzida na Indústria de Petróleo: Melhores práticas e experiências internacionais**. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

GRAU, P.; DA-RIN, B. P. Management of toxicity effects in a large wastewater treatment plant. **Water Science & Technology**, 36 (2-3), 1997.

GUARACHO, V. V.; KAMINARI, N. M. S.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A. Central composite experimental design applied to removal of lead and nickel from sand. **Journal of Hazardous Materials**, 172, n. 2, 1087-1092, 2009.

GUITTONNEAU, S.; GLAZE, W.; DUGUET, J.; WABLE, O. Proceedings 10th Ozone World Congress, **Characterization of natural**

waters for potential to oxidize organic pollutants with ozone. Zürich, Switzerland, 1991.

GUROL, M.; VASTISTAS, R. Oxidation of phenol compounds by ozone and ozone+UV radiation: a comparative study. **Water Research**, 21, 895-900, 1987.

HAAG, W. R.; YAO, C. C. D. Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals With Several Drinking-Water Contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 26, n. 5, 1005–1013, 1992.

HAMAD, D.; DHIB, R.; MEHRVAR, M. Photochemical Degradation of Aqueous Polyvinyl Alcohol in a Continuous UV/H₂O₂ Process: Experimental and Statistical Analysis. **Journal of Polymers and the Environment**, 24(1), 72-83, 2016.

HANSEN, R.; DAVIES, S. Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. **Chemical Engineering Research & Design**, 72, 176–188, 1994.

HERRMANN, J. M.; GUILLARD, C.; ARGUELLO, M.; AGÜERA, A.; TEJEDOR, A.; PIEDRA, L.; ALBA, A. F. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. **Catalysis Today**, 54, 353-367, 1999.

HIRVONEN, A.; TRAPIDO, M.; HENTUNEN, J.; TARHANEN, J. Formation of hydroxylated and dimeric intermediates during oxidation of chlorinated phenols in aqueous solution. **Chemosphere**, 41:1211-1218, 2000.

HOIGNÉ, J.; BADER, H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II. Dissociating organic compounds. **Water Research**, 7, 2, 85–194, 1983.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. International **Journal of Low-Carbon Technologies**, cts049, 2012.

IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review. **Journal of Environmental Engineering and Science**, 5, 2, 81–135, 2006.

KAHRU, A.; PÖLLUMAA, L.; BLINOVA, I.; REIMAN, R.; RÄTSEP, A. P4F135-Chemicalversus toxicological analysis in characterization of

phenolic pollution: A test battery approach. **Toxicology Letters**, 95, 236, 1998.

KEARNEY, P. C.; MULDOON, M. T.; SOMICH, C. J. UV-ozonation of eleven major pesticides as a waste disposal pre-treatment. **Chemosphere**, 16, 2321–2330, 1987.

KHUNTIA, S.; MAJUMDER, S. K.; GHOSH, P. Chemical Engineering Research and Design Quantitative prediction of generation of hydroxyl radicals from ozone microbubbles. **Chemical Engineering Research and Design**, 98, 231–239, 2015.

KITIS, M.; ADAMS, C. D.; DAIGGER, G. T. The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants. **Water Research**, 33, 2561-2568, 1999.

KRINGSTAD, K. P.; LINDSTRÖM, K. Spent liquors from pulp bleaching. **Environmental Science & Technology**, 18, n. 8, 236A-248A, 1984.

KRONHOLM, J.; REVILLA-RUIZ, P.; PORRAS S. P.; HARTONEN, K.; CARABIAS-MARTINEZ, R.; RIEKKOLA, M. L. Comparison of gas chromatography–mass spectrometry and capillary electrophoresis in analysis of phenolic compounds, extracted from solid matrices with pressurized hot water. **Journal of Chromatography A.**, 1022: pp.916, 2004.

KUNZ, A; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, 78-82, 2002.

KUO, W. S. Destruction of toxic organics in water by an injection-type downflow UV/O₃ oxidation reactor. **Ozone: Science & Engineering**, 21(5), 539-550, 1999.

KUO, W. S. Synergistic effects of combination of photolysis and ozonation on destruction of chlorophenols in water. **Chemosphere**, 39(11), 1853–1860, 1999

KUSIC, H.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L. Minimization of organic pollutant content in aqueous solution by means of AOPs: UV and ozone-based technologies. **Chemical Engineering Journal**, 123, 127-137, 2006.

KUTAL, C.; SERPONE, N. (ed); **Photosensitive metal – Organic systems. Mechanistic principles and applications.** American Chemical Society – ACS, 238, 1993.

LAI, H. F.; CHEN, C. C.; CHANG, Y. K.; LU, C. S.; WU, R. J. Efficient photocatalytic degradation of thiobencarb over BiVO₄ driven by visible light: parameter and reaction pathway investigations. **Separation and Purification Technology**, 122, 78-86, 2014.

LAPERTOT, M. **A strategy for xenobiotic removal using photocatalytic treatment, microbial degradation or integrated photocatalytic-biological process.** Tese (Doutorado ET INGÉNIERIE DE L'ENVIRONNEMENT) - Faculdade ENVIRONNEMENT NATUREL, Dijon, França, 2006.

LATT, J. D. Degradation of chloroethanes in dilute aqueous solution by H₂O₂/UV. **Water Research**, 28, 2507-2519, 1994.

LEE, K.; NEFF, J. M.; **Produced Water Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies**; Springer: New York, USA, 2011.

LEE, M. R.; YEH, Y. C.; HSIANG, W. S.; HWANG, B. H. Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for determining chlorophenols from landfill leaches and soil. **Journal of Chromatography A**, 806(2), 317-324, 1998.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, 93(2), 671-698, 1993.

LIAO, C. H.; GUROL, M. D. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide. **Environmental Science & Technology**, 29, n. 12, 3007-3014, 1995.

LIAO, C. H.; KANG, S. F.; WU, F. A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process. **Chemosphere**, 44(5), 1193-1200, 2001.

LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalysis – Transition metal ions in photocatalytic systems (Review). **Applied Catalysis B: Environmental**, 23, pp. 89-114, 1999.

LIU, Y.; ZHU, Y.; XU, J.; BAI, X.; ZONG, R.; ZHU, Y. Degradation and mineralization mechanism of phenol by BiPO₄ photocatalysis assisted

with H₂O₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, 142-143, 561–567, 2013.

LLOMPART, M.; LOURIDO, M.; LANDÍN, P.; GARCÍA-JARES, C.; CELA, R. Optimization of a derivatization-solid-phase microextraction method for the analysis of thirty phenolic pollutants in water samples. **Journal of Chromatography A**, 963, n. 1-2, p. 137-148, 2002.

LORD, H.; PAWLISZYN, J. Microextraction of Drugs. **Journal of Chromatography A**, 902, 17-63, 1994.

LOUCH, D.; MOTLAGH, S.; PAWLISZYN, J. Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers. **Analytical Chemistry**, 64(10), 1187-1199, 1992.

LOVATEL, A. A. **Geração de EPS no tratamento de água residuária de refinaria de petróleo em MBR e sua influência em micro e ultrafiltração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de Caxias do Sul, 2011.

LU, J.; WANG, X.; SHAN, B.; LI, X.; WANG, W. Analysis of chemical compositions contributable to chemical oxygen demand (COD) of oilfield produced water. **Chemosphere**, 62(2), 322-331, 2006.

LUCK, F. Wet air oxidation: past, present and future. **Catalysis Today**, 53(1), 81-91, 1999.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, São Paulo , v. 30, n. 1, 198-205, 2007.

MANIKANDAN, P.; PALANISAMY, P. N.; BASKAR, R.; SIVAKUMAR, P.; SAKTHISHARMILA, P. Optimization of treatment efficiency of UV/H₂O₂ process on simulated textile industry wastewater. **Desalination and Water Treatment**, 1-12, 2016.

MANTZAVINOS, D.; LAUER, E.; HELLENBRAND, R.; LIVINGSTON, A. G., METCALFE, I. S. Wet Oxidation as a Pretreatment Method for Wastewaters Contaminated by Bioresistant Organics. **Water Science & Technology**, 36 (2-3), 109-116, 1997.

MARTENDAL, E.; BUDZIAK, D.; CARASEK, E. Application of fractional factorial experimental and Box-Behnken designs for optimization of single-drop microextraction of 2,4,6-trichloroanisole and

2,4,6-tribromoanisole from wine samples. **Journal of Chromatography A**, 1148, n. 2, 131-136, 2007.

MASCOLO, G.; CIANNARELLA, R.; BALEST, L.; LOPEZ, A. Effectiveness of UV-based advanced oxidation processes for the remediation of hydrocarbon pollution in the groundwater: A laboratory investigation. **Journal of Hazardous Materials**, 152(3), 1138-1145, 2008.

MASCOLO, G.; LAERA, G.; POLLICE, A.; CASSANO, D.; PINTO, A.; SALERNO, C.; LOPEZ, A. Effective organics degradation from pharmaceutical wastewater by an integrated process including membrane bioreactor and ozonation. **Chemosphere**, 78, n. 9, 1100–1109, 2010.

MASENDE, Z. P. G., **Catalytic wet oxidation of organic wastes using platinum catalysts**. Tese (Doutorado) - Technische Universiteit Eindhoven, Netherlands, 2004.

MASON, R. L.; GUNST, R. F.; HESS, J. J. **Statistical Design and Analysis of Experiments with Applications to Engineering and Science**; John Wiley and Sons Inc. An International Thomson Publishing: Europe, London, 1V7AA, Hoboken, NJ, 2003.

MATOS, J.; LAINE, J.; HERRMANN, J. M.; UZCATEGUI, D.; BRITO, J. L. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 70, 461–469, 2007.

MBOULA, V. M.; HÉQUET, V.; ANDRES, Y.; PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; DOÑA-RODRÍGUEZ, J. M.; SILVA, A. M.; FALARAS, P. Photocatalytic Degradation of Endocrine Disruptor Compounds under Simulated Solar Light. **Water Research** 47 (12): 3997–4005, 2013.

MESTRES, M.; MARTI, M. P.; BUSTO, O.; GAUSCH, J. Analysis of low-volatility organic sulphur compounds microextraction and gas chromatography. **Journal of Chromatography A.**, 881, 583–590, 2000.

METCALF e EDDY INC., **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**, 4rd edition, revised by: G. Tchobanoglous, F.L. Burton, McGraw-Hill, New York, 2003.

MILLER, P. L.; CHIN, Y. P. Indirect photolysis promoted by natural and engineered wetland water constituents: Processes leading toalachlor

degradation. **Environmental Science & Technology**, 39, n. 12, 4454-4462, 2005.

MILLER, P. L.; CHIN, Y. P. Indirect photolysis promoted by natural and engineered wetland water constituents: Processes leading to alachlor degradation. **Environmental Science & Technology**, 39, 4454-4462, 2005.

MOLINER-MARTÍNEZ, Y.; SERRA-MORA, P.; VERDÚ-ANDRÉS, J.; HERRÁEZ-HERNÁNDEZ, R.; CAMPÍNS-FALCÓ, P. Analysis of polar triazines and degradation products in waters by in-tube solid-phase microextraction and capillary chromatography: an environmentally friendly method. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 407(5), 1485-1497, 2015.

MOKRINI, A.; OUSSI, D.; ESPLUGAS, S. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. **Water Science & Technology**, 35, 95-102, 1997.

MONDARDO, R. I. **Influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas via filtração direta descendente em manancial com elevadas concentrações de microalgas e cianobactérias**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C.; HUBELE, N. F. **Engineering statistics**. John Wiley & Sons, 2009.

MORAES, S. G.; FREIRE, R. S.; DURÁN, N. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, 40, 369-373, 2000.

MORAIS, A. A. **Uso de ozônio como pré e pós-tratamento de efluentes da indústria de celulose kraft branqueada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, 2006.

MORAIS, J. L. **Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, 2005.

MOTLAGH, S.; PAWLISZYN, J. On-line monitoring of flowing samples using solid phase microextraction-gas chromatography. **Analytical Chimica Acta**, 284, 265, 1993.

MOUSAVI, M.; NOROOZIAN, E.; JALALI-HERAVI, M., MOLLAHOSSEINI, A. Optimization of solid-phase microextraction of volatile phenols in water by a polyaniline-coated Pt-fiber using experimental design. **Analytica Chimica Acta**, 581, 71–77, 2007.

MOUSLY, K. A.; CAMPBELL, J. A.; COWIE, M. The International Association of Oil & Gas Producers (OGP) Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) Management Guideline. In: **Asia Pacific Health, Safety, Security and Environment Conference**. Society of Petroleum Engineers, 2009.

NEFF, J. M. (2002). **Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water**. Elsevier, 2002

NEFF, J.; LEE, K.; DeBLOIS, E. M. Produced water: Overview of composition, fates and effects. Cap. 1 In: **Produced water, environmental risks and advances in mitigation TEchnologies**. Lee, K. & Neff, J. (eds.). Springer Science, 608p, 2011-a.

NEILSON, A. H.; ALLARD, A. S.; HYNNING, P. Å.; REMBERGER, M. Distribution, fate and persistence of organochlorine compounds formed during production of bleached pulp. **Toxicological & Environmental Chemistry**, 30, n. 1-2, 3-41, 1991.

NOME, R. C. **Uso de um novo método de agitação para micro-extração em fase sólida – SPME na determinação de fenóis em água**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

NOME, R. C.; CARASEK, E. Comparative Study of the use of Flow-through systems with and without air segmentation for determination of phenols by Solid-phase Microextraction-Gas chromatography. **Chromatographia**, 59, 387-391, 2004.

OHLENBUSCH, G.; KUMKE, M. U.; FRIMMEL, F. H. Sorption of phenols to dissolved organic matter investigated by solid phase microextraction. **Science of the Total Environment**, 253, n. 1, 63-74, 2000.

OLIVEIRA, A. F. **Preparação de fibras de micro-extração em fase sólida recobertas com poli(dimetilsiloxano) por processo sol-gel. Aplicação para determinação de btex em amostras aquosas**. Dissertação (Mestrado submetida em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

OLIVEIRA, J. S. **Tratamento de água produzida utilizando a eletroflotação e o processo combinado eletroflotação/fenton em reator de reciclo fechado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2014.

OLLIS, D. F.; AL-EKABI, H. **Photocatalytic purification and treatment of water and air: proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, London, Ontario, Canada, 8-13 November, 1992.** Elsevier Science Ltd., 1993.

OZKAYA, B. Chlorophenols in leachates originating from different landfills and aerobic composting plants. **Journal of Hazardous Materials B**, 124, 107-112, 2005.

PANDIYAN, T.; RIVAS, O. M.; MARTÍNEZ, J. O.; AMEZCUA, G. B.; CARRILLO, M. A. M. Comparison of methods for the photochemical degradation of chlorophenols. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 146, 149-155, 2002.

PATNAIK, P. **A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances**, 2nd Ed., New York: Jhon Wiley & Sons, 1999.

PATSIOS, S. I.; SARASIDIS, V. C.; KARABELAS, A. J. A hybrid photocatalysis-ultrafiltration continuous process for humic acids degradation. **Separation and Purification Technology**, 104, 333-341, 2013.

PAWLISZYN, J. **Applications of Solid Phase Microextraction.** The Royal Society of Chemistry, 1999.

PAWLISZYN, J. **Solid Phase Microextraction: Theory and Practice.** Wiley-VCH. New York: 1997.

PEÑALVER, A.; POCURULL, E.; BORRULL, F.; MARCÉ, R. M., Trends in solid phase microextraction for determining organic pollutants in environmental samples. **Trends in Analytical Chemistry**, 18, 8, 557, 1999.

PERA-TITUS, M.; GARCIA-MOLINA, V.; BAÑOS, M. A.; GIMÉNEZ, J.; ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, 47, n. 4, 219-256, 2004.

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 130-136, 2005.

PERISIC, D. J.; KOVACIC, M.; KUSIC, H.; STANGAR, U. L.; MARIN, V.; BOZIC, A. L. Comparative analysis of UV-C/H₂O₂ and UV-A/TiO₂ processes for the degradation of diclofenac in water. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, 1-12, 2016.

PEYTON, G.; GLAZE, W. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. **Environmental Science & Technology**, 22, 761-767, 1988.

PICHAT, P.; GUILLARD, C.; AMALRIC, L.; RENARD, A. C.; PLAIDY, O. Assessment of the importance of the role of H₂O₂ and O₂(O⁻) in the photocatalytic degradation of 1,2-dimethoxybenzene. **Solar Energ Mater Solar Cells**, 38 (1-4), 391-399, 1995.

PINES, D. S.; RECKHOW D. A. Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation on of oxalic acid. **Environmental Science & Technology**, 36, 19, 4046-4051, 2002.

POLO, M.; LLOMPART, M.; GARCIA-JARES, C.; GOMEZ-NOYA, G.; BOLLAIN, M., CELA, R. Development of a solid-phase microextraction method for the analysis of phenolic flame retardants in water samples. **Journal of Chromatography A**, 1124, 11–21, 2006.

PUIG, D.; BARCELO, D. Determination of phenolic compounds in water and wastewater. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 15, n. 8, 362-375, 1996.

RAO, Y. F.; QU, L.; YANG, H.; CHU, W. Degradation of carbamazepine by Fe (II)-activated persulfate process. **Journal of Hazardous Materials**, 268, 23-32, 2014.

RAO, Y.; XUE, D.; PAN, H.; FENG, J.; LI, Y. Degradation of ibuprofen by a synergistic UV/Fe (III)/Oxone process. **Chemical Engineering Journal**, 283, 65-75, 2016.

RAUF, M. A.; ALI, L.; SADIG, M. S. A. Y.; ASHRAF, S. S.; HISAINDEE, S. Comparative degradation studies of Malachite Green and Thiazole Yellow G and their binary mixture using UV/H₂O₂. **Desalination and Water Treatment**, 1-7, 2015.

REZENDE, C. L. **Utilização da técnica respirométrica para a avaliação do desempenho de sistemas de lodos ativados aplicados ao tratamento de efluentes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul (UCS), 2014.

RICE, R. G.; ROBSON, C. M.; MILLER, G. W.; HILL, A. B. Uses of ozone in drinking water treatment. **Journal of the American Water Works Association**, 73, 44-47, 1981.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução á Química Ambiental.** Porto Alegre: Editora Bookman, 2004. 154 p.

RODRIGUEZ, C.; DOMINGUEZ, A.; SANROMAN, A. Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidised bed reactor. **Chemosphere**, 46, 83-86, 2002.

RODRÍGUEZ, M. **Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement.** Tese (Doctorado de Ingeniería Química Ambiental) - Universidad de Barcelona, Espanha, 2002.

RODRIGUEZ, M.; SARRIA, V.; ESPLUGAS, S. E PULGARIN, C. Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** 151, 129-135, 2002.

ROSAL, R.; RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J. A.; PETRE, A.; GARCÍA-CALVO, E.; GÓMEZ, M. J., ... & FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. **Water Research**, 44, n. 2, 578-588, 2010.

RUPPERT, G.; BAUER, R.; HEISLER, G. J. UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the photo-Fenton reaction—Comparison of AOP's for wastewater treatment. **Chemosphere**, 28, 1447-1454, 1994.

SAIEN, J.; NEJATI, H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. **Journal of Hazardous Materials**, 148, 491-495, 2007.

SANCHEZ-PRADO, L.; LLOMPART, M.; LORES, M.; GARCÍA-JARES, C.; BAYONA, J. M.; CELA, R. Monitoring the photochemical degradation of triclosan in wastewater by UV light and sunlight using solid-phase microextraction. **Chemosphere**, 65, 1338-1347, 2006.

SAN ROMÁN, I.; ALONSO, M. L.; BARTOLOMÉ, L.; GALDAMES, A.; GOITI, E.; OCEJO, M.; ... VILAS, J. L. Relevance study of bare and coated zero valent iron nanoparticles for lindane degradation from its by-product monitorization. **Chemosphere**, 93(7), 1324-1332, 2013.

SANTOS, F. V.; AZEVEDO, E. B.; SANT'ANNA JR., G. L., DEZOTTI, M. Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 23, No. 04, 451-460, 2006.

SATHYA, G.; NAIDU, N.; PANDA, T. Application of response surface methodology to evaluate some aspects on stability of pectolytic enzymes from *Aspergillus niger*. **Biochemical Engineering Journal**, 2(1), 71-77, 1998.

SCHEREN, P. A. G. M. **Integrated Water Pollution Assessment in Data- and Resource- Poor Situations. Lake Victoria and Gulf of Guinea Case Studies**. Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2003.

SCHERTENLEIB, R.; GUJER, W. On the path to new strategies in urban water management. **EAWAG news**, v. 48, 3-5, 2000.

SCHRANK, S. G. **Tratamento de efluentes da indústria de couros através de processos avançados de oxidação**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) -Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

SELLI, E.; BIANCHI, C. L.; PIROLA, C.; BERTELLI, M. Degradation of Methyl Tert-Butyl Ether in Water: Effects of the Combined Use of Sonolysis and Photocatalysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, 12 (5), 395-400, 2005.

SHEPHARD, G. S.; STOCKENSTRÖM, S.; VILLIERS, D.; ENGELBRECHT, W. J.; WESSELS, G. F. S. Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst. **Water Research**, 36, 140-146, 2002.

SHIKLOMANOV, I. A. **Comprehensive Assessment of the Freshwater Resources of the World: Assessment of Water Resources and Water Availability in the World**. Stockholm, Sweden: World Meteorological Organization and Stockholm Environment Institute, 1997.

SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, 29, n. 2, 310-317, 2006.

SIMÕES, N. G.; CARDOSO, V. V.; FERREIRA, E.; BENOLIEL, M. J., ALMEIDA, C. M. M. Experimental and statistical validation of SPME-GC-MS analysis of phenol and chlorophenols in raw and treated water. **Chemosphere**, 68, 501-510, 2007.

SOUZA, E. S.; CARASEK, E. A new procedure for solid-phase microextraction using a flow-through system with air segmentation; **Analyst**, 127, 603, 2002.

SOUZA, F. B. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

STASHENKO, E. E.; MARTÍNEZ, J. R. Derivatization and solid-phase microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, (23) 8, 2004.

Stephenson, M. T. **A survey of produced water studies**. In: Ray, J., Engelhardt, F. (Eds.), **Produced Water. Technological/Environmental Issues and Solutions**. Plenum Press, New York, 1992

STEPNOWSKI, P.; SIEDLECKA, E. M.; BEHREND, P.; JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. **Water Research**, 36, 2167-2172, 2002.

SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of Advanced Oxidation Processes (AOP) Using O₃, UV, and TiO₂ for the Degradation of Phenol in Water. **Journal of Water Process Engineering**, 7, 54-60, 2015.

TAN, C.; GAO, N.; DENG, Y.; ZHANG, Y.; SUI, M.; DENG, J.; ZHOU, S. Degradation of antipyrine by UV, UV/H₂O₂ and UV/PS. **Journal of Hazardous Materials**, 260, 1008-1016, 2013.

TAWABINI, B.; ZUBAIR, A. Bromate Control in Phenol-Contaminated Water Treated by UV and Ozone Processes. **Desalination**, 267(1), 16-19, 2011.

TCHAIKOVSKAYA, O.; SOKOLOVA, I.; KONDRATIEVA, L.; KARETNIKOVA, E. Role of photochemical and microbial degradation

of phenol in water. **International Journal of Photoenergy**, 3(4), 177-180, 2001.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª Edição, Editora Interciência, Petrobrás, Rio de Janeiro (2004).

TRAPIDO, M.; HIRVONEN, A.; VERESSININA, Y.; HENTUNEN, J.; MUNTER, R. Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols, **Ozone-Science Engineering**, 19, 75-96, 1997.

TRAPIDO, M.; VERESSININA, Y.; KALLAS, J. Degradation of aqueous nitrophenols by ozone combined with UV-radiation and hydrogen peroxide. **Ozone: Science & Engineering**, 23, 333-342, 2001.

TRATNYEK, P G; HOIGNÉ, J. Oxidation of substituted phenols in the environment: a QSAR analysis of rate constants for reaction with singlet oxygen. **Environmental Science and Technology**, 25, 1596–1604, 1991.

US.EPA. **Handbook on Advanced Photochemical Oxidation Processes**. U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1998.

VALAVANIDIS, A.; VLAHOGIANNI, T.; DASSENAKIS M.; SCULLOS, M. Molecular biomarkers of oxidative stress in aquatic organisms in relation to toxic environmental pollutants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, 64 (2), 178-189, 2006.

VALSANIA, M. C.; FASANO, F.; RICHARDSON, S. D.; VINCENTI, M. Investigation of the degradation of cresols in the treatments with ozone. **Water Research**, 46(8), 2795-2804, 2012.

VERONESE, C. G. **Estudo de tratabilidade dos efluentes da refinaria do vale do Paraíba (REVAP)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) Universidade de Caxias do Sul, RS, 2013.

VINING, G. G. **Statistical Methods for Engineers**. Duxburg Press. An International Thomason Publishing: Europe, London, 2003.

WANG, H. J.; CHEN, X. Y. Kinetic analysis and energy efficiency of phenol degradation in a plasma-photocatalysis system. **Journal of Hazardous Materials**, 186(2), 1888-1892, 2011.

WANG, H.; CHU, J.; OU, H.; ZHAO, R.; HAN, J. Analysis of TiO₂ photocatalysis in a pulsed discharge system for phenol degradation. **Journal of Electrostatics**, 67(6), 886-889, 2009.

WANG, H.; LI, J.; QUAN, X.; WU, Y. Enhanced generation of oxidative species and phenol degradation in a discharge plasma system coupled with TiO₂ photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, 83(1), 72-77, 2008.

WANG, J.; XIE, Y.; ZHANG, Z.; LI, J.; LI, C.; ZHANG, L.; ... & ZHANG, X. Photocatalytic degradation of organic dyes by Er³⁺:YAlO₃/TiO₂ composite under solar light. **Environmental Chemistry Letters**, 8(1), 87-93, 2010.

WANG, J.; ZHANG, Y.; YAN, N.; CHEN, J.; RITTMANN, B. E. Enhanced phenol bioavailability by means of photocatalysis. **Biodegradation**, 24(5), 597-602, 2013.

WANG, R. C.; YU, C. W. Phenol degradation under visible light irradiation in the continuous system of photocatalysis and sonolysis. **Ultrasonics Sonochemistry**, 20(1), 553-564, 2013.

WANG, X.; CHEN, C.; LI, J.; WANG, X. Ozone degradation of 1-naphthol on multiwalled carbon nanotubes/iron oxides and recycling of the adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, 262, 1303-1310, 2015.

WANG, Z.; CAI, W.; HONG, X.; ZHAO, X.; XU, F.; CAI, C. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous nitrogen-doped TiO₂ suspensions with various light sources. **Applied Catalysis B: Environmental**, 57, 223-231, 2005.

WARDENCKI, W.; CURYŁO, J.; NAMIEŚNIK, J. Trends in solventless sample preparation techniques for environmental analysis. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, 70, 275-288, 2007.

WEAST, R. C.; ASTLE, M. J.; BEYER, W. H. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Eds., CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985.

WERCINSKI, S. A. S. **Solid Phase Microextraction, A Practical Guide**. Marcel Dekker, Inc.: 1999.

WILDE, M. L.; MONTIPÓ, S.; MARTINS, A. F. Degradation of β -blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe²⁺/ozonation. **Water Research**, 48, 280-295, 2014.

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M.; HARMSSEN, D. J. H.; BEERENDONK, E. F. Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂. **Water research**, 47(15), 5876-5888, 2013.

WRIGHT, J. (2003). **Routledge Introductions to Environment Series: Environmental Chemistry**, 2004. Editor Taylor & Francis e-library, 2005.

YAP, C. L.; GAN, S.; NG, H. K. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. **Chemosphere**, 83(11), 1414-1430, 2011.

YOU MIN, S.; XIAOHUA, R.; ZHAOJIE, C.; GUIQIN, Z. The degradation mechanism of phenol induced by ozone in wastes system. **Journal of Molecular Modeling**, 18(8), 3821-3830, 2012.

ZHANG, F.; WEI, C.; HU, Y.; WU, H. Zinc ferrite catalysts for ozonation of aqueous organic contaminants: phenol and bio-treated coking wastewater. **Separation and Purification Technology**, 156, 625-635, 2015.

ZHANG, L.; KANKI, T.; SANO, N.; TOYODA, A. Pathways and kinetics on photocatalytic destruction of aqueous phenol. **Environmental Monitoring and Assessment**, 115, 395-403, 2006.

ZHANG, R.; SUN, P.; BOYER, T. H.; ZHAO, L.; HUANG, C. H. Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, UV/H₂O₂, and UV/PDS. **Environmental Science & Technology**, 49(5), 3056-3066, 2015.

ZHANG, Z.; PAWLISZYN, J. Headspace solid-phase microextraction. **Analytical Chemistry**, 65(14), 1843-1852, 1993.

ZHAO, X.; LI, Z.; CHEN, Y.; SHI, L.; ZHU, Y. Solid-phase photocatalytic degradation of polyethylene plastic under UV and solar light irradiation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 268(1), 101-106, 2007.

ZHENG, J.; CHEN, B.; THANYAMANTA, W.; HAWBOLDT, K.; ZHANG, B.; LIU, B. Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. **Marine pollution bulletin**, 2016.

ZHENG, S.; WANG, Y.; WEI, Z.; WANG, B. On the enhanced catalytic activity of TiO₂-supported layered compounds for Cr (VI) photoreduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 137, 185-189, 2000.

ZHOU, F.; LI, X.; ZENGA, Z. Determination of phenolic compounds in wastewater samples using a novel fiber by solid-phase microextraction coupled to gas chromatography. **Analytica Chimica Acta**, 538, 63–70, 2005.

ZHOU, S.; XIA, Y.; LI, T.; YAO, T.; SHI, Z.; ZHU, S.; GAO, N. Degradation of carbamazepine by UV/chlorine advanced oxidation process and formation of disinfection by-products. **Environmental Science and Pollution Research**, 1-8, 2016.

7. ANEXOS

7.1. APÊNDICE A - DETERMINAÇÃO IODOMÉTRICA DE OZÔNIO EM FASE GASOSA MATERIAIS

As análises das amostras exigiram materiais específicos tais como garrafas de lavagem de gás absorvente de 500 ml de capacidade. Para prevenir perda de ozônio no vidro frito encontrado no padrão de garrafas lavadas, interrompe-se a difusão do vidro e retira-se o tubo dentro de 1 mm estendendo a extremidade, a aproximadamente 5 mm do fundo borbulhante.

REAGENTES

a) Solução de iodeto de potássio: dissolveram-se 20g de KI, livre de iodo, iodeto e agentes redutores, em 1 litro de água recentemente fervida e recentemente resfriada em um destilador. Armazenou-se em uma garrafa marrom em um refrigerador pelo menos 1 dia antes de ser usada.

b) Ácido sulfúrico (H_2SO_4); 1 mol L^{-1}

c) Tiosulfato de Sódio padrão; 0,1 mol L^{-1} : dissolveu-se 25g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ em 1 litro de água destilada recentemente fervida. Padronizou-se junto potássio biodado ou dicromato de potássio.

d) Padronização do tiosulfato de sódio titulado, 0,005 mol L^{-1} : dilui-se o próprio volume (aproximadamente 50 mL) de tiosulfato 0,1 mol L^{-1} em 1000 mL. Para um trabalho preciso, padronizou-se esta solução diariamente, usando potássio biodado 0,005 mol L^{-1} ou dicromato de potássio (soluções). Ao final da titulação 1,0 mL da solução padrão de tiosulfato titulado 0,005 mol L^{-1} = 120 mg O_3 .

e) Solução indicadora de amido: usou-se solução aquosa ou mistura de pó de amido. Para preparar a solução, adicionou-se à água fria suspensão de 5 g de amido solúvel a aproximadamente 800 mL de água fervida, em movimento. Dilui-se a 1 litro, ferveu-se poucos minutos, e deixou-se sedimentar durante a noite.

f) Iodo padrão; 0,1 mol L^{-1} : dissolveu-se 40 g de KI em 25 mL de água destilada. Adicionou-se 13 g de iodo ressublimado e mexeu-se até dissolver. Diluiu-se em 1 litro e padronizou-se.

g) Iodo padrão; 0,005 mol L^{-1} : dissolveu-se 16 g KI em um pouco de água destilada em um frasco volumétrico de 1 litro, adicionou-se

próprio volume (aproximadamente 50ml) de solução de iodo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e diluiu-se até a marca. Padronizou-se diariamente. Armazenou-se a solução em uma garrafa marrom ou no escuro. Protegeu-se da luz solar direta todo o tempo e evitamos todo contato com borracha.

TÉCNICA

a) Absorção de ozônio: passou-se um fluxo de ar puro ou N_2 através da amostra e em seguida através do absorvente contendo 400 mL de solução de KI. Continuou-se por 5 a 10 minutos a uma razão de 0,2 a 1,0 L / min, para assegurar que todo ozônio fosse varrido da amostra e absorvido na solução de KI.

b) Titulação: transferiu-se a solução de KI para um béquer de 1 litro, enxaguou-se o absorvente, e adicionou-se 20ml de ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} para reduzir o pH abaixo de 2,0. Titulou-se com tiosulfato de sódio $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, até que a cor amarela de liberação de iodo quase fosse descarregada. Adicionou-se 4 mL de solução de indicador de amido e continuou-se titulando cuidadosa, mas rapidamente até o ponto final, até que a cor azul desaparecesse. Um longo contato de iodo com amido produz uma cor azul, composto que é difícil de descobrir.

c) Branco: os resultados corretos das amostras tituladas pela determinação do “branco” de modo que os reagentes impuros liberem iodo ou iodeto no KI, ou traços de agentes redutores possam reduzir a liberação de iodo. Tomaram-se 400 mL de solução 1 mol L^{-1} de ácido sulfúrico; e 4 mL de solução de indicador de amido. Efetuou-se titulação do “branco” abaixo aplicada:

c,1) Se a cor azul aparecesse, titular com tiosulfato $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ para desaparecer o azul e registrar resultado.

c,2) Se a cor azul não aparecesse, titulava-se com solução de iodo $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ até a cor azul aparecer. Retrotitular com tiosulfato para a cor desaparecer, registrava-se a diferença.

Cálculos:

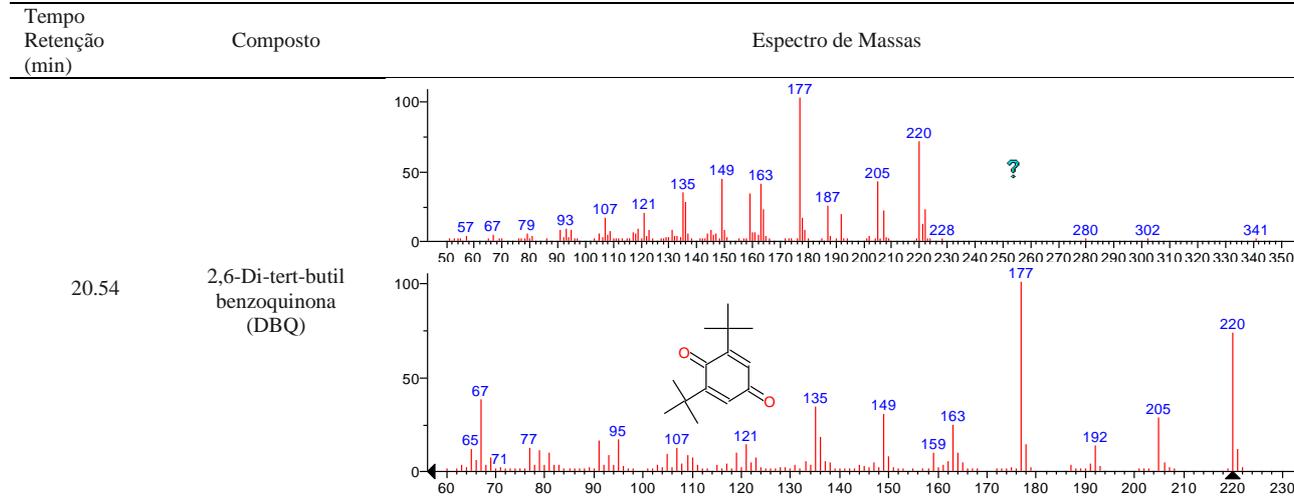
$$\text{O}_3 \text{ (g h}^{-1}\text{)} = \frac{C \times V_t \times 24.000}{T}$$

C = Concentração do tiosulfato

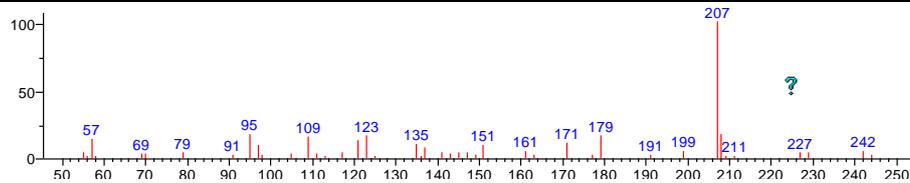
V_t = Volume de tiosulfato gasto na titulação

T = Tempo de ozonização

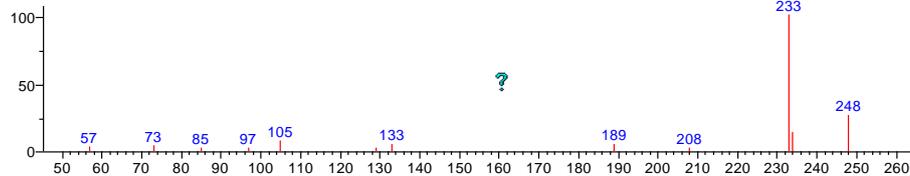
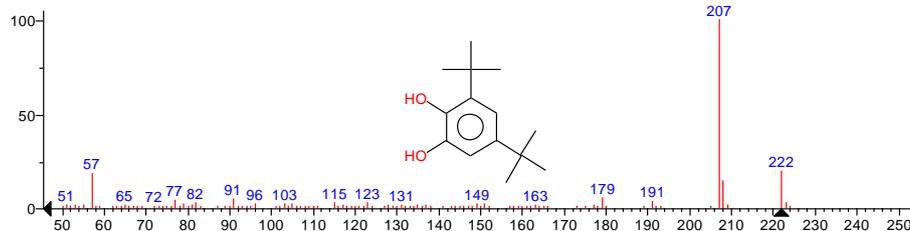
7.2 APÊNDICE B - ESPECTROS DE MASSAS DOS SUBPRODUTOS IDENTIFICADOS

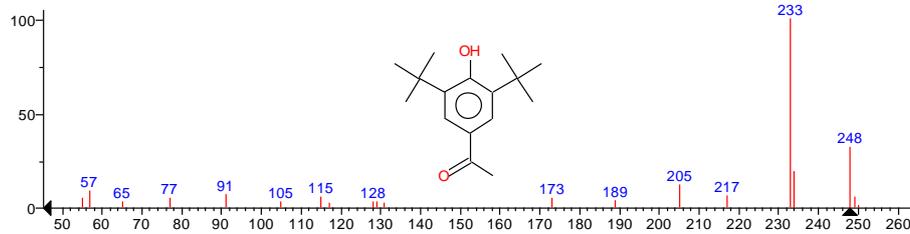


20.964

3,5-Di-terc-butil
pirocatecol

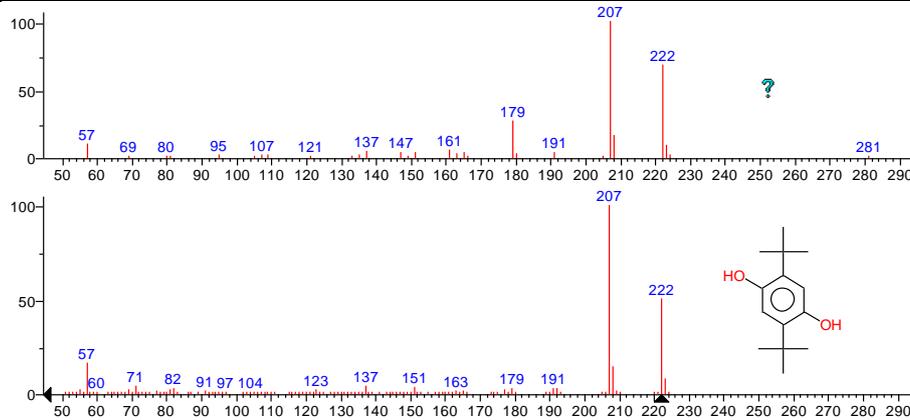
25.201

3,5-Di-terc-butil-
4-hidroxi
acetofenona



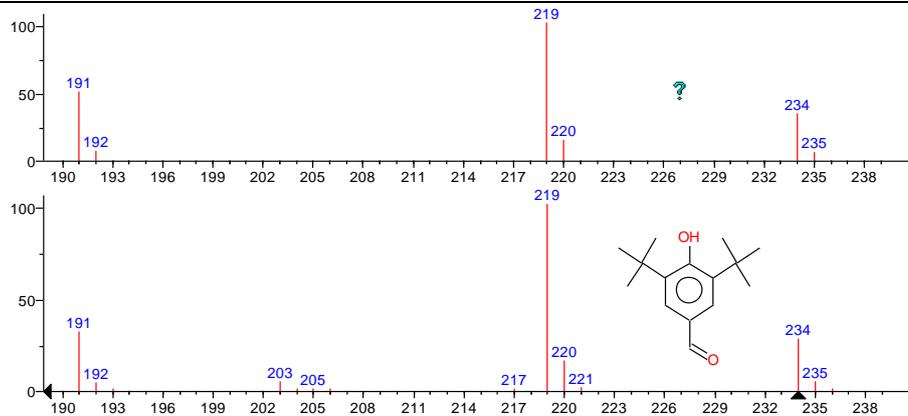
25.951

2,5-Di-tert-butylhydroquinona (DTBHQ)

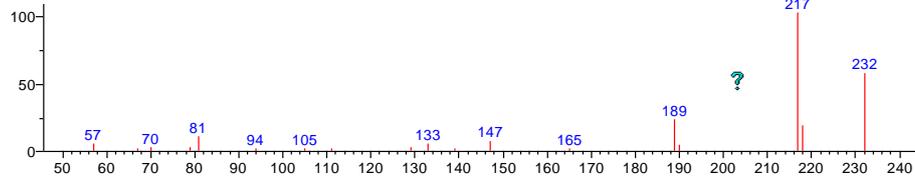


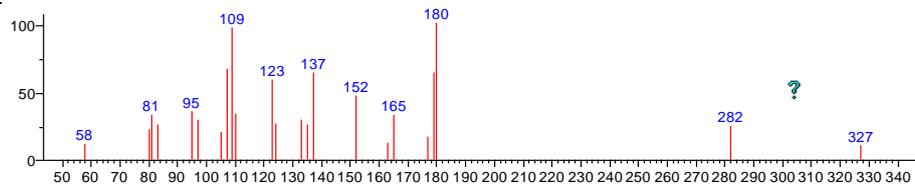
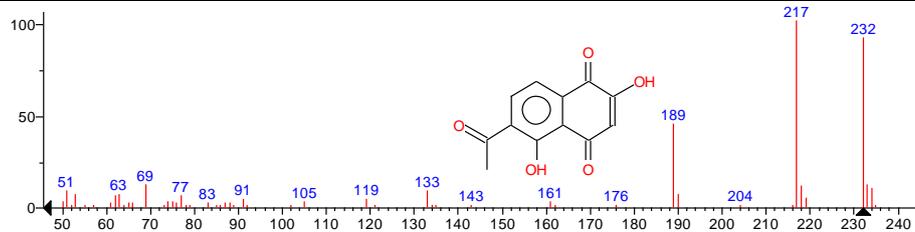
26.627

3,5-Di-terc-butil-4-hidroxi benzaldeído

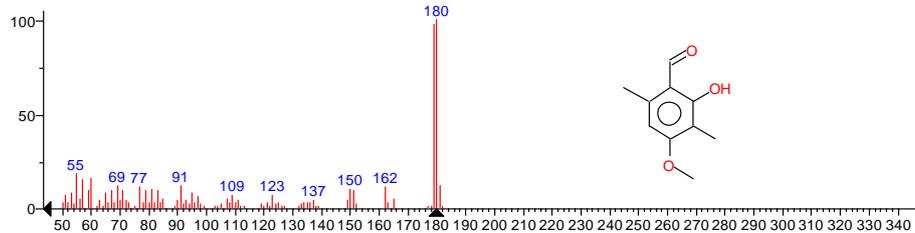


24.203

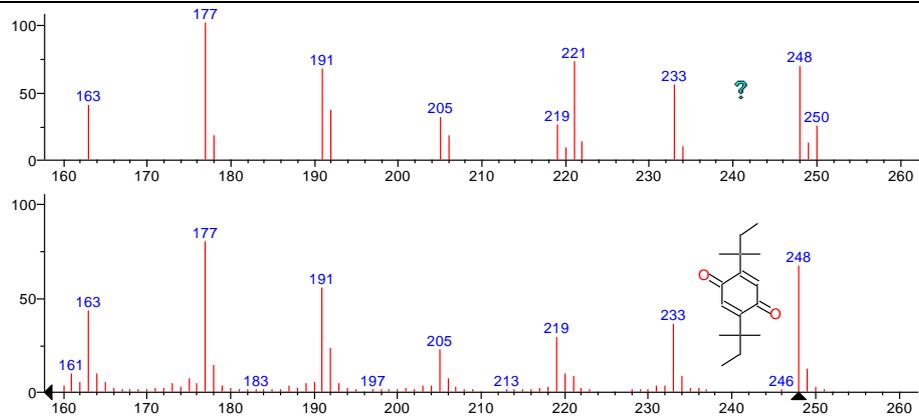
1,4-Naftoquinona,
6-acetil-2,5-dihidroxi-



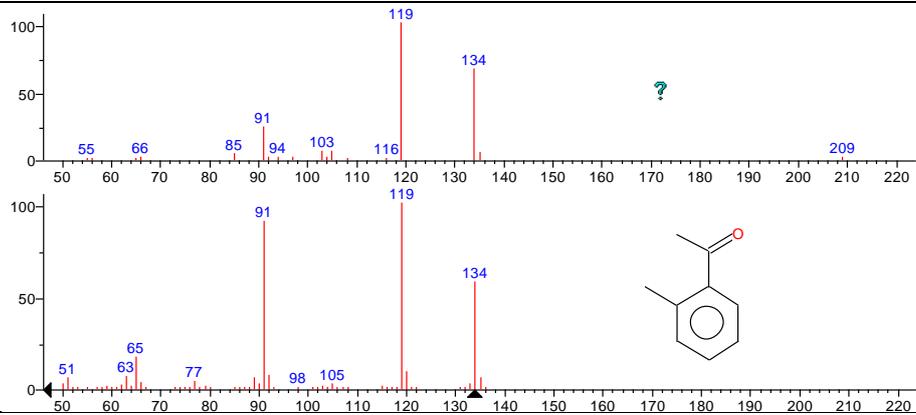
20.721
Benzaldeído, 2-
hidroxi-
4-metoxi-3,6-
dimetil



24.929

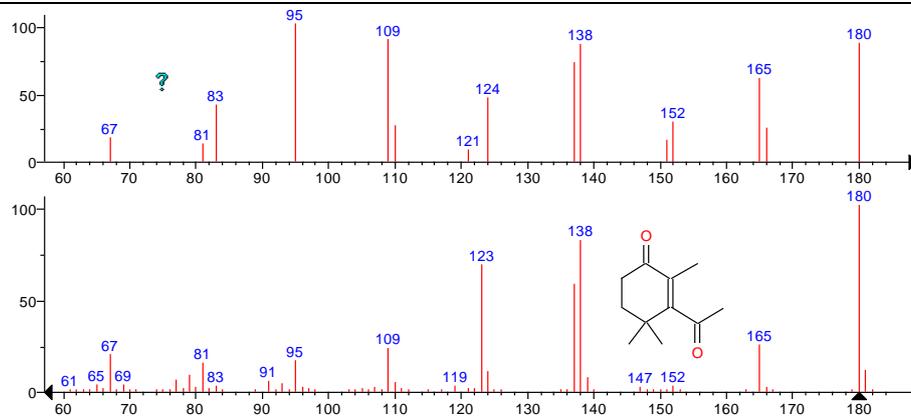
2,5-Di-t-amil-p-
benzoquinona
(DAQ)

9.740

1-(2-Metil
fenil) etanona

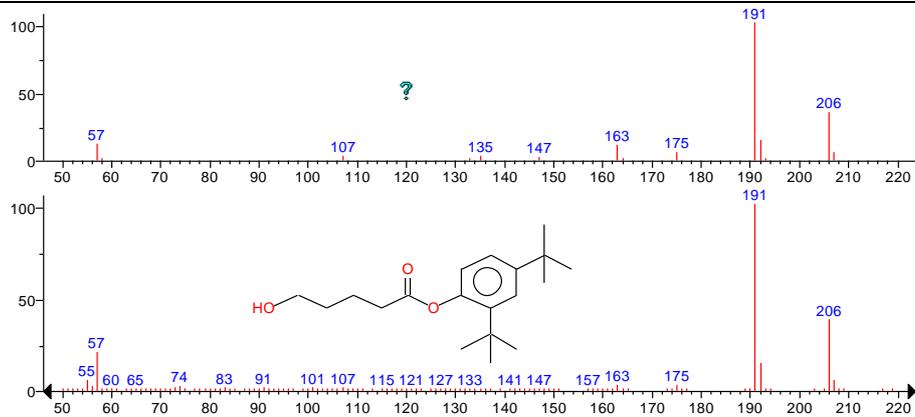
16.566

3-Acetil-2,4,4-trimetil
ciclohex-2-en-1-ona



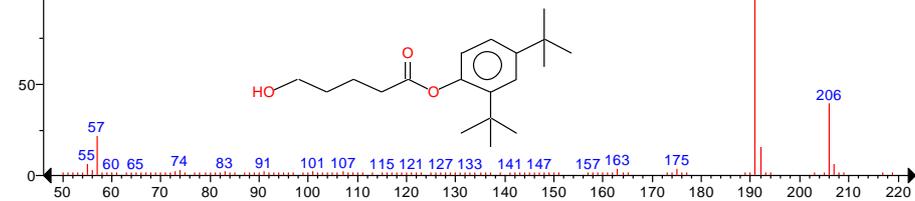
21.711

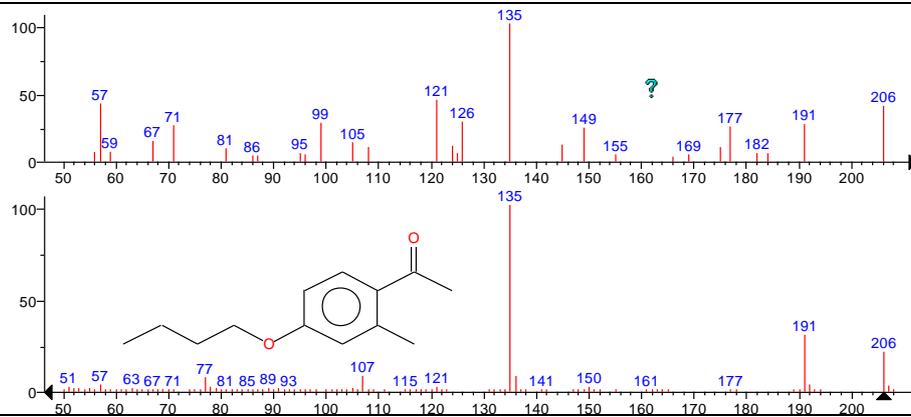
Acido Pentanoico,
5-hidroxi-
2,4-di-t-butilfenil
ester



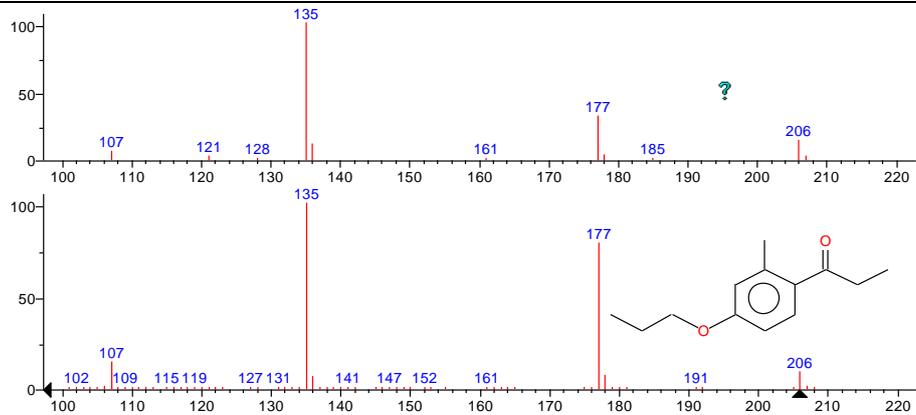
25.672

4'-Butoxi-2'-metil
acetofenona



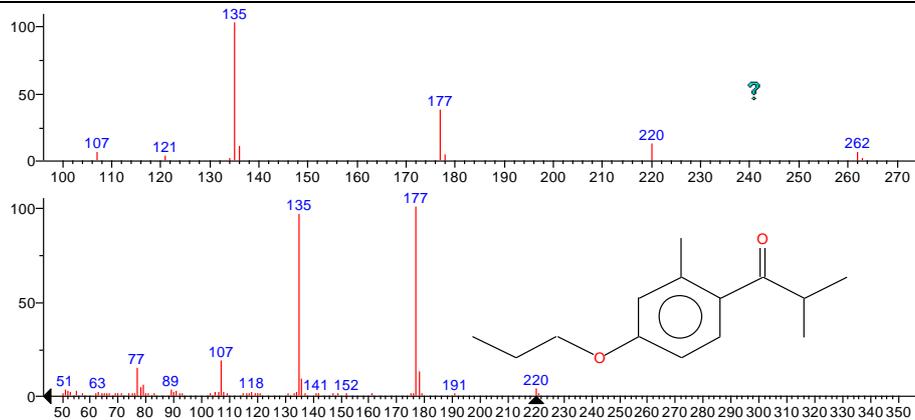


25.749

2'-Metil-4'-
propoksi
propiofenona

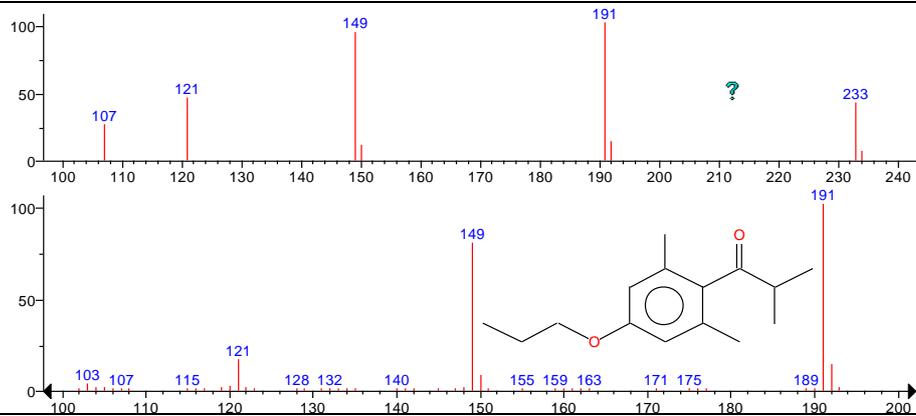
26.939

2-Metil-1-(2-
metil-4-propoxi
fenil)propan-1-
ona



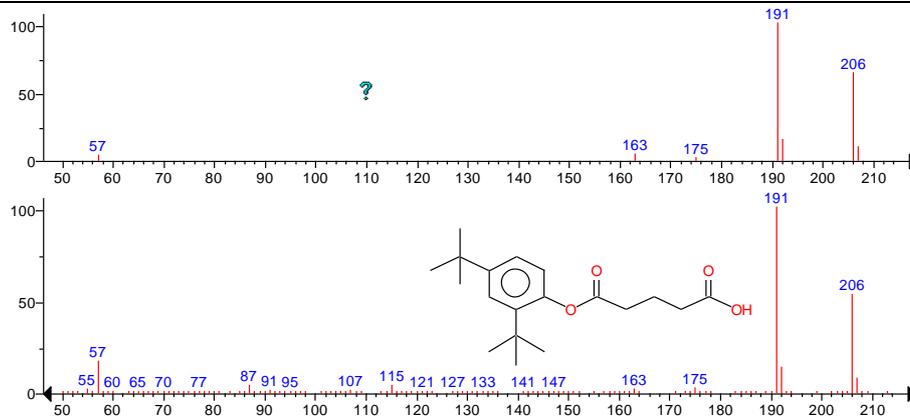
27.094

1-(2,6-dimetil-4-propoxifenil)-2-metil-propan1-ona



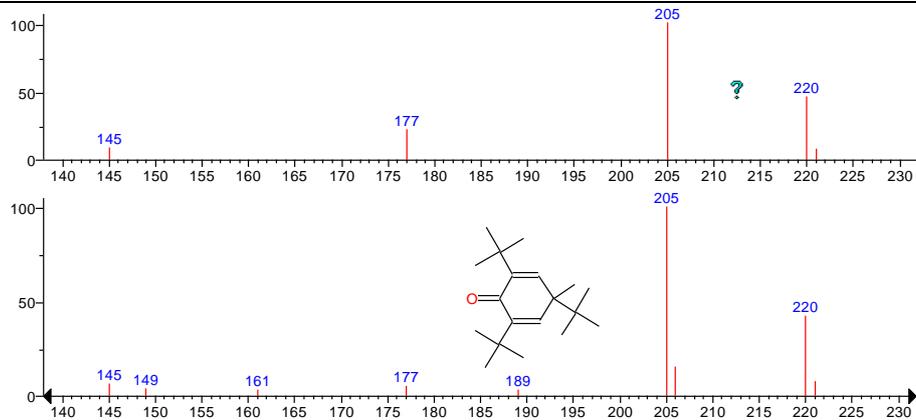
23.377

Acido
pentanedioico,
(2,4-di-t-butil
fenil) mono-ester



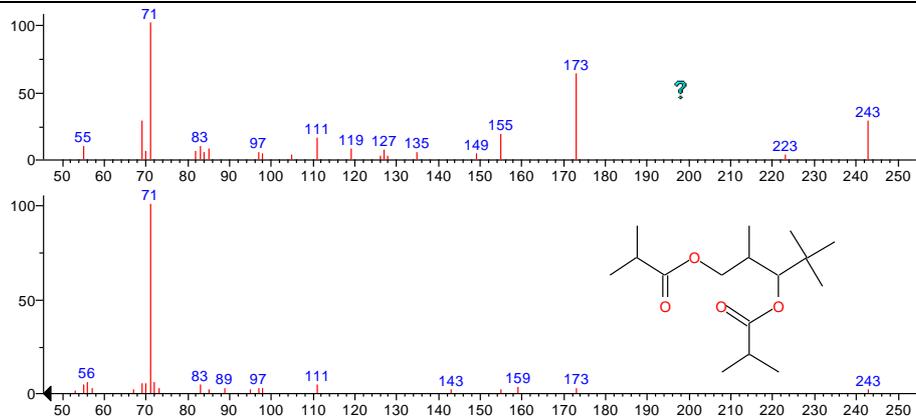
21.620

2,4,6-Tris(1,1-dimetil)-4-metilciclohexa-2,5-dien-1-ona



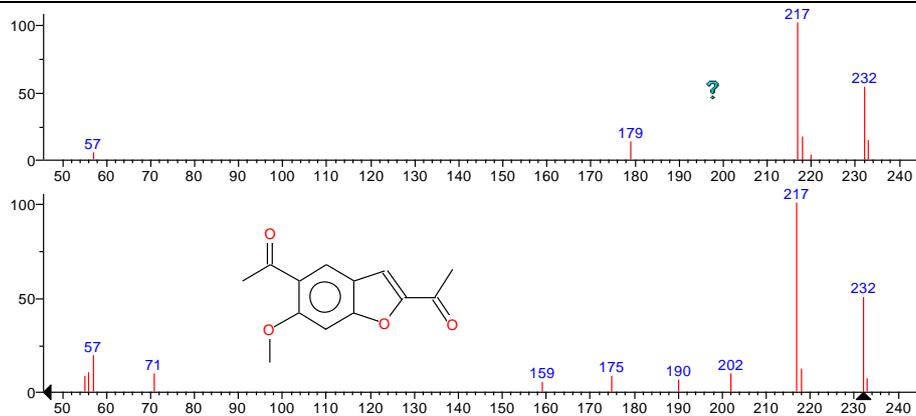
23.504

Ácido Propanoico,
2-metil-,1-
(1,1-dimetil)-2-
metil-1,3-
propanodeil ester



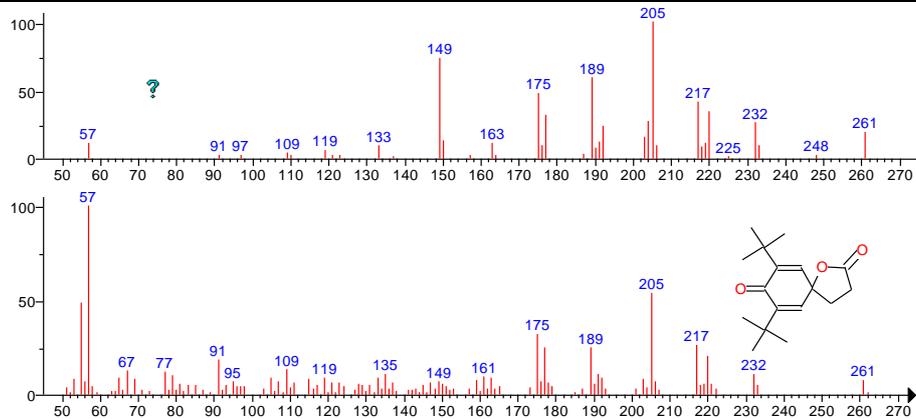
24.198

Etanona, 1,1'-(6-metoxi-2,5-benzofurandil)bis-



28.759

7,9-Di-*tert*-butyl-
1-
oxaspiro(4,5)deca-
-6,9-dieno-2,8-
diona



28.134

1,2-Benzeno
Ácido
dicarboxílico
butil ciclohexil
éster

