



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE –
POSPETRO

MARCIO DE JESUS SILVA

**FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO_2 E Fe-TiO_2
DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTO DE MANGUEZAL**

Salvador
2019

MARCIO DE JESUS SILVA

**FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ E Fe-TiO₂
DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTO DE MANGUEZAL**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – Pospetro, do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Geoquímica do Petróleo e Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Joil José Celino
Co-Orientadora: Dr^a Sarah Adriana Rocha Soares

Salvador
2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Silva, Marcio de Jesus
FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ E Fe-
TiO₂ DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTO DE MANGUEZAL / Marcio de Jesus Silva. --
Salvador, 2019.
110 f. : il

Orientador: Joil José Celino.
Coorientadora: Sarah Adriana Rocha Soares.
Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente - POSPETRO) --
Universidade Federal da Bahia, Instituto de
Geociências, 2019.

1. Fotocatálise heterogênea. 2. Planejamento de
experimentos. 3. Sedimento. 4. Petróleo bruto. 5.
Compostos orgânicos. I. Celino, Joil José. II.
Soares, Sarah Adriana Rocha. III. Título.

MARCIO DE JESUS SILVA

**FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO₂ E Fe-TiO₂
DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
SEDIMENTO DE MANGUEZAL**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente – POSPETRO do Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Geoquímica: Petróleo e Meio Ambiente.

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Joil José Celino
Universidade Federal da Bahia(Orientador)

Dr^a. Sarah Adriana Rocha Soares
Universidade Federal da Bahia(Co-Orientadora)

Prof. Dr. Rennan Geovanny Oliveira Araujo
Universidade Federal da Bahia - UFBA

Dr. Jucelino Balbino da Silva Júnior
Universidade Federal da Bahia - UFBA

Prof. Dr. Gilson Barbosa Dourado
Universidade Estadual da Bahia – UNEB

Prof. Dr. Cesário Francisco das Virgens
Universidade Estadual da Bahia – UNEB

Dedico essa tese à minha mãe, Maria de Lourdes de Jesus Silva (*in memoriam*) e à minha esposa Priscila Souza, por me apoiarem e me incentivarem para eu conquistar meus sonhos, e principalmente ao meu filho ou filha que ainda não nasceu, mas despertou em mim uma nova centelha para a busca de novas realizações

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a DEUS....

À minha mãe, MARIA DE LOURDES DE JESUS SILVA (*in memoriam*) e ao meu pai, EDVALDO DO CARMO SILVA pelo apoio, incentivo, ou seja, meu porto seguro.

À minha esposa PRISCILA SOUZA pelo apoio, incentivo e pôr está sempre ao meu lado nos momentos difíceis e nos bons.

A toda minha família pela motivação e apoio, e em especial à minha tia RAILDA e meu primo ROSEVALDO pelos momentos difíceis, que enfrentei nessa jornada do doutorado.

Às minhas irmãs SHANA e ISLANE (IZZY), figuras com quem posso contar, seja nos bons, seja nos maus momentos.

Ao meu orientador Prof^o Joil por ter acreditado no meu potencial e pelas aulas ministradas nas disciplinas de metodologia e Introdução a Planejamento Experimental em R.

À minha co-orientadora Dr^a SARAH SOARES pela paciência e dedicação;

À minha amiga INGRID que sempre esteve ao meu lado na execução dos experimentos do projeto.

Aos membros da banca pelas contribuições dadas ao trabalho.

Ao LaPO - Laboratório de Propriedades Óticas, no Instituto de Física, na figura do Prof^o. Dr^o IURI PEPE.

Ao Laboratório de Catálise e Meio Ambiente – CATAM pela as análises de DRX e Isotermas.

À prof^a ZÊNIS por ter disponibilizado seu tempo para fazer a análise de espectroscopia de reflectância difusa.

A todos os meus colegas da POSPETRO em especial MILENA MARLIM “PARCEIRA” pelas resenhas e apoio nos momentos difíceis dentro da pesquisa e fora dela.

Ao amigo GILSON DOURADO pelas longas discussões em estatística, as quais me fizeram ter outra visão na análise de dados.

Ao corpo técnico do LEPETRO no auxílio e apoio na execução do projeto.

Esta pesquisa foi realizada em associação com o projeto de P&D em andamento registrado como ANP N^o20075-8, “Projeto Pesquisa de Sistemas Petrolíferos em Bacias Sedimentares Brasileiras” (UFBA /Shell Brasil / ANP), patrocinado pela Shell Brasil através do “Compromisso de Investimentos com Pesquisa e Desenvolvimento”.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

A inclusão de poluentes orgânicos recalcitrantes, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) oriundos das indústrias petroquímicas no ecossistema manguezal vem motivando o desenvolvimento de tecnologias para a remediação deste ambiente. Dentre essas tecnologias de remediação pode-se citar os processos oxidativos avançados (POAs) por causa da elevada eficiência em degradar poluentes orgânicos. Os POAs baseiam-se na formação de espécies químicas com poder oxidante, principalmente, os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). A fotocatalise heterogênea vem sendo amplamente utilizada para gerar o $\bullet\text{OH}$ através de um semicondutor com ou sem modificação. Neste sentido, o objetivo desta pesquisa foi investigar a eficiência do processo fotocatalítico utilizando TiO_2 e Fe-TiO_2 em amostras de sedimento contaminadas por petróleo. Neste intuito desenvolveu-se um planejamento fatorial completo 2^2 , com triplicata do ponto central para avaliar os efeitos da massa de catalisador e do tempo de fotodegradação dos HPAs no sedimento de manguezal. Esses experimentos foram executados com massa de 1g de sedimento contaminado com solução de referência de HPAs $0,25\text{mg kg}^{-1}$. A resposta múltipla (RM) foi aplicada a fim de estabelecer uma condição experimental simultânea para a fotodegradação dos analitos (Acenaftileno (AcNf), Acenafteno (AcN), Antraceno (AN), Benzo(a)Antraceno (BaA), Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP), Dibenzo(ah)Antraceno (DahA) em estudo. O percentual de fotodegradação dos HPAs foi igual a 40,29 a 95,73 %. A RM indicou que a melhor condição experimental está no ponto central com massa igual a 0,5g e tempo igual a 12 horas. Nessas condições foram realizados os parâmetros cinéticos e estes parâmetros estavam em conformidade com os dados na literatura. Com a metodologia otimizada foram executados experimentos para os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea numa solução padrão dos HPAs e no petróleo bruto, sendo que, somente a fração aromática foi estudada. O teste não paramétrico foi utilizado para avaliar a diferença entre os processos ao nível de significância de 5%. O referido teste indicou que os processos foram estatisticamente diferentes na solução de referência. Porém, na fração aromática não houve diferença significativa entre o processo. A modelagem dos dados da solução padrão indicou que a fotocatalise tem uma maior eficiência para degradar os HPAs do que a fotólise. A eficiência do Fe-TiO_2 foi avaliada frente ao TiO_2 em petróleos com características diferenciadas. Essas características foram confirmadas através de informações geoquímicas e testes estatísticos. O Fe-TiO_2 mostrou maior eficiência frente ao TiO_2 .

Palavras Chaves: Fotocatalise heterogênea; Planejamento de experimentos; Sedimento; Petróleo bruto; Compostos orgânicos.

ABSTRACT

The inclusion of recalcitrant organic pollutants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from petrochemical industries in the mangrove ecosystem has motivated the development of technologies for the remediation of this environment. These remediation technologies include advanced oxidative processes (AOPs) because of their high efficiency in degrading organic pollutants. AOPs are based on the formation of chemical species with oxidative power, mainly hydroxyl radicals (\bullet OH). Heterogeneous photocatalysis has been widely used to generate \bullet OH through a semiconductor with or without modification. In this sense, the objective of this research was to investigate the efficiency of the photocatalytic process using TiO_2 and Fe-TiO_2 in petroleum contaminated sediment samples. For this purpose, a complete factorial design 2^2 , with a triplicate of the central point, was developed to evaluate the effects of the catalyst mass and the photodegradation time of the PAHs on the mangrove sediment. These experiments were performed with a mass of 1g of sediment contaminated with 0.25mg kg^{-1} PAHs reference solution. Multiple response (RM) was applied in order to establish a simultaneous experimental condition for the photodegradation of the analytes (Acenaphthylene (AcNf), Acenaphthene (AcN), Anthracene (AN), Benzo (a) Anthracene (BaA), Indene (1, 2,3cd) Pyrene (IP), Dibenzo (ah) Anthracene (DahA) under study. The photodegradation percentage of the PAHs was 40.29 to 95.73%. The MRI indicated that the best experimental condition is at the central point. with mass equal to 0.5g and time equal to 12 hours Under these conditions the kinetic parameters were performed and these parameters were in accordance with the data in the literature. With the optimized methodology experiments were performed for the heterogeneous photolysis and photocatalysis processes in a solution. PAHs and crude oil, and only the aromatic fraction was studied. The nonparametric test was used to evaluate the difference between the processes at the 5% significance level. s were statistically different in the reference solution. However, in the aromatic fraction there was no significant difference between the process. Data modeling of the standard solution indicated that photocatalysis has a higher efficiency for degrading PAHs than photolysis. The efficiency of Fe-TiO_2 was evaluated against TiO_2 in oils with different characteristics. These features were confirmed through geochemical information and statistical tests. Fe-TiO_2 showed higher efficiency compared to TiO_2 .

Keywords: Heterogeneous photocatalysis; Experiments Design; Sediment; Crude oil; Organic compounds.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
2	HIPÓTESE.....	14
3	OBJETIVOS	15
4	ANÁLISE, DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	16
5	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS AROMÁTICOS NUM SEDIMENTO DE MANGUEZAL DO MUNICÍPIO DE BELMONTE, BAHIA – BRASIL	17
	RESUMO	17
	ABSTRACT	17
5.1	INTRODUÇÃO.....	18
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS	20
5.2.1	Reagentes, Soluções e Amostras.....	21
5.2.2	Fotocatalisador	22
5.2.3	Reator	22
5.2.4	Otimização multivariada.....	23
5.2.5	Extração dos HPAS.....	24
5.2.7	Estudo cinético da fotodegradação de HPAs	25
5.2.8	Experimentos de fotólise em petróleo e na solução de referência	25
5.2.9	Extração dos hpas e fracionamento do óleo	26
5.2.10	Análises estatísticas.....	26
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.3.1	Matriz de estudo.....	27
5.3.2	Otimização do sistema de fotodegradação.....	28
5.3.4	Parâmetros analíticos.....	33
5.3.5	Parâmetros cinéticos.....	33
5.3.6	Fotodegradação da fração aromática do petróleo.....	35
5.3.7	Modelagem dos processos de foto-oxidação	39
5.4	CONCLUSÃO	40
6	SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR FE-TIO ₂ E APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS AROMÁTICOS DO PETRÓLEO BRUTO NUM SEDIMENTO DE MANGUEZAL DO MUNICÍPIO DE BELMONTE, BAHIA – BRASIL	42
	RESUMO	42
	ABSTRACT.....	42

6.1	INTRODUÇÃO	43
6.2	MATERIAIS E MÉTODOS	45
6.2.1	Caracterização e preparo da amostra	45
6.2.2	Fotocatalisador comercial	46
6.2.3	Deposição do íon Fe³⁺ na superfície do dióxido de titânio	46
6.2.4	Técnicas para a caracterização do fotocatalisador	46
6.2.5	Reator	47
6.2.6	Experimentos de fotodegradação dos óleos	48
6.2.7	Análise estatística	49
6.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
6.3.1	Caracterização do fotocatalisador Fe-TiO₂	50
6.3.2	Fração aromática dos petróleos	54
6.3.3	Fotodegradação dos compostos aromáticos	58
6.4	CONCLUSÃO	61
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	62
8	TRABALHOS FUTUROS	63
	REFERÊNCIAS	64
	APÊNDICE A	71
	APÊNDICE B	90
	APÊNDICE C	93
	APÊNDICE D	109

1 INTRODUÇÃO

Dentre uma variedade de substâncias presentes no petróleo, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são conhecidos por sua alta persistência e toxicidade no meio ambiente (JACQUES et al., 2007; SILVA; RONDON, 2013), ou seja, integram uma classe de compostos orgânicos persistentes ou recalcitrantes à degradação natural e trazem riscos à saúde humana e ecossistemas, devido as suas propriedades carcinogênicas, mutagênicas e genotóxicas.

Os HPAs são uma classe de compostos orgânicos apolares constituídos por dois ou mais anéis benzênicos condensados com propriedade hidrofóbica, portanto a solubilidade em ambientes aquáticos é limitada, favorecendo, assim, a forte tendência de sorção nas partículas sólidas (RUBIO-CLEMENTE et al., 2014; WICK et al., 2011). No solo, esse processo de sorção ocorre em relação ao teor da matéria orgânica e pela superfície dos minerais. Desse modo, os compostos apolares, como é o caso dos HPAs, são forçados a se deslocarem na direção dos locais com maior hidrofobicidade representados pela matéria orgânica e mineral e se acumular nos sedimentos (AMBROSIO et al., 2017).

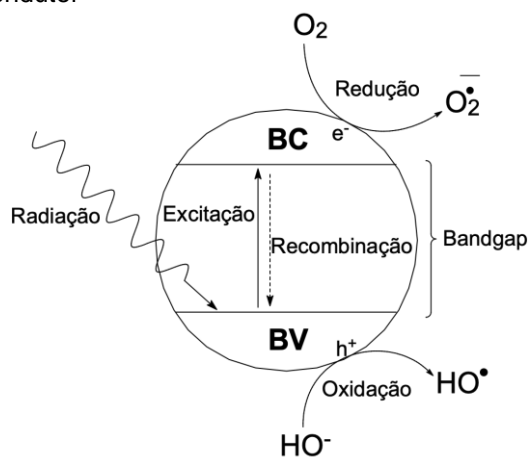
A remediação do solo e sedimento contaminado por HPAs pode ocorrer por processos biológicos, físicos e químicos. Os processos biológicos utilizam consórcios microbianos formados por fungos e bactérias para degradar poluentes orgânicos. Porém, compostos aromáticos apresentam uma resistência direta aos processos de bioatenuação e seu processo de degradação requer longo tempo. Os processos físicos fazem uso das propriedades físico-químicas dos contaminantes e do solo para a sua separação e/ou concentração (SANTOS et al., 2017). Nos processos químicos ocorrem a transformação, destruição ou concentração de contaminantes por meio de reagentes químicos, por exemplo, os processos de oxidação.

Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido utilizados em muitos trabalhos da literatura para degradação de HPAs em sedimentos contaminados (DONG et al., 2010; GUPTA; GUPTA, 2015; JIA et al., 2012; MARQUÈS et al., 2016; VELA et al., 2012). Os POAs têm uma elevada eficiência para degradar compostos orgânicos, com estruturas químicas simples ou complexas. Essa eficiência decorre da formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que é um agente altamente oxidante (BICKLEY et al., 2005). Os radicais hidroxilas podem ser gerados por processos homogêneos e heterogêneos, com ou sem irradiação, e normalmente com o uso de oxidantes tais como: ozônio, peróxido de hidrogênio, permanganato de manganês dentre outros. Porém, a utilização destes oxidantes diretamente no solo pode impactar de forma negativa destacando a degradação da matéria orgânica e de consórcios microbianos, como também a lixiviação de subprodutos da degradação (SANTOS

et al., 2017). Desse modo, a fotocatalise heterogênea sem a presença de oxidantes pode ser utilizada para degradar poluentes orgânicos no solo.

Na fotocatalise heterogênea que utiliza um semiconductor como catalisador para gerar o radical hidroxila (GAYA; ABDULLAH, 2008; AHMED et al., 2011). O semiconductor mais utilizado é o dióxido de titânio (TiO_2) devido à sua estabilidade química numa ampla faixa de pH, baixo custo, baixa toxicidade e elevada atividade catalítica. Esse semiconductor é fotoativado num comprimento de onda igual a 365nm (HAN, BAI, 2010). Os semicondutores formam bandas permitidas de energias denominadas de banda valência (BV) e banda de condução (BC). Como também, uma banda proibida de energia com ausência de elétrons denominada de “bandgap” (E_g) (BICKLEY et al., 2005), como representado na Figura 1. A radiação ultravioleta é a mais utilizada nos processos de fotocatalise heterogênea e é um dos fatores que influenciam a eficiência do processo de fotooxidação na presença do catalisador (BICKLEY et al., 2005; CHEN et al., 2005).

Figura 1 – Representação esquemática do processo de fotoativação que ocorre na superfície do semiconductor



Fonte: Adaptado de Nogueira e Jardim (1997).

As propriedades físicas e químicas presentes no solo e sedimento influenciam no processo de degradação fotocatalítica. Como também, massa de fotocatalisador, tempo de irradiação e intensidade de irradiação (AMBROSIO et al., 2017; ANDRADE NETO et al., 2017). Outro ponto que merece atenção são as modificações realizadas na superfície ou na estrutura cristalina do semiconductor para diminuir o espaçamento entre as bandas, o *band gap* (NAVÍO et al., 2008; HARIFI; MONTAZER, 2014) proporcionando o aumento do comprimento de onda diminuindo, assim, a energia necessária para a excitação do elétron na BV. Essas modificações também estão focadas no aumento dos radicais hidroxilas. A dopagem de cátions metálicos é utilizada para aumentar a atividade fotocatalítica do semiconductor. Essas espécies iônicas geram novos níveis de energia entre as bandas de

valência e condução resultando na diminuição da energia necessária para a transição eletrônica entre as bandas (DOZZI; SELLI, 2013).

Para compreender a influência destas propriedades é necessário a utilização de ferramentas estatísticas, por exemplo o planejamento experimental. Com isso, uma investigação deve ser aplicada através de um conjunto de experimentos para avaliar quais fatores estão influenciando o sistema, com o intuito de melhorar a taxa de fotodegradação do poluente orgânico.

2 HIPÓTESES

- O processo de fotocatalise heterogênea tem maior eficiência frente à fotólise na degradação da fração aromática do petróleo bruto.
- A impregnação do íon Fe^{3+} aumenta a atividade catalítica do semicondutor TiO_2 na degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes na fração aromática do petróleo bruto.

3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi investigar a eficiência do processo fotocatalítico utilizando TiO_2 e Fe-TiO_2 em amostras de sedimento contaminadas por petróleo.

Este objetivo principal está vinculado aos objetivos específicos apresentados a seguir:

- caracterizar quimicamente o sedimento contaminado com petróleo bruto;
- utilizar ferramentas quimiométricas para otimizar a metodologia de fotocátalise;
- otimizar metodologia de fotodegradação de HPAs via fotocátalise heterogênea em um sedimento de manguezal;
- comparar a fotocátalise heterogênea com fotólise aplicadas em uma solução de referência contendo HPAs e numa amostra de petróleo;
- sintetizar e caracterizar o fotocatalisador Fe-TiO_2 ;
- avaliar a eficiência dos fotocatalisadores TiO_2 e Fe-TiO_2 aplicados à fotodegradação;
- avaliar a degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) utilizando a metodologia de fotodegradação proposta;
- aplicar a metodologia proposta em amostras de petróleo de diferentes bacias brasileiras.

4 ANÁLISE, DISCUSSÃO E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Com os resultados obtidos da concentração dos compostos orgânicos aromáticos através dos processos de degradação fotocatalítica aplicados numa solução de referência e em amostras de petróleo construiu-se uma base de dados onde realizou-se as análises estatísticas (descritivas e multivariadas) no software livre R. Os *scripts* destas análises estão expostos nos apêndices e os resultados estão sendo apresentados sob forma de artigos científicos.

No primeiro artigo intitulado como: “Otimização do processo de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos aromáticos num sedimento de manguezal do município de Belmonte, Bahia – Brasil”, fez-se um estudo dos fatores massa de fotocatalisador e tempo através com o planejamento fatorial 2^n associado com a resposta múltipla onde buscou-se as melhores condições experimentais para fotodegradação simultânea dos compostos orgânicos. Através dos resultados obtidos foi possível construir gráfico de Pareto, tabela de análise de variância (ANOVA) e teste de curvatura e, assim, apontar a melhor condição experimental para a fotodegradação simultânea dos HPAs. Com as condições experimentais otimizadas fez-se um estudo dos parâmetros cinéticos numa solução de referência contendo os HPAs com o intuito de compreender a velocidade em que os referidos compostos seriam fotodegradados. Neste artigo também foi feita comparação entre dois processos de foto-oxidação (fotocatálise heterogênea e fotólise) onde ambos foram aplicados em uma solução de referência e numa amostra de petróleo. Os testes estatísticos de Kruskal Wallis e teste de comparação múltipla de Nemenyi foram aplicados para avaliar a diferença entre os processos de foto-oxidação.

No segundo artigo “Síntese, caracterização do fotocatalisador Fe-TiO₂ e aplicação na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos aromáticos do petróleo bruto num sedimento de manguezal do município de Belmonte, Bahia – Brasil” estão apresentados os dados da síntese e caracterização do fotocatalisador Fe-TiO₂. Com as condições experimentais otimizadas do primeiro artigo fez-se uma comparação entre os fotocatalisadores TiO₂ e Fe-TiO₂. Ambos foram aplicados em três amostras de petróleo bruto com o intuito de avaliar a eficiência destes fotocatalisadores. Para avaliar a diferença entre os fotocatalisadores foram aplicados testes de Kruskal Wallis e teste de comparação múltipla de Nemenyi.

Seguem os artigos citados.

5 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS AROMÁTICOS NUM SEDIMENTO DE MANGUEZAL DO MUNICÍPIO DE BELMONTE, BAHIA – BRASIL

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) integram uma classe de compostos orgânicos resistentes a degradação natural, em virtude da sua elevada hidrofobicidade promove uma forte associação com a matéria orgânica (MO) contida nos sedimentos de manguezal. A fotocatalise heterogênea, útil para degradar poluentes orgânicos, pode ser influenciada por variáveis ambientais (p.ex.: MO) e fatores experimentais como: massa do fotocatalisador e tempo de irradiação. O objetivo desta pesquisa é utilizar um planejamento fatorial 2^k em função da resposta múltipla (RM) para avaliar condições experimentais simultâneas para a fotodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em sedimento de manguezal contaminado e sua aplicação em petróleo da Bacia Potiguar no Brasil. As amostras de sedimento coletadas no município de Belmonte (Sul da Bahia) foram contaminadas com $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ de Acenaftileno, Acenafteno, Antraceno, Benzo(a)Antraceno, Indeno(1,2,3cd)Pireno, Dibenzo(ah)Antraceno, Benzo(ghi)Pirileno. Os fatores como massa do fotocatalisador e tempo de irradiação foram avaliados no planejamento fatorial 2^2 e com triplicata do ponto central para 1 g do sedimento contaminado. A melhor condição experimental para a degradação de todos os HPAs foi selecionada por resposta múltipla. Os experimentos apresentaram uma faixa de percentual de fotodegradação de 40,29 a 95,73 %. A melhor condição experimental pela RM encontra-se no ponto central ($0,5 \text{ g}$ de catalisador e 12 h e irradiação). Para tais condições, o tempo de meia vida dos HPAs variou de 3,51 a 9,37 horas e a constante de velocidade de degradação entre $0,0740$ a $0,1973 \text{ h}^{-1}$. A comparação da metodologia otimizada entre ensaios de fotólise e fotocatalise heterogênea através do teste de kruskal-Wallis indicou uma diferença para a solução de referência, onde a fotocatalise heterogênea foi mais eficiente na degradação dos HPAs, pelo modelo de regressão linear. A aplicação dos ensaios no petróleo revelou que não foi observada diferença significativa na fração aromática para o teste de kruskal-Wallis. A fotocatalise heterogênea demonstrou ser uma técnica de remediação promissora para remediar compostos orgânicos aromáticos em sedimentos de manguezal

Palavras chave: Processos Oxidativos Avançados, Fotocatalise heterogênea, Planejamento fatorial completo, Resposta Múltipla, Degradação fotocatalítica

ABSTRACT

Aromatic polycyclic hydrocarbons (PAHs) are part of a class of organic compounds resistant to natural degradation because of their high hydrophobicity promotes a strong association with the organic matter (OM) contained in the mangrove sediments. Heterogeneous photocatalysis, useful for degrading organic pollutants, can be influenced by environmental variables (eg OM) and experimental factors such as photocatalyst mass and irradiation time. The objective of this research is to use a 2^k multiple response (MR) factorial design to evaluate simultaneous experimental conditions for the photodegradation of aromatic polycyclic hydrocarbons in contaminated mangrove sediment and their application in Potiguar Basin petroleum in Brazil.

Sediment samples collected in the municipality of Belmonte (Southern Bahia) were contaminated with 0.25 mg kg⁻¹ of Acenaphthylene (AcNf), Acenaphthene (AcN), Anthracene (AN), Benzo (a) Anthracene (BaA), Indene (1, 2,3cd) Pyrene (IP), Dibenzo (ah) Anthracene (DahA). Factors such as photocatalyst mass and irradiation time were evaluated in factorial design 2² and with triplicate with central point to 1g of contaminated sediment. The best experimental condition for the degradation of all HPAs was selected by multiple response. The experiments presented a photodegradation percentage range from 40.29 to 95.73%. The best experimental condition by MRI is at the central point (0.5 g of catalyst and 12h and irradiation). For such conditions, the PAHs half-life ranged from 3.51 to 9.37 hours and the degradation rate constant from 0.0740 to 0.1973 h⁻¹. Comparison of the optimized methodology between photolysis and heterogeneous photocatalysis assays using the kruskal-Wallis test indicated a difference for the reference solution, where heterogeneous photocatalysis was more efficient in degradation of PAHs by the linear regression model. The application of the oil tests revealed that no significant difference in aromatic fraction was observed for the kruskal-Wallis test. Heterogeneous photocatalysis has been shown to be a promising remediation technique to remedy aromatic organic compounds in mangrove sediments.

Keywords: Advanced Oxidative Processes, Heterogeneous Photocatalysis, Factorial Design, Multiple Response, Photocatalytic Degradation

5.1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) integram uma classe de compostos orgânicos persistentes ou recalcitrantes à degradação natural e trazem riscos à saúde humana e ecossistemas, devido as suas propriedades carcinogênicas, mutagênicas e genotóxicas. A elevada hidrofobicidade dos HPAs promove uma forte associação com a matéria orgânica contida nos sedimentos de manguezal, tornando-se, assim, um reservatório (BOLDEN et al., 2017; SINGH et al., 2016; KUPPUSAMY et al., 2017; ABDEL-SHAIFY et al., 2016; JIA et al., 2012). Portanto, técnicas de remediação devem ser aplicadas para sua remoção, como por exemplo, os processos oxidativos avançados (POAs) que podem provocar alterações estruturais no poluente modificando, assim, sua reatividade, distribuição e tempo de residência no meio ambiente.

Os POAs dependem, principalmente, da formação dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) para desencadear uma série de reações químicas que promovem a degradação do poluente. A elevada reatividade do $\bullet\text{OH}$ (agente oxidante, $E^0 = 2,8 \text{ V}$) confere a condição para atacar uma variedade de compostos orgânicos. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea utiliza um semicondutor atuando como catalisador para gerar os radicais hidroxila (AHMED et al., 2011). Os semicondutores formam bandas permitidas de energias denominadas de banda valência (BV) e banda de condução (BC). Como também, uma banda proibida de energia com ausência de elétrons denominada de “*bandgap*”, (E_g) (MARQUÈS et al., 2016).

No processo de degradação de poluentes pela fotocatalise heterogênea, alguns semicondutores têm sido utilizados, sendo o dióxido de titânio (TiO_2) o mais empregado,

devido a sua fotoestabilidade, baixo custo, baixa apresenta toxicidade e entre outras vantagens (GAYA; ABDULLAH, 2008; AHMED et al., 2011).

A fotocatalise heterogênea é amplamente utilizada em sistemas aquosos e há poucos estudos com relação a degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, como os HPAs, na superfície de solos e sedimentos (MARQUÈS et al., 2016). A fotodegradação de poluentes orgânicos nos solos tem uma complexidade, pois pode ser afetada por diversos fatores tais como: composição e tamanho das partículas constituintes do solo, espessura da camada que será irradiada, intensidade da luz, quantidade de substâncias húmicas e teor de umidade (BALMER et al., 2000; JIA et al., 2012; GUPTA; GUPTA, 2015; MARQUÈS et al., 2016). Segundo Dong e colaboradores (2010) a degradação fotocatalítica é um processo eficaz para eliminar os HPAs numa fase sólida. Porém, a dosagem do fotocatalisador na amostra de solo contaminado afeta a taxa de degradação do poluente orgânico, assim, como a quantidade do peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

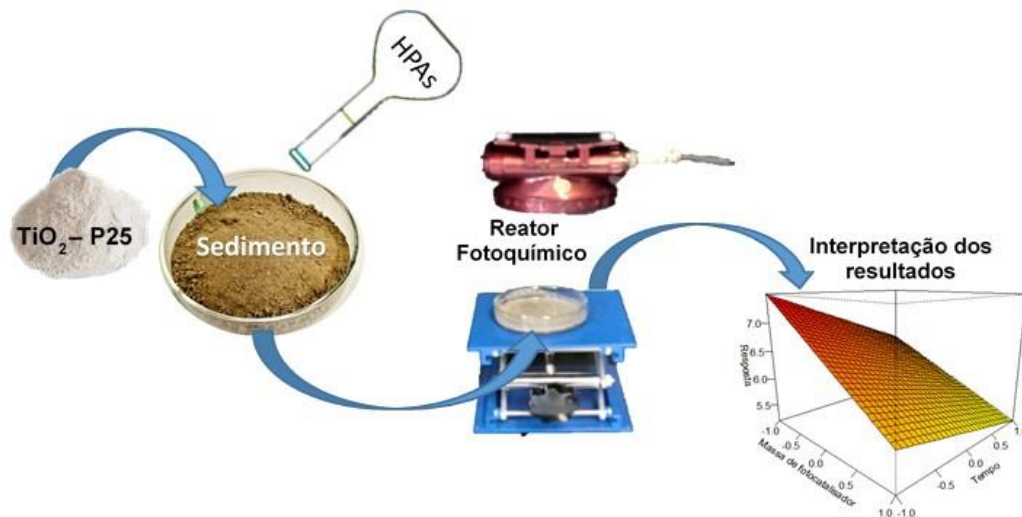
Objetivando a avaliação dos efeitos dos fatores no processo degradação de poluentes orgânicos, técnicas de planejamento de experimentos podem ser empregadas. A utilização do planejamento experimental pode auxiliar na seleção os fatores que influenciam diretamente a fotodegradação dos poluentes orgânicos, como também otimizar metodologias para o processo de degradação fotocatalítica (AMBROSIO et al., 2017; ANDRADE NETO et al., 2017; BARKA et al. 2014; GUZ et al., 2017). O princípio básico do planejamento experimental está relacionado com experimentos associados a uma matriz composta com diferentes combinações dos níveis (inferior e superior) dos fatores estudados (NOVAES et al., 2017). Com a variação dos níveis dos fatores é possível calcular os efeitos principais dos fatores e suas interações, selecionar fatores significativos para o processo e indicar as melhores condições para se obter a melhor resposta (COX; REID, 2000; CALADO; MONTGOMERY, 2003). Em processos que existem mais de um sinal analítico (variável de interesse) é imprescindível aplicação da função de *desejabilidade* ou resposta múltipla, pois ela indicará as melhores condições experimentais para obter a maximização ou minimização de mais de uma resposta simultaneamente (FERREIRA, 2015).

O objetivo deste trabalho foi utilizar uma técnica de experimentos em conjunto com a resposta múltipla (RM) para avaliar condições experimentais simultâneas para a fotodegradação de HPAs em sedimento de manguezal contaminado e sua aplicação em amostras de sedimento de manguezal contaminado por petróleo oriundo da bacia produtora Potiguar, Brasil.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de otimização dos fatores para a fotodegradação de HPAs num sedimento de manguezal foi desenvolvido em diferentes etapas (Fig. 5.1)

Figura 5.1 – Representação do processo de otimização dos fatores para a degradação fotocatalítica dos HPAs num sedimento de manguezal



Fonte: Elaboração do autor (2019).

Inicialmente, a amostra coletada de sedimento de manguezal do município de Belmonte, região Sul da Bahia - Brasil foi caracterizada em relação a textura granulométrica e ao teor de matéria orgânica. É válido ressaltar que essa amostra já estava no acervo de amostras do LEPETRO – Excelência em Geoquímica: petróleo, energia e meio ambiente.

Com base no levantamento bibliográfico feito para essa pesquisa definiu-se os fatores e níveis para a massa de fotocatalisador e tempo de irradiação empregando o planejamento fatorial 2ⁿ.

Os experimentos foram realizados aleatoriamente, enquanto a resposta múltipla foi estabelecida para indicar a melhor condição experimental para uma degradação simultânea dos analitos em questão (Fig. 5.1).

Com as condições experimentais otimizadas, realizou-se um estudo dos parâmetros cinéticos no sedimento contaminado com a solução padrão dos HPAs para compreensão da velocidade no qual esses analitos são fotodegradados. Em seguida, com as condições otimizadas fez-se um estudo na presença e ausência do fotocatalisador em amostra de petróleo bruto da bacia do Potiguar, concentrados na fração aromática devido à complexidade da amostra.

A execução dos experimentos e análises laboratoriais foram feitas no LEPETRO localizado no Instituto de Geociências (IGEO)/Universidade Federal da Bahia (UFBA) (link: <http://www.lepetro.ufba.br/>).

5.2.1 Reagentes, Soluções e Amostras

A análise granulométrica foi realizada no analisador de partículas com difração à laser (Cilas, modelo 1064, Orléans, França). A matéria orgânica da amostra sofreu pré tratamento com peróxido de hidrogênio 30%, H₂O₂ (P.A., Merck, Darmstadt, Alemanha). O peróxido de hidrogênio foi utilizado para oxidar a matéria orgânica presente no sedimento e aquecimento em bloco digestor (MA 4025, Marconi, São Paulo, Brasil) em seguida adicionou-se solução de hexametáfosfato de sódio, (NaPO₃)₆, 0,1 mol L⁻¹ (P.A., Neon, São Paulo, Brasil) para evitar floculação (EMBRAPA, 1997). O software GRADISTAT versão 5.0[®], desenvolvido por Simon Blott (London University) foi útil para tratamento dos dados.

O carbono orgânico total (COT) foi determinado através da metodologia da Empresa brasileira de pesquisa agropecuária (EMBRAPA, 2011). Cerca de 1 g de sedimento foi descarboxado com solução de ácido clorídrico (HCl, Merck, Darmstadt, Alemanha) 1 mol L⁻¹ para eliminação do carbono inorgânico e lavada em água destilada a 80°C até a total retirada dos íons cloretos. A solução de nitrato de prata 1% (m v⁻¹), AgNO₃ (P.A., Fmaia, Belo Horizonte, Brasil) foi usada para verificar se o íon cloreto foi eliminado da amostra, caso houvesse a permanência desta espécie iônica a lavagem com água destilada é repetida. Em seguida, a amostra foi colocada num cadinho de tungstênio e dosada em um analisador elementar (628CN, LECO, Rio de Janeiro, Brasil).

Em uma massa de 50 g de sedimento utilizou-se 150 mL de diclorometano (Merck, Darmstadt, Alemanha) por quatro horas no sistema soxhlet para extrair a fração orgânica solúvel. Em seguida, este sedimento tratado foi armazenado em recipiente de vidro e utilizado durante os experimentos.

Outra parte deste sedimento foi fortificada com 25 mL de uma solução padrão contendo os HPAs (Acenaftileno (AcNf), Acenafteno (AcN), Antraceno (AN), Benzo(a)Antraceno (BaA), Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP), Dibenzo(ah)Antraceno (DahA), Benzo(ghi)Pirileno(BghiP)), com concentração de 500 µg L⁻¹ diluída em metanol, sendo a concentração final de HPAs no sedimento 0,25 mg kg⁻¹.

Para a contaminação do sedimento utilizou-se petróleo bruto, para a aplicação das condições experimentais otimizadas, oriundo da bacia do Potiguar, cedido pela empresa Petrobrás S.A. Pesou-se aproximadamente 26 mg do petróleo numa placa de petri. Adicionou-se 2 mL de diclorometano (Merck, Darmstadt, Alemanha). Em seguida, misturou-se 1 g do sedimento ao petróleo e aguardou-se a evaporação do solvente. Esse procedimento de

contaminação foi executado para os experimentos de foto-oxidação na presença ou ausência do fotocatalisador.

5.2.2 Fotocatalisador

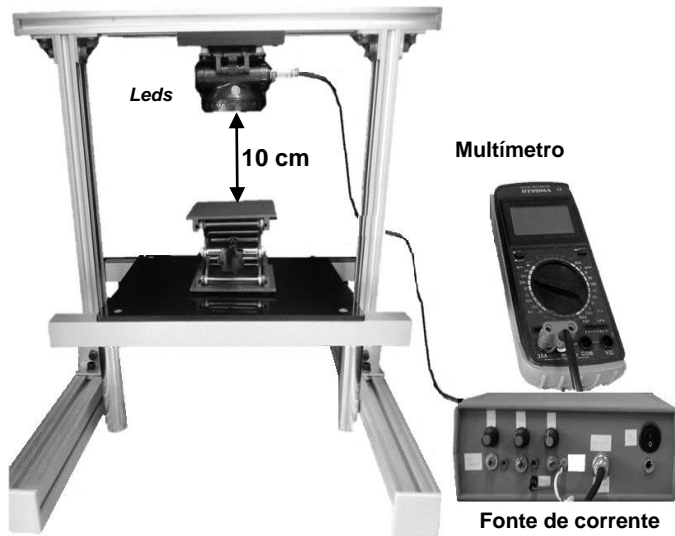
O fotocatalisador dióxido de titânio (TiO_2) foi cedido pela empresa Evonik, disponível comercialmente como Degusse P-25 possui 80% da fase anatásio e 20 % da fase rutilo, com uma área superficial de $50\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, utilizado sem qualquer tipo de tratamento ou alteração estrutural.

5.2.3 Reator

Os experimentos de fotodegradação dos HPAs foram realizados no reator fotoquímico construído no Laboratório de Propriedades Óticas (LaPO), localizado no Instituto de Física – Universidade Federal da Bahia (link: <http://www.fis.ufba.br/laboratorio-de-propriedades-oticas-lapo>).

O reator foi constituído por uma fonte de radiação ultravioleta composta de 13 *leds* emitindo comprimento de onda de 365 nm. Essa fonte foi colocada dentro de uma caixa de madeira com dimensões de 80x53 cm revestida no seu interior com fórmica preta. Na parte externa do reator tem-se uma fonte de corrente para *led* variando entre 0 a 60mA conectada com a fonte de radiação confeccionada no LaPO e multímetro para a medição da corrente gerada. O comprimento de onda emitido pelos *leds* tem a energia necessária para a ativação do fotocatalisador. A Figura 5.2 representa o esquema do reator utilizado no processo de fotodegradação dos HPAs.

Figura 5.2 - Representação esquemática do reator fotoquímico utilizado no processo de fotodegradação do HPAs



Fonte: Elaboração do autor (2019).

5.2.4 Otimização multivariada

A definição dos níveis nos quais as variáveis foram estudadas (Tab. 5.1) na triagem se deu a partir de testes preliminares em laboratório e avaliação da literatura disponível para amostras similares às deste estudo, com intuito de verificar as faixas operacionais de trabalho.

Após definidas as variáveis e os respectivos níveis a serem estudados na triagem, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 , com triplicata no ponto central, totalizando sete experimentos. Os fatores independentes investigados foram a massa de catalisador e o tempo de fotodegradação dos HPAs em uma amostra do sedimento.

A Tabela 5.1 estão apresentando os fatores com seus respectivos níveis (inferior, superior e ponto central) com valores reais e codificados. Os experimentos foram realizados em placas de petri de vidro com dimensões de 60x15mm. Utilizou-se 1g do sedimento de manguezal umedecido com 2mL de água deionizada do sistema Milli-Q® (Millipore Corporation), formando uma mistura com espessura fina.

A matriz de planejamento proposto foi avaliada no software livre R (versão 3.6.0, R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2019) com a interface Rstudio na versão 1.1.463 utilizando o pacote qualityTools (ROTH, 2016). A interpretação e a construção do gráfico de Pareto foram realizadas com o mesmo pacote. Os *scripts* do planejamento estão dispostos no Apêndice B.

Tabela 5.1 - Fatores e níveis utilizados para o planejamento fatorial 2^2 no estudo da fotodegradação de HPAs no sedimento de manguezal. Os valores -1, 0 e +1 representam os níveis codificados

Fatores	-1	0	+1
Massa de fotocatalisador (g)	0,2	0,5	0,8
Tempo de irradiação (horas)	10	12	14

Fonte: Elaboração do autor (2019).

5.2.5 Extração dos HPAS

Após a fotodegradação, as amostras foram secas no liofilizador (L108, Liotop, São Carlos, Brasil). Em seguida, transferiu-se a amostra de 1g para os tubos de teflon, adicionou-se 25 mL da solução extratora n-hexano P.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha) / acetona P.A. (Merck, Darmstadt, Alemanha) (1:1, v v⁻¹) e uma bagueta.

A extração dos HPAs foi assistida em forno de micro-ondas (Multiware PRO, Anton PAAR, Graz, Austria) com sistema fechado empregando temperatura de rampa de 110°C por 25 min. Esta metodologia foi sugerida pela EPA 3546 (US EPA, 2007). Após o resfriamento, o extrato foi seco em evaporador rotativo (Rotavapor R-201/215, BÜCHI, Flawil, Suíça) até 1 mL e transferido para *vial* 1,5 mL. Os extratos foram analisados por cromatografia gasosa com espectrômetro de massa (GC / MS).

5.2.6 Quantificação dos HPAS

A quantificação dos HPAs foi realizada pelo método EPA 8270-D (US EPA, 2009) utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS 7890B, com amostrador automático 7693 e detector de massas 5977A, Agilent Technologies, Santa Clara, Califórnia, Estados Unidos). O equipamento operou no modo de monitoramento de íons singulares (SIM, do inglês, *Singular Ion Monitoring*); utilizando uma coluna capilar de sílica DB-5 ms (60 m x 250 µm x 0,25 µm). As condições de análises foram: temperatura do forno 50°C, 1 min até 310°C, permanecendo durante 10 min; temperatura do injetor de 300°C e a do detector de 330°C; gás de arraste hélio de 30 mL min⁻¹, fluxo constante; volume da injeção de 1µL.

O percentual de fotodegradação dos HPAs foi obtido pela aplicação da Eq. 1.

$$\% = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Em que,

C_0 é a concentração do HPA individual na amostra de sedimento não irradiado,
 C_t é a concentração do mesmo HPA na amostra após preparo.

5.2.7 Estudo cinético da fotodegradação de HPAs

Utilizando a metodologia proposta por Mishra et al. (2017) e Nugraha, Fatmah (2013) modificado, em uma placa de petri foi adicionado 10 g do sedimento de manguezal fortificada com a solução padrão dos HPAs. Em seguida adicionou-se 0,5 g do fotocatalisador e 7 mL de água deionizada. Para os tempos de degradação 0, 4, 8, 12, 24 e 30 horas, foi retirado 1 g da mistura sólida. As amostras foram preparadas e analisadas de acordo com o protocolo descrito no item (5.2.6).

As Eqs. 2 e 3 foram utilizadas para determinar o tempo de meia-vida dos HPAs no processo de fotocatalise heterogênea.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot t \quad (2)$$

$$t_{1/2} = \ln \frac{2}{k} = \frac{0,6931}{k} \quad (3)$$

Em que,

C_0 é a concentração do HPA individual na amostra de sedimento,

C_t é a concentração do mesmo HPA na amostra após preparada conforme o tempo,

t é o tempo de exposição (em horas),

$t_{1/2}$ é a meia-vida do HPA individual,

k é a constante de reação da pseudo primeira ordem (h^{-1}).

5.2.8 Experimentos de fotólise em petróleo e na solução de referência

Os experimentos de fotólise com sedimento contaminado com petróleo ou com a solução referência com os HPAs foram realizados em placas de petri de vidro. Utilizou-se 1 g de sedimento umedecido com 2 mL de água deionizada, formando uma espessura bem fina da mistura e irradiado por 12 horas. Os resultados desses experimentos foram comparados com os resultados da fotocatalise heterogênea para avaliação da eficiência do fotocatalisador TiO_2 .

5.2.9 Extração dos HPAs e fracionamento do óleo

O fracionamento das amostras de petróleo após a degradação foi realizado por cromatografia em coluna aberta (30 x 2 cm) preenchida com 4 g de sílica gel (granulometria de 60 *mesh*, Merck, Darmstadt, Alemanha) umedecida em n-hexano (Merck, Darmstadt, Alemanha) e cerca de 26 mg de amostra de petróleo.

A fração dos n-alcenos foi eluída utilizando-se 30 mL de n-hexano. A fração aromática foi eluída utilizando 40 mL da mistura n-hexano/ diclorometano (Merck, Darmstadt, Alemanha) (4:1, v v⁻¹). Para a fração dos compostos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio denominada de NSO, utilizou-se 40 mL da mistura diclorometano/ metanol (Merck, Darmstadt, Alemanha) (4:1, v v⁻¹). As frações foram reduzidas em evaporador rotativo (R-201/215, BÜCHI, Flawil, Suíça) e transferidas para o *vial* de 1,8 mL, sendo o volume final das frações 250 µL. Somente a fração aromática foi analisada.

5.2.10 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas no software livre R versão 3.6.0 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2019) com a interface Rstudio na versão 1.1.463 (RSTUDIO TEAM, 2015). Com os resultados da degradação fotocatalítica dos compostos orgânicos aromáticos aplicou-se o teste Shapiro-Wilk com a função base do Rstudio `shapiro.test()` para verificar se os resultados seguem uma distribuição normal. Porém, os resultados não seguiram uma distribuição normal, sendo necessário a utilização de testes não paramétricos.

Para comparação entre os petróleos e fotocatalisadores aplicou-se o teste de Kruskal Wallis com a função base do Rstudio `kruskal.test()`. Esse teste é uma alternativa não paramétrica análoga a análise de variância (ANOVA), pois ele é usado para comparar duas ou mais amostras independentes. A hipótese nula, H_0 , prever que as amostras são provenientes da mesma população com o mesmo formato de distribuição (VIRGILLITO, 2006). O teste de comparação múltipla de Nemenyi (análogo ao teste de Tukey) que consiste numa análise de comparação em pares com o objetivo de verificar se os fatores diferem entre si. Este teste foi aplicado através da função `posthoc.kruskal.nemenyi.test()` utilizando o pacote PMCMR (POHLERT, 2014).

5.2.10.1 Modelo linear generalizado

A relação entre a variável aleatória de interesse com o conjunto de variáveis explicativas ou exploratórias foi determinada através do modelo linear generalizado (MLG).

Esse tipo de regressão foi utilizado por conta de o pressuposto de normalidade das variáveis não ser atendido para os resultados da degradação fotocatalítica dos compostos orgânicos aromáticos. Modelar uma variável resposta em função de um conjunto de variáveis independentes significa obter a contribuição de cada variável independente sobre a variável resposta.

O MLG foi proposto por Nelder e Wedderburn (1972). Esse modelo pressupõe que a variável de interesse tenha uma distribuição pertencente à família exponencial. Por conta disto, há uma maior flexibilidade entre a média da variável de interesse e o preditor linear η . O MLG é uma extensão dos modelos de regressão linear, pois apresentam uma estrutura linear e é constituído por três componentes (EGUCHI, 2017; CORDEIRO; ANDRADE, 2009 GRACINDO et al., 2011):

- *Componente aleatório* representado por um conjunto de valores independentes Y_1, Y_2, \dots, Y_n com distribuição pertencente à família exponencial;
- *Componente sistemático* entra no modelo como a soma linear dos efeitos das variáveis explicativas que é dado por;

$$\eta_i = \sum_{r=1}^p x_{ir} \beta_r = x_i^T \beta \quad \text{ou} \quad \eta = X\beta \quad (4)$$

sendo $X = (x_1, \dots, x_n)^T$ a matriz do modelo, $\beta = (\beta_1, \dots, \beta_p)^T$ o vetor de parâmetros e $\eta = (\eta_1, \dots, \eta_n)^T$ o preditor linear;

- *Função de ligação* (g) que faz a conexão entre a média das observações e a parte sistemática.

$$\eta_i = g(\mu_i) \quad (5)$$

A função de ligação transforma a média μ_i (a média de Y_i) e não a resposta, ou seja, o valor da variável resposta. Desse modo, há uma grande vantagem em analisar diretamente as estimativas do modelo evitando, assim, uma transformação nos valores estimados. A classe dos MLG permite a construção de modelos de regressão para os parâmetros de muitas distribuições, tais como Binomial, Exponencial, Gama, Weibull dentre outras.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Matriz de estudo

Os resultados de granulometria (areia, silte e argila) e carbono orgânico total (COT) analisados na amostra do sedimento estão dispostos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Propriedades físicas da amostra de sedimento de manguezal.

Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	COT (%)
<LDM*	83,73	16,27	0,75

*Abaixo do limite de detecção

Fonte: Elaboração do autor (2019).

Os parâmetros granulometria e matéria orgânica são utilizados para avaliar a vulnerabilidade ambiental para a contaminação por compostos orgânicos. Visto que, a fixação destes compostos é associada à presença de sedimentos finos, pois partículas que apresentam pequenos tamanhos demonstram uma elevada área superficial. O conteúdo de matéria orgânica pode aumentar o fluxo normal de carbono orgânico encontrado normalmente nos sedimentos de manguezal em detrimento a derrames de petróleo no seu entorno (VEIGA et al., 2008)

De acordo com a Tabela 5.2 a amostra de sedimento demonstrou que a granulometria silte e argila tiveram uma predominância caracterizando um sedimento fino. O COT demonstrou um baixo percentual. Desse modo, o acúmulo de compostos orgânicos nesta amostra de sedimento é regido pela granulometria e o baixo teor de COT é um indicativo que o sedimento não apresentou contaminação por compostos orgânicos.

5.3.2 Otimização do sistema de fotodegradação

Para otimizar a metodologia de fotodegradação dos HPAs utilizou-se o planejamento fatorial 2², em que foram avaliados os fatores massa de fotocatalisador e tempo de irradiação. Os níveis inferiores e superiores foram expressos na Tabela 5.1. Avaliou-se a fotodegradação de sete HPAs (Acenaftileno (AcNf), Acenafteno (AcN), Antraceno (AN), Benzo(a)Antraceno (BaA), Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP), Dibenzo(ah)Antraceno (DahA), Benzo(ghi)Pirileno(BghiP), sendo obtidas sete respostas de degradação.

O processo de fotocatalise pode ser influenciado por múltiplos fatores, por exemplo, a estrutura química do composto orgânico. Para os compostos aromáticos a quantidade de anéis aromáticos do composto pode influenciar o processo de fotodegradação, pois quanto maior for a quantidade de anéis mais difícil será do radical hidroxila degradar o poluente orgânico (WICK et al., 2011). Por conta disto foi crucial encontrar uma condição experimental simultânea para fotodegradar os HPAs de baixo e alto peso molecular. Portanto, a resposta múltipla é aplicada para encontrar tal condição experimental. A Equação 4 demonstra o cálculo para a obtenção da RM.

$$RM = \frac{AcNf}{95,7} + \frac{AcN}{94,7} + \frac{AN}{72,3} + \frac{BaA}{63,8} + \frac{IP}{65,4} + \frac{DahA}{68,1} + \frac{BghiP}{65,3} \quad (4)$$

Sendo que 95,7, 94,7, 72,3, 63,8, 65,4, 68,1 e 65,3 são os maiores sinais obtidos para o AcNf, AcN, AN, BaA, IP, DahA, BghiP respectivamente, durante os experimentos realizados.

Conforme a Equação 4, cada analito foi normalizado pelo seu maior valor e posteriormente somou-se os valores normalizados para a obtenção da RM (SANTOS et al., 2009; PORTUGAL et al., 2007; SANTOS et al., 2014; FERREIRA et al., 2003). A aplicação da RM tem a vantagem de considerar múltiplas resposta através de uma função, pois observa-se como as mudanças dos fatores irão afetar o efeito das respostas. Essa equação permitiu normalizar os sinais dos analitos para viabilizar uma soma das respostas individuais (FERREIRA, 2015).

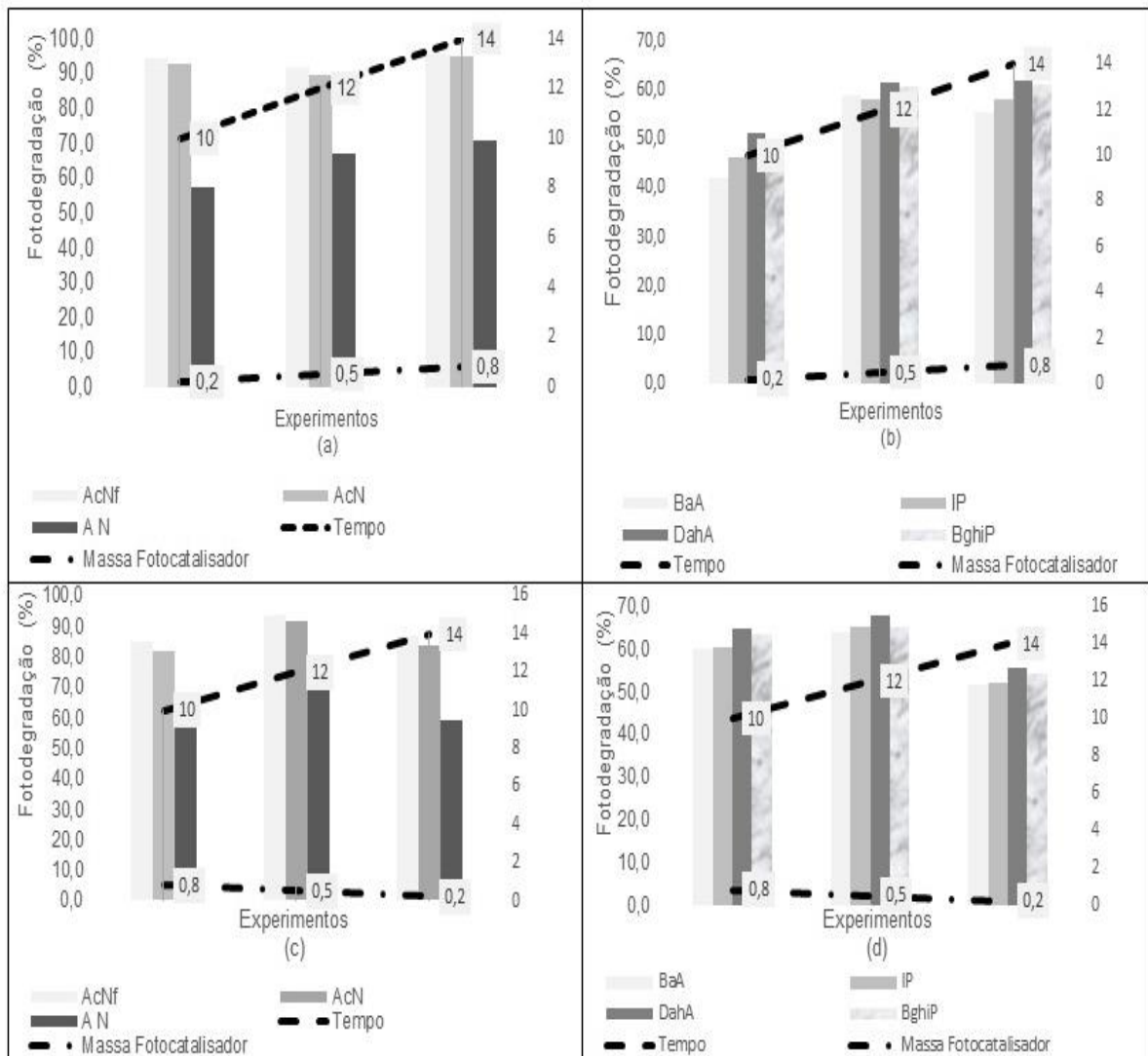
Com a execução dos experimentos do planejamento fatorial 2^2 , observou-se que o percentual de fotodegradação apresentou o intervalo de 40,3 a 95,7%, sendo que, os HPAs de baixa massa molecular apresentaram um maior percentual de fotodegradação quando comparado com os HPAs de alta massa molecular conforme a Tabela 5.3, conduzidos na presença do fotocatalisador TiO_2 em cada experimento, bem como a resposta múltipla. A partir do valor da RM foram feitas as interpretações do processo de fotodegradação dos HPAs, sendo que, os experimentos 2, 3 e 5 apresentaram as melhores condições experimentais para o processo de fotodegradação, porém o experimento 5, valores do ponto central, foi que apresentou as melhores condições experimentais para a fotodegradação simultânea dos HPAs.

Para a degradação do fenantreno e do pireno, Dong e colaboradores (2010) utilizaram 5g de sedimento com uma variação no percentual da massa do fotocatalisador TiO_2 . O percentual de 2% (equivalente a 0,1 g em relação a massa do sedimento) num tempo de 25 horas apresentou uma eficiência de degradação de 27,5% para o fenantreno e 33,6% para o pireno. Com a adição do peróxido de hidrogênio nas mesmas condições experimentais houve uma melhora nos percentuais 32,6% para o fenantreno e 38,7% para o pireno. A adição deste reagente proporciona uma elevação do número de radicais hidroxila favorecendo, assim, uma maior eficiência do processo fotocatalítico.

De acordo com a Figura 5.3 foi possível perceber que o fator massa de fotocatalisador não afetou o processo de degradação fotocatalítica dos HPAs nos experimentos do planejamento. Porém, os HPAs de baixa massa molecular (Fig. 5.3a e 5.3b) apresentaram os maiores percentuais quando comparados com os de alta massa molecular (Fig. 5.3c e 5.3d). Tal fato demonstra que o processo de fotodegradação está ocorrendo mesmo sem a influência do fotocatalisador. O comportamento fotoquímico dos HPAs mostrou-se dependente do

tamanho e da sua estrutura química. Portanto, a distribuição dos elétrons nas moléculas dos HPAs indica os sítios reativos que podem ser atacados na oxidação fotocatalítica (WOO et al., 2009).

Figura 5.3 – Análise da variação percentual dos HPAs de baixa massa molecular (a e c) e de alta massa molecular (b e d) nos níveis inferior, superior e ponto central para o processo de fotodegradação



Fonte: Elaboração do autor (2019).

Tabela 5.3 - Níveis codificados, valores reais, percentual de degradação dos HPAs e resposta múltipla (RM) obtida no planejamento fatorial 2² com triplicata do ponto central, para avaliação das fotodegradação de HPA utilizando TiO₂

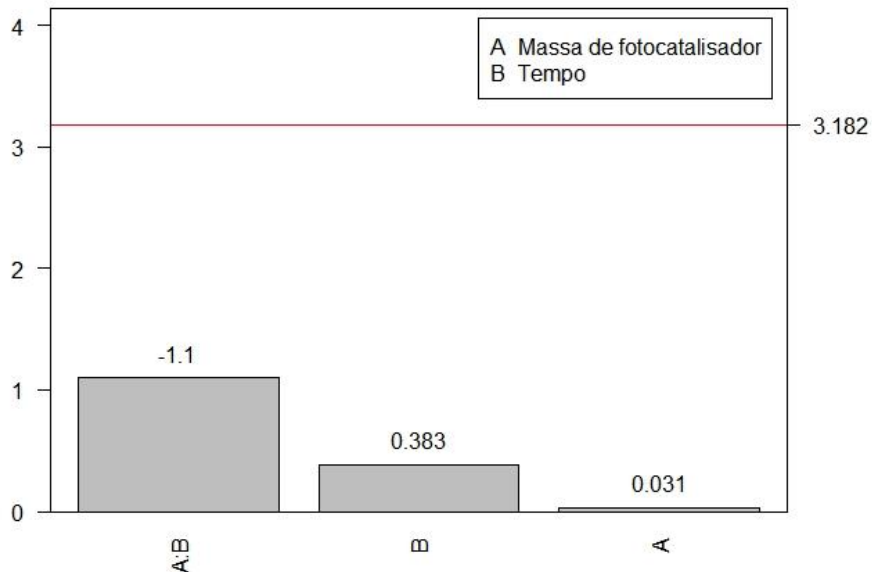
Massa de TiO ₂ (g)	Tempo de irradiação (h)	Degradação (%)							
		AcNf	AcN	A N	BaA	IP	DahA	BghiP	R. M.
-1 (0,2)	-1 (10)	94,2	92,8	57,4	41,9	46,4	51,3	47,6	5,6
1 (0,8)	-1 (10)	84,7	82,1	62,9	59,9	60,4	65,0	63,5	6,3
-1 (0,2)	1 (14)	95,7	94,7	70,7	55,5	58,2	61,8	61,0	6,5
1 (0,8)	1 (14)	87,1	83,5	58,9	51,5	52,0	55,5	54,5	5,9
0 (0,5)	0 (12)	93,3	91,7	72,3	63,8	65,4	68,1	65,3	6,9
0 (0,5)	0 (12)	88,5	85,4	54,3	45,6	45,7	49,3	48,6	5,3
0 (0,5)	0 (12)	92,0	89,7	67,2	58,9	58,0	61,6	60,8	6,5

Acenaftileno (AcNf); Acenafteno (AcN); Antraceno (AN); Benzo(a)Antraceno (BaA); Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP); Dibenzo(ah)Antraceno (DahA); Benzo(ghi)Pirileno(BghiP)

Fonte: Elaboração do autor (2019).

Através da análise do gráfico de Pareto (Fig. 5.4) foi possível evidenciar que os efeitos dos fatores avaliados (massa do fotocatalisador e tempo de irradiação), assim como a interação destes fatores não foram significativos para o processo de fotodegradação dentro do domínio estudado

Figura 5.4 - Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados para a fotodegradação do HPAs considerando a variável resposta RM (resposta múltipla)



Fonte: Elaboração do autor (2019).

Observa-se pela ANOVA (Tabela 5.4) que o modelamento matemático proposto pelo planejamento composto central foi uma regressão significativa, ao nível de significância de 0,05, e que não houve falta de ajuste. Portanto, a melhor condição da RM com massa de fotocatalisador igual a 0,5g e tempo de irradiação 12 horas pode ser adotada para estudos posteriores.

Tabela 5.4 – Análise de variância para o modelo linear ajustado a resposta múltipla para um nível de confiança de 95%

Parâmetros	G.L.	Sq	Mq	F _{calc}	F _{tab}	p-valor
A, B	2	0,07	0,03	0,07	19,25	0,93
Resíduos	4	1,86	0,47			
Falta de Ajuste	2	0,60	0,30	0,47	19,00	0,68
Erro puro	2	1,27	0,63			

G.L. = número de graus de liberdade, Sq = soma quadrática, Mq = média quadrática, F_{calc} = valor do teste F calculado, F_{tab} = valor do teste F tabelado.

Fonte: Elaboração do autor (2019)

5.3.3 Parâmetros analíticos

Na Tabela 5.5 estão expressos a análise de regressão linear das curvas de calibração, o coeficiente de determinação das curvas (R^2), com também os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ).

Tabela 5.5 – Equação de reta, coeficiente de determinação das curvas (R^2), limites de detecção (LD) e quantificação para os HPAs estudados

Composto	Equação da reta	R^2	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
AcNf	$y = 122,86*x$	0,9997	1,0	3,2
AcN	$y = 91,20*x$	0,9996	1,4	4,7
A N	$y = 135,24*x$	0,9996	1,0	3,4
BaA	$y = 193,36*x$	0,9968	0,8	2,6
IP	$y = 202,69*x$	0,9992	1,1	3,5
DahA	$y = 218,39*x$	0,9967	1,1	3,6
BghiP	$y = 242,81*x$	0,9969	1,1	3,7

Acenaftileno (AcNf); Acenafteno (AcN); Antraceno (AN); Benzo(a)Antraceno (BaA); Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP); Dibenzo(ah)Antraceno (DahA); Benzo(ghi)Pirileno(BghiP)

Fonte: Elaboração do autor (2019).

A análise de regressão linear das curvas de calibração foi obtida com a plotagem da área de pico em relação a concentração de cada composto executada diretamente no software do equipamento. O coeficiente de determinação para estas curvas analíticas ficou na faixa entre 0,9935 e 0,9997 para todos os compostos atendendo, assim, os critérios de linearidade. O LD apresentou uma faixa de 0,8 e 1,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ mostrando, assim, uma sensibilidade expressiva para os HPAs. Para o LQ, a faixa foi entre 2,6 e 4,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo suficiente para a quantificação dos referidos compostos nas amostras avaliadas.

5.3.4 Parâmetros cinéticos

Os parâmetros cinéticos dos HPAs são demonstrados para a concentração inicial dos HPAs (mg kg^{-1}), constante de pseudo-primeira ordem (k), o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e o coeficiente de determinação (R^2), como apresentado na Tabela 5.6. Com a linearização da Equação 2 pode-se encontrar a constante de pseudoprimeira ordem (k) através do coeficiente angular e calcular o tempo de meia-vida.

Tabela 5.6 – Constante de primeira ordem (k), o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) e o coeficiente de determinação (R^2) para a fotodegradação dos HPAs com TiO_2 ($\lambda=365nm$)

Composto	*C ₀	k	t _{1/2}	R ²
AcNf	0,595	0,1973	3,51	0,9852
AcN	0,592	0,1172	5,91	0,9354
A N	0,569	0,0979	7,08	0,9858
BaA	0,525	0,0816	8,49	0,9628
IP	0,485	0,0740	9,37	0,9856
DahA	0,527	0,0881	7,87	0,9837
BghiP	0,501	0,0764	9,07	0,9849

*Concentração inicial dos HPAs

Acenaftileno (AcNf); Acenafteno (AcN); Antraceno (AN); Benzo(a)Antraceno (BaA); Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP); Dibenzo(ah)Antraceno (DahA); Benzo(ghi)Pirileno(BghiP)

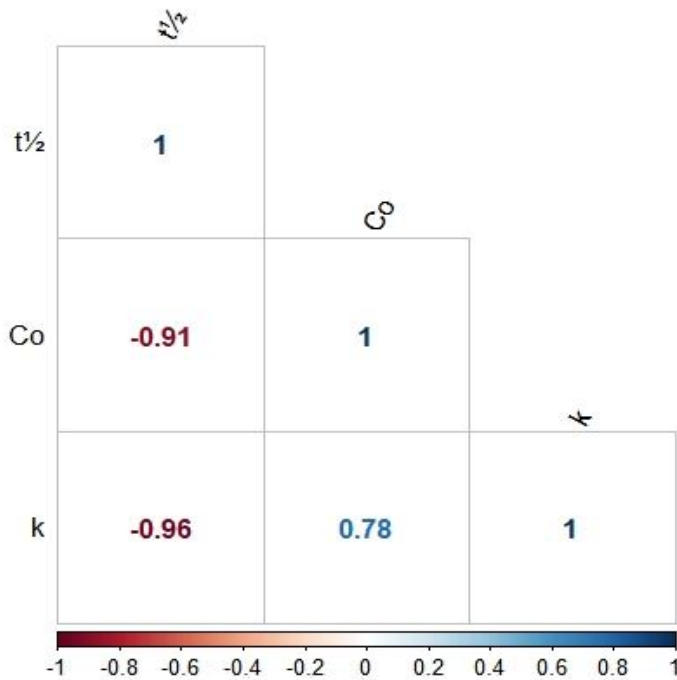
Fonte: Elaboração do autor (2019)

De acordo com os valores da constante de velocidades expressos na Tabela 6 foi possível observar que os HPAs de baixa massa molecular apresentaram os menores valores para a constante de velocidade quando comparados com os HPAs de alta massa molecular. Tal fato também foi encontrado nos trabalhos de Zhang et al. (2008) realizou ensaios de degradação de HPAs na presença do fotocatalisador TiO_2 , Vela et al. (2012) e El-Saeid et al. (2015) que observaram comportamento similar aplicando o processo de fotólise.

O tempo de meia vida é uma maneira de expressar quanto tempo a concentração de uma substância orgânica persistirá no meio ambiente sob os efeitos da volatilização e/ou degradação, ou seja, é o tempo necessário para que a concentração inicial dos HPAs chegue a metade. O tempo de meia vida dos compostos determinados variou entre 3,51 a 9,37 horas, sendo que, os compostos AcNf e AcN (baixa massa molecular) apresentaram os menores tempo de meia vida quando comparado com os de alta massa molecular (Tab. 5.6).

Analisando a Figura 5.5 observa-se que o tempo de meia vida com a constante cinética de pseudoprimeira ordem e concentração inicial dos HPAs tem uma correlação negativa, ou seja, estas variáveis são inversamente proporcionais. Este fato está provavelmente relacionado com a diminuição dos sítios ativos disponíveis do catalisador para que o composto orgânico presente no meio reacional possa adsorver (MILLS et al., 2012).

Figura 5.5 – Gráfico de correlação para os parâmetros cinéticos



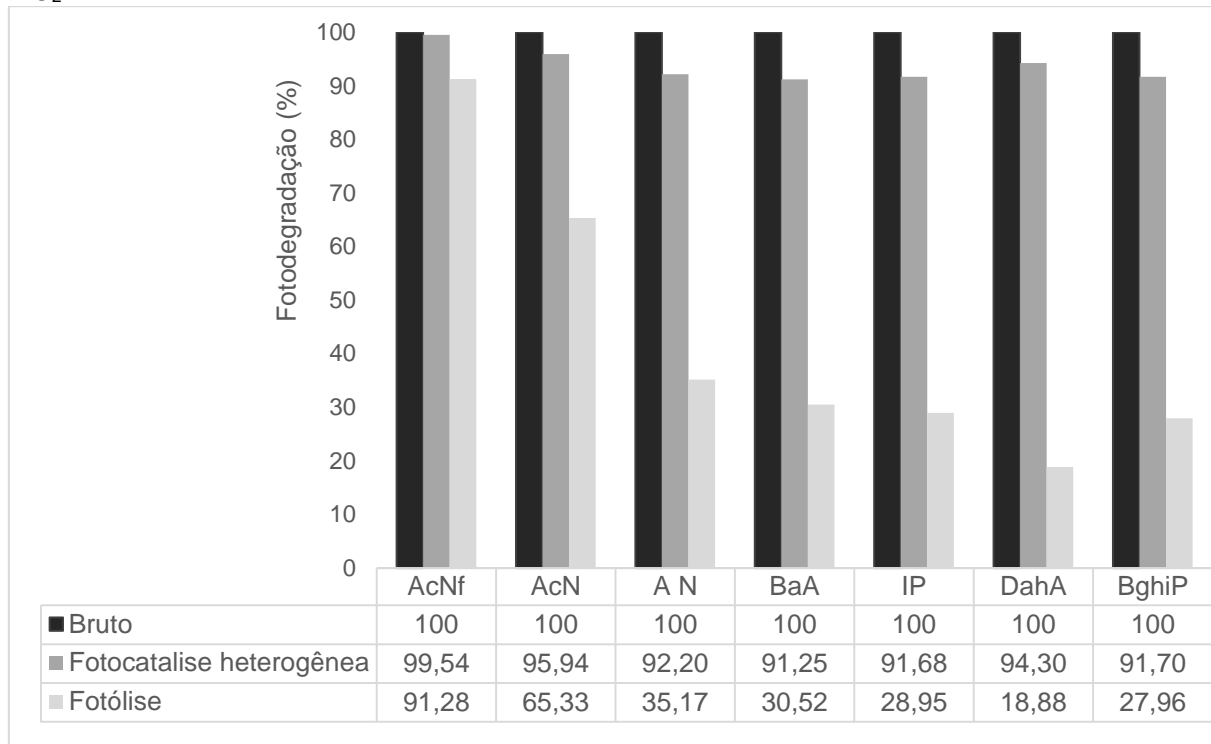
Fonte: Elaboração do autor (2019).

5.3.5 Fotodegradação da fração aromática do petróleo

Os métodos de fotocatalise heterogênea e fotólise foram aplicados num sedimento contaminado com uma solução de referência dos HPAs e no sedimento contaminado por petróleo, após a simulação de derramamento nas condições experimentais otimizadas. Com estes experimentos foi possível avaliar os processos de foto-oxidação na presença e ausência do TiO_2 , sendo que o estudo foi centralizado na fração aromática do petróleo bruto da bacia do Potiguar. As Figuras 5.6 e 5.7 mostram os percentuais da fotodegradação na presença e ausência do fotocatalisador para a solução de referência e fração aromática do petróleo bruto.

Na solução de referência a fotocatalise heterogênea foi mais eficiente do que a fotólise, pois apresentou uma faixa de fotodegradação entre 92,2% e 99,5% (Figura 5.6) com percentual médio de 93,24%. A eficiência deste processo fotocatalítico foi atribuída a geração de espécies reativas na superfície do semicondutor, principalmente, o radical hidroxila (referencia). A fotólise apresentou um percentual médio 41,33%, porém o acenaftileno (AcNf) e acenafteno (AcN) indicaram os maiores percentuais de fotodegradação iguais a 91,3 e 65,5%, respectivamente. Os HPAs absorvem radiação eletromagnética na região do ultravioleta maior do que 300 nm e muitos deles são rapidamente foto-oxidados (LOPES; ANDRADE, 1996). Este fato explica o elevado percentual destes compostos orgânicos na fotólise.

Figura 5.6 – Processo de fotooxidação da solução de HPAs na presença e ausência do fotocatalisador TiO_2 .



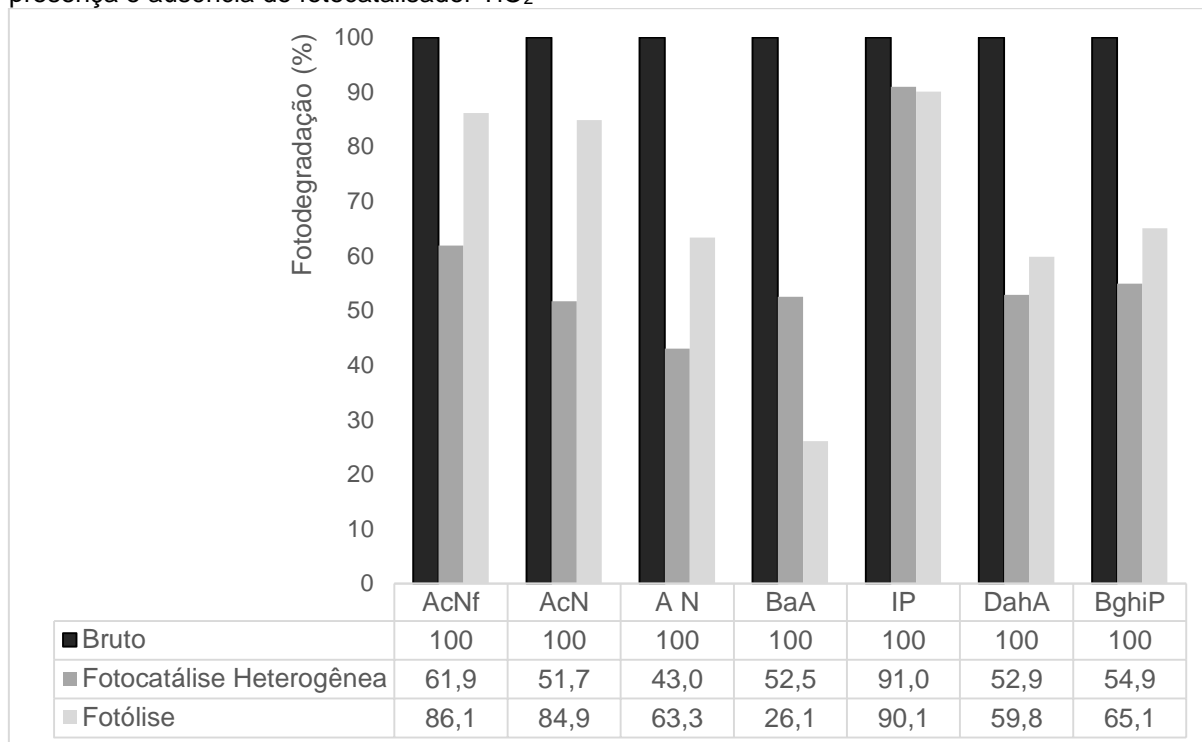
Acenaftileno (AcNf); Acenafteno (AcN); Antraceno (AN); Benzo(a)Antraceno (BaA); Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP); Dibenzo(ah)Antraceno (DahA); Benzo(ghi)Pirileno(BghiP)

Fonte: Elaboração do autor (2019).

Na fração aromática do petróleo bruto o processo de foto-oxidação na presença do fotocatalisador apresentou um percentual médio de 51,57% e na sua ausência esse percentual foi em torno de 61,41%, visto que estes percentuais estão bem próximos. Porém, a fotólise se mostrou eficiente para os compostos AcNf, AcN, AN, DahA, BghiP, com os valores 86,2, 84,9, 63,3, 59,8 e 65,1, respectivamente (Fig. 5.7).

A composição química do petróleo é extremamente complexa com uma variedade de compostos orgânicos que absorvem radiação eletromagnética desde a região do ultravioleta até o infravermelho próximo, passando por todo o visível (NICODEM et al., 2001). Deste modo, a faixa de comprimento de onda na região do ultravioleta da luz do solar pode estimular a degradação fotocatalítica dos HPAs via TiO_2 e o processo de foto-oxidação sem TiO_2 (CHIEN et al., 2011).

Figura 5.7 – Processo de foto-oxidação da fração aromática do petróleo da bacia do Potiguar na presença e ausência do fotocatalisador TiO_2



Acenaftileno (AcNf); Acenafteno (AcN); Antraceno (AN); Benzo(a)Antraceno (BaA); Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP); Dibenzo(ah)Antraceno (DahA); Benzo(ghi)Pirileno(BghiP)

Fonte: Elaboração do autor (2019).

Outro ponto importante foi que o processo de fotodegradação ocorre na superfície do fotocatalisador (ou semicondutor), pois as moléculas do poluente orgânico ocupam os sítios ativos do TiO_2 . Esse efeito é comum em processos fotocatalíticos, pois o mecanismo envolve a adsorção dos compostos a serem fotodegradados sobre a superfície do fotocatalisador, em concentrações mais elevadas é possível que todos os sítios ativos estejam ocupados, limitando o processo de adsorção/fotodegradação (DALLAGO et al., 2009; HERRMANN, 1999; KONSTANTINOUS; ALBANIS, 2004). Segundo Zolli e Jardim (2002) a eficiência do processo fotocatalítico pode ser afetada com a complexidade da amostra. Visto que, há uma variedade de compostos orgânicos no petróleo, no qual pode haver competição entre eles pelos sítios ativos.

Para verificar a suposição de diferença entre os processos aplicou-se o teste não paramétrico de Kruskal Wallis que verifica se duas ou mais medianas são iguais com nível de significância de 5%. Ressalta-se que, os resultados não seguem uma distribuição normal apontado pelo teste de Shapiro Wilk (p -valor < 0,05), o que justifica a aplicação deste teste não paramétrico. Na Tabela 5.8 está demonstrado os valores para o teste de Kruskal Wallis para a solução de referência e fração aromática do petróleo bruto.

Tabela 5.8 – Teste não paramétrico aplicado na comparação dos processos de foto-oxidação aplicados na solução padrão dos HPAs e no petróleo bruto

	Solução padrão			Fração aromática		
	*GL	Chi-quadrado	p-valor	*GL	Chi-quadrado	p-valor
Bruto	2	14,18		2	4,03	
Fotocatálise	2	14,18	0,0008	2	4,03	0,133
Fotólise	2	14,18		2	4,03	

*GL – Graus de Liberdade

Fonte: Elaboração do autor (2019).

Na solução de referência dos HPAs, o teste não paramétrico (Tabela 5.8) indicou uma diferença entre os processos de fotodegradação, devido ao valor de p ser menor do que o nível de significância de 5%. A fim de explorar a diferença entre os processos de fotocatalise heterogênea e fotólise foi aplicado um teste de comparação múltipla de Nemenyi que é uma alternativa não paramétrica ao teste de Tukey (Tabela 5.9), tendo a concentração inicial dos HPAs como o referencial desta análise. Porém, na fração aromática do petróleo bruto os processos de fotodegradação não apresentaram uma diferença estatisticamente significativa (p-valor > 0,05), ou seja, não há evidências suficientes para rejeitar a hipótese nula, H_0 , isso significa que os processos estavam atuando juntos.

Tabela 5.9 – Resultado do teste de comparação múltipla de Nemenyi para averiguar a diferença entre os processos de foto-oxidação na solução padrão dos HPAs

Comparações	p-valor
Bruto <i>versus</i> Fotocatálise	0,0005
Bruto <i>versus</i> Fotólise	0,267
Fotocatálise <i>versus</i> Fotólise	0,071

Fonte: Elaboração do autor (2019).

Com os resultados expostos na Tabela 5.9 foi possível perceber uma diferença significativa entre a concentração inicial dos analitos com o processo de fotocatalise heterogênea, porém, não há evidências de diferença significativa entre o processo de fotólise com a concentração inicial dos HPAs. Portanto, tal fato demonstra um indicativo de que o tempo de irradiação não foi suficiente para obter um percentual expressivo para a degradação dos analitos em estudo na ausência do fotocatalisador.

5.3.6 Modelagem dos processos de foto-oxidação

O modelo linear generalizado (MLG) foi proposto para avaliar a associação dos processos de foto-oxidação na presença e ausência do fotocatalisador aplicados na solução de referência. Os resultados foram modelados através da distribuição Gamma devido aos valores serem assimétricos a direita e contínuos positivos e a função de ligação foi a identidade, pois o objetivo da função de ligação no modelo é associar a média da variável resposta com os preditores lineares do modelo.

A estrutura de regressão utilizada descreve as relações entre os processos de foto-oxidação em relação ao valor bruto da concentração dos compostos orgânicos aromáticos. Na Tabela 5.10 estão expressas as estimativas, erro padrão e p-valor para o modelo proposto.

Tabela 5.10 – Estimativas das variáveis explicativas selecionadas para o modelo final

Parâmetros	Estimativas	Estimativa corrigida	Erro padrão	p-valor
Intercepto	648,6	2,81	118,0	$3,20 \cdot 10^{-5}$
Fotocatálise	-606,6	-2,78	118,2	$6,99 \cdot 10^{-5}$
Fotólise	-254,0	-2,40	138,1	0,082
Pseudo-R ²	0,7510			

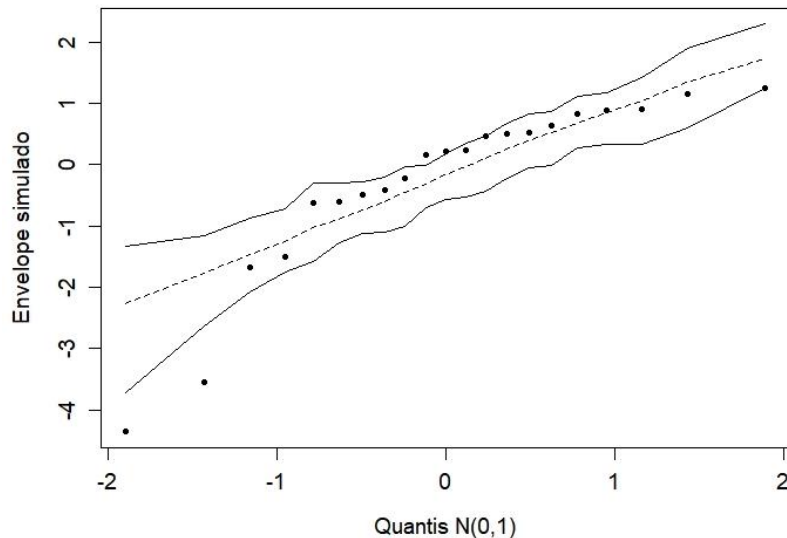
Fonte: Elaboração do autor (2019)

A estimativa corrigida (Tab. 5.10) foi encontrada através da função logarítmica que é inversa da função exponencial, pois a distribuição Gamma pertence à família exponencial. Desta maneira pode-se avaliar a associação dos processos aplicados na fotodegradação dos analitos em solução.

De acordo com a Tabela 5.10 percebe-se que os processos de foto-oxidação foram significativos para a fotodegradação dos HPAs ao nível de confiança de 95%. Através da análise das estimativas corrigidas para o modelo apresentado foi possível verificar que os processos de fotocatalise heterogênea e fotólise são significativamente distintos. O processo de fotocatalise heterogênea reduz 2,78% dos analitos quando comparado com a fotólise que reduz 2,40%, ou seja, a estimativa do modelo indica que a fotocatalise heterogênea foi mais eficiente do que o processo de fotólise. O erro padrão apresentado na Tabela 5.10 está associado com cada uma das estimativas do modelo. Esses valores foram pequenos indicando, assim, que houve pouca variação entre as observações. O pseudo R² indica o melhor ajuste para o modelo, pois quanto mais próximo de um for esse valor melhor será o ajuste do modelo. Desse modo o pseudo R² foi de 0,751, ou seja, o modelo proposto consegue explicar 75,1% dos dados do processo fotocatalítico para a solução de referência.

O ajuste do modelo final com distribuição gama é avaliado através do gráfico de envelopes simulado (Fig. 5.8). Esse gráfico é um auxílio visual para avaliar a adequação do modelo ajustado. Para que o modelo proposto tenha um bom ajuste, espera-se, neste tipo de gráfico, que os resíduos estejam entre os limites do envelope (COOK; WEISBERG, 1994; CANTERLETE; BAYER, 2015).

FIGURA 5.8 – Gráfico envelope simulado para o modelo ajustado para a variável de interesse (Fotodegradação)



Fonte: Elaboração do autor (2019).

De acordo com a Figura 5.8 percebe-se que os resíduos estão dispersos entre os limites do envelope no interior. Percebe-se, que os gráficos não apontam afastamentos sérios das suposições inerentes ao modelo. Sendo assim, o modelo final ajusta adequadamente os dados, ou seja, fornece um bom ajuste.

5.4 CONCLUSÃO

Verificou-se que a interação dos compostos orgânicos na amostra de sedimento é decorrente a predominância da granulometria fina (silte e argila).

Com o gráfico de Pareto foi possível verificar que os fatores isolados e sua interação não foram significativos nos níveis estudados. Porém, a análise de variância (ANOVA) não apontou a falta de ajuste para o modelo linear, sendo selecionado o maior valor da RM (experimento 5). As condições experimentais otimizadas foram aplicadas para encontrar os parâmetros cinéticos (constante de pseudo-primeira ordem e tempo de meia-vida), o qual indicaram que os HPAs de baixa massa molecular apresentaram os melhores valores para estes parâmetros quando comparado com os de alto peso molecular.

As condições experimentais otimizadas aplicou-se no petróleo bruto e numa solução de referência de HPAs para avaliar a fotodegradação dos compostos aromáticos e também comparar os processos de fotocatalise e fotólise.

O teste estatístico não paramétrico indicou uma diferença significativa entre a fotocatalise heterogênea e fotólise para a solução de padrão de HPAs. Deste modo, foi proposto um modelo de regressão ao qual descreve a relação dos dois processos de foto-oxidação para a degradação de HPAs. No entanto, para a fração aromática, o teste não paramétrico não apontou diferença significativa entre os processos de degradação, sendo assim, sugere-se novos estudos para compreender como atuam estes processos numa matriz complexa que é o petróleo bruto. Como os resultados da solução de referência foram bastantes diferenciados em comparação com o petróleo bruto foi proposto um modelo para verificar o grau de associação destes processos na fotodegradação dos HPAs e a fotocatalise heterogênea teve maior associação. Logo, a fotocatalise heterogênea é uma técnica de remediação promissora para degradar compostos orgânicos aromáticos em sedimentos de manguezal, porém é um sistema complexo que requer estudos mais detalhados com relação aos seus parâmetros físicos e químicos.

6 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DO FOTOCATALISADOR FE-TiO₂ E APLICAÇÃO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS AROMÁTICOS DO PETRÓLEO BRUTO NUM SEDIMENTO DE MANGUEZAL DO MUNICÍPIO DE BELMONTE, BAHIA – BRASIL

RESUMO

Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas no âmbito de modificações na superfície ou na estrutura do semicondutor para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico na degradação de poluentes orgânicos. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do Fe-TiO₂ frente ao dióxido de titânio (TiO₂) comercial na degradação de compostos aromáticos oriundos do petróleo em sedimento de manguezal. O fotocatalisador, obtido através da impregnação via úmida com o íon Fe³⁺ no TiO₂ comercial, foi sintetizado e caracterizado por: análise de difração de raios X (DRX); análise textural por adsorção de nitrogênio empregando os métodos Brunauer, Emmett e Teller (BET); espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de reflectância dispersiva (ERD). O TiO₂ apresentou percentual de fotodegradação de 43,04 a 90,95%, enquanto para o Fe-TiO₂ foi igual a 67,75 a 98,23% no petróleo da bacia do Potiguar. Para o petróleo da bacia de Campos, a eficiência de fotodegradação foi similar para os dois fotocatalisadores em estudo e ambos obtiveram um percentual variando acima de 99%. O petróleo de Santos apresentou comportamento similar com o petróleo de Potiguar apresentando percentual igual a 16,72 a 85,28% para o TiO₂ e o Fe-TiO₂ com percentual igual 16,23 a 92,03%. O teste de Kruskal Wallis indicou que existe diferença entre os petróleos, devido a composição química diferenciada, como também entre os fotocatalisadores aplicados, onde a impregnação com o íon Fe³⁺ melhora a atividade fotocatalítica do TiO₂ no entanto, a composição química do petróleo influencia o processo de fotodegradação.

Palavras-chaves: Fotocatálise Heterogênea, Impregnação por via úmida, Sedimento, Fração aromática, Petróleo bruto.

ABSTRACT

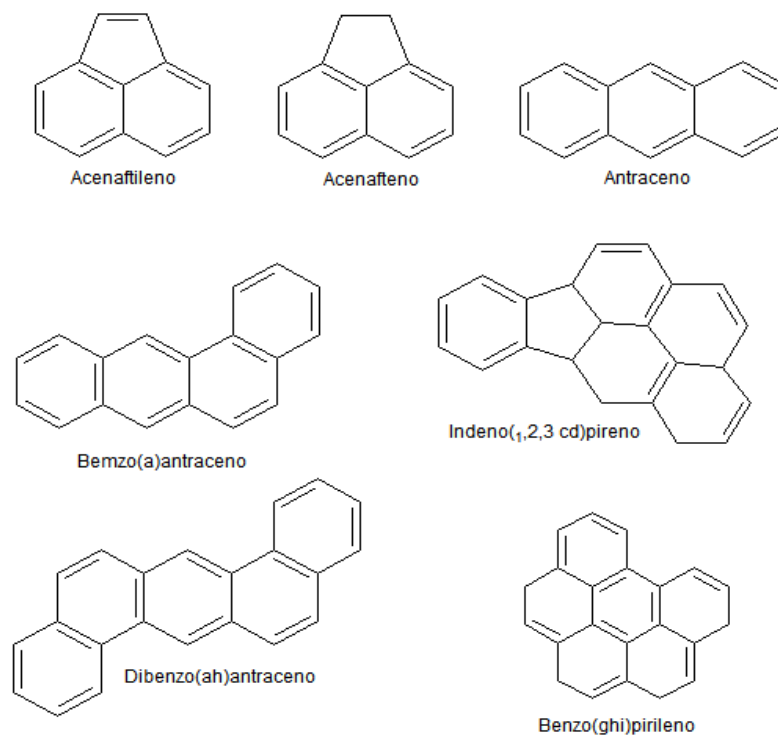
Much research has been carried out in the field of semiconductor surface or structure modifications to improve the efficiency of the photocatalytic process in the degradation of organic pollutants. In this context, the objective of this work was to evaluate the efficiency of Fe-TiO₂ against commercial titanium dioxide (TiO₂) in the degradation of aromatic compounds derived from petroleum in mangrove sediment. The photocatalyst, obtained by wet impregnation with Fe³⁺ ion in commercial TiO₂, was synthesized and characterized by: X-ray diffraction analysis (XRD); textural analysis by nitrogen adsorption using the Brunauer, Emmett and Teller (BET) methods; Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and dispersive reflectance spectroscopy (ERD). TiO₂ presented photodegradation percentage from 43.04 to 90.95%, while for Fe-TiO₂ it was 67.75 to 98.23% in Potiguar basin oil. For Campos basin oil, the photodegradation efficiency was similar for the two photocatalysts under study and both obtained a percentage ranging above 99%. Santos oil presented a similar behavior with Potiguar oil with a percentage equal to 16.72 to 85.28% for TiO₂ and Fe-TiO₂ with a percentage equal to 16.23 to 92.03%. Kruskal Wallis test indicated that there is a difference between the oils, due to the different chemical composition, as well as between the applied photocatalysts, where impregnation with Fe³⁺ ion improves the photocatalytic activity of TiO₂. Photodegradation

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis, Wet Impregnation, Sediment, Aromatic Fraction, Crude Oil

6.1 INTRODUÇÃO

O petróleo é constituído por uma variedade de compostos orgânicos onde estão presentes os hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, naftênicos, além dos outros compostos contendo enxofre nitrogênio, oxigênio e compostos organometálicos complexados com níquel e vanádio. Dentro desta mistura complexa, os compostos aromáticos e seus derivados são os principais responsáveis pelos efeitos toxicológicos nos seres humanos e biota. Esses compostos são recalcitrantes e persistem no ambiente por um longo tempo (NICODEM et al., 2001). A Figura 6.1 apresenta a estrutura química de alguns compostos aromáticos presentes no petróleo bruto.

Figura 6.1 - Estrutura química dos HPAs estudados



Fonte: Elaboração do autor (2019).

Entre os métodos para degradação de poluentes orgânicos, os processos oxidativos avançados (POAs) têm se destacado por sua elevada capacidade de degradar os poluentes orgânicos através de uma série de reações químicas. Os POAs baseiam-se na formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) que é altamente oxidantes ($E^0 = 2,8 \text{ V}$) e capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos podendo levar à formação de intermediários mais biodegradáveis e, por vezes, à mineralização total dos poluentes (Referência).

A fotocatalise heterogênea tem sido amplamente usada para degradação de poluentes orgânicos. O princípio deste processo está baseado na irradiação do semicondutor com luz UV, na qual a geração de pares elétron/lacuna (h^+) que iniciam uma série de reações redox com moléculas adsorvidas na superfície do semicondutor. A estrutura eletrônica do semicondutor é descrita por uma banda de valência (BV) totalmente preenchida e uma banda de condução (BC) não preenchida. A falha entre as bandas é denominada de *band gap* (YALÇIN, et al., 2010; BIRBEN et al., 2017).

O semicondutor mais utilizado é o dióxido de titânio, TiO_2 , devido à estabilidade química, alto poder oxidativo e baixa toxicidade. O TiO_2 é constituído por três fases: anatásio, rutilo e bruquita, sendo que, as fases anatásio e rutilo apresentam atividade fotocatalítica e tem estrutura tetragonal. A fase bruquita não apresenta esta atividade com estrutura ortorrômbica. A fase anatásio é a que apresentam uma maior atividade fotocatalítica quando compara com a fase rutilo. Os valores de *band gap* são 3,2 eV para as fases anatásio e bruquita e 3,0 eV para a fase bruquita (FELTRIN et al., 2013).

O TiO_2 , no decorrer do processo de fotocatalise, apresenta desvantagens como recombinação do par elétron/ h^+ , restrita fotoatividade de irradiação ultravioleta ($\lambda < 380$ nm), devido ao elevado valor de *band gap* (FELTRIN, et al., 2013; KAUR et al., 2016; WANG et al., 2010). Neste contexto, nos últimos anos pesquisas vêm sendo desenvolvidas para aumentar a absorção ótica do TiO_2 para a região do espectro visível para substituir a radiação UV pela luz solar.

Com o intuito de melhorar a eficiência do fotocatalisador algumas modificações são realizadas na superfície ou estrutura cristalina do semicondutor com o principal objetivo de reduzir o *band gap*. Dentre as técnicas para melhorar a eficiência do catalisador, a dopagem de espécies químicas metálicas tem se mostrado bem promissora para a redução do *band gap*, pois novos níveis de energia são gerados entre as bandas de condução e valência (DOZZI; SELLI, 2013). A redução do *band gap* proporciona o aumento do comprimento de onda, diminuindo assim a energia necessária para a excitação do elétron na BV.

Segundo Higashimoto e colaboradores (2014) a modificação na superfície do semicondutor utilizando um íon metálico melhora a retenção do elétron na BC fazendo com que ocorra uma minimização da recombinação do par elétron/ h^+ , como também há um aumento da taxa de formação dos radicais OH. Neste sentido, amplas pesquisas têm sido realizadas para a dopagem do TiO_2 utilizando íons metálicos (DOZZI; SELLI, 2013; VARGAS et al., 2012). Dentre os íons dos metais de transição, o íon Fe^{3+} é considerado o melhor dopante, devido ao seu raio iônico ser similar ao do Ti^{4+} (0,068 e 0,064 nm, respectivamente). Deste modo, o íon Fe^{3+} pode ser inserido na estrutura do TiO_2 ocupando posições na rede ou de forma intersticial atuando como armadilha superficial (VARGAS et al., 2012). Por exemplo, Kaur e colaboradores (2016) impregnaram o TiO_2 com ferro, variando o percentual em massa,

e encontraram valores de 2,8 a 3,1 eV ocasionando a redução do *band gap* (3,2eV). A redução também pode ser vista nos trabalhos de Navío e colaboradores (2008), Harifi e Montazer (2014).

Visto que, a atividade fotocatalítica do TiO_2 é aumentada com a impregnação do íon Fe^{3+} para a degradação de poluentes orgânicos. O Fe-TiO_2 foi aplicado na fotodegradação de compostos orgânicos como: ácidos húmicos, álcool benzílico, corantes com grupo azo, azul de metileno, fenol (BIRBEN et al., 2017; HISGASHIMOTO et al., 2014; KHAN et al., 2008; VARGAS et al., 2012; LI et al., 2009), sendo que, a concentração do íon Fe^{3+} desempenham um papel fundamental na atividade fotocatalítica do semicondutor.

Porém, não há relatos na literatura da aplicação do Fe-TiO_2 para a degradação de compostos aromáticos no petróleo. Esses compostos apresentam uma resistência a degradação natural e trazem consigo efeitos deletérios aos seres vivos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do Fe-TiO_2 com relação ao TiO_2 comercial na degradação de compostos aromáticos oriundos de uma simulação do derramamento de petróleo no sedimento de manguezal.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Caracterização e preparo da amostra

Neste trabalho utilizou-se uma amostra de sedimento de manguezal coletada no município de Belmonte, região Sul da Bahia - Brasil. Fez-se a caracterização da amostra através da determinação da granulometria e do teor de carbono orgânico total (COT). A análise granulométrica foi realizada utilizando um analisador de partículas com difração à laser (1064, Cilas, Orléans, França). A matéria orgânica da amostra foi degradada através de pré-tratamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) P.A. 30% (Merck, Darmstadt, Alemanha) e aquecimento no bloco digestor (MA 4025, Marconi, São Paulo, Brasil). Posteriormente, adicionou-se uma solução de hexametáfosfato de sódio, $(\text{NaPO}_3)_6$, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (P.A., Neon, São Paulo, Brasil) para evitar floculação (EMBRAPA, 1997). Utilizou-se o software GRADISTAT versão 5.0[®], desenvolvido por Simon Blott (London University), para tratamento dos dados.

O carbono orgânico total (COT) foi determinado através da metodologia da EMBRAPA (2011). Cerca de 1 g de sedimento foi descarboxado com uma solução de ácido clorídrico (HCl) (Merck, Darmstadt, Alemanha) 1 mol L^{-1} para eliminação do carbono inorgânico e lavada água destilada a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ até a total retirada do dos íons cloretos. A solução de nitrato de prata (AgNO_3) 1 % (m v^{-1}) (Fmaia, Belo Horizonte, Brasil) foi usada para verificar

se o íon cloreto foi eliminado da amostra, caso houvesse a permanência desta espécie iônica a lavagem com água destilada foi repetida. Em seguida a amostra foi colocada num cadinho de tungstênio e dosada em um analisador elementar (628CN, LECO, Rio de Janeiro, Brasil).

6.2.2 Fotocatalisador comercial

O dióxido de titânio P25 Degussa, cedido pela empresa Evonik, possui 80% da fase anatásio e 20 % da fase rutilo, com uma área superficial BET de $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e tamanho médio de partícula de 30 μm , sem qualquer tipo de tratamento ou alteração estrutural foi utilizado em todos os experimentos que envolviam a presença deste fotocatalisador.

6.2.3 Deposição do íon Fe^{3+} na superfície do dióxido de titânio

A impregnação por via úmida do íon Fe^{3+} foi realizada através da metodologia de Navío e colaboradores (2008) com modificações. Num béquer de 100 mL pesou-se a massa de 10 g do dióxido de titânio P25 degussa (80% anatásio e 20% rutilo). Em seguida foi adicionado 0,365 g de nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), e 50 mL de água deionizada, perfazendo-se um total de 0,5 % (m m^{-1}) de Fe^{3+} incorporados nos catalisadores. Deixou-se a mistura em repouso por 24 h e em seguida seca em estufa por 24 h à 110 °C. Em seguida o sólido seco foi desagregado e calcinado à 500°C por 3 horas em forno mufla (SPLabor, SP-1200DM/F, São Paulo, Brasil).

6.2.4 Técnicas para a caracterização do fotocatalisador

O catalisador modificado com o íon Fe^{3+} foi caracterizado utilizando a espectrometria de difração de raios X; medida de porosidade e da área superficial específica; espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier e espectrometria de fluorescência de raio-x com energia difusa.

6.2.4.1 Difração de raios X

Os difratogramas de raios X foram realizados no Laboratório de Catálise e Meio Ambiente (CATAM), utilizando um difratômetro (SHIMADZU, XRD-6000) utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kV e 30 mA) e velocidade de 1° min^{-1} , à temperatura ambiente, para a determinação das fases obtidas. Os difratogramas foram obtidos na região de 10 a $80^\circ 2\theta$.

6.2.4.2 Medida de porosidade e da área superficial específica

Os fotocatalisadores (TiO_2 e Fe-TiO_2) foram caracterizados através de isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtidas na temperatura do nitrogênio líquido num instrumento automático de fisissorção (Nova 2200e, Quantachrome Instruments). Os valores de áreas superficiais específicas foram calculados a partir do ramo de adsorção conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET).

6.2.4.3 Espectrometria de infravermelho com transformada de fourier

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras dos fotocatalisadores (TiO_2 e Fe-TiO_2) foram obtidos em um espectrômetro (Perkin Elmer, Massachusetts, Estados Unidos) e analisadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr). A região espectral selecionada foi infravermelho médio entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

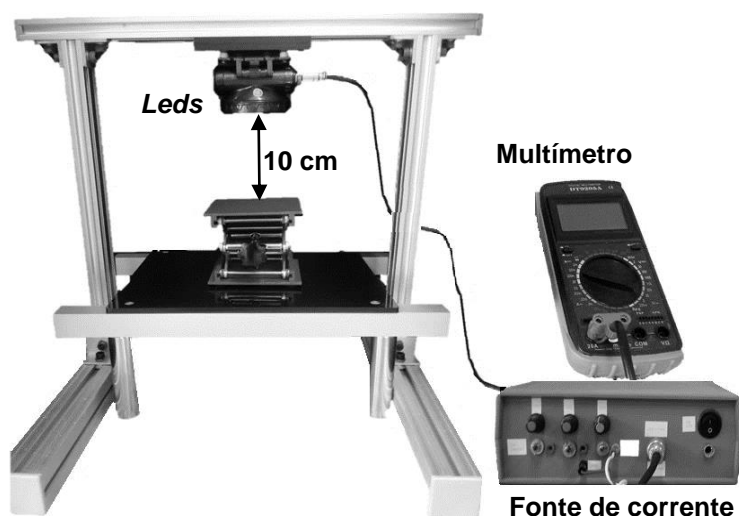
6.2.4.4 Espectrometria de fluorescência de raio-X com energia difusa

Os espectros das amostras sólidas (TiO_2 e Fe-TiO_2) foram registrados no Espectrofotômetro Ultravioleta-Visível (modelo UV-2450, Shimadzu, Kioto, Japão), contendo esfera de integração ISR-2200 e acessório para medida da reflectância difusa, total e especular; e medidas de transmitância de líquidos e sólidos.

6.2.5 Reator

Os experimentos de fotodegradação dos HPAs foram realizados no reator fotoquímico construído no Laboratório de Propriedades Óticas – LaPO, localizado no Instituto de Física – Universidade Federal da Bahia. Esse reator foi constituído por uma fonte de radiação ultravioleta composta de 13 *leds* emitindo comprimento de onda de 365 nm. Essa fonte foi colocada dentro de uma caixa de madeira revestida no seu interior com fórmica preta. Na parte externa do reator tem-se uma fonte de corrente para *led* variando entre 0 a 60mA conectada com a fonte de radiação e multímetro para a medição da corrente gerada. O comprimento de onda emitido pelos *leds* tem a energia necessária para a ativação do fotocatalisador. A Figura 6.2 representa o esquema do reator utilizado no processo de fotodegradação dos HPAs.

Figura 6.2 - Representação esquemática do reator fotoquímico utilizado no processo de fotodegradação do HPAs



Fonte: Elaboração do autor (2019).

6.2.6 Experimentos de fotodegradação dos óleos

Pesou-se aproximadamente 26 mg do petróleo de cada bacia em diferentes placas de petri de vidro (60 x 15mm). Em seguida adicionou-se 2 mL de diclorometano (Merck, Darmstadt, Alemanha) e acrescentou-se 1 g do sedimento e aguardou-se um tempo para a evaporação do solvente. Com o sedimento contaminado com o petróleo adicionou-se 0,5 g do catalisador Fe-TiO₂ sintetizado e/ ou TiO₂ puro e umedecido com 4 mL de água deionizada. Essa mistura foi levada para o reator fotoquímico, onde permaneceu por 12 horas e posteriormente, a amostra foi seca em liofolizador (L108, Liotop, São Carlos, Brasil). Em seguida fez-se o fracionamento da amostra fotodegrada e posterior determinação dos HPAs por GC/MS.

6.2.6.1 Extração da fração aromática

O fracionamento das amostras de petróleo após a degradação foi realizado por cromatografia em coluna aberta (30 x 2 cm) preenchida com 4 g de sílica gel (60 mesh, Merck, Darmstadt, Alemanha) umedecida em n-hexano (Merck, Darmstadt, Alemanha), e cerca de 26 mg de amostra. A fração dos n-alcenos foi eluída utilizando-se 30 mL de n-hexano. A fração aromática foi eluída utilizando 40 mL da mistura n-hexano/ diclorometano (Merck, Darmstadt, Alemanha) (4:1, v v⁻¹) e a fração NSO, utilizando 40 mL da mistura diclorometano/ metanol (Merck, Darmstadt, Alemanha) (4:1, v v⁻¹). As frações foram evaporadas em evaporador

rotativo (Rotavapor R-201/215, BÜCHI, Flawil, Suíça) e transferidas para o *vial* de 1,8 mL, sendo o volume final das frações 250 µL. Somente a fração aromática foi analisada.

6.2.6.2 Quantificação dos hidrocarbonetos aromáticos

A quantificação dos HPAs foi realizada através do método EPA 8270-D (US EPA, 2009) utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (GC/MS 7890B, acoplado com amostrador automático 7693 e detector de massas 5977A, Agilent Technologies, Cidade Pais). O GC/MS no modo de monitoramento de íons singulares (SIM, sigla do inglês que significa *Singular Ion Monitoring*). Utilizou-se a coluna capilar de sílica DB-5ms (60m x 250µm x 0,25µm). As condições de análises foram: temperatura do forno 50°C, 1 min até 310°C, permanecendo durante 10 min; temperatura do injetor de 300°C e a do detector 330°C; gás de arraste: hélio, 30 mL/min, fluxo constante; volume da injeção: 1µL.

O percentual de fotodegradação dos HPAs foi obtido pela aplicação da Eq. 1.

$$\% = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

Em que, C_0 é a concentração do HPA individual na amostra de Sedimento não irradiado, C_f é a concentração do mesmo HPA na amostra irradiada.

6.2.7 Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas no software livre R versão 3.6.0 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2019) com a interface Rstudio na versão 1.1.463 (RSTUDIO TEAM, 2015). Construiu-se uma base de dados com os resultados da degradação fotocatalítica das amostras de petróleo com o TiO_2 e Fe- TiO_2 , como também o fracionamento do petróleo bruto para uma posterior comparação com as amostras fotodegradadas. Inicialmente, verificou-se a normalidade dos resultados através do teste Shapiro-Wilk com a função base do Rstudio `shapiro.test()`. Porém, os resultados não seguiram uma distribuição normal, sendo necessário a utilização de testes não paramétricos. Os gráficos de caixa (boxplot) foram construídos para a verificação de *outliers*.

Para comparação entre os petróleos e fotocatalisadores aplicou-se o teste de Kruskal Wallis com a função base do Rstudio `kruskal.test()`. Esse teste é uma alternativa não paramétrica análoga a análise de variância (ANOVA), pois ele é usado para comparar duas ou mais amostras independentes. A hipótese nula, H_0 , prever que as amostras são provenientes da mesma população com o mesmo formato de distribuição (VRIGILLITO,

2006). O teste de comparação múltipla de Nemenyi (análogo ao teste de Tukey) que consiste numa análise de comparação em pares com o objetivo de verificar se os fatores diferem entre si. Este teste foi aplicado através da função `posthoc.kruskal.nemenyi.test()` utilizando o pacote PMCMR (POHLERT, 2014).

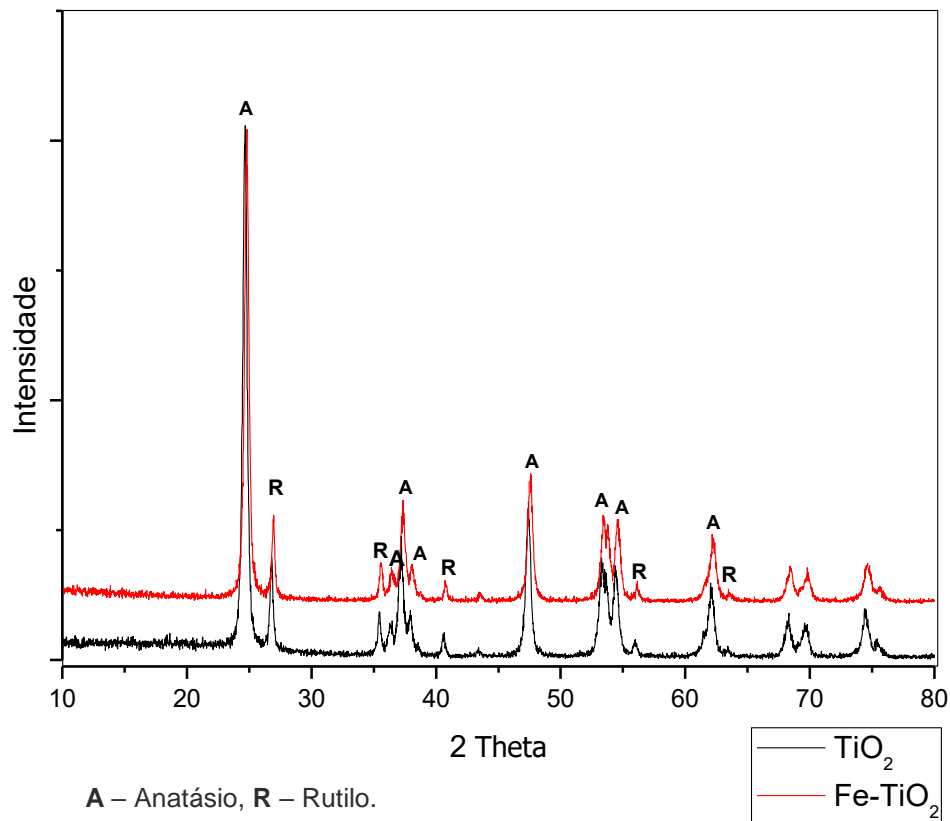
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Caracterização do fotocatalisador Fe-TiO₂

6.3.1.1 Difração de raios X

Os difratogramas para os sólidos do TiO₂ puro e modificado com o íon Fe³⁺ estão expressos na Figura 6.3.

Figura 6.3 - Difratograma do TiO₂ puro e modificado com o Ferro (Fe-TiO₂)



Fonte: Elaboração do autor (2019).

Pela análise da Figura 6.3 foi possível notar que os sólidos apresentam os picos das fases anatásio e rutilo que foram identificados pelas fichas cristalográficas JCPDS CARD N° 00-021-127 e JCPDS CARD N° 00-021-127, respectivamente. Como também, não foi

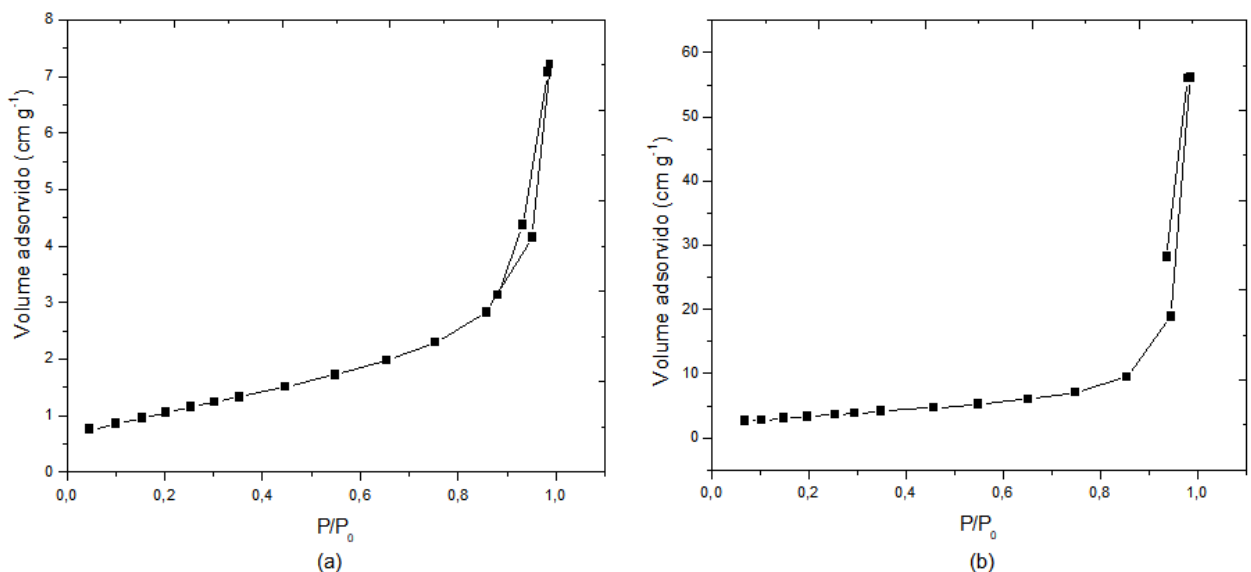
identificado qualquer outra fase cristalina contendo ferro. Essa observação está de acordo com os trabalhos de Yalçın e colaboradores (2010), Vargas e colaboradores (2012).

Supostamente, a temperatura de calcinação (500°C) aplicada para preparar o sólido dopado com íon Fe^{3+} não proporcionou uma reação entre o TiO_2 e a espécie iônica fazendo com que não houvesse a formação de novas fases cristalinas. Deste modo, a formação de compostos a base de ferro poderia afetar a atividade fotocatalítica, devido a ocupação de sítios ativos resultando na diminuição do número de radicais hidroxila (YALÇIN et al., 2010).

6.3.1.2 Isoterma e Área superficial específica

O estudo da adsorção tem o objetivo de obter informações sobre a área específica e a porosidade de um sólido. Deste modo, a construção da isoterma de adsorção é de suma importância, devido a sua forma indicar as características do material (TEIXEIRA et al., 2001). A Figura 6.4 mostra a curva de adsorção e dessorção para o TiO_2 puro e modificado com o íon Fe^{3+} .

Figura 6.4 – Isotermas de adsorção e dessorção para o TiO_2 não impregnado (a) e impregnado (b) com o íon Fe^{3+}



Fonte: Elaboração do autor (2019).

De acordo com a Figura 6.4, os sólidos apresentaram isotermas do tipo 4, segundo a classificação da IUPAC, com discreto ciclo de histerese típicos de materiais mesoporosos com tamanho do diâmetro de partícula variando entre 2 a 50 nm. O tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção (TEIXEIRA et al, 2001).

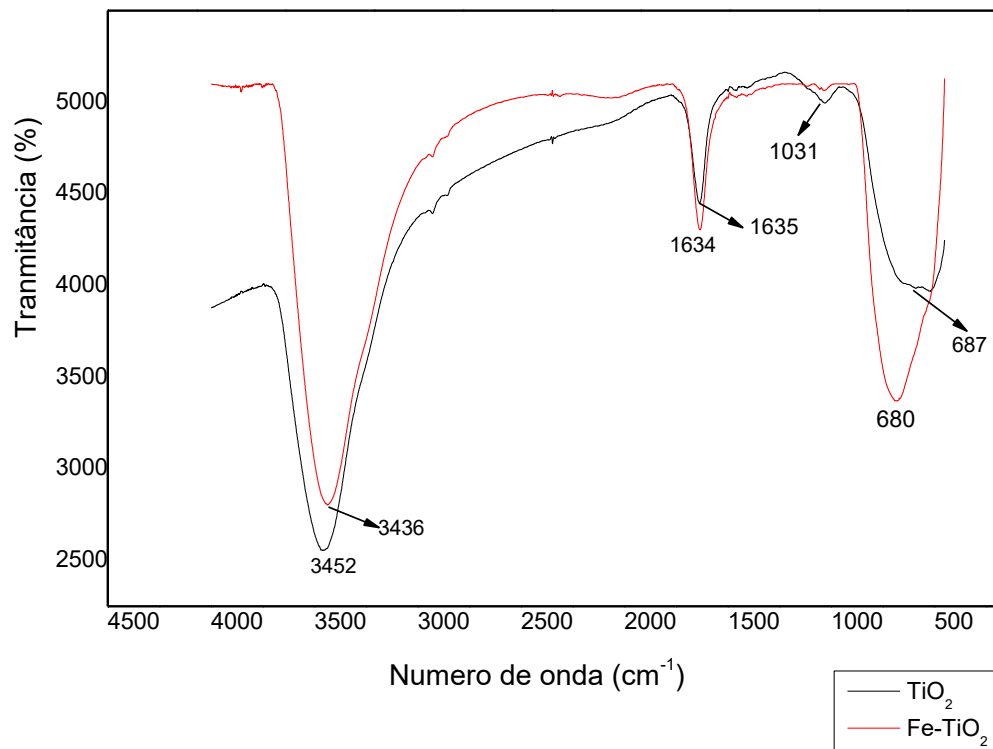
A área superficial específica para o TiO_2 puro foi igual a $59 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ com o processo de impregnação do íon Fe^{3+} ocorreu uma redução deste valor de área que ficou igual a $54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

1. Esse fato converge para aumentar a atividade fotocatalítica devido a maior presença de sítios ativos.

6.3.1.3 Estudos de FT-IR

A Figura 6.5 mostra os espectros de FTIR do TiO_2 não dopado e do dopado com o íon Fe^{3+} .

Figura 6.5 - Espectros de FTIR para os fotocatalisadores TiO_2 e Fe-TiO_2



Fonte: Elaboração do autor (2019).

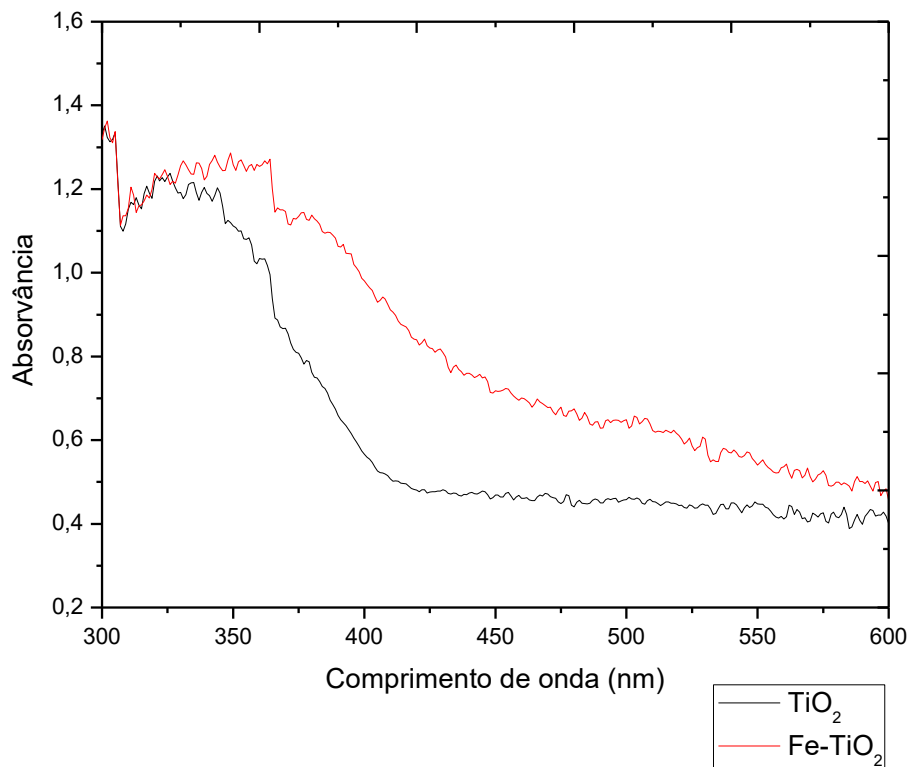
Observando a Figura 6.5 foi possível perceber que o fotocatalisador TiO_2 apresentou uma banda larga centrada em torno de $3452,41 \text{ cm}^{-1}$ e um pico forte em $1635,86 \text{ cm}^{-1}$. Esses picos podem ser atribuídos às vibrações de estiramento das ligações O-H características dos grupos OH (SILVERSTEIN et al., 1979). Os picos em $1031,98$ e $687,62 \text{ cm}^{-1}$ correspondem ao estiramento da ligação Ti-O, que é característico para o TiO_2 . O Fe-TiO_2 apresentou bandas associadas aos estiramentos das ligações O-H e Ti-O para os grupos OH e TiO_2 , respectivamente (SILVERSTEIN et al., 1979, YALÇIN et al., 2010). Porém, não foi detectada bandas associadas ao Fe, no entanto observou-se uma redução de intensidade no pico $3452,41 \text{ cm}^{-1}$ e aumento da intensidade no pico $1635,86 \text{ cm}^{-1}$, os quais são correspondentes ao grupo OH. Esse fato também foi observado no trabalho de Yalçin e colaboradores (2010). Os referidos autores explicaram que na superfície do TiO_2 modificado contém um menor

número dos grupos hidroxila do que o TiO_2 não modificado devido a perde de água durante a calcinação.

6.3.1.4 Reflectância difusa

A Figura 6.6 mostra o espectro de absorção do TiO_2 não dopado e dopado com Fe^{3+} obtido através da análise da medida de reflectância.

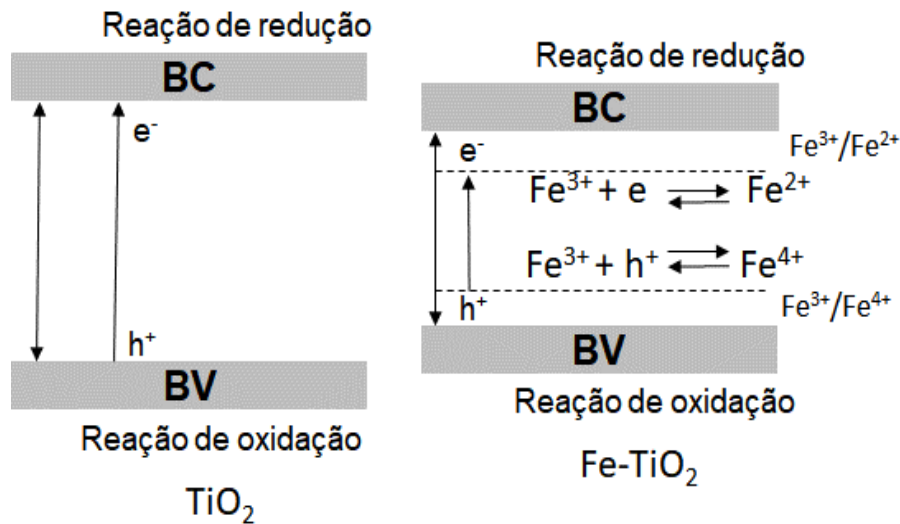
Figura 6.6 - Espectros de absorção do TiO_2 e Fe-TiO_2



Fonte: Elaboração do autor (2019).

Na Figura 6.6, observa-se que aproximadamente de 300 a 325 nm os dois materiais absorvem luz de forma muito semelhante. A partir de 400nm, faixa de luz visível os dois materiais absorvem menos luz, porém a presença da Fe muda claramente o espectro de TiO_2 na região da luz visível, o material com ferro tem melhor absorção que o TiO_2 puro. Esse resultado indica que Fe-TiO_2 pode ser excitado mais facilmente pela luz visível. A circunstância foi visualizada nos trabalhos de Pongwan e colaboradores (2012), Kaur e colaboradores (2016). Esses pesquisadores sugeriram que a energia para a excitação dos elétrons diminui na presença do íon Fe^{3+} . A Figura 6.7 ilustra o mecanismo do TiO_2 dopado com o íon Fe^{3+} .

Figura 6.7 - Representação esquemática do mecanismo do TiO₂ dopado com Fe



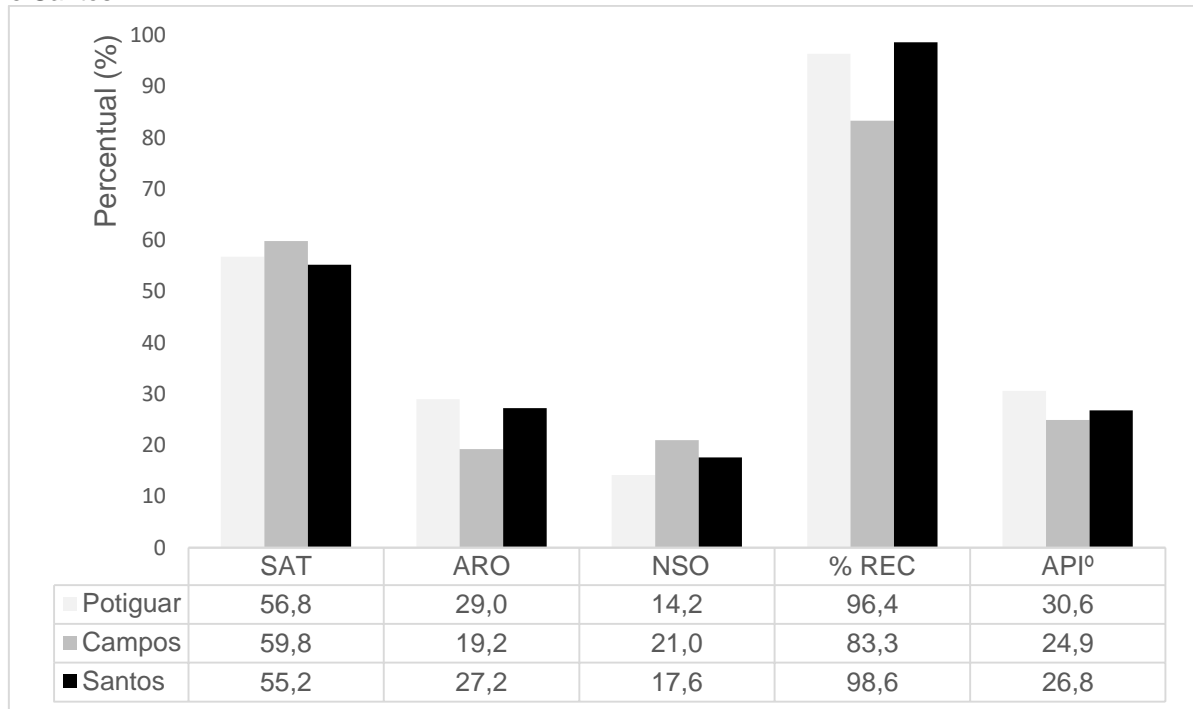
Fonte: Adaptação de Li et al. (2009)

A banda de condução do TiO₂ se sobrepõe ao orbital d do íon metálico (Fig. 6.7), fazendo com que ocorra uma diminuição do distanciamento entre as bandas do semiconductor. Portanto, a diminuição do *band gap* no Fe-TiO₂ foi mais favorável para gerar elétrons e portadores de carga positiva do que no TiO₂ sob irradiação de luz visível (LI et al., 2009).

6.3.2 Fração aromática dos petróleos

Na Figura 6.8 estão demonstrados os percentuais das frações dos hidrocarbonetos saturados (SAT), policíclicos aromáticos (ARO) e dos compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO) das amostras de petróleo oriundas da bacia do Potiguar, Campos e Santos. As frações foram separadas através da cromatografia líquida em coluna e o percentual de recuperação (% REC) variou entre 83,3 a 98,6%. As amostras de petróleo utilizadas neste trabalho apresentaram os valores de grau API^o (*American Petroleum Institute*) variando entre 25^o a 31^o. Segundo a Portaria ANP n. 9/2000 esses petróleos são classificados como mediano, devido ao grau API^o deles está dentro da faixa de 22^o a 31^o.

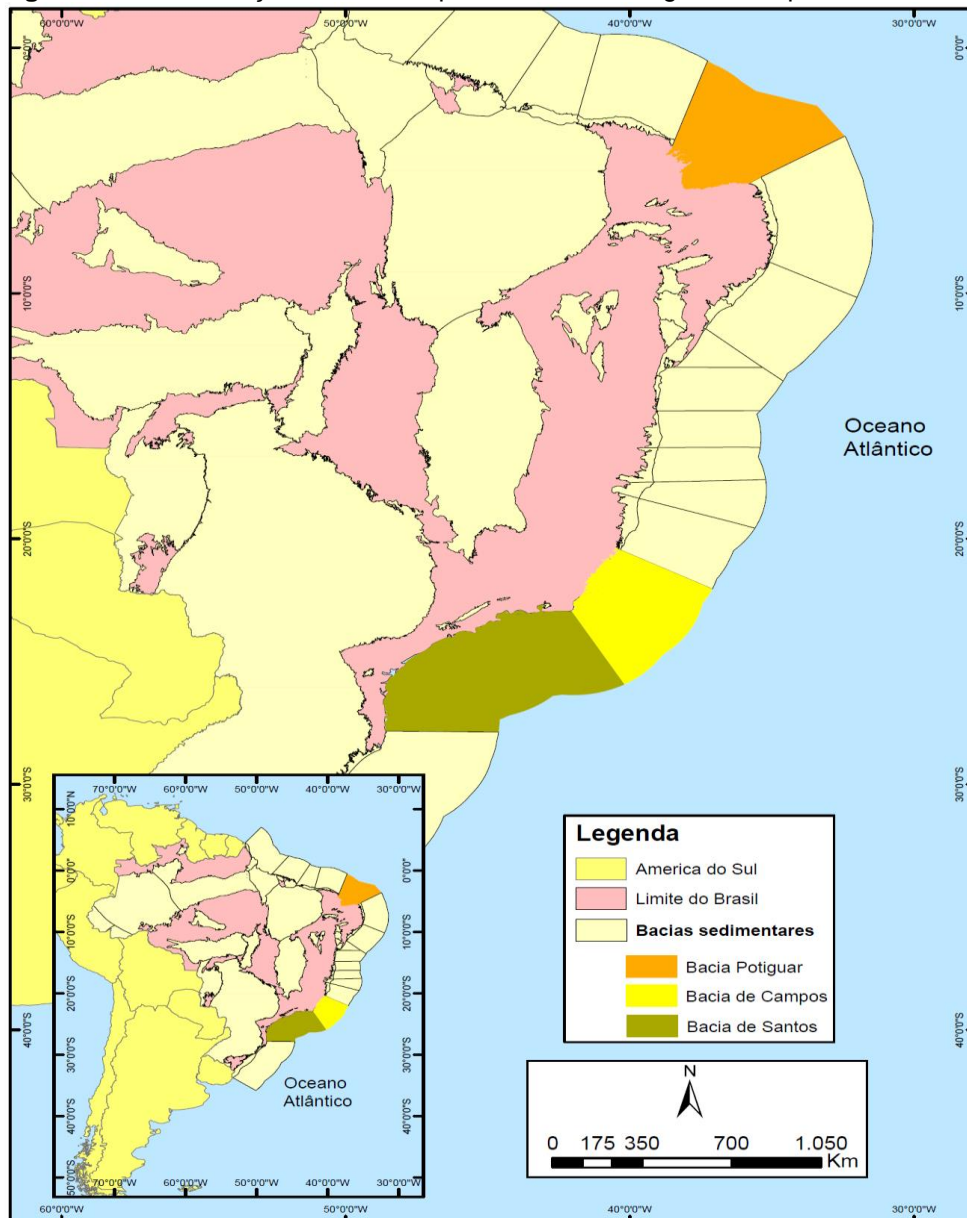
Figura 6.8 – Percentual das frações dos hidrocarbonetos saturados (SAT), policíclicos aromáticos (ARO) e dos compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (NSO) oriundo da bacia do Potiguar, Campos e Santos.



Fonte: Elaboração do autor (2019).

A fração SAT apresentou o maior percentual para o petróleo de Campos (59,8%) em relação ao petróleo de Potiguar com 56,8% e Santos com 55,2%. Na fração ARO o petróleo de Potiguar apresentou maior percentual com 29,0%, seguido do petróleo de Santos com 27,2% e por fim o petróleo de Campos (19,2%). Os compostos NSO variaram entre 14,2 a 21,0%, sendo que, o petróleo de Campos foi o que apresentou o maior percentual com 21,0%. Essa composição química diferenciada dos petróleos foi atribuída diretamente as condições físicas e químicas do paleoambiente deposicional, na qual a matéria orgânica que deu origem ao petróleo foi depositada (CRAPEZ et al., 2002; VAN HAMME et al., 2003). A atividade microbiana é um outro fator que afeta significativamente a composição molecular e as propriedades físicas e químicas do petróleo bruto, pois há uma diminuição dos compostos de baixa massa molecular, presentes nas frações saturadas e aromáticas levando a um aumento da fração asfáltica (CRUZ; MARSALOLI, 2012). É valido ressaltar que, essa pesquisa intensificou seus estudos na fração aromática. A Figura 6.9 representa o mapa das bacias do Potiguar, Campos e Santos. Visto que, a bacia do Potiguar está acima do mapa e as bacias de Campos e Santos estão bem próximas uma da outra.

Figura 6.9 – Localização das bacias petrolíferas de Potiguar, Campos e Santos



Fonte: Elaboração do autor (2019).

Para comparar as frações aromáticas dos petróleos de das bacias Potiguar, Campos e Santos utilizou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, devido aos resultados das frações não garantirem distribuição normal. Os testes foram realizados considerando o nível de significância de 5%. O referido teste indicou que existe diferença significativa entre as frações dos petróleos citados (Tab. 6.1) por conta, do valor de p ser menor que do o nível de significância ($\alpha = 0,05$).

Tabela 6.1 – Teste de Kruskal Wallis aplicado para a diferenciação para as amostras de petróleo

Petróleo	GL*	Chi-quadrado	p-valor
Potiguar	2	13,41	
Campos	2	13,41	0,001
Santos	2	13,41	

*GL – Graus de liberdade

Fonte: Elaboração do autor (2019).

De acordo com o teste de comparação múltipla de Nemenyi (teste não paramétrico análogo ao teste de Tukey, Tab. 6.2) percebe-se que o petróleo de Campos apresentou uma diferença significativa com Potiguar e Santos ao nível de significância de 5%. Com a Figura 6.7, gráfico de boxplot, foi possível corroborar a informação da Tabela 6.2. Com relação ao petróleo de Potiguar e Santos não apresentam diferença significativa ($p\text{-valor} > 0,05$).

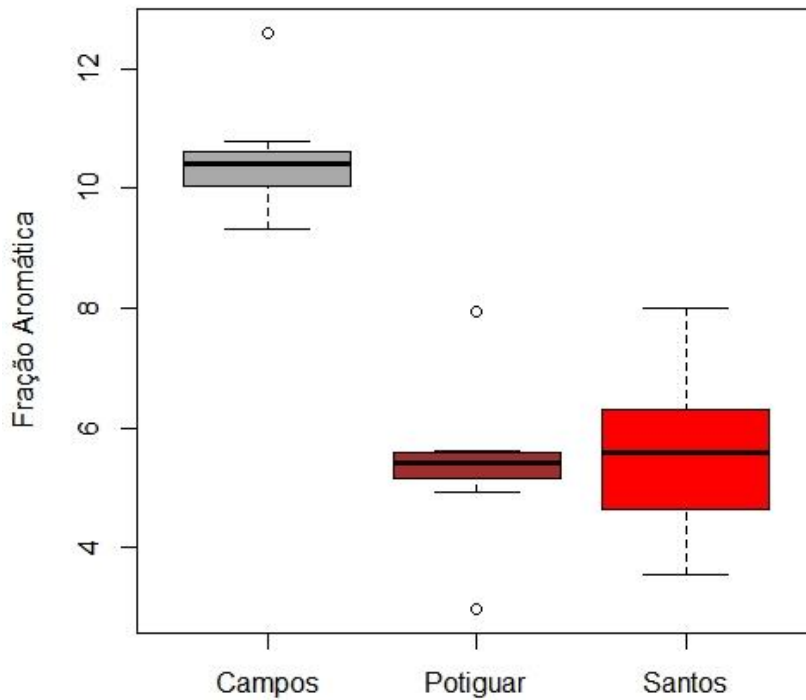
Tabela 6.2 – Teste de comparação múltipla de Nemenyi da fração aromática dos petróleos de Potiguar, Campos e Santos

Petróleo	p-valor
Potiguar <i>versus</i> Campos	0,003
Santos <i>versus</i> Campos	0,006
Potiguar <i>versus</i> Santos	0,975

Fonte: Elaboração do autor (2019).

O gráfico de box plot foi uma ferramenta gráfica para representar a variação de dados observados de uma variável numérica por meio de quartis, esse gráfico também foi utilizado para identificar valores extremos ou *outliers*. Nesse sentido observa-se as diferenças encontradas no teste de comparação múltipla de Nemenyi (Tab. 6.2).

Através da Figura 6.10 percebe-se a presença de *outliers* para os petróleos de Campos e Potiguar, como também uma diferença acentuada com relação a fração aromática para o petróleo de campos frente a de Potiguar e Santos. A diferença encontrada está relacionada com os valores brutos, pois o óleo de Campos apresentou valor igual à 1610,52 mg kg⁻¹ e para Potiguar e Santos foi 76,02 mg kg⁻¹ e 88,00 mg kg⁻¹, respectivamente. É válido ressaltar que, a fração aromática para o petróleo de Potiguar e Santos não apresentaram diferença acentuada.

Figura 6.10 - Boxplot dos valores da fração aromática dos petróleos de Potiguar, Campos e Santos

Fonte: Elaboração do autor (2019).

6.3.3 Fotodegradação dos compostos aromáticos

A Tabela 6.3 mostra o percentual de degradação fotocatalítica para os compostos aromáticos no petróleo bruto da bacia do Potiguar, Campos e Santos.

Tabela 6.3 – Percentuais de degradação dos HPAs na solução padrão e fração aromática do petróleo bruto

Composto	% Fotodegradação					
	Potiguar		Campos		Santos	
	TiO ₂	Fe-TiO ₂	TiO ₂	Fe-TiO ₂	TiO ₂	Fe-TiO ₂
AcNf	61,9	70,2	99,8	99,9	85,3	92,0
AcN	51,7	77,6	99,7	99,9	84,3	91,5
A N	43,0	98,2	99,7	99,7	63,5	66,5
BaA	52,5	77,6	99,7	99,4	16,7	16,2
IP	91,0	68,9	99,7	99,7	55,4	55,5
DahA	52,9	71,8	99,9	99,9	38,7	56,0
BghiP	54,9	67,8	99,7	99,7	51,7	56,3

Acenaftileno (AcNf); Acenafteno (AcN); Antraceno (AN); Benzo(a)Antraceno (BaA); Indeno(1,2,3cd)Pireno (IP); Dibenzo(ah)Antraceno (DahA); Benzo(ghi)Pirileno(BghiP)

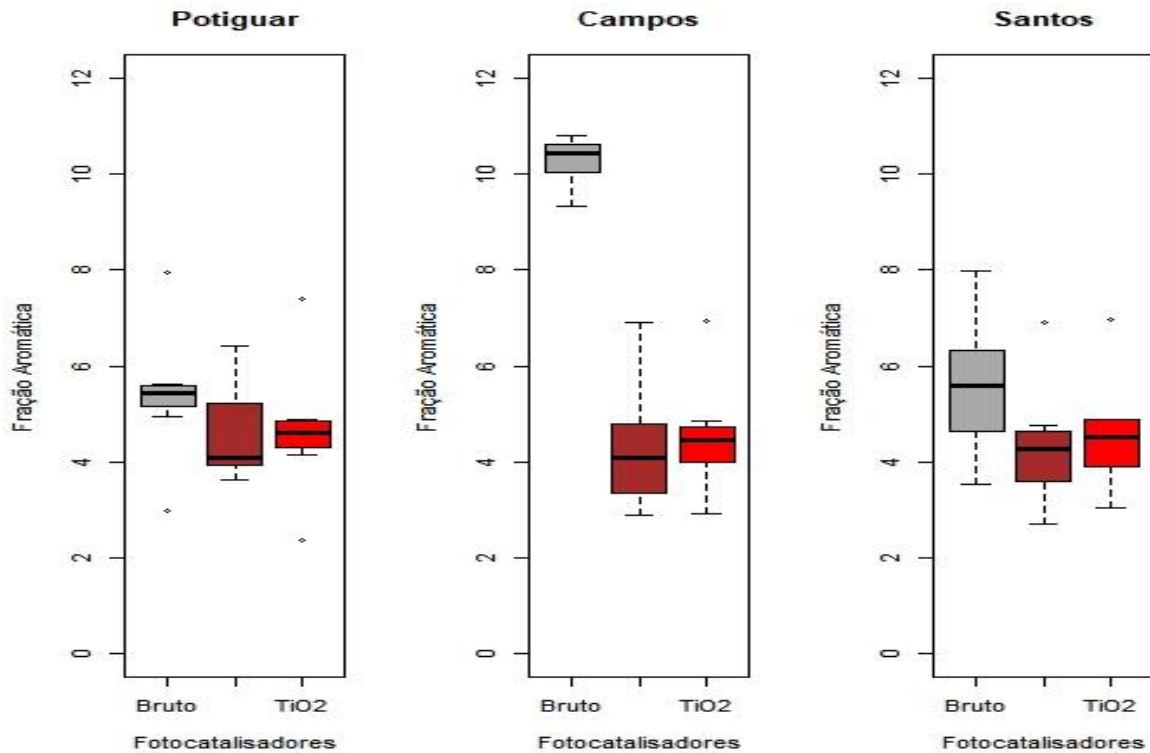
Fonte: Elaboração do autor (2019).

De acordo com a Tabela 6.3 percebe-se que o Fe-TiO₂ apresentou uma maior eficiência na degradação dos compostos aromáticos para todas as amostras de petróleo analisadas quando comparado com o TiO₂. Essa eficiência é decorrente ao íon metálico Fe³⁺, que melhora a retenção dos elétrons da banda de condução foto-excitada na superfície enquanto minimiza a recombinação do transportador de carga positiva. Deste modo, há um aumento na formação dos radicais *OH, pois são gerados novos níveis de energia entre as bandas de condução e valência reduzindo o espaçamento do *band gap* (BIRBEN et al., 2017; KAUR et al., 2016; WANG et al., 2011).

Analisando cada amostra de petróleo separadamente pode-se perceber que o petróleo de Potiguar (Tab. 6.3) apresentou um intervalo de percentual para a fotodegradação dos compostos aromáticos de 43,04 a 90,95% para o TiO₂ e para o Fe- TiO₂ esse intervalo foi igual a 67,75 a 98,23% indicando uma maior eficiência em degradar os compostos aromáticos. Para o petróleo de Campos os fotocatalisadores tiveram uma eficiência acima de 99%, visto que o referido petróleo apresentou maior diferenciação com relação ao percentual das frações SAT, NSO e, principalmente, ARO que foi o menor percentual apresentado (19,2%) (Fig. 6.8) porém com as maiores concentrações para os compostos aromáticos estudados (Fig. 6.10). A degradação fotocatalítica no petróleo de Santos foi similar ao petróleo de Potiguar, sendo que, o intervalo do percentual de fotodegradação foi 16,72 a 85,28% para o TiO₂ frente a 16,23 a 92,03% para o Fe-TiO₂. Observa-se que através destes resultados que a composição química do petróleo interfere diretamente no processo de degradação fotocatalítica. Zolli e Jardim (2002) retratam que a eficiência do processo fotocatalítico foi afetada drasticamente quando há uma complexidade na amostra, devido a uma saturação da superfície do semicondutor, o que resulta numa diminuição dos sítios ativos disponíveis para adsorção e reação com os compostos orgânicos. A Figura 6.11 mostra o boxplot comparativo para o processo de fotodegradação para os fotocatalisadores TiO₂ e Fe-TiO₂ na fração aromática das amostras de petróleo em relação a concentração inicial destes compostos.

De acordo com a Figura 6.11 os valores medianos para os fotocatalisadores diferem em relação ao valor mediano da concentração inicial dos compostos aromáticos para cada amostra de petróleo. Desse modo, há evidências de que os fotocatalisadores podem degradar os compostos aromáticos presentes no petróleo.

Figura 6.11 - Boxplot comparativo para os fotocatalisadores Fe-TiO₂ e TiO₂ na fotodegradação dos compostos aromáticos nos petróleos



Fonte: Elaboração do autor (2019).

Para avaliar a diferença encontrada nas amostras de petróleo no processo fotocatalítico aplicou-se o teste de Kruskal-Wallis (teste não paramétrico), devido aos dados não seguirem uma distribuição normal ao nível de significância de 5% (Tab. 6.4). O teste não paramétrico indicou que não há uma diferença estatisticamente significativa ($p\text{-valor} > 0,05$) no processo de fotodegradação dos compostos aromáticos para os fotocatalisadores TiO₂ e Fe-TiO₂ para os petróleos de Potiguar e Santos. Para o petróleo de Campos, o referido teste indicou uma diferença entre os fotocatalisadores ($p\text{-valor} < 0,05$).

Tabela 6.4 – Teste de Kruskal Wallis aplicado para os fotocatalisadores

Petróleo	Fotocatalisador	GL*	Chi-quadrado	p-valor
Potiguar	Bruto	2	2,55	0,280
	TiO ₂	2	2,55	
	Fe-TiO ₂	2	2,55	
Campos	Bruto	2	13,51	0,001
	TiO ₂	2	13,51	
	Fe-TiO ₂	2	13,51	
Santos	Bruto	2	3,06	0,217
	TiO ₂	2	3,06	
	Fe-TiO ₂	2	3,06	

*Grau de liberdade

Fonte: Elaboração do autor (2019).

Portanto, o teste de comparação múltipla de Nemenyi (teste não paramétrico análogo ao teste de Tukey) foi aplicada a fim de explorar a diferença entre os fotocatalisadores e a concentração inicial dos compostos aromáticos (Tab. 6.5).

Tabela 6.5 – Comparação entre os fotocatalisadores e a concentração inicial dos compostos aromáticos

Comparações	p-valor
Bruto <i>versus</i> TiO ₂	0,008
Bruto <i>versus</i> Fe-TiO ₂	0,002
TiO ₂ <i>versus</i> Fe-TiO ₂	0,920

Fonte: Elaboração do autor (2019).

A Tabela 6.5 mostra uma diferença entre os valores brutos dos compostos aromáticos com os fotocatalisadores (p -valor < 0,05). Mas, os fotocatalisadores entre si não apresentaram diferença significativas (p > 0,05). Os petróleos estudados apresentam perfis diferenciados, logo pode-se dizer que tal fato influencia no processo de degradação com diferentes fotocatalisadores.

6.4 CONCLUSÃO

Com o fracionamento das amostras do petróleo bruto foi possível perceber que os petróleos de Potiguar e Santos apresentaram percentuais próximos para todas as frações. Em contrapartida, o petróleo de Campos apresentou percentuais diferenciados das frações quando comparado com as frações do petróleo de Potiguar e Santos, principalmente com os valores obtidos dos compostos aromáticos. Através do teste de Kruskal Wallis e teste de comparação múltipla de Nemenyi foi corroborado que o petróleo de Campos apresentou uma diferença significativa perante ao petróleo de Potiguar e Santos.

A formação do Fe-TiO₂ foi confirmada através de técnicas para a caracterização de sólidos em conjunto com dados oriundos da literatura. Com os resultados dos experimentos de fotodegradação observou-se que o Fe-TiO₂ se mostrou eficiente para promover a degradação fotocatalítica dos compostos aromáticos nas amostras de petróleo, indicando que o íon Fe³⁺ aumentou a atividade fotocatalítica do TiO₂. Porém, a composição química do petróleo influenciou diretamente na degradação fotocatalítica dos compostos aromáticos, devido à complexidade presente nestas amostras por conta da mistura complexa de compostos orgânicos no petróleo. Deste modo, novas pesquisas devem ser realizadas para elucidar o processo de degradação fotocatalítica do petróleo bruto em sedimentos de manguezal.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos experimentos realizados, pode-se concluir:

- com o planejamento fatorial completo 2^2 em função da resposta múltipla foi possível encontrar uma condição experimental para a degradação fotocatalítica dos HPAs;
- o procedimento de impregnação por via úmida para o íon Fe^{3+} no TiO_2 mostrou-se eficaz para a degradação fotocatalítica de compostos aromáticos oriundos de amostras de petróleo;
- a impregnação do íon Fe^{3+} na superfície do semicondutor TiO_2 gera uma melhoria na eficiência fotocatalítica nas reações de oxidação para a fotodegradação de compostos aromáticos oriundos do petróleo. Deste modo, a impregnação de metais na superfície do TiO_2 foi uma alternativa que pode ser explorada para a fotodegradação do petróleo bruto;
- a degradação fotocatalítica dos compostos aromáticos nas amostras de petróleo utilizando o $Fe-TiO_2$ variou conforme a composição química para cada amostra. No petróleo da bacia de Potiguar chegou-se numa degradação de 91% com TiO_2 e para o $Fe-TiO_2$ acima de 98%. No petróleo de Campos foi superior a 99% com ambos os fotocatalisadores. Para o petróleo de Santos o percentual máximo foi de 85,3% para o TiO_2 e 92,0% para o $Fe-TiO_2$;
- buscar otimizações que permitam melhorar as características do fotocatalisador / absorção de luz como alternativa para melhorar a eficiência dos fotocatalisadores. A partir do resultado na região do UV-Vis, vê-se que o catalisador modificado com ferro absorve mais luz na região acima de 400 nm.

8 TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o processo fotocatalítico em sedimentos de manguezal com diferentes textura e composição dentro de um faixa de pH para a degradação de petróleo bruto.
- Combinar o processo fotocatalítico com outra técnica de remediação (bio ou fitorremediação) para a degradação do petróleo bruto num sedimento de manguezal.
- Monitoramento dos compostos oriundos dos processos de degradação fotocatalítica do petróleo em conjunto com outra técnica de remediação num sedimento de manguezal.
- Impregnação do íon Fe^{3+} em outros semicondutores com *band gap* próximos do TiO_2 .
- Sintetizar um compósito tendo o organoargilomineral e Fe-TiO_2 para o processo de remoção/fotodegradação do petróleo bruto.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, p.107-123, 2016.
- AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 215, p. 3-29, 2011.
- AMBROSIO, E., LUCCA, D. L., GARCIA, M. H. B., M. SOUZA, T. F., FREITAS, T. K. F. S., SOUZA, R. P., VISENTAINER, J. V., GARCIA, J. C. Optimization of photocatalytic degradation of biodiesel using TiO_2/H_2O_2 by experimental design. **Science of the Total Environment**, v. 581–582, p.1–9, 2017.
- ANP. Portaria n. 09, de 21 de Janeiro de 2000. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/portarias-anp/tecnicas/2000/janeiro&item=panp-9--2000>>. Acesso em: 30 de Julho de 2019.
- ANDRADE NETO, N. F., GARCIA, L. M. P., LONGO, E., LI, M. S., PASKOCIMAS, C. A., BOMIO, M. R. D., MOTTA, F. V. Photoluminescence and photocatalytic properties of Ag/AgCl synthesized by sonochemistry: statistical experimental design. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 12273–12281, 2017.
- BALMER, M. E., GOSS, K., SCHWARZENBACH, R. P. Photolytic transformation of organic Pollutants on soil surfaces: an experimental approach. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 1240-1245, 2000.
- BARKA, N., ABDENNOURI, M., BOUSSAOUD, A., GALADI, A., BAÂLALA, M., BENSITEL, M., SAHIBED-DINE, A., NOHAIR, K., SADIQ, M. Full factorial experimental design applied to oxalic acid photocatalytic degradation in TiO_2 aqueous suspension. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, p. 752–757, 2014.
- BICKLEY, R. I.; SLATER, M. J.; WANG, W. J. Engineering development of a photocatalytic reactor for waste water treatment. **Trans IChemE**, v. 83, p. 205-2016, 2005.
- BIRBEN, N. C., UYGUNER-DEMIRELA, C. S., KAVURMACIA, S. S., GÜRKANB, Y. Y., TURKTENC, N., CINARC, Z., BEKBOLET, M. Application of Fe-doped TiO_2 specimens for the solar photocatalytic degradation of humic acid. **Catalysis Today**, v. 281, p. 78–84, 2017.
- BITTENCOURT, B. A., ELLWANGER, M. V., NASCIMENTO, W. A., BELCHIOR, L. F., ARAÚJO, E. M., MELO, T. J. A. Moldagem por compressão a frio do polietileno de ultra alto peso molecular. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, p. 224-230, 2009.
- BOLDEN, A., ROCHESTER, J. R., SCHULTZ, K., KWAITKAWSKI, S. F. Polycyclic aromatic hydrocarbons and female reproductive health: A scoping review. **Reproductive Toxicology**, v. 73, p. 61-74, 2017.
- CALADO, V., MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando Statistica**. E-Papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, 9-41, 2003.

CHEN, D. H.; YE, X.; LI, K. Oxidation of PCE with a UV LED photocatalytic reactor. **Chemical Engineering & Technology**, v. 28, n. 1, p. 95-97, 2005.

CHIEN, S.W. C., CHANG, C.H., CHEN, S.H., WANG, M.C., RAO, M. M., VENI, S. S. Effect of sunlight irradiation on photocatalytic pyrene degradation in contaminated soils by micro-nano size TiO₂. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 4101–4108, 2011.

COOK R, WEISBERG S. **Applied regression including computing and graphics**. New York: John Wiley; 1999.

CORDEIRO, G. M.; ANDRADE, M. G. Transformed generalized linear models. **Journal of Statistical Planning and Inference**, v. 139, p. 2970-2987, 2009.

COX, D. R., REID, N. **The theory of the design experiments**. Chapman & Hall/CRC, New York, USA, 2000.

CRAPEZ, M. A. C., BORGES, A. L. N., BISPO, M. G. S., PEREIRA, D.C. Biorremediação: tratamento para derrames de petróleo. **Ciência hoje**, v. 30, p. 179, 2002.

CRUZ, G. F., MARSAIOLI, A. J. Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1628-1634, 2012

DALLAGO, R. M., DOMENECH, F., REOLON, J., DI LUCCIO, M. EGUES, S. M. S. Estudo da degradação fotocatalítica de dimetil dissulfeto: avaliação estatística do efeito do pH da temperatura e concentração do contaminante orgânico. **Química Nova**, v. 32, n. 2, 343-347, 2009

DONG, D., LI, P., LI, X., XU, C., GONG, D., ZHANG, Y., ZHAO, Q., LI, P. Photocatalytic degradation of phenanthrene and pyrene on soil surfaces in the presence of nanometer rutile TiO₂ under UV-irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 378–383, 2010.

DOZZI, M. V., SELLI, E. Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 14, p. 13–28, 2013.

EGUCHI, S. Model comparison for generalized linear models with dependent observations. **Econometric and Statistics**, v. 00, p. 1-18, 2017.

EL-SAEID, M. H., AL-TURK, A. M., NADEEM, M. E. A., HASSANI, A. S., AL-WABEL, M. I. Photolysis degradation of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) on surface sandy soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 9603–9616, 2015.

FERREIRA, S. L. C., BEZERRA, M. A., SANTOS, W. N. L., NETO, B. B. 2003. Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 61, p. 295-303, 2003.

FERREIRA, S. L. C. **Introdução às técnicas de planejamento de experimentos**. 1ª Ed. Vento Leste, p. 29-64, 2015.

FELTRIN, J., SARTOR, M. N., NONI JR., A., BERNARDIN, A. M., HOTZA, D., LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade, **Cerâmica**, v. 59, p. 620-632, 2013.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems.

Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, v. 9, p. 1-12, 2008.

GRACINDO, A. P. A. C.; LARA, I. A. R.; FAÇANHA, D. A. E.; PERREIRA, G. F. Estudo do relacionamento do número de bactérias no leite caprino com práticas de higiene via modelos lineares generalizados. **Revista Brasileira de Biometria**, v. 29, n. 4, p. 688-698, 2011.

GUEDES, C. L. B., MAURO, E. ANTUNES, V., A. MANGRICH, S. Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 84, p. 105– 112, 2003.

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

GUZ, R., MOURA, C., CUNHA, M. A. A., RODRIGUES, M. B. Factorial design application in photocatalytic wastewater degradation from TNT industry—red water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 6055–6060, 2017.

HAN, H.; BAI, R. Highly effective buoyant photocatalyst prepared with a novel layered-TiO₂ configuration on polypropylene fabric and the degradation performance for methyl orange dye under UV–Vis and Vis lights. **Separation and Purification Technology**, v. 73, p. 142–150, 2010.

HARIFI, T.; MONTAZER, M. Fe³⁺: Ag/TiO₂ nanocomposite: Synthesis, characterization and photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. **Applied Catalysis A: General**, v. 473, p. 104-115, 2014.

HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, p. 115–129, 1999.

HIGASHIMOTO, S., SHIRAI, R., OSANO, Y., AZUMA, M., OHUE, H., SAKATA, Y., KOBAYASHI, H., Influence of metal ions on the photocatalytic activity: Selective oxidation of benzyl alcohol on iron (III) ion-modified TiO₂ using visible light. **Journal of Catalysis**, v. 311, p. 137–143, 2014.

JACQUES, R. J. S., BENTO, F. M., ANTONIOLLI, Z. I., CAMARGO, OLIVEIRA, F. A. Biorremediação de solos contaminados com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. **Ciência Rural**, v.37, n.4, p.1192-1201, 2007.

JIA, H.; ZHAO, J.; FAN X.; DILIMULATI, K.; WANG, C. Photodegradation of phenanthrene on cation-modified clays under visible light. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123–124, p. 43–51, 2012.

JIA, H.; LIA, L.; CHEN, H.; ZHAO, Y.; LI, X. WANG, C. Exchangeable cations-mediated photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on smectite surface under visible light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 16–23, 2015.

KAUR, T.; SRAW, A.; TOOR, A. P.; WANCHOO, R. K. Utilization of solar for the degradation of carbendazim and propiconazole by Fe doped TiO₂. **Solar Energy**, v. 125, p. 65-76, 2016.

KHAN, M. A., WOO, S. I., YANGA, O. Hydrothermally stabilized Fe(III) doped titania active under visible light for water splitting reaction. **International journal of hydrogen energy**, v. 33, p. 5345–5351, 2008.

KONSTANTINO, I. K., ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, p. 1–14, 2004.

KOU, J., LI, Z., GUO, Y., GAO, J., YANG, M., ZOU, Z. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in GaN:ZnO solid solution-assisted process: Direct hole oxidation mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 325, p. 48–54, 2010.

KUPPUSAMY, S., THAVAMANI, P., VENKATESWARLU, K., LEE, Y. B., NAIDU, R., MGAHARAF, M. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: Technological constraints, emerging trends and future directions. **Chemosphere**, v. 168, p. 944-968, 2017.

LENTH, R. V. Response-Surface Methods in R, Using rsm. **Journal of Statistical Software**, v. 32, n.7, p. 1-17. 2009.

LI, J., XU, J., DAI, W., LI, H., FAN, K. Direct hydro-alcohol thermal synthesis of special core-shell structured Fe-doped titania microspheres with extended visible light response and enhanced photoactivity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, p. 162–170, 2009.

LOPES, W. A., ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.

MARQUÈS, M., MARI, M., AUDÍ-MIRÓ, C., SIERRA, J., SOLER, A., NADAL, M., DOMINGO, J. L. Climate change impact on the PAH photodegradation in soils: Characterization and metabolites identification. **Environment International**, v. 89–90, p. 155–165, 2016.

MASON, R. L., GUNST, R. F., HESS, J. S. **Statistical Design and analysis of experiments**. 2ª. Ed. John Wiley & Sons, p. 107-213, 2003.

MILLS, A. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 128, p. 144– 149, 2012.

MISHRA, A.; MEHTA, A.; SHARMA, M.; BASU, S. Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using microwave synthesized TiO₂/Clay nanocomposites: A comparison study of different type of clays. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 694, p. 574-580, 2017.

NAVÍO, J. A.; MACIAS, M.; GARCIA-GÓMEZ, M.; PRADERA, M. A. Functionalisation versus mineralisation of some N-heterocyclic compounds upon UV-illumination in the presence of undoped and iron-doped TiO₂ photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 82, p. 225-232, 2008.

NELDER, J. A.; WEDDERBURN, R. W. M. Generalized Linear Models. **Journal of the Royal Statistical Society**, v. 135, n. 3, p.370-384, 1972.

NOVAES, C. G., YAMAKI, R. T., DE PAULA, V. F., DO NASCIMENTO JÚNIOR, B. B., BARRETO, J. A., VALASQUES, G. S., BEZERRA, M. A. Otimização de métodos analíticos usando metodologia de superfícies de resposta - Parte I: Variáveis de processo. **Revista virtual de química**, v. 9, n.3, no prelo, 2017.

NICODEM, D. E.; FERNANDES, M. C. Z.; GUEDES, C. L. B.; CORREA, R. J.; SEVERINO, D.; COUTINHO, M.; SILVA, J. Photochemistry of petroleum. **Progress in Reaction Kinetics and Mechanism**, v. 26, p. 219-238, 2001.

NUGRAHA, J.; FATIMAH, I. Evaluation of photodegradation efficiency on semiconductor immobilized clay photocatalyst by using probit model approximation. **International Journal of Chemical and Analytical Science**, v. 4, p. 125-130, 2013.

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

POHLERT, T. The Pairwise Multiple Comparison of Mean Ranks Package (PMCMR). 2014. Disponível em: <https://CRAN.R-project.org/package=PMCMR>>. Acesso em: 30 de junho de 2019.

PORTUGAL, L. A., FERREIRA, H. S., SANTOS, W. N. L., FERREIRA, S. L. C. Simultaneous pre-concentration procedure for the determination of cadmium and lead in drinking water employing sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 87, p. 77-80, 2007.

PONGWAN, P., INCEESUNGVORN, B., WETCHAKUN, K., PHANICHPHANT, S., WETCHAKUN, N. Highly Efficient Visible-Light-Induced Photocatalytic Activity of Fe-doped TiO₂ Nanoparticles. **Engineering Journal**, v. 16, p. 143-151, 2012.

R Development Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Versão 3.6.0, 2009. Disponível em: <<http://www.R-project.org>>. Acesso em: 17 de novembro de 2018.

RStudio Team. RStudio: Integrated Development for R. RStudio, Inc. Versão 1.1.463, 2015. Disponível em: <<http://www.rstudio.com>>. Acesso em: 17 de novembro de 2018.

ROTH, T. qualityTools: Statistics in Quality Science. Versão 1.55, 2016. Disponível em: <<http://www.r-qualitytools.org>>. Acesso em: 30 de Junho de 2019.

RUBIO-CLEMENTE, A., TORRES-PALMA, R. A., PEÑUELA, G. A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. **Science of the Total Environment**, v. 478, p. 201–225, 2014.

SANTOS, A., COSTA, G. S., PERALTA-ZAMORA, P. Remediação de solos contaminados por processos fenton: uma revisão crítica. **Química Nova**, v. 40, n. 3, p. 327-333, 2017

SANTOS, D. C. M. B., CARVALHO, L.S.B., LIMA, D. C., LEÃO, D. J., TEIXEIRA, L. S. G., KORN, M. G. A., 2014. Determination of micronutrient minerals in coconut milk by ICP OES after ultrasound-assisted extraction procedure. **Journal Food Composition Analysis**, v. 34, p. 75-80, 2014.

SANTOS, W. P. C., CASTRO, J. T., BEZERRA, M. A., FERNANDES, A. P., FERREIRA, S. L. C., KORN, M. G. A. Application of multivariate optimization in the development of an ultrasound-assisted extraction procedure for multielemental determination in bean seeds samples using ICP OES. **Microchemical Journal**, v. 91, p. 153–158, 2009.

SIGNOREL, A. DescTools: Tools for descriptive statistics. Versão 99.28, 2019. Disponível em: <<https://cran.r-project.org/package=DescTools>>. Acesso em: 30 de Junho de 2019.

SILVA, M. B.; RONDON, J. N. Utilização de fungo de bambu na biorremediação de solo contaminado, **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v.10, n 10, p. 2175-2184, 2013.

SINGH, L., VARSHNEY, J. G., AGARWAL, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food. **Food Chemistry**, v. 199, p. 768-781, 2016.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TRAN, L., DROGUI, P., MERCIER, G., BLAIS, J. Comparison between Fenton oxidation process and electrochemical oxidation for PAH removal from an amphoteric surfactant solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 1493–1510, 2010.

US EPA. United States Environmental Protection Agency: Method 3546 - Microwave extraction. 2007.

US EPA. United States Environmental Protection Agency: Method 8270 D – Semivolatile organic compound by gas chromatography/mass spectrometry (gc/ms), 2007.

VEIGA, I. G., TRIGUIS, J. A., CELINO, J. J., OLIVEIRA, O. M. C. Hidrocarbonetos saturados em sedimentos de manguezais na área norte da Baía de Todos os Santos. In: Queiroz, A. F. S.; CELINO, J. J. (coordenadores), **Avaliação de ambientes na Baía de Todos os Santos: aspectos geoquímicos, geofísicos e biológicos**. Salvador: UFBA, p. 149-187, 2008.

VAN HAMME, J. D. SINGH, A., WARD, O. P. Recent advances in petroleum microbiology. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 67, n. 4, p. 503-549, 2003.

VARGAS, X., TAUCHERT, E., MARIN, J., RESTREPO, G., DILLERT, R., BAHNEMANN, D. Fe-doped titanium dioxide synthesized: Photocatalytic activity and mineralization study for azo dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 243, p. 17– 22, 2012.

VELA, N., MARTÍNEZ-MENCHÓN, M., NAVARRO, G., PÉREZ-LUCAS, G., NAVARRO, S. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, p. 32– 40, 2012.

VIRGILLITO, S. B. **Estatística aplicada**. 3ª Ed. rev. e ampl. Edicon, São Paulo, 2006.

WANG, B., LI, Q., WANG, W., LI, Y., ZHAI, J. Preparation and characterization of Fe³⁺-doped TiO₂ on fly ash cenospheres for photocatalytic application. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3473–3479, 2011.

WEI, T., SIMKO, V. R package "corrplot": Visualization of a Correlation Matrix. Version 0.84, 2017. Disponível em: <https://github.com/taiyun/corrplot>. Acesso em: 30 de Junho de 2019.

WICKHAM, H. **ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis**. Springer-Verlag, New York, 2016.

WICK, A. F., DANIELS, W. L., TECH, V. **Remediation of PAH-Contaminated Soils and Sediments: A Literature Review** Environmental Soil Science, Wetland Restoration and Mined Land Reclamation, p. 2-102, 2011.

WOO, O.T., CHUNG, W.K., WONG, K.H., CHOW, A. T., WONG, P.K. Photocatalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Intermediates identification and toxicity testing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1192–1199, 2009.

YALÇIN, Y., KILIÇ, M., ÇINAR, Z. Fe³⁺-doped TiO₂: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 469–477, 2010.

ZHANG, L., LI, P., GONGA, Z., LI, X. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 478–484, 2008.

ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F. Photocatalytic decomposition of seawater-soluble crude-oil fractions using high surface area colloid nanoparticles of TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 47, p. 205–212, 2002.

APÊNDICE A
Resultados do primeiro artigo

Laudo da textura granulométrica do sedimento

Granulometria (%)					
Difração a laser					
% Areia Grossa	% Areia Media	% Areia Fina	% Areia muito fina	% Silte	% Argila
<LDM	<LDM	<LDM	<LDM	83,73%	16,27%

Menor que o LDM para argila, silte e areia:

- Argila: Partículas de dimensão 2 μm
- Silte fino: Partículas de dimensão 20 μm
- Silte grosso: Partículas de dimensão 50 μm
- Areia fina: Partículas de dimensão 200 μm
- Areia grossa: Partículas de dimensão 2 mm

Tabela – Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) dos analitos fotodegradados via fotocatalise heterogênea

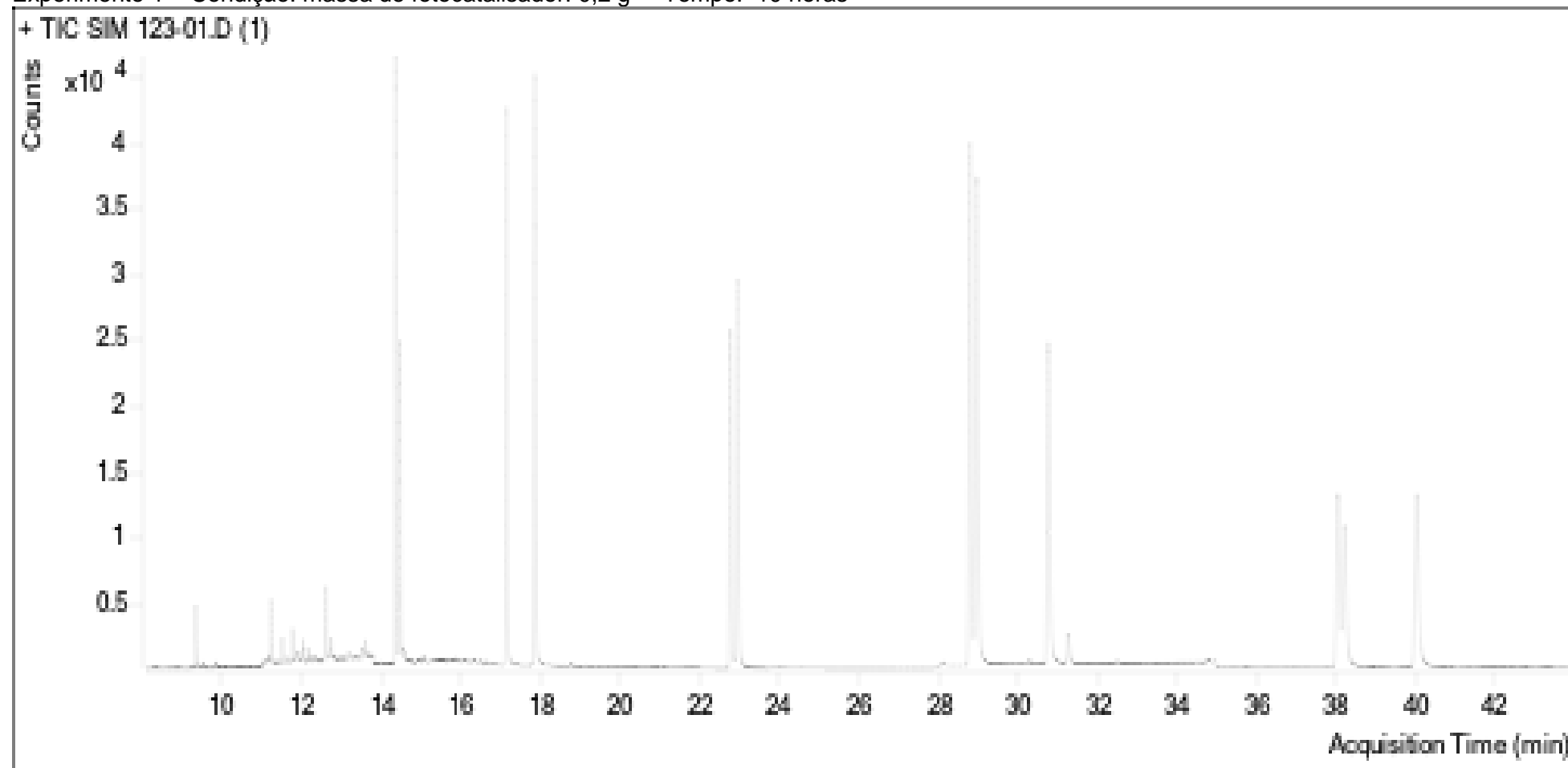
Massa (g)	Tempo (h)	AcNf	AcN	A N	BaA	IP	DahA	BghiP
1(0,8)	1(14)	76,8	98,0	234,1	254,4	232,7	234,4	227,9
-1(0,2)	1(14)	25,4	31,5	167,0	233,8	203,0	201,2	195,3
1(0,2)	-1(10)	90,9	106,2	211,2	210,5	192,2	184,6	183,0
-1(0,2)	-1(10)	34,2	42,8	242,5	304,8	259,9	256,5	262,2
0(0,5)	0(12)	47,7	61,1	186,7	215,9	203,8	202,5	196,2
0(0,5)	0(12)	68,4	86,4	260,5	285,4	263,5	267,2	257,3
0(0,5)	0(12)	39,7	49,2	158,0	189,9	167,8	168,3	173,6
	Padrão ($\mu\text{g L}^{-1}$)	594,6	592,3	569,5	524,8	485,0	527,0	500,6

Tabela – Percentual (%) dos analitos fotodegradados via fotocatalise heterogênea

Massa	Tempo	AcNf	AcN	A N	BaA	IP	DahA	BghiP
1(0,8)	1(14)	87,1	83,5	58,9	51,5	52,0	55,5	54,5
-1(0,2)	1(14)	95,7	94,7	70,7	55,5	58,2	61,8	61,0
1(0,2)	-1(10)	84,7	82,1	62,9	59,9	60,4	65,0	63,5
-1(0,2)	-1(10)	94,2	92,8	57,4	41,9	46,4	51,3	47,6
0(0,5)	0(12)	92,0	89,7	67,2	58,9	58,0	61,6	60,8
0(0,5)	0(12)	88,5	85,4	54,3	45,6	45,7	49,3	48,6
0(0,5)	0(12)	93,3	91,7	72,3	63,8	65,4	68,1	65,3

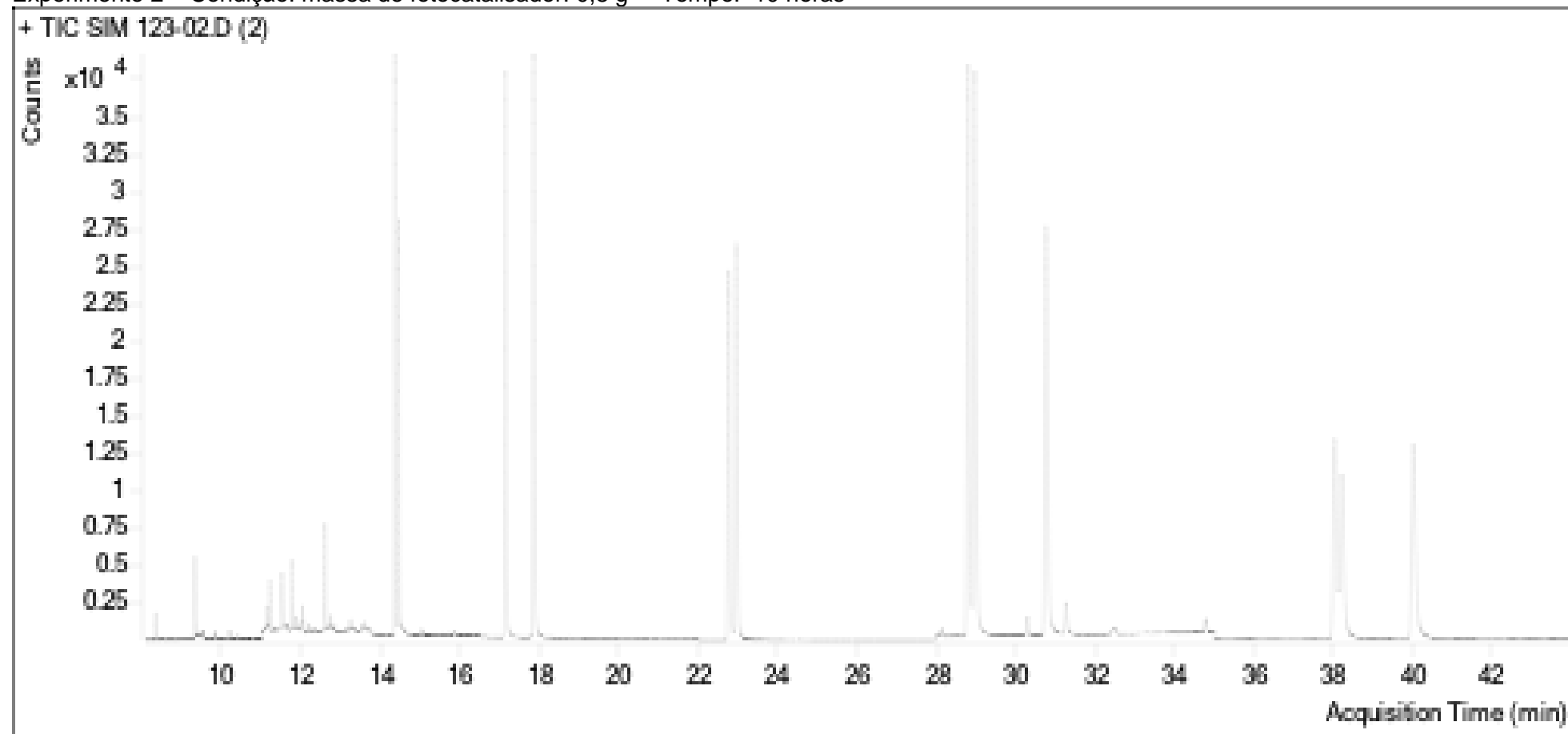
Cromatogramas

Experimento 1 – Condição: massa de fotocatalisador: 0,2 g Tempo: 10 horas



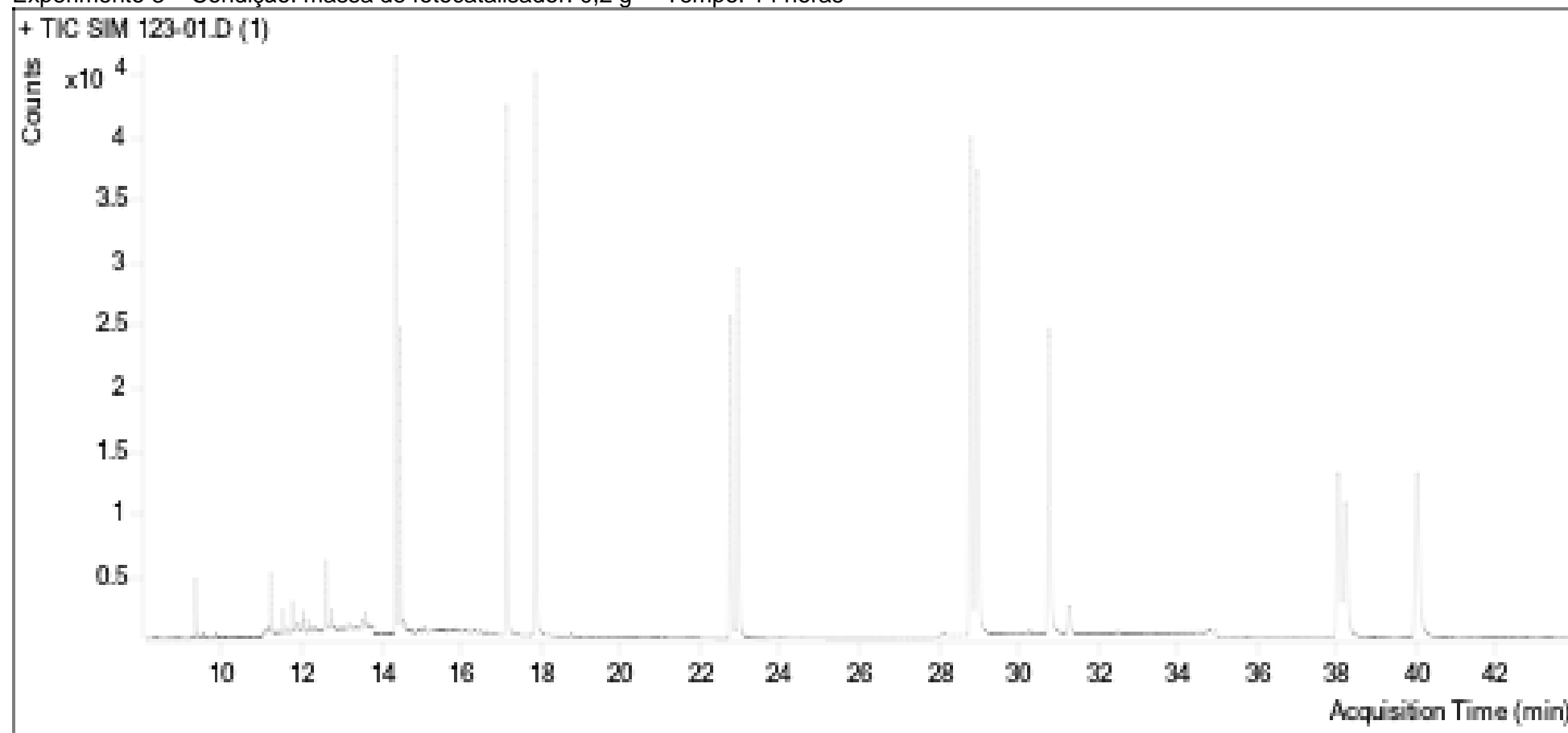
Cromatogramas

Experimento 2 – Condição: massa de fotocatalisador: 0,8 g Tempo: 10 horas



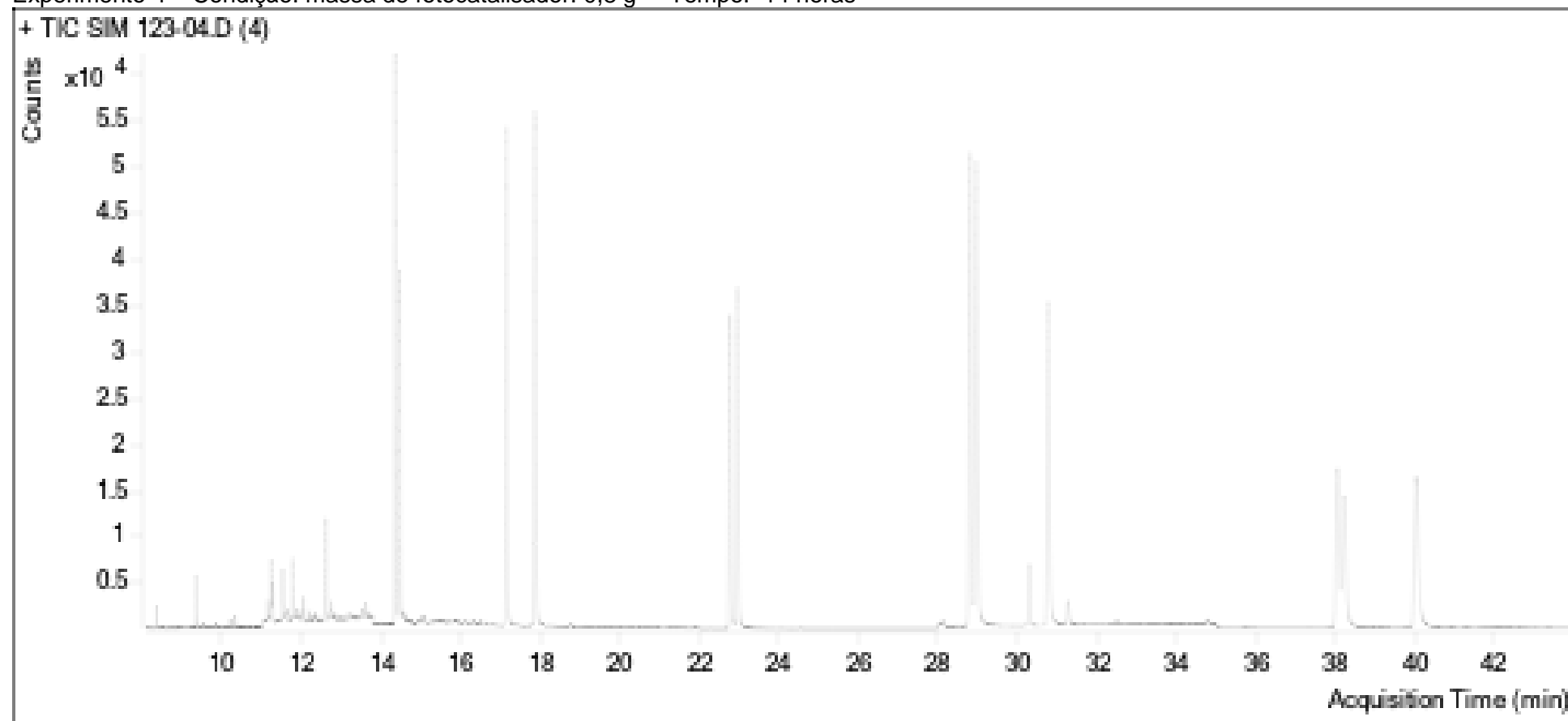
Cromatogramas

Experimento 3 – Condição: massa de fotocatalisador: 0,2 g Tempo: 14 horas



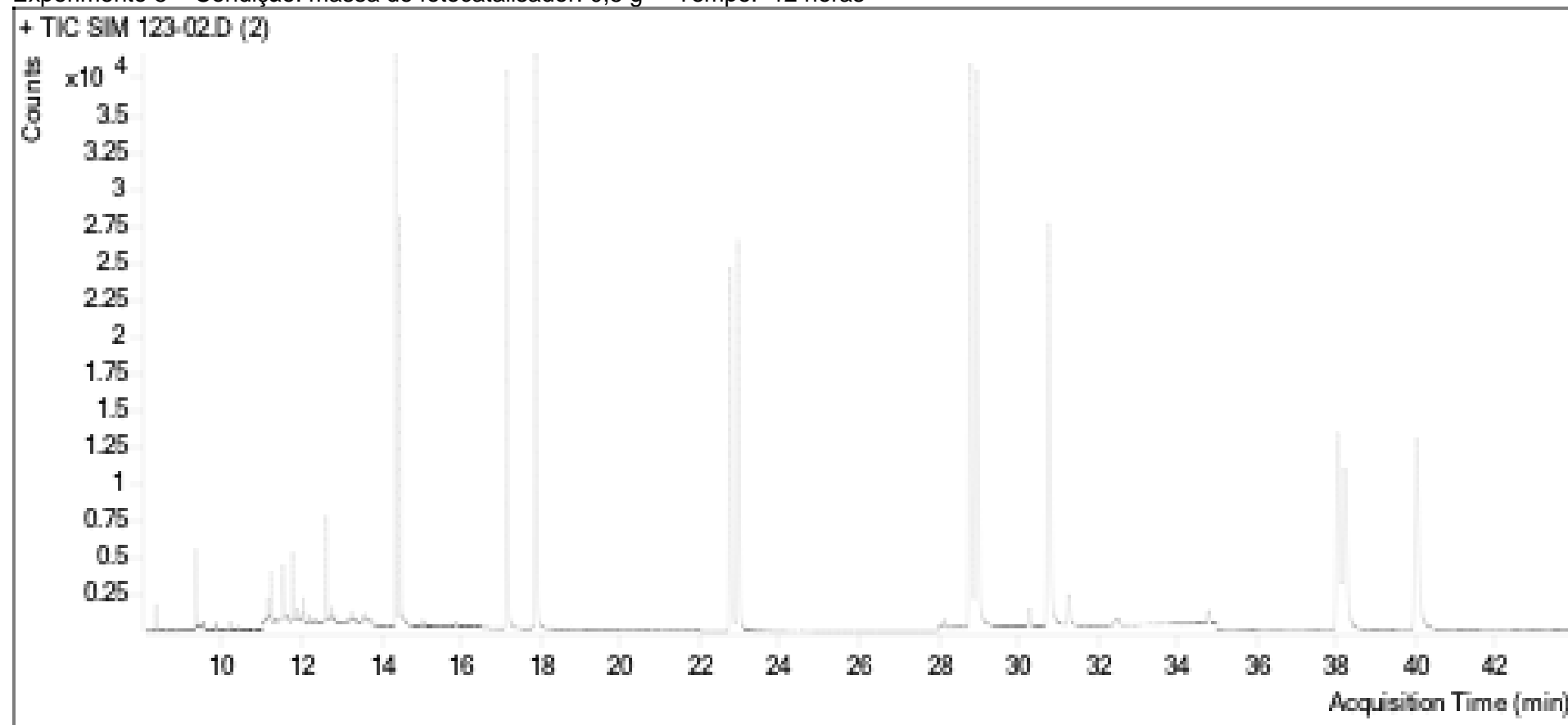
Cromatogramas

Experimento 4 – Condição: massa de fotocatalisador: 0,8 g Tempo: 14 horas



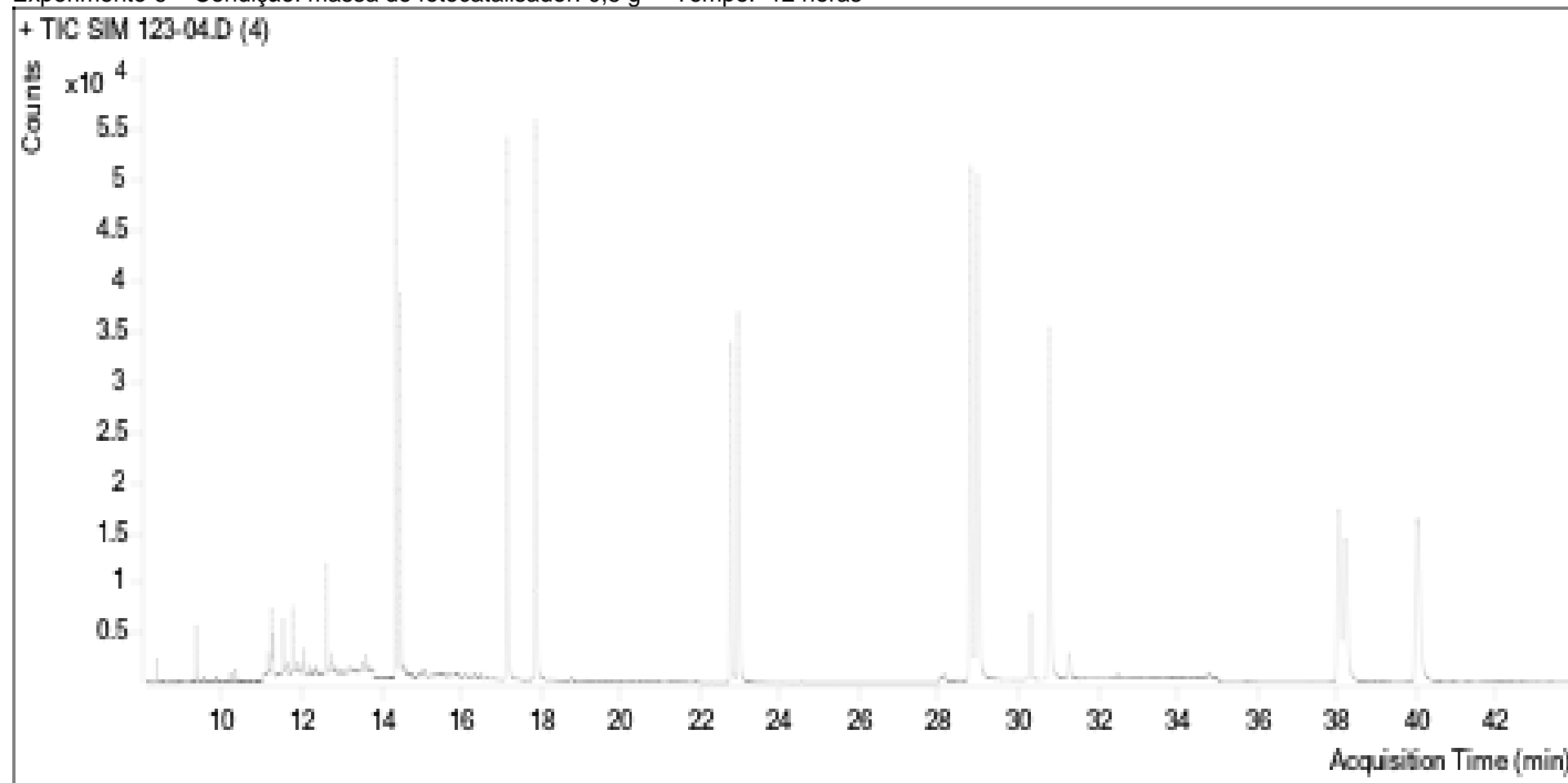
Cromatogramas

Experimento 5 – Condição: massa de fotocatalisador: 0,5 g Tempo: 12 horas



Cromatogramas

Experimento 6 – Condição: massa de fotocatalisador: 0,5 g Tempo: 12 horas



Cromatogramas

Experimento 7 – Condição: massa de fotocatalisador: 0,5 g Tempo: 12 horas

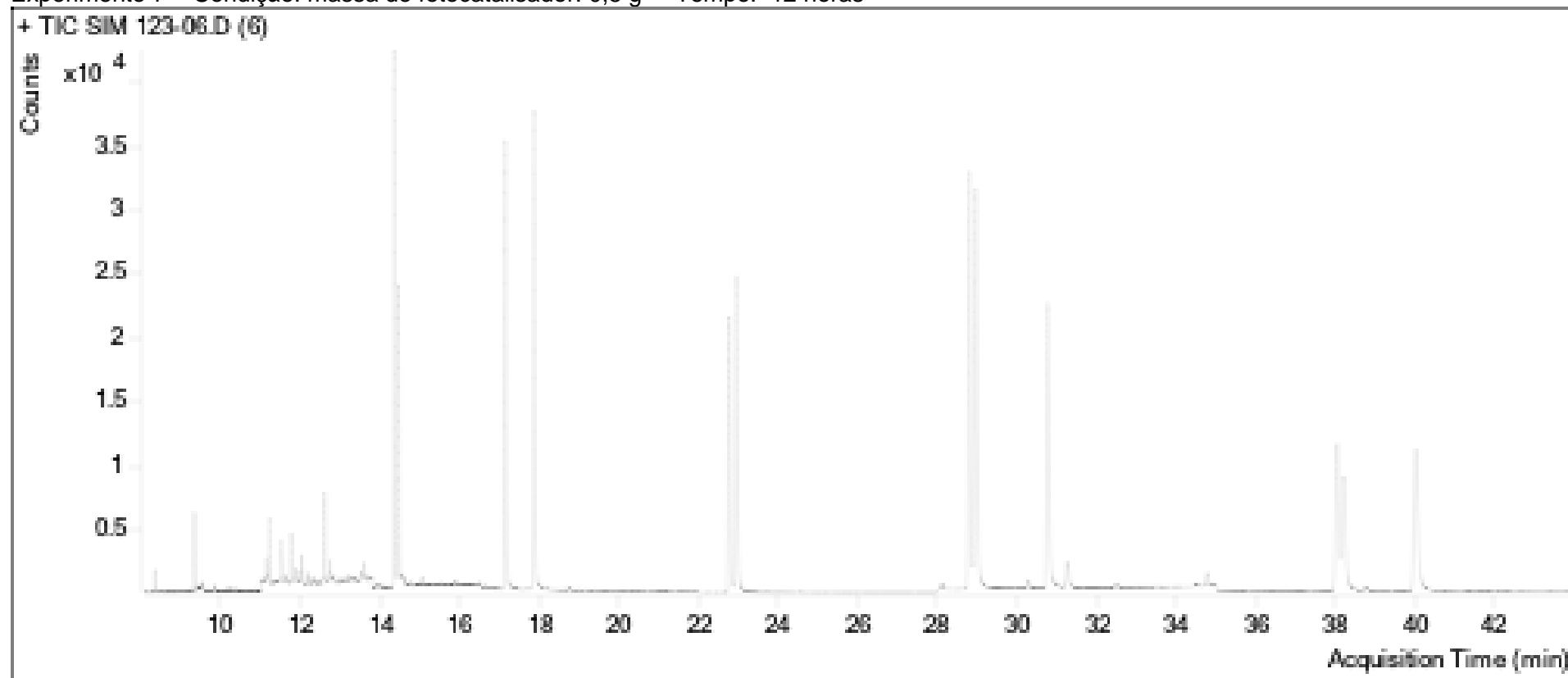
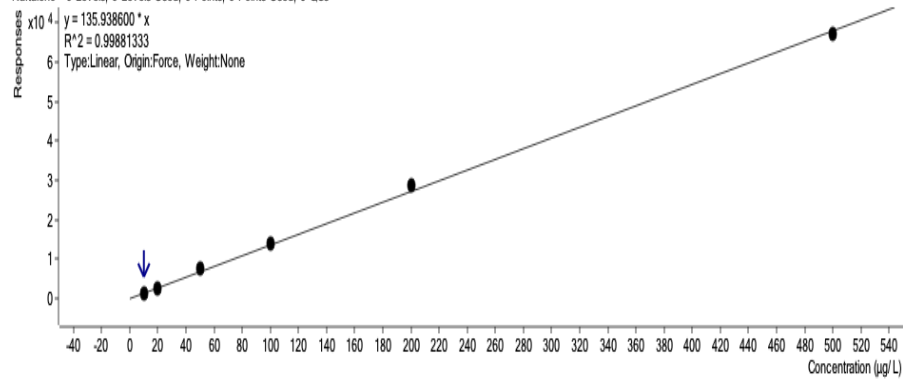
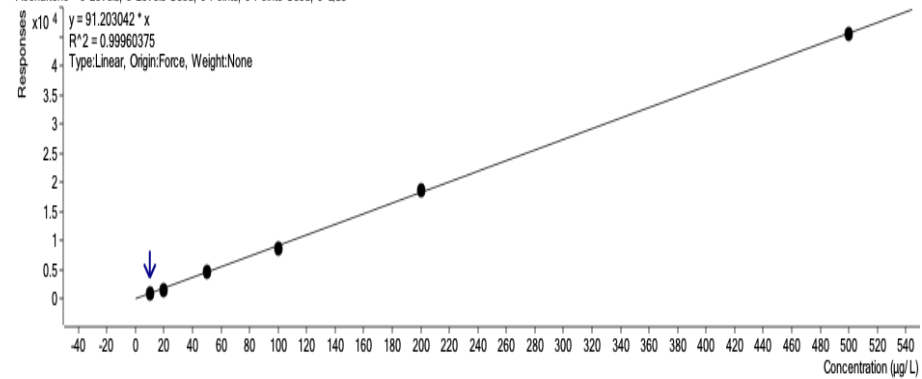


Figura – Curvas de calibração

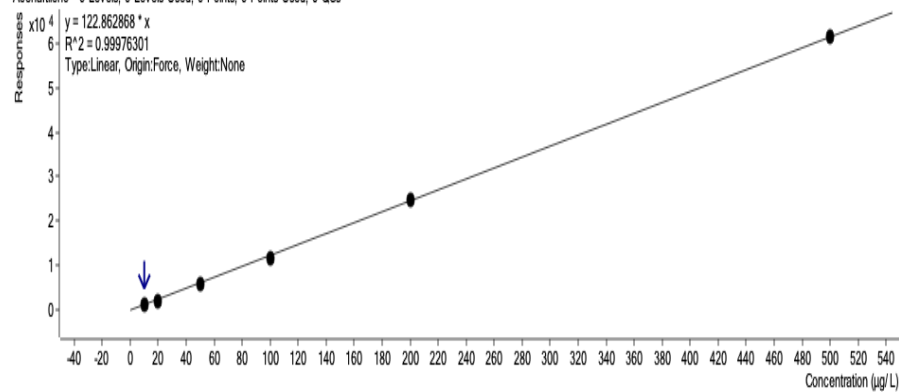
Naftaleno - 6 Levels, 6 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs



Acenafeno - 6 Levels, 6 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs



Acenafieno - 6 Levels, 6 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs



Fluoreno - 6 Levels, 6 Levels Used, 6 Points, 6 Points Used, 0 QCs

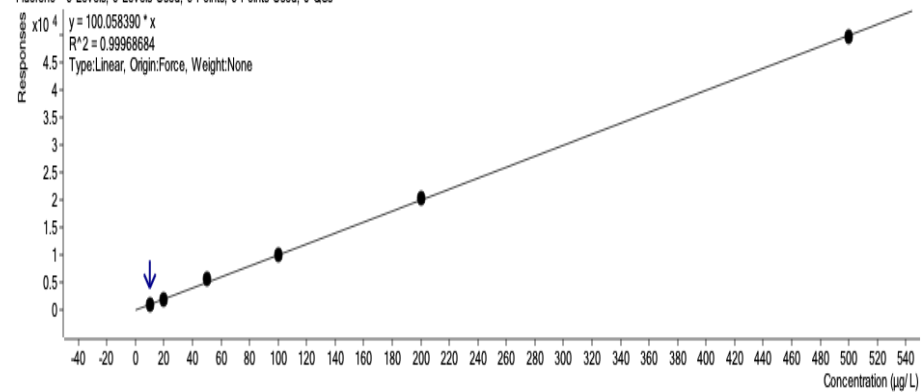


Figura – Curvas de calibração

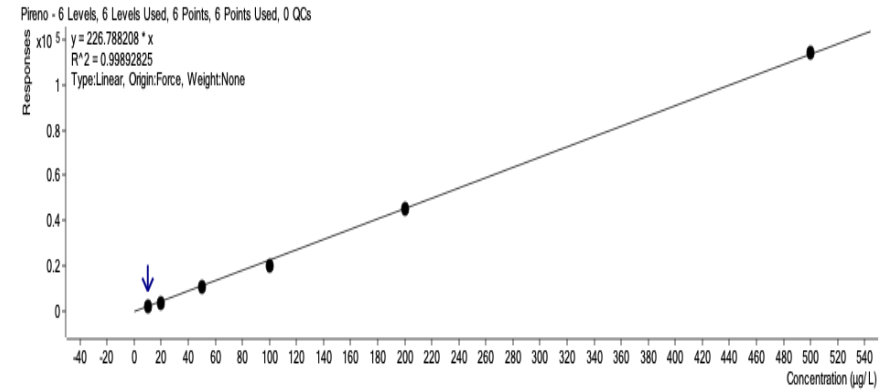
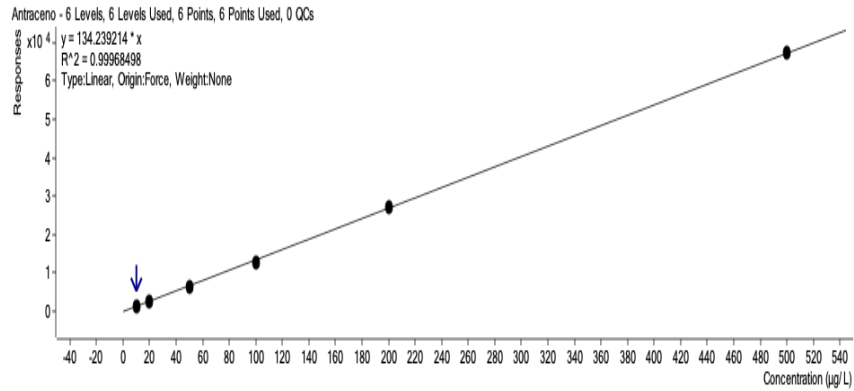
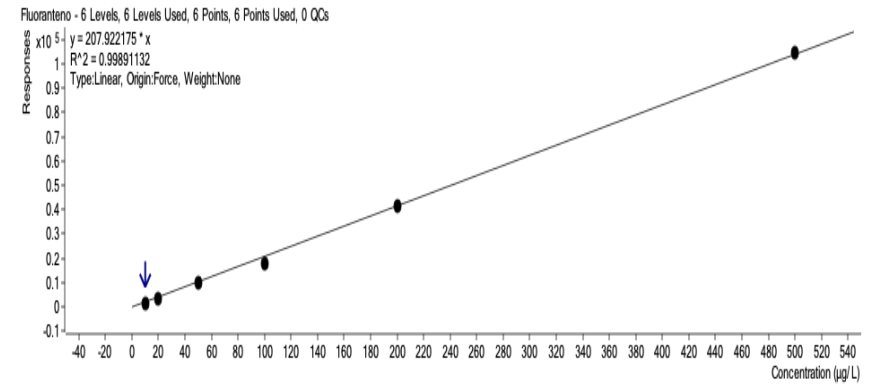
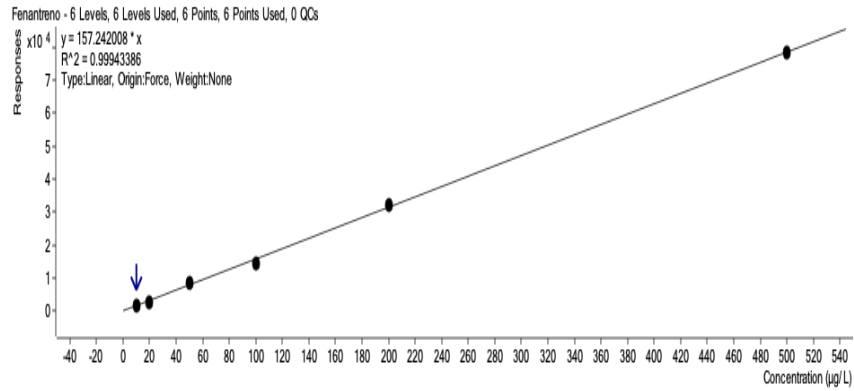


Figura – Curvas de calibração

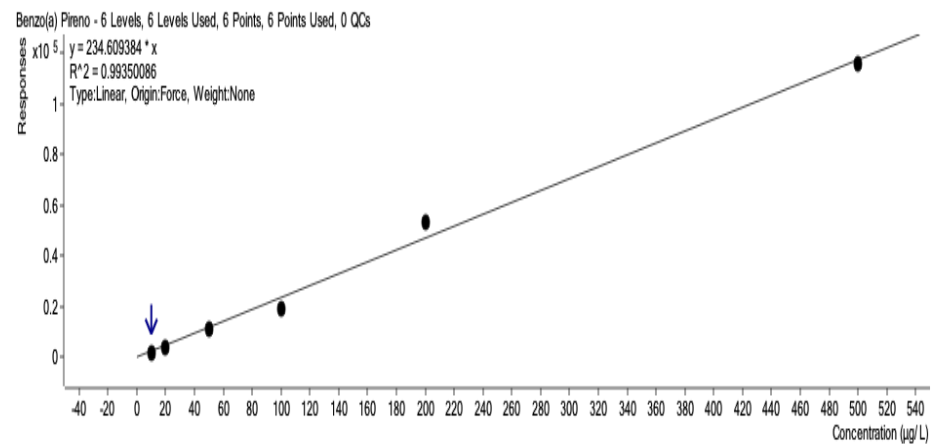
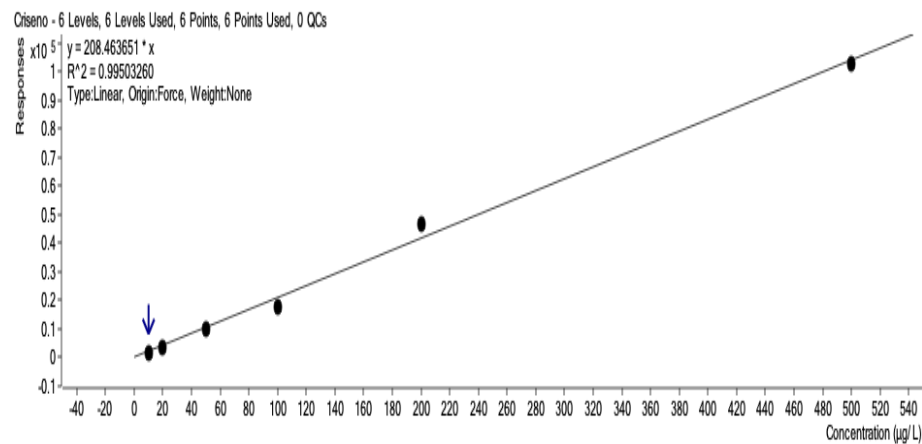
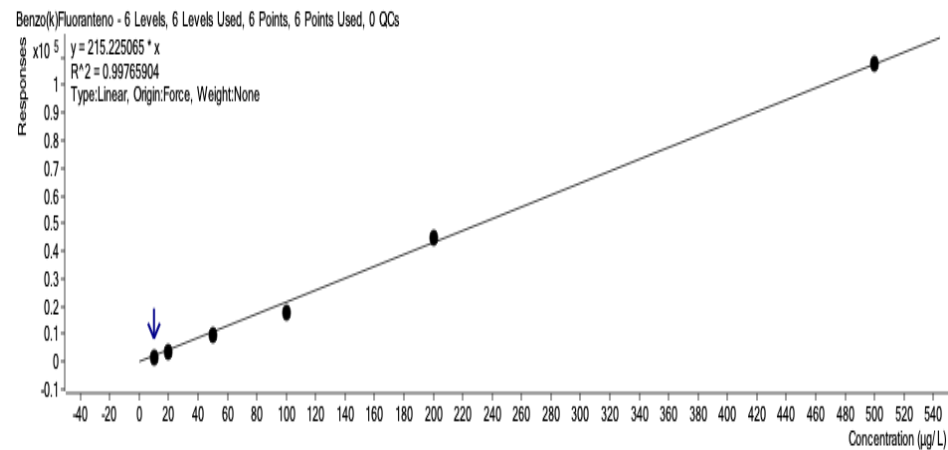
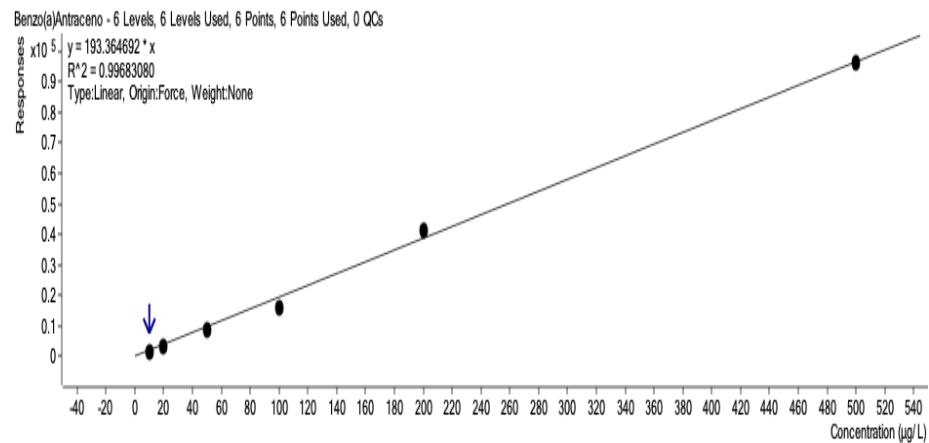


Figura – Curvas de calibração

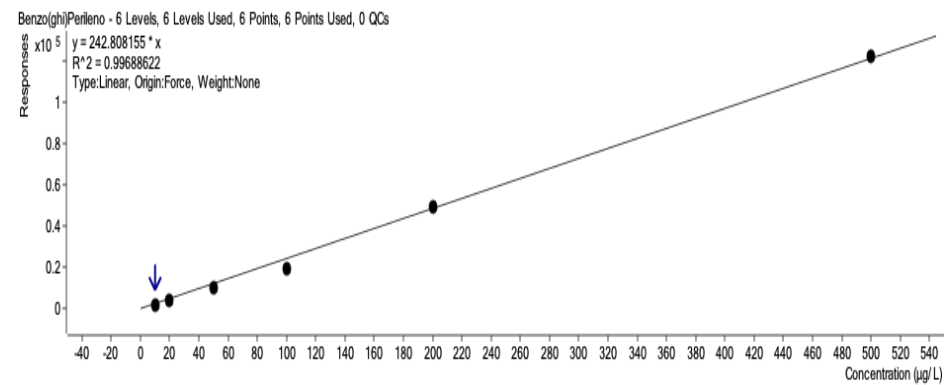
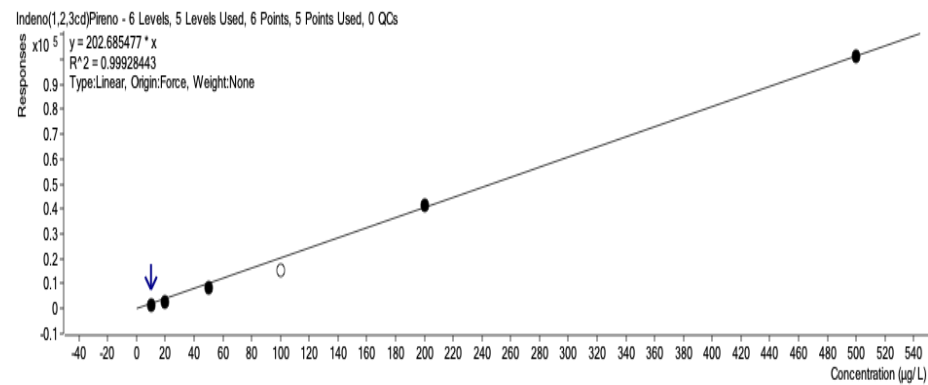
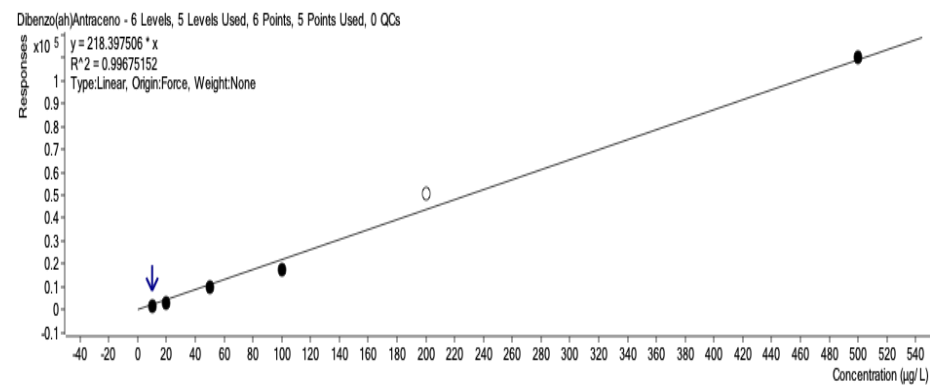
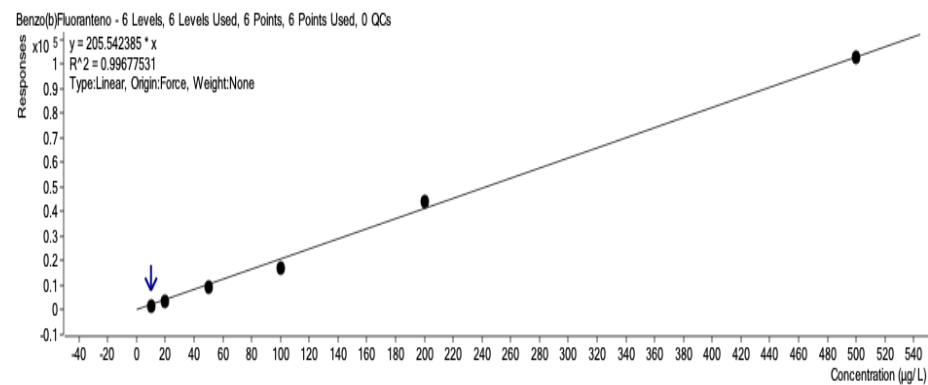


Tabela – Estudo dos parâmetros cinéticos (Tempo de meia vida e Constante de velocidade) na solução de HPAs ($\mu\text{g L}^{-1}$) no processo de fotocatalise heterogênea

Temp _o	AcNf	AcN	A N	BaA	IP	DahA	BghiP
0	594,6	592,3	569,5	524,8	485,0	527,0	500,6
4	156,7	154,8	373,7	124,9	408,9	399,7	504,0
8	88,7	85,2	263,3	322,9	281,3	320,6	287,0
12	2,5	19,7	38,0	60,7	67,6	46,1	59,4
24	2,4	16,4	39,5	63,0	68,6	59,6	66,9
30	1,5	12,1	33,5	63,0	59,6	45,1	57,7

Tabela – Valores das concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) da fração aromática do petróleo bruto e fotodegradados do petróleo de Potiguar.

Amostra	AcNf	AcN	A N	BaA	IP	DahA	BghiP
OP	228,6	265,1	2855,7	275,0	19,5	214,2	139,3
OP 1.2	85,3	115,7	1718,5	131,0	10,0	88,7	65,2
OP 2.2	113,0	188,0	1635,6	129,2	9,9	114,4	64,0
OP 3.2	63,2	80,2	1526,2	131,5	12,6	99,8	59,2
OP - Fotolise	31,7	40,1	1046,8	203,3	11,8	86,0	48,6

Tabela – Percentual de fotodegradação da fração aromática do petróleo de Potiguar

Amostra	AcNf	AcN	A N	BaA	IP	DahA	BghiP
OP 1.2	62,7	56,4	39,8	52,4	49,0	58,6	53,2
OP 2.2	50,6	29,1	42,7	53,0	49,3	46,6	54,1
OP 3.2	72,3	69,7	46,6	52,2	35,7	53,4	57,5
OP - Fotolise	86,2	84,9	63,3	26,1	39,5	59,8	65,1

Tabela – Base de dados para aplicação dos testes estatísticos

Composto	Conc	Tratamento	Tipo	Composto	Conc	Tratamento	Tipo
AcNf	537,1	Bruto	padrao	AcNf	228,59	Bruto	oleo
AcN	484,44	Bruto	padrao	AcN	265,07	Bruto	oleo
A N	486,93	Bruto	padrao	A N	2855,73	Bruto	oleo
BaA	694,06	Bruto	padrao	BaA	274,98	Bruto	oleo
IP	812,75	Bruto	padrao	IP	19,54	Bruto	oleo
DahA	808,4	Bruto	padrao	DahA	214,19	Bruto	oleo
BghiP	716,44	Bruto	padrao	BghiP	139,26	Bruto	oleo
AcNf	2,49	Fotocatalise	padrao	AcNf	87,14	Fotocatalise	oleo
AcN	19,68	Fotocatalise	padrao	AcN	127,97	Fotocatalise	oleo
A N	38	Fotocatalise	padrao	A N	1626,76	Fotocatalise	oleo
BaA	60,74	Fotocatalise	padrao	BaA	130,55	Fotocatalise	oleo
IP	67,58	Fotocatalise	padrao	IP	10,82	Fotocatalise	oleo
DahA	46,09	Fotocatalise	padrao	DahA	100,94	Fotocatalise	oleo
BghiP	59,44	Fotocatalise	padrao	BghiP	62,77	Fotocatalise	oleo
AcNf	46,85	Fotolise	padrao	AcNf	31,67	Fotolise	oleo
AcN	167,98	Fotolise	padrao	AcN	40,11	Fotolise	oleo
A N	315,67	Fotolise	padrao	A N	1046,78	Fotolise	oleo
BaA	482,24	Fotolise	padrao	BaA	203,25	Fotolise	oleo
IP	577,45	Fotolise	padrao	IP	11,82	Fotolise	oleo
DahA	655,73	Fotolise	padrao	DahA	86,02	Fotolise	oleo
BghiP	516,1	Fotolise	padrao	BghiP	48,63	Fotolise	oleo

Figura – Cromatograma da fração aromática não fotodegradada do petróleo de Potiguar

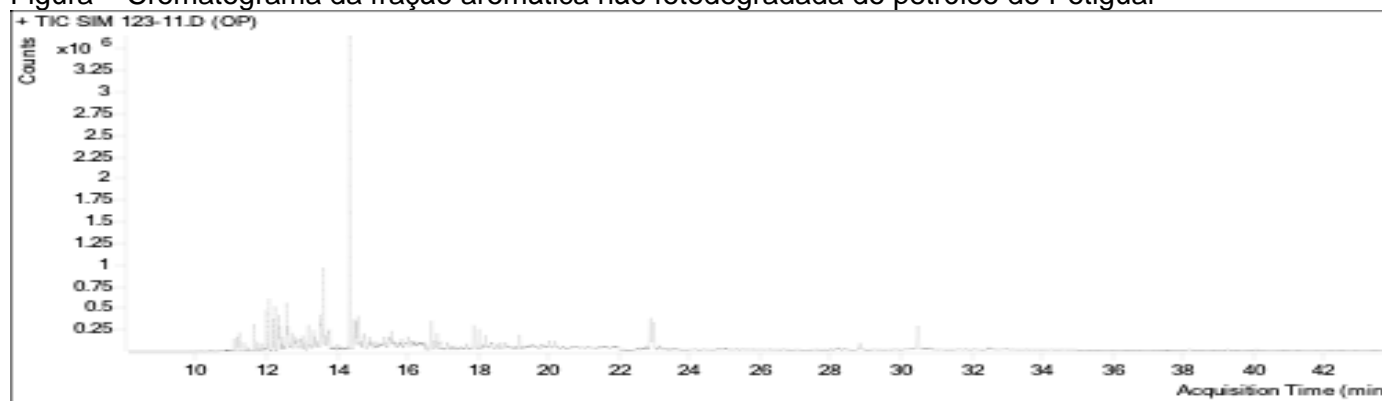


Figura – Cromatograma da fração aromática fotodegradada do petróleo de Potiguar via fotocatalise heterogênea

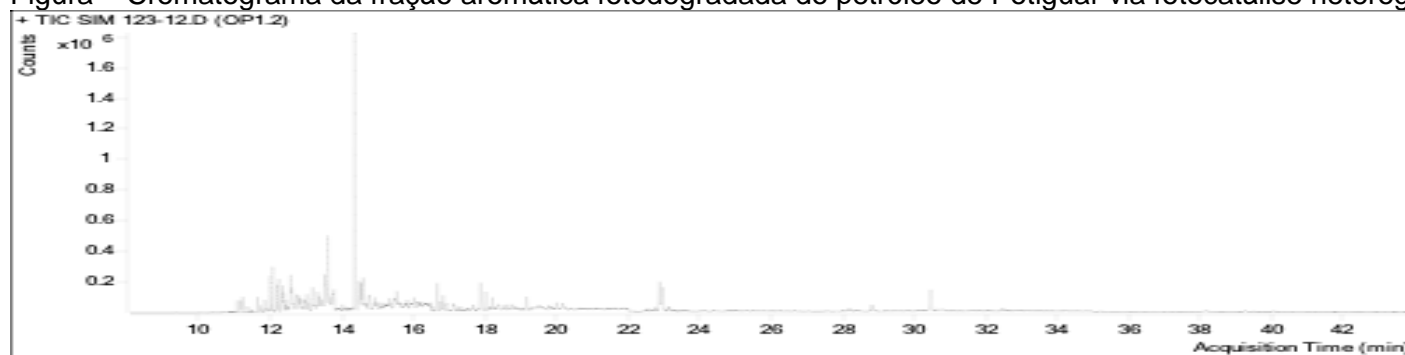


Figura – Cromatograma da fração aromática fotodegradada do petróleo de Potiguar via fotocatalise heterogênea

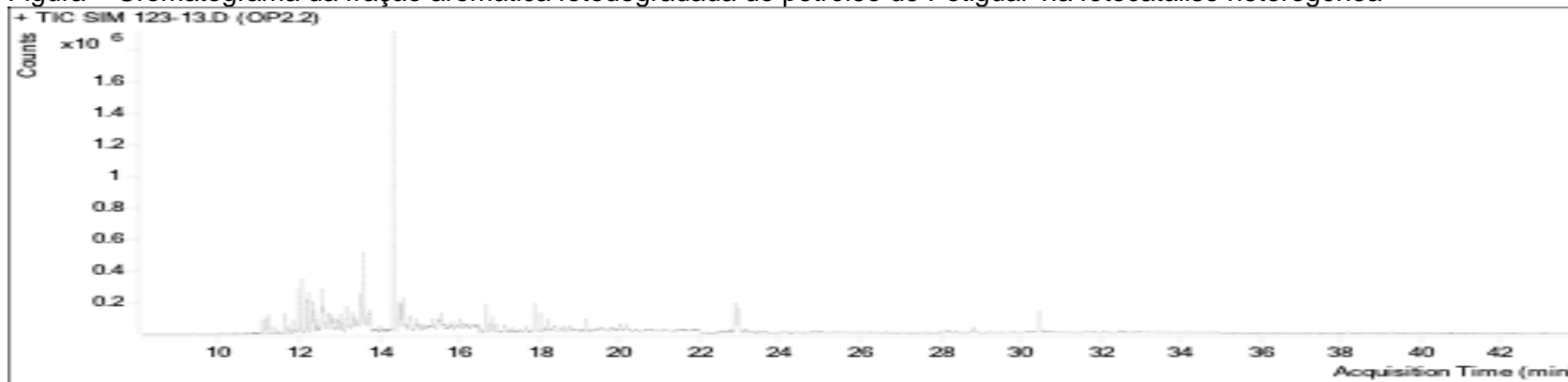


Figura – Cromatograma da fração aromática fotodegradada do petróleo de Potiguar via fotocatalise heterogênea



Figura – Cromatograma da fração aromática fotodegradada do petróleo de Potiguar via fotólise

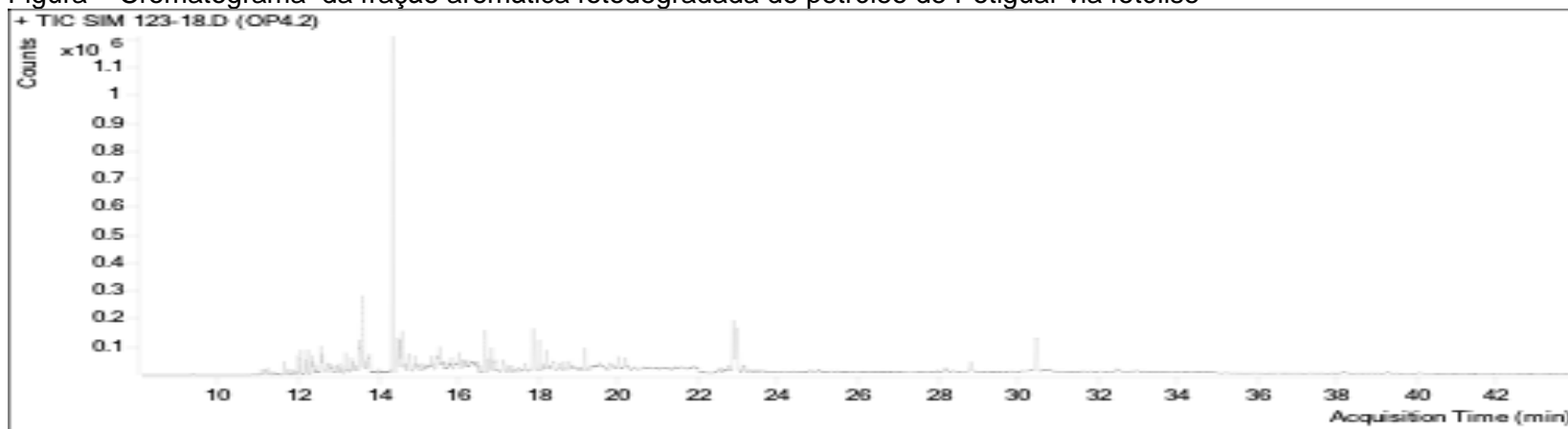


Figura – Cromatograma da solução padrão dos HPAs

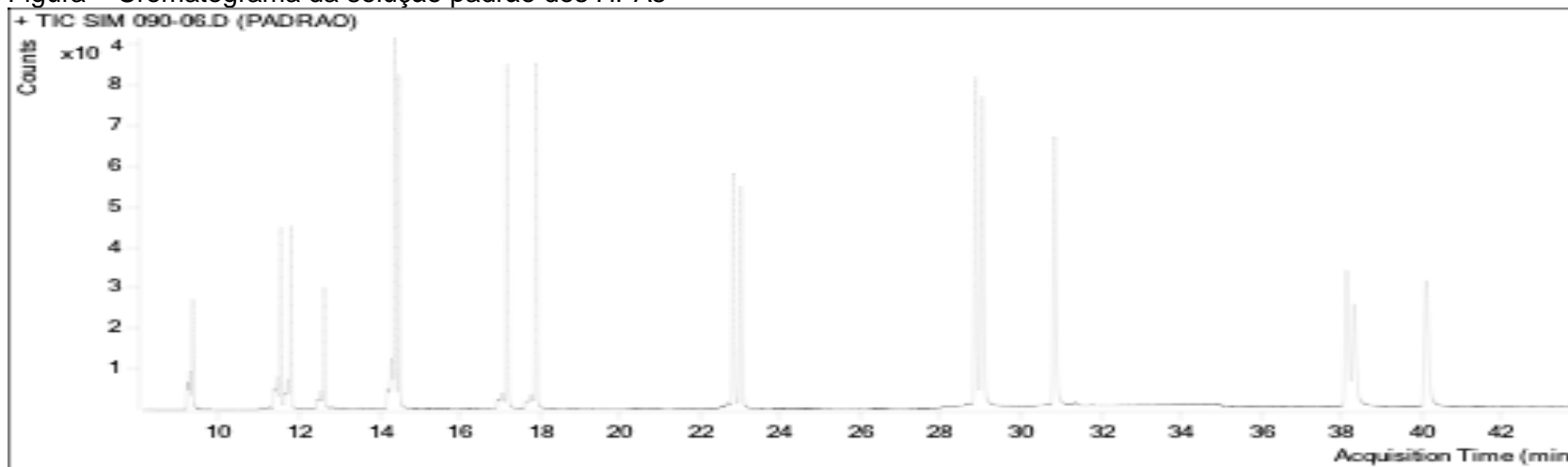


Tabela - Base de dados para a matriz de correlação

Composto	Co ($\mu\text{g L}^{-1}$)	k	$t_{1/2}$	R ²
AcNf	0,595	0,1973	3,51	0,9852
AcN	0,592	0,1172	5,91	0,9354
A N	0,569	0,0979	7,08	0,9858
BaA	0,525	0,0816	8,49	0,9628
IP	0,485	0,074	9,37	0,9856
DahA	0,527	0,0881	7,87	0,9837
BghiP	0,501	0,0764	9,07	0,9849

APÊNDICE B

SCRIPTS DO PRIMEIRO ARTIGO

SCRIPTS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2² COMPLETO

CARREGANDO OS PACOTES

```
rm(list=ls())
library(readxl)
library(qualityTools)
library(rsm)
```

IMPORTANDO A BASE DE DADOS

```
setwd("D:/doutorado/fotocatalise/Planejamento Fatorial")
Base_dados <- read_excel("123-19.xlsx", sheet = "Plan5")
```

CALCULO PARA A RESPOSTA MÚLTIPLA

```
pad.1 <- Base_dados[,2]/max(Base_dados[,2])
pad.2 <- Base_dados[,3]/max(Base_dados[,3])
pad.3 <- Base_dados[,4]/max(Base_dados[,4])
pad.4 <- Base_dados[,5]/max(Base_dados[,5])
pad.5 <- Base_dados[,6]/max(Base_dados[,6])
pad.6 <- Base_dados[,7]/max(Base_dados[,7])
pad.7 <- Base_dados[,8]/max(Base_dados[,8])
```

```
Dados.matirz<- data.frame(pad.1, pad.2, pad.3, pad.4, pad.5, pad.6, pad.7);
round(Dados.matirz,2)
R <- apply(Dados.matirz, 1, sum); R
round(R, 2)
write.csv2(Dados.matirz, "resposta.csv")
```

CONSTRUÇÃO DA PLANILHA DE EXPERIMENTOS DO

PLANEJAMENTO FATORIAL 2² COMPLETO

```
Design <- facDesign(k=2, centerCube = 3)
names(Design) <- c("Massa de fotocatalisador", "Tempo")
response(Design)<- R
Design
Design.org <- randomize(Design, so = T); Design.org
write.csv2(Design.org, "Experimentos2.csv")
```

GRÁFICOS

```
effectPlot(Design, classic = TRUE, main="")
paretoPlot(Design, alpha=0.1, main = "", ylab = "Resposta múltipla")
```

TESTE DE CURVATURA

```
A <- c(-1,1,-1,1,0,0,0)
B <- c(-1,-1,1,1,0,0,0)
y <- c(5.578, 6.330, 6.564, 5.854, 6.895, 5.373, 6.539)
da <- data.frame(A, B, y)
```

```
yf <- da$y[da$A!=0] # y dos pontos fatoriais
yc <- da$y[da$A==0] # y do ponto central
t.test(yf, yc)
```

```

nf <- length(yf); nf
M.EXP<-mean(yf); M.EXP
y.vEXP <- var(yf)
IC.EXP<-M.EXP+qt(c(0.025, 0.975), df=nf-1)*sqrt(y.vEXP/nf); round(IC.EXP, 2)

```

```

nc <- length(ye); nc
M.PC<-mean(ye); M.PC
y.vPC <- var(ye)
IC.PC<-M.PC+qt(c(0.025, 0.975), df=nc-1)*sqrt(y.vPC/nc); round(IC.PC, 2)

```

ANOVA E A FALTA DE AJUSTE

```

F.ajuste <- rsm(R ~ FO(A,B), data = Design)
summary(F.ajuste)

```

SCRIPTS PARA ANÁLISE DO ÓLEO

CARREGANDO OS PACOTES

```

rm(list=ls())
library(readxl)
library(PMCMR)
library(DescTools)

```

IMPORTANDO A BASE DE DADOS

```

dados <- read_excel("123-19.xlsx", sheet = "Plan9");dados
attach(dados)

```

MANIPULAÇÃO DA BASE DE DADOS

```

dados$Tipo.cod[dados$Tipo=="padrao"]<-0
dados$Tipo.cod[dados$Tipo=="oleo"]<-1

```

```

dados$Tratamento.cod[dados$Tratamento=="Bruto"]<-0
dados$Tratamento.cod[dados$Tratamento=="Fotocatalise"]<-1
dados$Tratamento.cod[dados$Tratamento=="Fotolise"]<-2

```

```

dados.1<-dados[dados$Tratamento=="Fotocatalise"|dados$Tratamento=="Fotolise",
c("Conc", "Tipo.cod", "Tratamento.cod")]
dados.Padrao<- dados[dados$Tipo=="padrao", c("Conc", "Tratamento.cod",
"Tratamento")]
dados.Oleo<-dados[dados$Tipo=="oleo", c("Conc", "Tratamento.cod", "Tratamento")]

```

ANÁLISE DESCRITIVA

```

boxplot(log(Conc)~factor(Tratamento), data=dados.Oleo, xlab="", ylab="")
boxplot(log(Conc)~factor(Tratamento), data=dados.Padrao, xlab="", ylab="")

```

TESTE DE NORMALIDADE

```

shapiro.test(dados$Conc)

```

ANÁLISE DE VARIÂNCIA NÃO PARAMÉTRICA

```

kruskal.test(Conc~Tipo.cod, data=dados)
kruskal.test(Conc~Tratamento.cod, data=dados)
kruskal.test(Conc~Tratamento.cod, data=dados.1)
kruskal.test(Conc~Tratamento.cod, data=dados.Padrao)
kruskal.test(Conc~Tratamento.cod, data=dados.Oleo)

```

```

posthoc.kruskal.nemenyi.test(Conc~Tratamento.cod, data= dados)

```

```
posthoc.kruskal.nemenyi.test(Conc~Tratamento.cod, data= dados.Padrao)
```

ESTIMATIVA DA VARIÁVEL EXPLANATÓRIA

```
m2 <- glm(Conc~as.factor(Tratamento.cod),
          family=Gamma(link = "identity"),
          data=dados.Padrao)
summary(m2)
round(PseudoR2(m2, c("Effron")), 4)*100
```

Gráfico de Envelope

Número de simulações

```
M <- 100
X <- model.matrix(m2)
n <- nrow(X)
phi <- sum((resid(m2, type = "response") / (fitted(m2))) ^2) /
  (n - ncol(X))
W <- diag(m2$weights)
h <- diag(sqrt(W) %*% X %*% solve(t(X) %*% W %*% X) %*% t(X) %*% sqrt(W))
eD <- resid(m2, type = "deviance") / sqrt(phi * (1 - h))
eDo <- sort(eD)
# Simulações
meD <- matrix(0, n, M)
for (i in 1:M) {
  simy <- simulate(m2, nsim = 1)
  m2s <- glm(simy[, 1] ~ X, family = Gamma(link = "identity"))
  phis <- sum((resid(m2s, type = "response") / (fitted(m2s))) ^2) /
    (n - ncol(X))
  W <- diag(m2s$weights)
  h <- diag(sqrt(W) %*% X %*% solve(t(X) %*% W %*% X) %*% t(X) %*% sqrt(W))
  eDs <- resid(m2s, type = "deviance") / sqrt(phis *(1 - h))
  meD[, i] <- eDs
}
meD <- apply(meD, 2, sort)
Z <- qnorm((1:n - 3/8) / (n + 1/4))
eDm <- apply(meD, 1, mean)
eDmin <- apply(meD, 1, min)
eDmax <- apply(meD, 1, max)
meD <- cbind(Z, eDo, eDmin, eDm, eDmax)
# Envelope
par(mai = c(1.2, 1.2, 0.5, 0.1))
plot(meD[, 1], meD[, 2], pch = 20, ylim = range(meD[, -1]),
     cex.axis = 1.2, cex.lab = 1.2, xlab = "Quantis N(0,1)",
     ylab = "Envelope simulado")
lines(meD[, 1], meD[, 3])
lines(meD[, 1], meD[, 4], lty = 2)
lines(meD[, 1], meD[, 5])
```

CORRELAÇÃO

```
rm(list=ls())
library(readxl)
library(corrplot)
dados <- read_excel("123-19.xlsx", sheet = "Plan13");dados
corrplot(cor(dados[2:4]), type = "upper", method= "number", order="hclust",
          tl.col="black", tl.srt = 45, diag = FALSE)
```

APÊNDICE C

Resultados do Segundo artigo

Apêndice C. 1. - Tabela com o fracionamento das amostras de petróleo da Bacia Potiguar, de Campos e de Santos

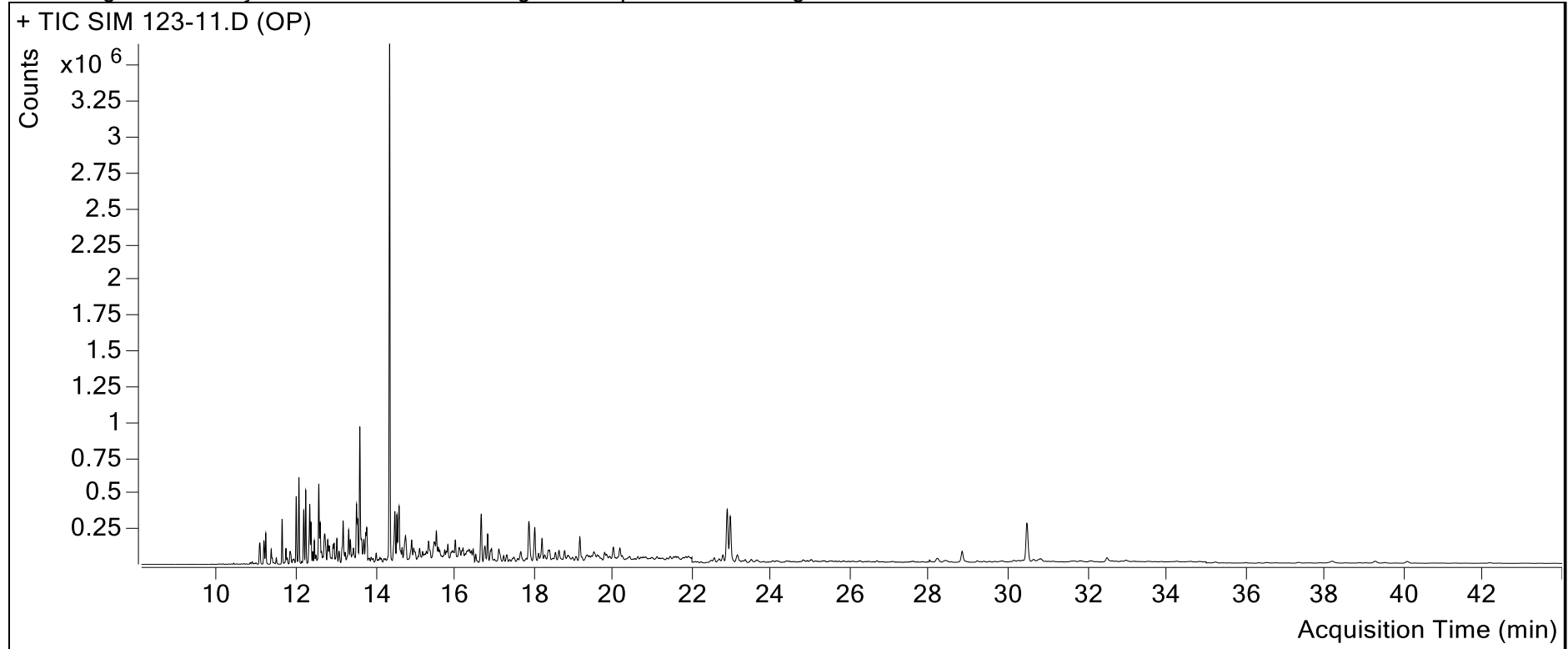
AMOSTRA	FRAÇÃO	Vail seco (g)	Vail com amostra (g)	Extrato (g)
POTIGUAR	SAT	2,0716	2,0867	0,0151
	ARO	2,0269	2,0346	0,0077
	N.S.O	1,9933	1,9971	0,0038
CAMPOS	SAT	2,0701	2,0832	0,0131
	ARO	2,0396	2,0438	0,0042
	N.S.O	2,3746	2,3792	0,0046
SANTOS	SAT	2,0716	2,0870	0,0154
	ARO	2,0590	2,0666	0,0076
	N.S.O	2,4409	2,4458	0,0049

Tabela - Base de dados para aplicação dos testes estatísticos

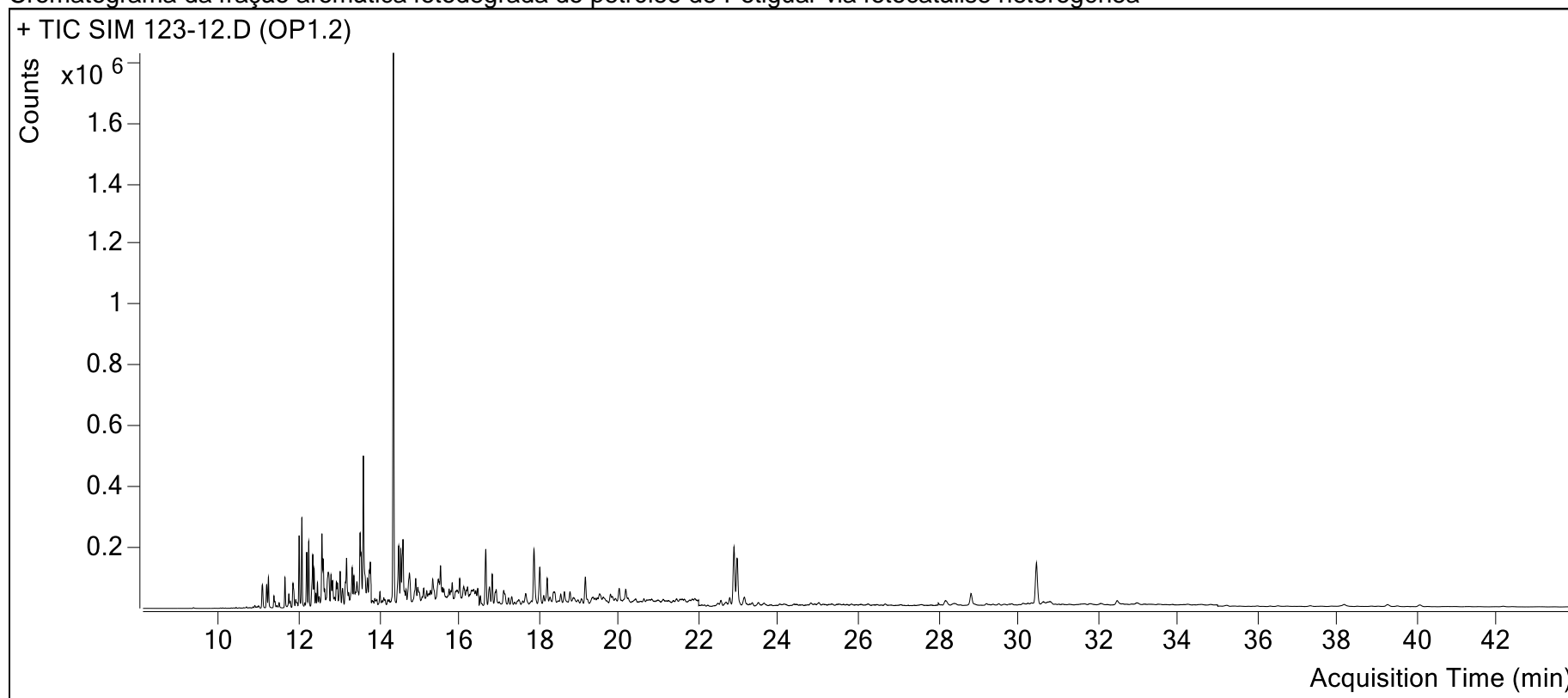
Comp	HPA	Tratamento	Óleo	Fotocat.	Comp	HPA	Tratamento	Óleo	Fotocat.	Comp	HPA	Tratamento	Óleo	Fotocat.
AcNf	228,6	Bruto.p	Potiguar	Não	AcNf	34083,6	Bruto.c	Campos	Não	AcNf	368,1	Bruto.s	Santos	Não
AcN	265,1	Bruto.p	Potiguar	Não	AcN	49092,7	Bruto.c	Campos	Não	AcN	841,6	Bruto.s	Santos	Não
A N	2855,7	Bruto.p	Potiguar	Não	A N	299241,2	Bruto.c	Campos	Não	A N	2957,6	Bruto.s	Santos	Não
BaA	275,0	Bruto.p	Potiguar	Não	BaA	26208,1	Bruto.c	Campos	Não	BaA	110,2	Bruto.s	Santos	Não
IP	19,5	Bruto.p	Potiguar	Não	IP	11258,9	Bruto.c	Campos	Não	IP	100,3	Bruto.s	Santos	Não
DahA	214,2	Bruto.p	Potiguar	Não	DahA	19952,0	Bruto.c	Campos	Não	DahA	34,6	Bruto.s	Santos	Não
BghiP	139,3	Bruto.p	Potiguar	Não	BghiP	33665,7	Bruto.c	Campos	Não	BghiP	269,3	Bruto.s	Santos	Não
AcNf	87,1	Fotocatalise	Potiguar	TiO2	AcNf	77,1	Fotocatalise	Campos	TiO2	AcNf	54,2	Fotocatalise	Santos	TiO2
AcN	128,0	Fotocatalise	Potiguar	TiO2	AcN	126,5	Fotocatalise	Campos	TiO2	AcN	132,1	Fotocatalise	Santos	TiO2
A N	1626,8	Fotocatalise	Potiguar	TiO2	A N	1027,0	Fotocatalise	Campos	TiO2	A N	1080,2	Fotocatalise	Santos	TiO2
BaA	130,6	Fotocatalise	Potiguar	TiO2	BaA	86,3	Fotocatalise	Campos	TiO2	BaA	91,8	Fotocatalise	Santos	TiO2
IP	10,8	Fotocatalise	Potiguar	TiO2	IP	39,0	Fotocatalise	Campos	TiO2	IP	44,8	Fotocatalise	Santos	TiO2
DahA	100,9	Fotocatalise	Potiguar	TiO2	DahA	18,7	Fotocatalise	Campos	TiO2	DahA	21,2	Fotocatalise	Santos	TiO2
BghiP	62,8	Fotocatalise	Potiguar	TiO2	BghiP	103,3	Fotocatalise	Campos	TiO2	BghiP	130,1	Fotocatalise	Santos	TiO2
AcNf	68,2	Fotocatalise	Potiguar	Fe-TiO2	AcNf	18,3	Fotocatalise	Campos	Fe-TiO2	AcNf	29,3	Fotocatalise	Santos	Fe-TiO2
AcN	59,4	Fotocatalise	Potiguar	Fe-TiO2	AcN	59,2	Fotocatalise	Campos	Fe-TiO2	AcN	71,9	Fotocatalise	Santos	Fe-TiO2
A N	501,5	Fotocatalise	Potiguar	Fe-TiO2	A N	994,5	Fotocatalise	Campos	Fe-TiO2	A N	989,5	Fotocatalise	Santos	Fe-TiO2
BaA	611,7	Fotocatalise	Potiguar	Fe-TiO2	BaA	148,5	Fotocatalise	Campos	Fe-TiO2	BaA	92,3	Fotocatalise	Santos	Fe-TiO2
IP	37,2	Fotocatalise	Potiguar	Fe-TiO2	IP	38,3	Fotocatalise	Campos	Fe-TiO2	IP	44,6	Fotocatalise	Santos	Fe-TiO2
DahA	60,4	Fotocatalise	Potiguar	Fe-TiO2	DahA	21,0	Fotocatalise	Campos	Fe-TiO2	DahA	15,2	Fotocatalise	Santos	Fe-TiO2
BghiP	44,9	Fotocatalise	Potiguar	Fe-TiO2	BghiP	96,6	Fotocatalise	Campos	Fe-TiO2	BghiP	117,6	Fotocatalise	Santos	Fe-TiO2

CROMATOGRAMAS

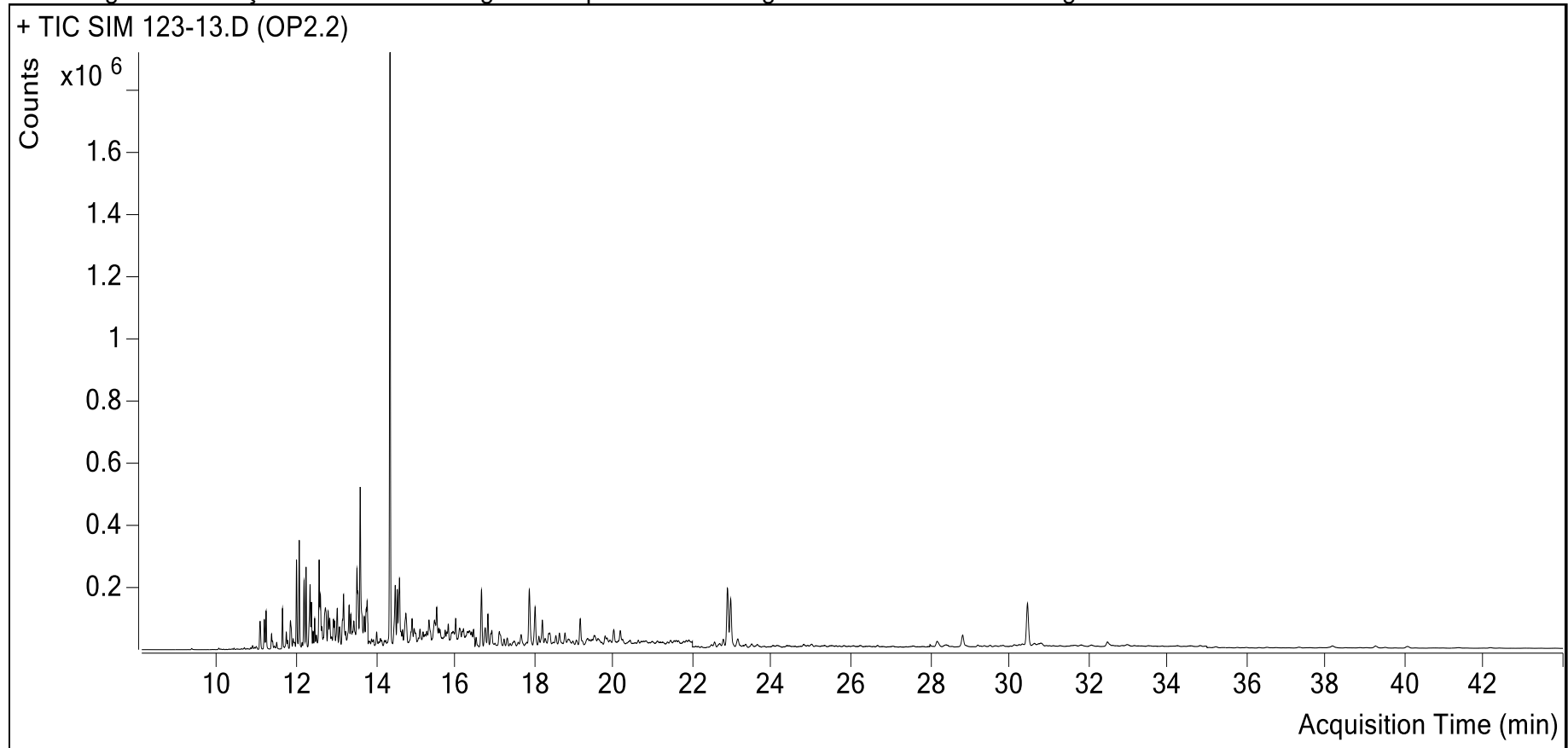
Cromatograma da fração aromática não fotodegrada do petróleo de Potiguar



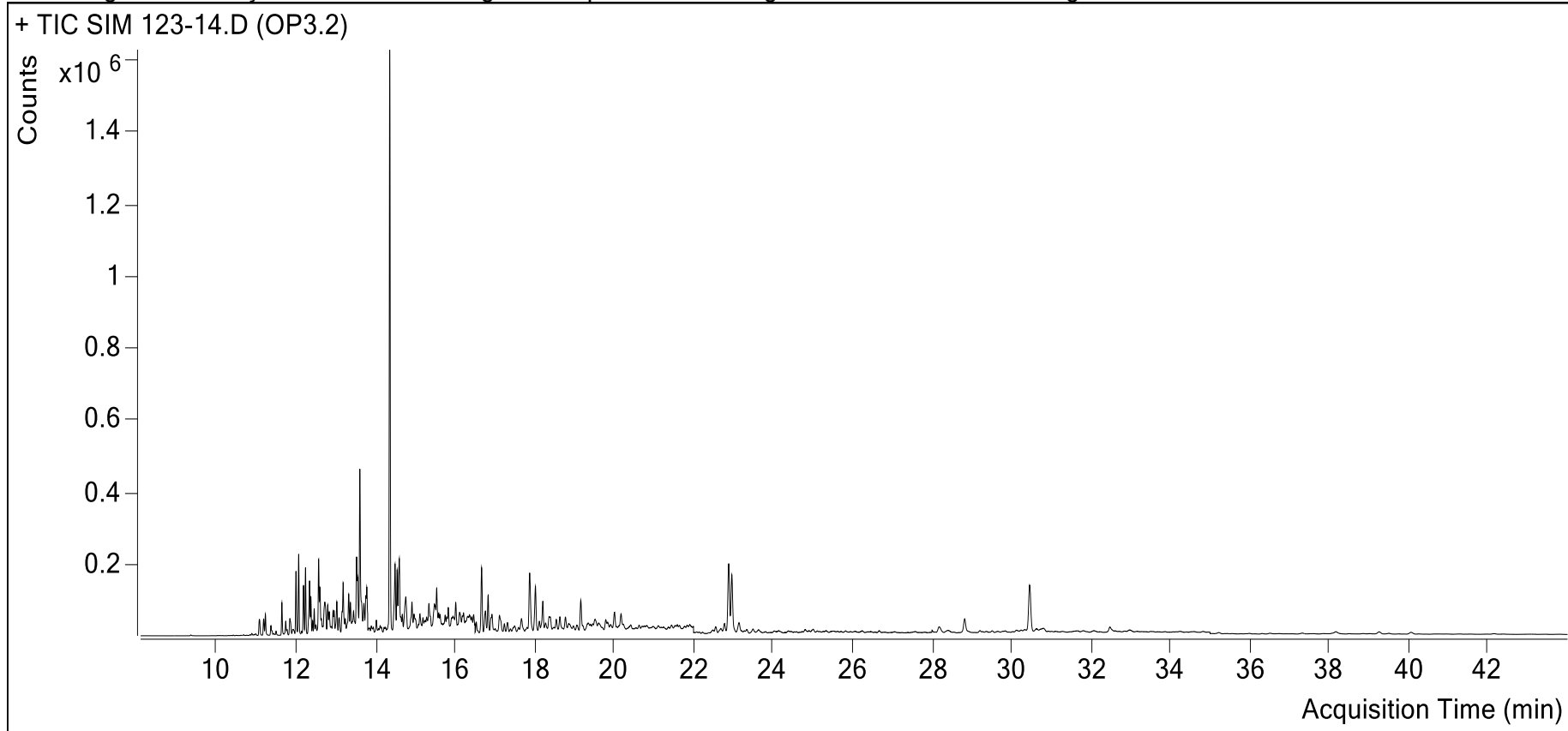
Cromatograma da fração aromática fotodegrada do petróleo de Potiguar via fotocatalise heterogênea



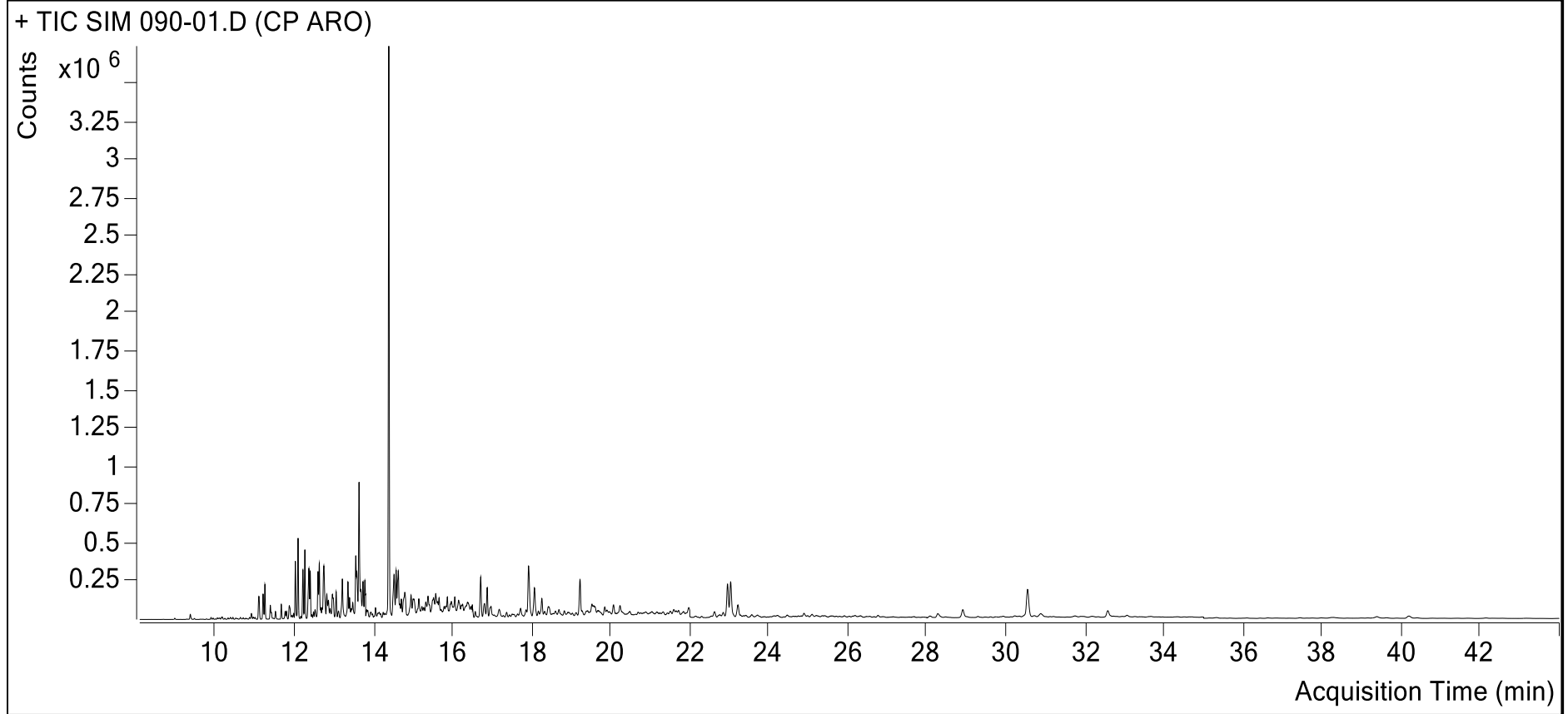
Cromatograma da fração aromática fotodegrada do petróleo de Potiguar via fotocatalise heterogênea



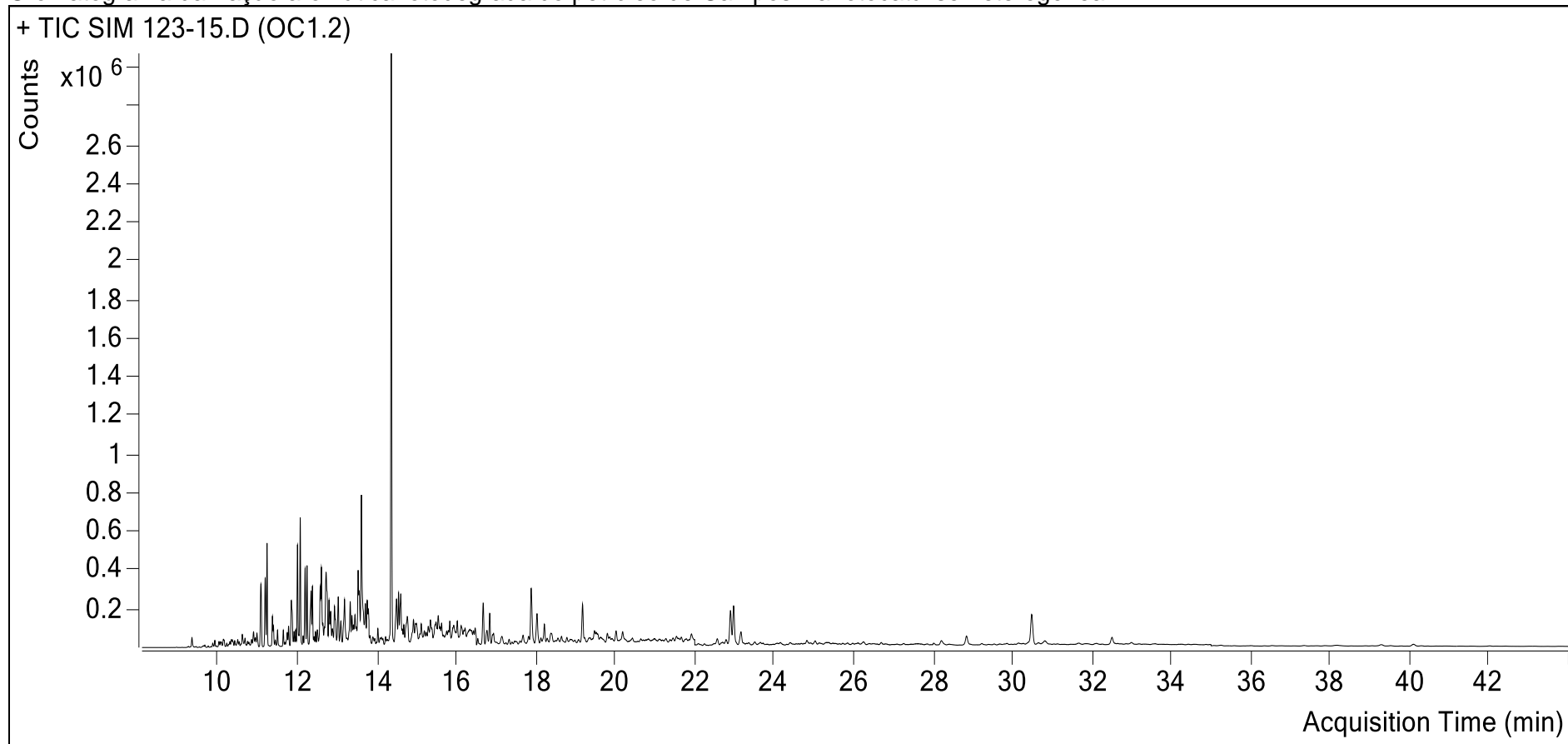
Cromatograma da fração aromática fotodegrada do petróleo de Potiguar via fotocatalise heterogênea



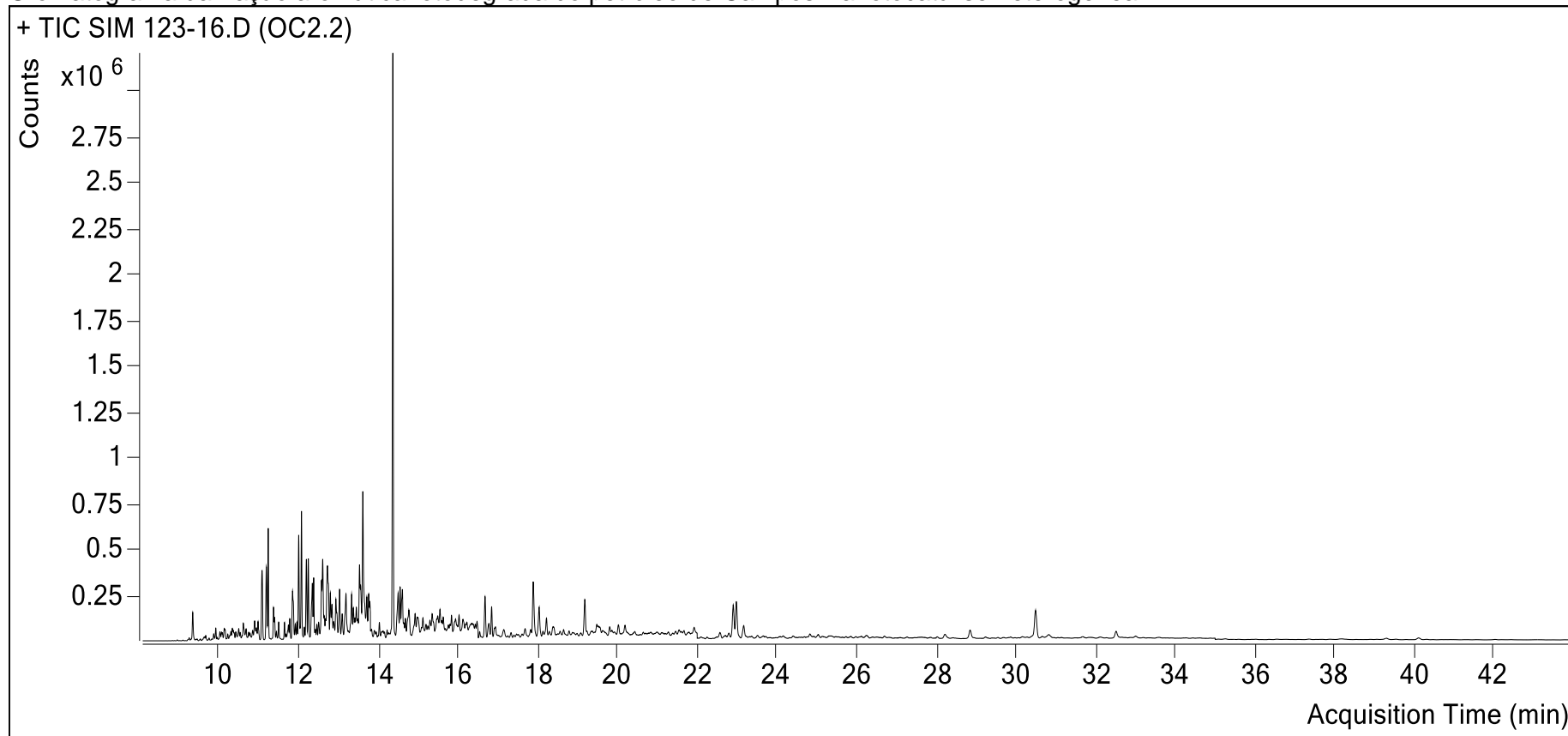
Cromatograma da fração aromática não fotodegrada do petróleo de Campos



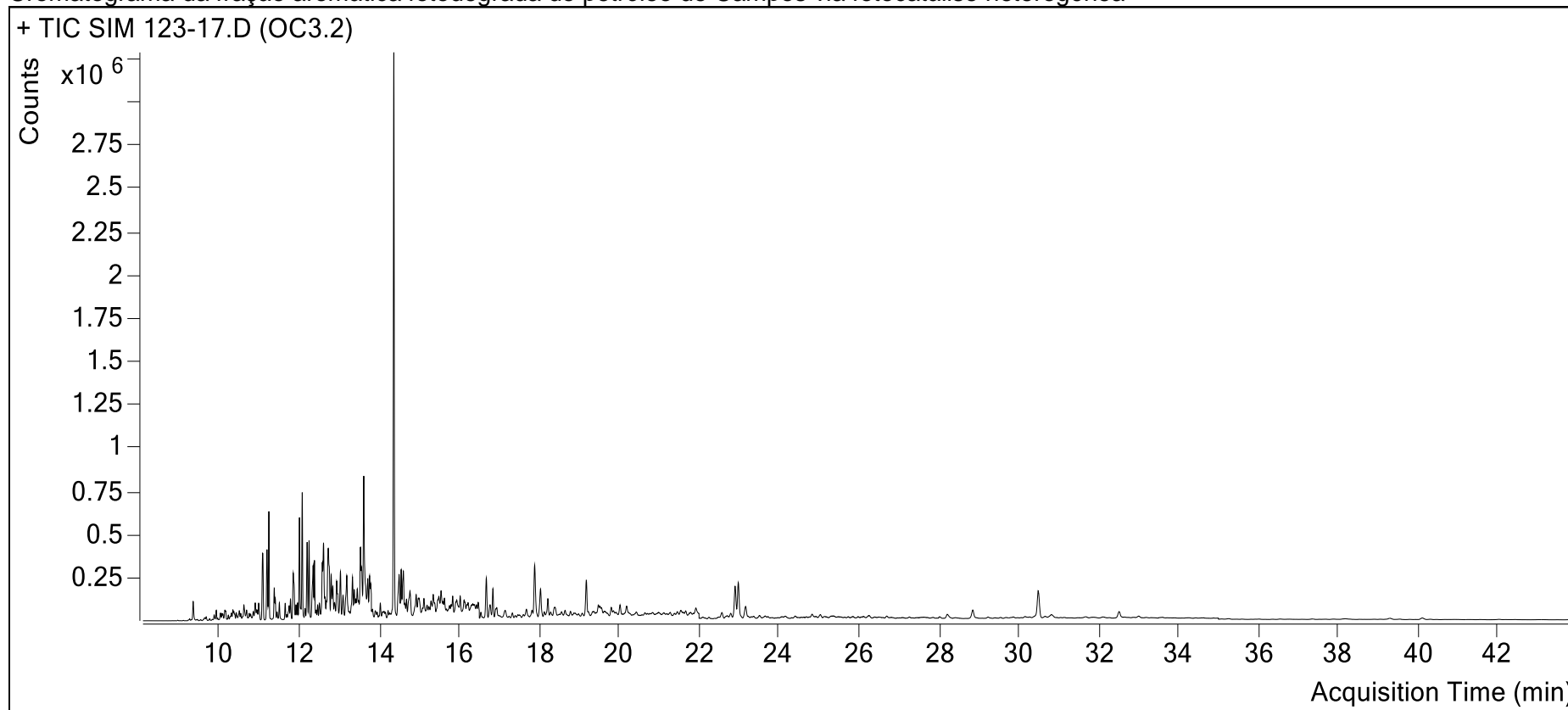
Cromatograma da fração aromática fotodegrada do petróleo de Campos via fotocatalise heterogênea



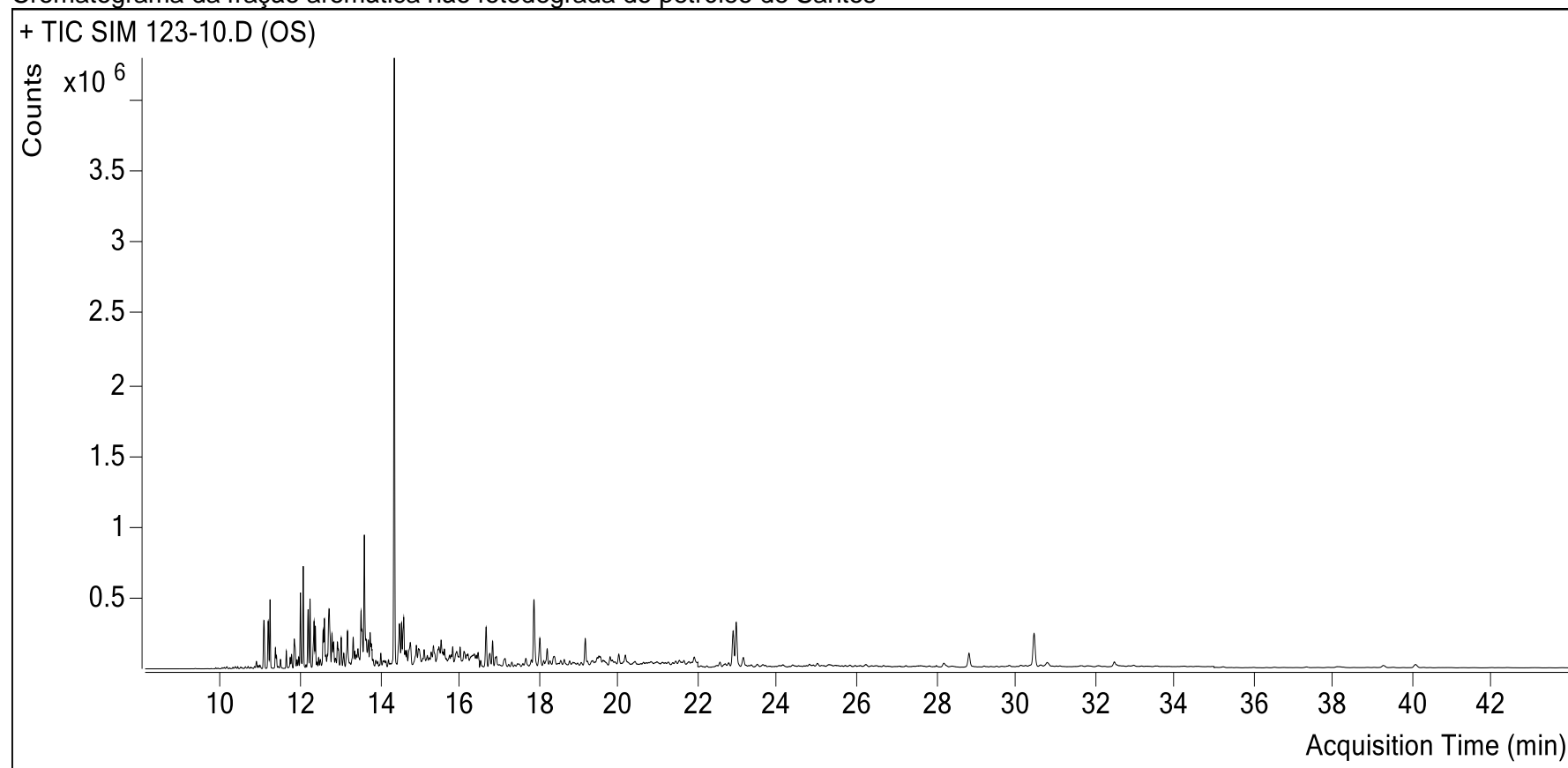
Cromatograma da fração aromática fotodegrada do petróleo de Campos via fotocatalise heterogênea



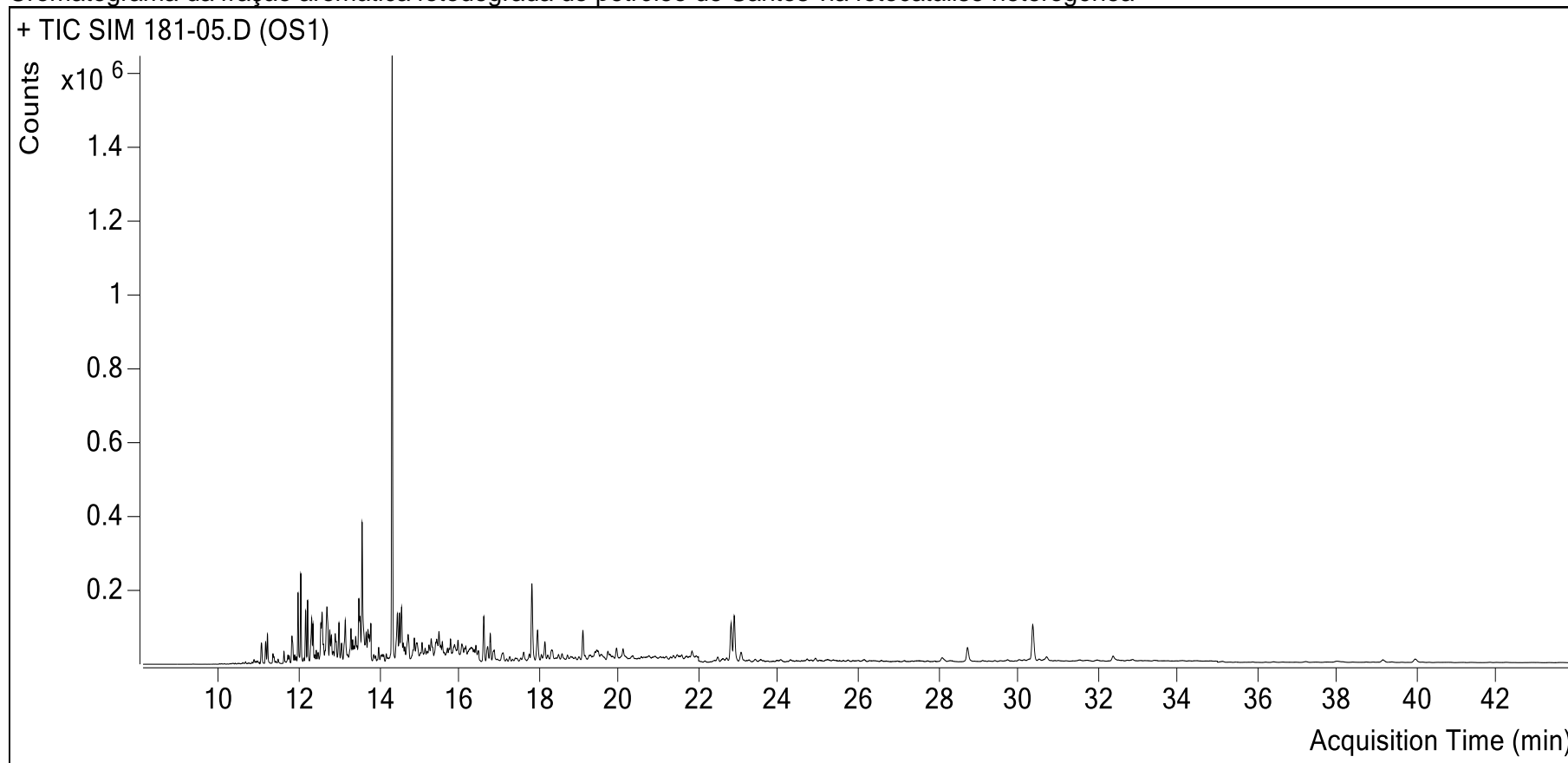
Cromatograma da fração aromática fotodegrada do petróleo de Campos via fotocatalise heterogênea



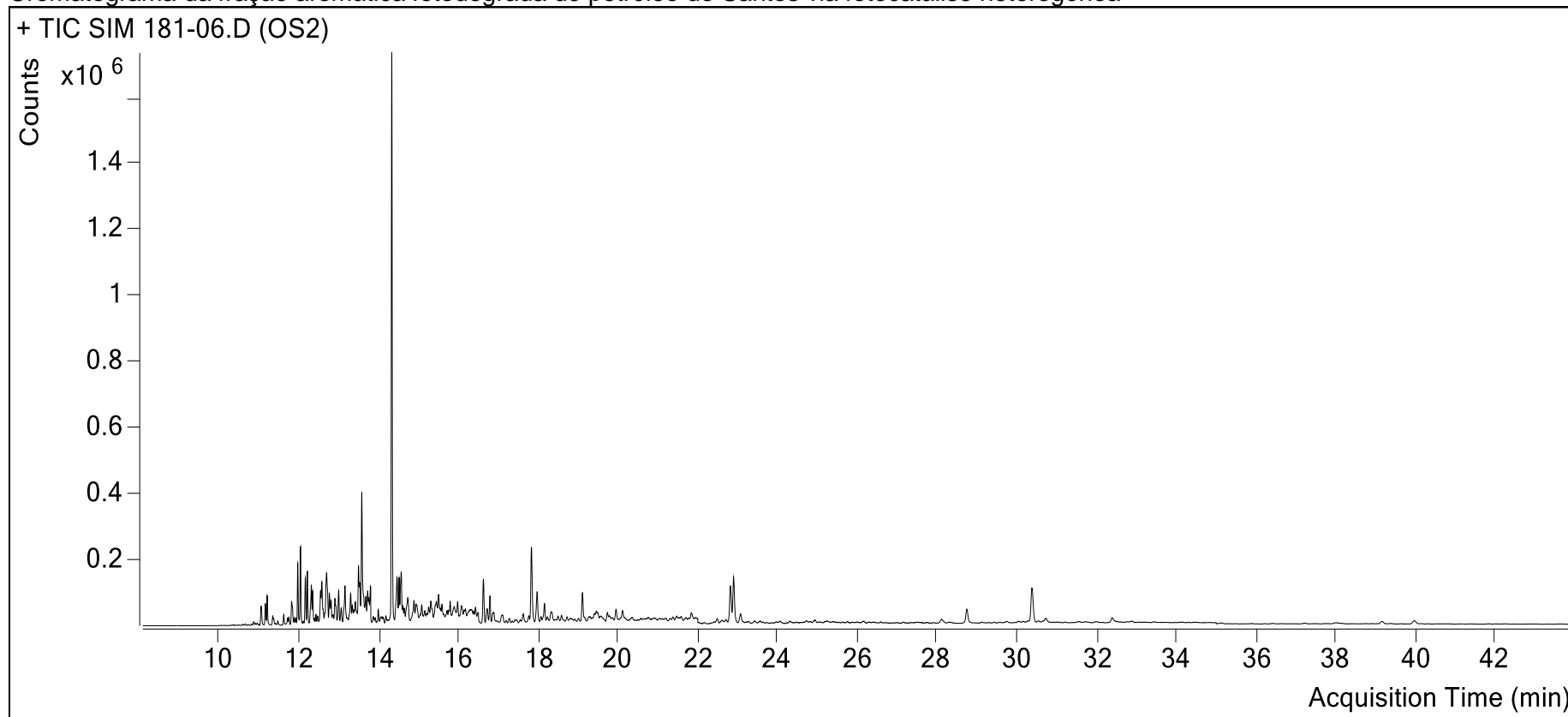
Cromatograma da fração aromática não fotodegrada do petróleo de Santos



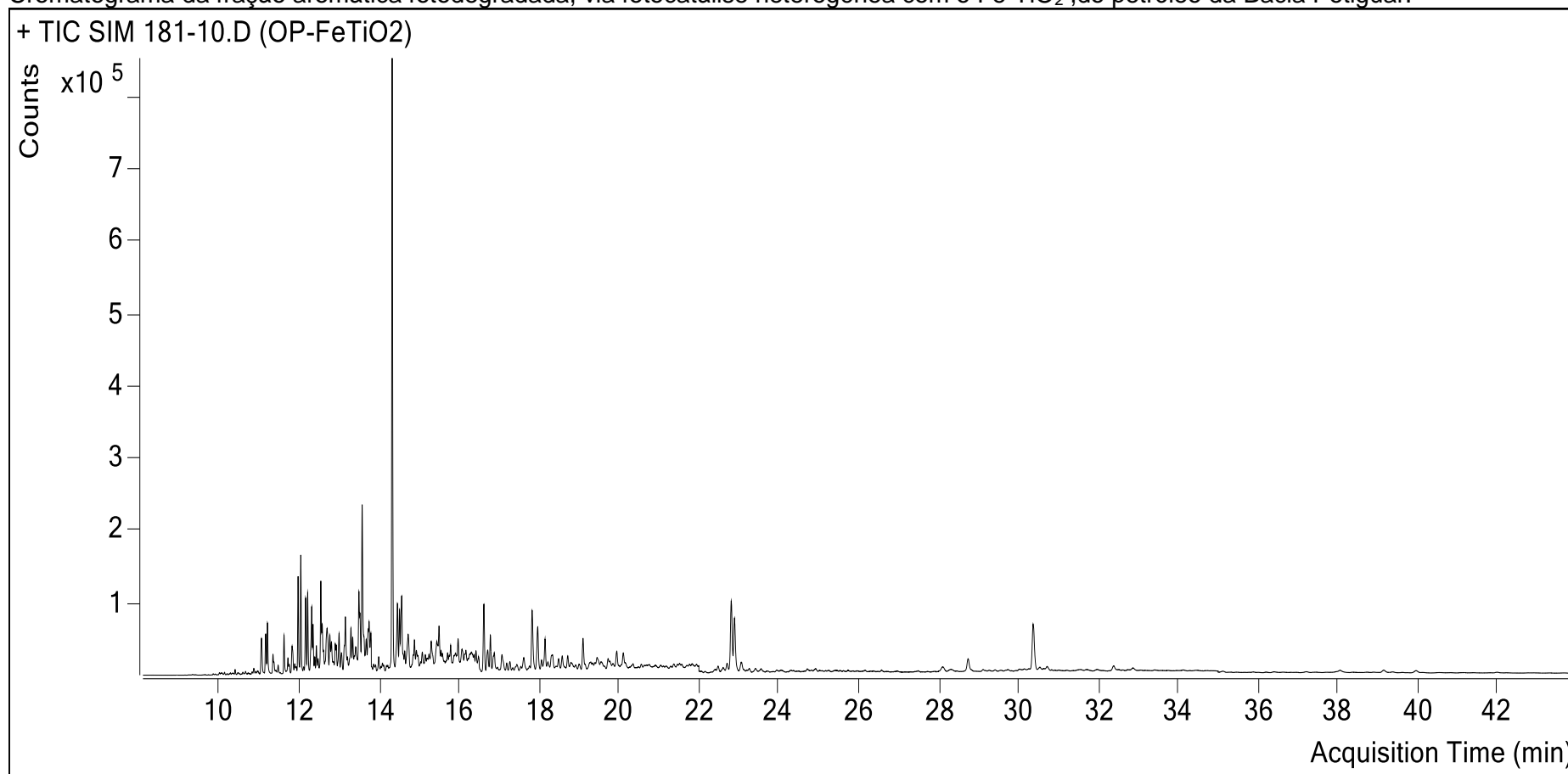
Cromatograma da fração aromática fotodegrada do petróleo de Santos via fotocatalise heterogênea



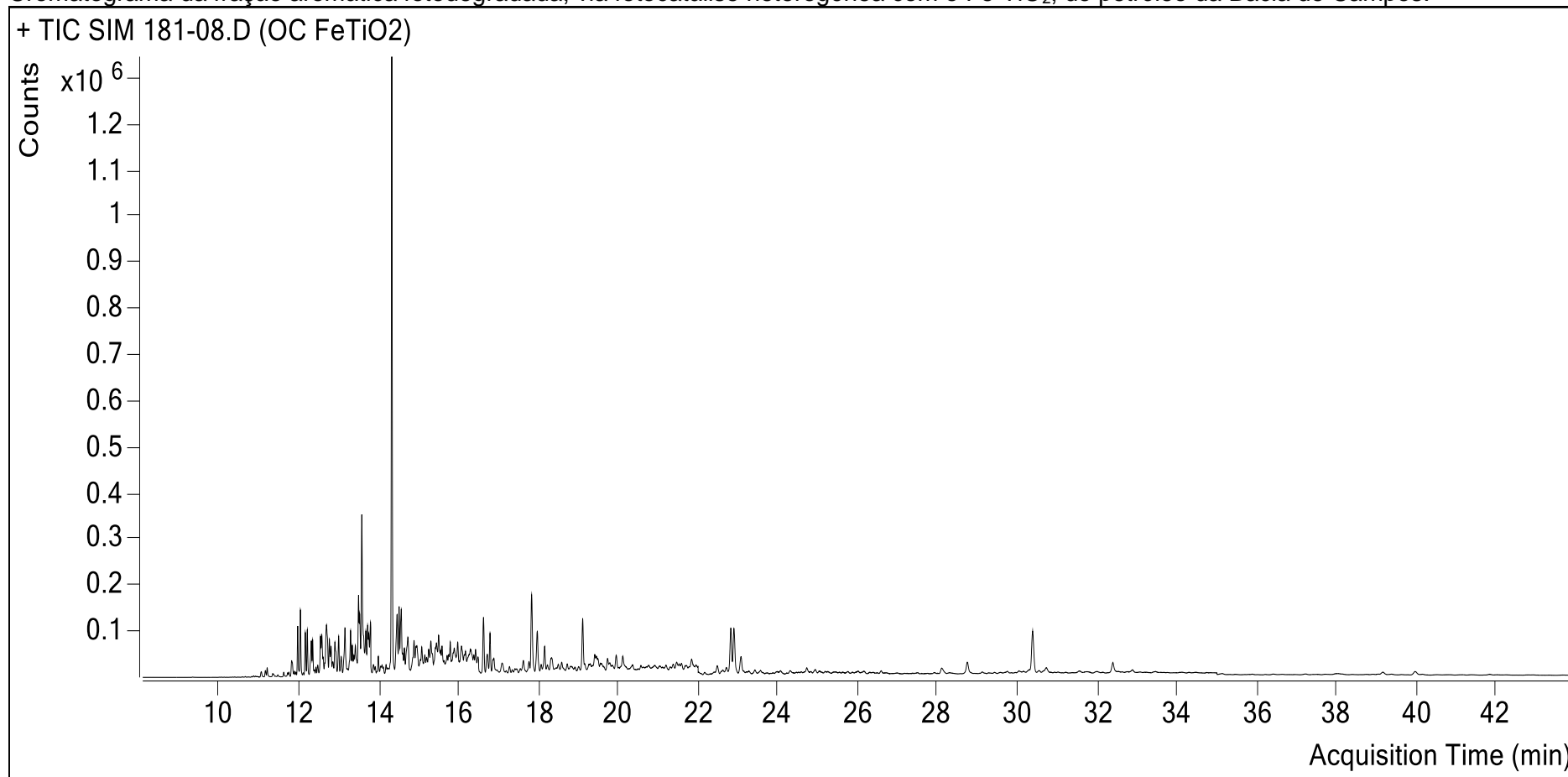
Cromatograma da fração aromática fotodegrada do petróleo de Santos via fotocatalise heterogênea



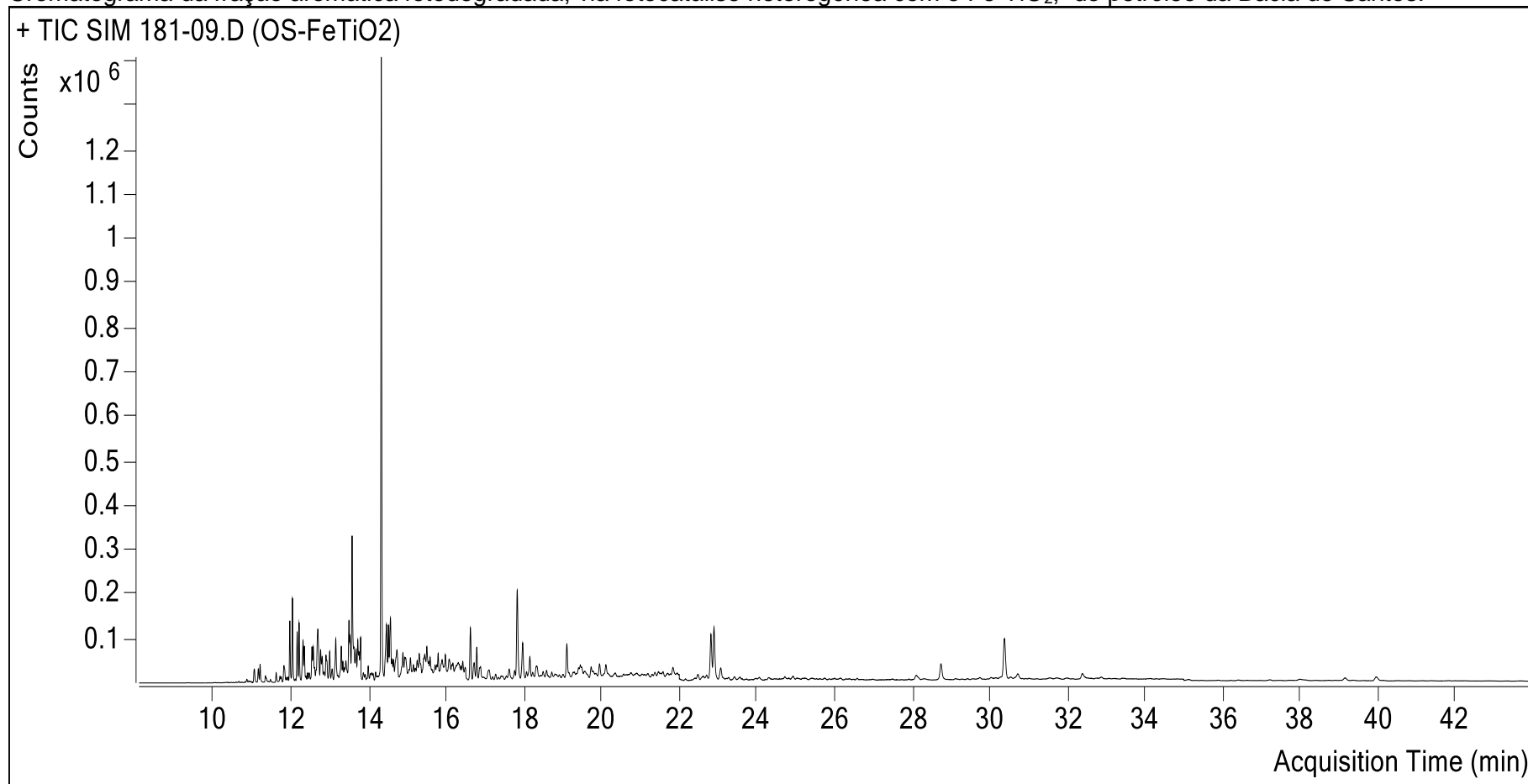
Cromatograma da fração aromática fotodegradada, via fotocatalise heterogênea com o Fe-TiO_2 , do petróleo da Bacia Potiguar.



Cromatograma da fração aromática fotodegradada, via fotocatalise heterogênea com o Fe-TiO₂, do petróleo da Bacia de Campos.



Cromatograma da fração aromática fotodegradada, via fotocatalise heterogênea com o Fe-TiO₂, do petróleo da Bacia de Santos.



APÊNDICE D

SCRIPTS DO SEGUNDO ARTIGO

CARREGANDO OS PACOTES

```
rm(list=ls())
library(readxl)
library(ggplot2)
library(psych)
library(PMCMR)
library(DescTools)
library(plot3D)
```

IMPORTAÇÃO DOS DADOS

```
setwd("D:/doutorado/fotocatalise/Planejamento Fatorial")
Base.dados <- read_excel("123-19.xlsx", sheet = "Plan8")
attach(Base.dados)
```

DIVISÃO E MANIPULAÇÃO DA BASE DE DADOS

```
Oleo.PCS <-
Base.dados[Base.dados$Tratamento=="Bruto.p"|Base.dados$Tratamento=="Bruto.c"|
Base.dados$Tratamento=="Bruto.s", c('Compound', 'HPA', 'Oleo')]; Oleo.PCS
Oleo.PCS$Oleo.cod[Oleo.PCS$Oleo=="Potiguar"]<-0
Oleo.PCS$Oleo.cod[Oleo.PCS$Oleo=="Campos"]<-1
Oleo.PCS$Oleo.cod[Oleo.PCS$Oleo=="Santos"]<-2
```

```
Oleo.P <- Base.dados[Base.dados$Oleo=="Potiguar" &
Base.dados$Tratamento=="Fotocatalise"|Base.dados$Tratamento=="Bruto.p",
c('Compound', 'HPA', 'Fotocatalisador', 'Tratamento')]; Oleo.P
```

```
Oleo.P$Fotocatalisador[Oleo.P$Fotocatalisador=="Não"]<-"Bruto"
Oleo.P$Fotoc.cod[Oleo.P$Fotocatalisador=="Bruto"] <- 0
Oleo.P$Fotoc.cod[Oleo.P$Fotocatalisador=="TiO2"] <- 1
Oleo.P$Fotoc.cod[Oleo.P$Fotocatalisador=="Fe-TiO2"] <- 2
```

```
Oleo.c <- Base.dados[Base.dados$Oleo=="Campos" &
Base.dados$Tratamento=="Fotocatalise"|Base.dados$Tratamento=="Bruto.c",
c('Compound', 'HPA', 'Fotocatalisador', 'Tratamento')]; Oleo.c
Oleo.c$Fotocatalisador[Oleo.c$Fotocatalisador=="Não"]<-"Bruto"
Oleo.c$Fotoc.cod[Oleo.c$Fotocatalisador=="Bruto"] <- 0
Oleo.c$Fotoc.cod[Oleo.c$Fotocatalisador=="TiO2"] <- 1
Oleo.c$Fotoc.cod[Oleo.c$Fotocatalisador=="Fe-TiO2"] <- 2
```

```
Oleo.s <- Base.dados[Base.dados$Oleo=="Santos" &
Base.dados$Tratamento=="Fotocatalise"|Base.dados$Tratamento=="Bruto.s",
c('Compound', 'HPA', 'Fotocatalisador', 'Tratamento')]; Oleo.s
Oleo.s$Fotocatalisador[Oleo.s$Fotocatalisador=="Não"]<-"Bruto"
Oleo.s$Fotoc.cod[Oleo.s$Fotocatalisador=="Bruto"] <- 0
Oleo.s$Fotoc.cod[Oleo.s$Fotocatalisador=="TiO2"] <- 1
Oleo.s$Fotoc.cod[Oleo.s$Fotocatalisador=="Fe-TiO2"] <- 2
```

ESTATÍSTICA DESCRITIVA

```
describeBy(Oleo.P$HPA, Oleo.P$Fotocatalisador)
describeBy(Oleo.c$HPA, Oleo.c$Fotocatalisador)
```

```

describeBy(Oleo.s$HPA, Oleo.s$Fotocatalisador)

hist(log(Oleo.P$HPA), main="")
hist(log(Oleo.c$HPA), main="")
hist(log(Oleo.s$HPA), main="")

plot(density(log(Oleo.P$HPA), main=""))
plot(density(log(Oleo.c$HPA), main=""))
plot(density(log(Oleo.s$HPA), main=""))

boxplot(log(HPA)~factor(Oleo), data= Oleo.PCS, col = c("dark grey", "brown", "red"))

par(mfrow=c(1,3))
boxplot(log(HPA)~factor(Fotocatalisador), data=Oleo.P, main= "Potiguar",
xlab="Fotocatalisadores", ylab="Log[HPA]",
ylim = c(0,12))
boxplot(log(HPA)~factor(Fotocatalisador), data=Oleo.c, main= "Campos",
xlab="Fotocatalisadores", ylab="Log[HPA]",
ylim = c(0,12))
boxplot(log(HPA)~factor(Fotocatalisador), data=Oleo.s, main= "Santos",
xlab="Fotocatalisadores", ylab="Log[HPA]",
ylim = c(0,12))

# TESTE DE NORMALIDADE
shapiro.test(Oleo.P$HPA)
shapiro.test(Oleo.c$HPA)
shapiro.test(Oleo.s$HPA)
shapiro.test(Oleo.PCS$HPA)

# ANALISE DE VARIÂNCIA NÃO PARAMÉTRICA
kruskal.test(HPA~factor(Oleo), data=Oleo.PCS)
posthoc.kruskal.nemenyi.test(HPA~factor(Oleo), data=Oleo.PCS)

kruskal.test(log(HPA)~factor(Fotocatalisador), data=Oleo.P)
kruskal.test(log(HPA)~factor(Fotocatalisador), data=Oleo.c)
kruskal.test(log(HPA)~factor(Fotocatalisador), data=Oleo.s)
posthoc.kruskal.nemenyi.test(log(HPA)~factor(Fotocatalisador), data=Oleo.c)

```