

# DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE NICOTINA EM SOLUÇÃO AQUOSA EMPREGANDO ZnO e TiO<sub>2</sub> COMERCIAIS E CATALISADORES NÃO CONVENCIONAIS SUPORTADOS EM SÍLICA

M. A. E. de FRANCO<sup>1</sup>, W. L. da SILVA<sup>1</sup>, J. H. Z. dos SANTOS<sup>2</sup> e M. A. LANSARIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química

E-mail para contato: marcela.eq@gmail.com

**RESUMO** – A fotocatalise heterogênea foi aplicada para promover a degradação da nicotina, sob radiação UV, empregando ZnO e TiO<sub>2</sub> comerciais e 5 catalisadores não convencionais preparados a partir de resíduos químicos (banhos galvânicos, resíduo de laboratório e resíduo de catalisador Ziegler-Natta proveniente de uma indústria petroquímica. Dois delineamentos com composto central rotacional foram realizados para os catalisadores comerciais a fim de estabelecer a influência da concentração de catalisador, pH da solução e concentração inicial do contaminante. As condições nas quais a velocidade de reação é máxima foram usadas para testar os catalisadores não convencionais. Verificou-se que, nas condições otimizadas, o ZnO chega a degradação total em um hora, enquanto que com TiO<sub>2</sub> atinge-se aproximadamente 90%. Os catalisadores não convencionais foram caracterizados por RBS, DRS-UV e área BET. O catalisador sintetizado a partir de resíduo de uma indústria petroquímica apresentou a maior área superficial e a menor energia de *band gap*, e exibiu a maior degradação (43%).

## 1. INTRODUÇÃO

A nicotina é um alcaloide altamente tóxico presente em espécies vegetais da família das Solanáceas, entre as quais se encontra o tabaco (*Nicotiana tabacum*), cujas folhas servem como matéria-prima da indústria tabagista. O tabaco é uma droga comumente usada pelo homem, sendo consumida por milhões de pessoas no mundo (Benton *et al.*, 2010). Em consequência, a nicotina têm sido frequentemente detectada em mananciais de água, águas subterrâneas, efluentes domésticos e até mesmo em água mineral (Godfrey *et al.*, 2007; Buerge *et al.*, 2008; Huerta-Fontela *et al.*, 2008a; Teijon *et al.*, 2010; Alonso *et al.*, 2012; Stuart *et al.*, 2012).

Entre as tecnologias utilizadas para fazer a remoção de nicotina em solução aquosa pode-se citar a biodegradação (Wang *et al.*, 2009), sistema de tratamento de água seguido de ozonização (Huerta-Fontela *et al.*, 2008b), além do processo de Foto-Fenton (Klamerth *et al.*, 2010; Rodriguez *et al.*, 2011). Vê-se, portanto, que Processos Oxidativos Avançados (POAs) têm sido considerados promissores para a remediação de águas e efluentes. Entre os POAs

encontra-se a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações de oxidação-redução induzidas pela irradiação da superfície de semicondutores minerais. São escassos na literatura científica trabalhos que estudem a aplicação dessa tecnologia para o tratamento de efluentes contendo nicotina.

Neste contexto, o presente trabalho estuda a degradação fotocatalítica da nicotina na forma aquosa sob radiação ultravioleta utilizando como catalisadores o óxido de zinco (ZnO), o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) e cinco catalisadores não convencionais, preparados a partir de resíduos químicos (banhos galvânicos, resíduo de laboratório contendo vários metais e resíduo de catalisador Ziegler-Natta proveniente de uma indústria petroquímica).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

A nicotina utilizada nos experimentos (CAS 54-11-5, 99%) foi fornecida pela Sigma-Aldrich. Água Milli-Q foi utilizada no preparo das soluções de nicotina, e foi produzida por um purificador de água da marca Millipore, modelo Direct Q3 UV. A acetonitrila para HPLC utilizada nas análises foi fornecida pela Merck e o tampão de fosfato de potássio monobásico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) pela Neon (5mmol L<sup>-1</sup>) foi preparado com água Milli-Q. Sílica pirogênica (Wacker HDKN20) foi utilizada como suporte dos catalisadores não convencionais.

### 2.2. Catalisadores

Os catalisadores comerciais ZnO e TiO<sub>2</sub> foram adquiridos da Merck e da Aeroxide, respectivamente. Os catalisadores suportados em sílica foram preparados a partir de resíduos químicos: três diferentes banhos galvânicos (branco trivalente, fosfato de zinco e fosfato de zinco ácido); resíduo de laboratório coletado junto ao Instituto de Química da UFRGS (Porto Alegre, RS, Brasil) contendo vários metais; e resíduo de catalisador Ziegler-Natta proveniente de uma indústria petroquímica.

Preparação dos catalisadores suportados: Para sintetizar os catalisadores foi utilizado o método de impregnação utilizando os resíduos químicos em suporte de sílica. 3,0mL de resíduo foram adicionados a 1,0 g de sílica e a mistura foi mantida sob agitação por 90 minutos. Depois, a solução foi colocada em uma mufla e calcinada por 4 horas a 450°C. A Tabela 1 expressa a designação dos catalisadores sintetizados. Os nomes adotados são precedidos por Si e referem-se ao suporte de sílica, seguido do resíduo que foi utilizado.

Tabela 1 – Catalisadores suportados preparados a partir de resíduos

Amostra	Designação
Si + <i>fosfato de zinco ácido</i>	SiZn
Si + <i>fosfato de zinco</i>	SiPZn
Si + <i>branco trivalente</i>	SiBT
Si + <i>metais diversos</i>	SiM
Si + <i>petroquímico</i>	SiTi

Caracterização dos catalisadores suportados: A composição química dos catalisadores foi determinada por Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) usando feixe de  $\text{He}^{+2}$  de 2,0 MeV incidente sobre placas homogêneas de pó do catalisador compactado (12 MPa). A determinação da área específica foi realizada no equipamento Gemini 2375 (Micromeritics). As amostras foram pré-aquecidas a 120 °C durante 12 h sob vácuo. A área específica foi calculada pelo método de (BET) de Brunauer – Emmet – Teller a - 196 °C para a pressão relativa de  $0,01 < P/P_{\text{atm}} < 0,35$ . A energia de *band gap* foi determinada pelo método de Kubelka – Munk utilizando dados de Espectroscopia de Refletância Difusa, medidas em um Espectrofotômetro UV-Visível (Cary 100 *Scan Spectrophotometers*, Varian). Foram utilizados comprimentos de onda entre 200 a 800 nm.

### 2.3. Ensaios fotocatalíticos

A radiação ultravioleta da lâmpada foi medida antes de todas as reações, através de um radiômetro (*Series 9811*, Cole-Parmer Instruments Co). O reator utilizado nos experimentos foi do tipo batelada encamisado. Um banho termostático foi utilizado de forma a manter a temperatura em 30°C. Ao reator eram conectados um termopar do tipo K, um borbulhador de ar de 15W com vazão de 6,5 mL s<sup>-1</sup>, necessário para manter o catalisador em suspensão, e uma mangueira de silicone para a coleta das amostras. A irradiação UV foi fornecida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, marca Phillips (modelo HPL-N 125 W) modificada. O sistema foi montado dentro de uma caixa de madeira revestida internamente com papel alumínio, de forma a melhor distribuir a radiação no reator.

Em um experimento típico, a solução aquosa de nicotina era preparada com água Milli-Q. O pH, quando necessário, era ajustado com NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ambos 0,5 mol L<sup>-1</sup> preparados com água Milli-Q. O catalisador era adicionado e a mistura reacional colocada dentro do reator era mantida sob agitação magnética (350 rpm) por 60 minutos, até que o equilíbrio de adsorção da nicotina na superfície do catalisador fosse atingido. Depois, a radiação UV era fornecida ao sistema para início da reação fotocatalítica, por 60 min com coletas em tempos pré determinados.

### 2.4. Metodologia Analítica

Para quantificar a nicotina nas amostras utilizou-se cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC modelo Agilent 1200 Infinity Series). Foi empregada uma coluna C-18 e a fase móvel era constituída de 45% Acetonitrila, 40% Água Milli-Q e 15% de solução tampão de fosfato de potássio monobásico com pH = 6,80. A vazão de trabalho foi de 1 mL min<sup>-1</sup> e o detector de arranjo de fotodiodos (DAD) foi utilizado no comprimento de onda de 260 nm. O volume de injeção adotado foi de 20 µL e o tempo de cada análise foi de 10 minutos.

### 2.5. Planejamento Experimental

Com o objetivo de estudar a influência da concentração inicial de nicotina, concentração de catalisador e pH, elaboraram-se dois delineamentos com composto central rotacional (DCCR) para os dois catalisadores comerciais, ZnO e TiO<sub>2</sub>. Foram realizadas três repetições do ponto central e dois pontos axiais para cada variável independente, totalizando 17 experimentos para cada planejamento. Os níveis estudados de cada variável constam na Tabela 2.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Testes Preliminares

Testes preliminares foram realizados com o objetivo de avaliar a influência de fatores como a adsorção nos catalisadores e a fotólise sob radiação UV.

**Adsorção:** Os experimentos de adsorção foram conduzidos na ausência de irradiação para avaliar o tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção da nicotina na superfície dos catalisadores fosse estabelecido. Verificou-se que o equilíbrio é atingido após 30 minutos na superfície do ZnO, em pH 8,5, sendo que cerca de 4 % da nicotina permaneceu adsorvida. A adsorção do TiO<sub>2</sub> ocorre gradualmente em uma hora de contato da solução com o catalisador, e aproximadamente 3 % da nicotina fica adsorvida, em pH 7,0.

Tabela 2 – Níveis codificados e valores reais das variáveis estudadas

Níveis	Valores reais para o DCCR com ZnO		
	Concentração de nicotina (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração de catalisador (g L <sup>-1</sup> )	pH
(-1,682)	16	0,16	5,1
(-1)	30	0,5	6,5
(0)	50	1,0	8,5
(+1)	70	1,5	10,5
(+1,682)	84	1,84	11,9
	Valores reais para o DCCR com TiO <sub>2</sub>		
(-1,682)	16	0,16	4,5
(-1)	30	0,5	5,5
(0)	50	1,0	7,0
(+1)	70	1,5	8,5
(+1,682)	84	1,84	9,5

**Fotólise sob radiação UV:** A fotólise ocorre quando a molécula é dissociada ou decomposta devido à radiação fornecida. Experimentos conduzidos nos pHs referentes aos pontos centrais dos dois planejamentos indicaram maior fotólise em pH 8,5 (5,5%) em relação ao pH 7,0 (2,3%), para solução de nicotina de 50 mg L<sup>-1</sup> e 50 W m<sup>-2</sup> de radiação UV.

#### 3.2 Análises Estatísticas dos DCCRs

As análises dos dois delineamentos com composto central rotacional de três fatores, tanto para o ZnO quanto para o TiO<sub>2</sub>, foram realizadas utilizando o software *Statistica 8.0* (Stat Soft Inc., Tulsa, OK, EUA). Os resultados obtidos foram avaliados e os efeitos de cada variável calculados utilizando o erro puro e o nível de confiança adotado foi de 95%.

**DCCR com ZnO:** Para que os efeitos calculados sejam estatisticamente significativos, o valor de p deve ser menor que 0,05, para o nível de confiança considerado. Observando o valor de p na Tabela 3 nota-se que todas as três variáveis do estudo, nos seus efeitos lineares, influenciaram a degradação fotocatalítica da nicotina. O pH exerceu o maior efeito, sendo este positivo. A concentração de catalisador apresenta maior influência sobre a degradação na sua interação

quadrática, demonstrando uma tendência da curva sofrer, em algum momento, um ponto de inflexão. Já a concentração de nicotina, cuja contribuição significativa é linear, apresenta efeito negativo.

Para obtenção de um modelo de regressão apropriado, os efeitos não significativos evidenciados pela Tabela 3 ( $p > 0,05$ ) foram excluídos, sem que houvesse prejuízo no coeficiente de significância ( $R^2$ ). O modelo quadrático reduzido foi obtido conforme a Equação 1, com  $R^2$  de 0,9763, onde  $y$  representa o percentual de degradação de nicotina em uma hora.

$$y = 0,152992 + 0,001166.C_{nicotina} + 0,326056.C_{ZnO} - 0,178875.C_{ZnO}^2 + 0,114036.pH - 0,003839.pH^2 - 0,000287.C_{nicotina}.pH \quad (1)$$

Tabela 3 – Efeitos das variáveis e teste de significância de t e valor de p para o DCCR com ZnO

	Efeito	Erro padrão	t <sub>calculado</sub>	Valor de p
<b>Média</b>	0,924632	0,002828	326,8989	0,0000009
<i>Efeitos Principais</i>				
<b>x<sub>1</sub>: C<sub>nicotina</sub> (L)</b>	-0,05098	0,002656	-19,1930	0,002704
<b>x<sub>1</sub>: C<sub>nicotina</sub> (Q)</b>	0,005909	0,002923	2,0214	0,180626
<b>x<sub>2</sub>: C<sub>ZnO</sub> (L)</b>	-0,03169	0,002656	-11,9310	0,006952
<b>x<sub>2</sub>: C<sub>ZnO</sub> (Q)</b>	-0,08769	0,002923	-29,9959	0,001110
<b>x<sub>3</sub>: pH (L)</b>	0,137693	0,002656	51,8346	0,000372
<b>x<sub>3</sub>: pH (Q)</b>	-0,02896	0,002923	-9,9069	0,010036
<i>Interações</i>				
<b>x<sub>1</sub> * x<sub>2</sub></b>	-0,000148	0,003471	-0,0428	0,969774
<b>x<sub>1</sub> * x<sub>3</sub></b>	-0,022971	0,003471	-6,6180	0,022079
<b>x<sub>2</sub> * x<sub>3</sub></b>	0,006211	0,003471	1,7895	0,215426

Tabela 4 – Efeitos das variáveis e teste de significância de t e valor de p para o DCCR com TiO<sub>2</sub>

	Efeito	Erro padrão	t <sub>calculado</sub>	Valor de p
<b>Média</b>	0,613948	0,008989	68,2976	0,000214
<i>Efeitos Principais</i>				
<b>x<sub>1</sub>: C<sub>nicotina</sub> (L)</b>	-0,136276	0,008405	-16,2138	0,003782
<b>x<sub>1</sub>: C<sub>nicotina</sub> (Q)</b>	0,049718	0,009125	5,4485	0,032074
<b>x<sub>2</sub>: C<sub>ZnO</sub> (L)</b>	0,032121	0,008446	3,8029	0,062711
<b>x<sub>2</sub>: C<sub>ZnO</sub> (Q)</b>	-0,040128	0,009310	-4,3103	0,049836
<b>x<sub>3</sub>: pH (L)</b>	0,163311	0,008474	19,2715	0,002682
<b>x<sub>3</sub>: pH (Q)</b>	0,074721	0,009435	7,9192	0,015574
<i>Interações</i>				
<b>x<sub>1</sub> * x<sub>2</sub></b>	0,008889	0,011031	0,8058	0,504945
<b>x<sub>1</sub> * x<sub>3</sub></b>	0,086104	0,011031	7,8057	0,016019
<b>x<sub>2</sub> * x<sub>3</sub></b>	0,010005	0,011031	0,9070	0,460157

DCCR com TiO<sub>2</sub>: Pelos valores de p observados na Tabela 4 nota-se que as três variáveis exerceram efeitos estatisticamente significativos. A concentração de nicotina e o pH apresentaram efeitos linear e quadrático com  $p < 0,05$ . Já a concentração de TiO<sub>2</sub> teve seu efeito quadrático mais significativo ao processo, resultado semelhante ao verificado no delineamento com ZnO. Assim como no DCCR do ZnO, o fator que exerce maior influência sobre a degradação da nicotina é o pH. A concentração de nicotina apresenta efeito negativo. O efeito da concentração de catalisador

apresentou valor de  $p$  ligeiramente acima do nível de significância estabelecido, logo optou-se por mantê-lo no modelo final. Com isso, a Equação 2 foi obtida com  $R^2$  de 0,9434.

$$y = 1,762124 - 0,019667 \cdot C_{\text{nicotina}} + 0,000062 \cdot C_{\text{nicotina}}^2 + 0,192635 \cdot C_{\text{TiO}_2} - 0,080257 \cdot C_{\text{TiO}_2}^2 - 0,249781 \cdot \text{pH} + 0,016605 \cdot \text{pH}^2 + 0,001435 \cdot C_{\text{nicotina}} \cdot \text{pH} \quad (2)$$

### 3.3. Ensaios Otimizados com os Catalisadores Comerciais

Após a análise dos efeitos das três variáveis foram realizados ensaios nas condições ótimas encontradas. Foi utilizada a concentração inicial de nicotina de  $30 \text{ mg L}^{-1}$ , nível inferior do DCCR. As concentrações do ponto ótimo de catalisador foram calculadas derivando-se as Equações 1 e 2 a zero, onde foi encontrado o valor de  $0,91 \text{ g L}^{-1}$  para o ZnO e  $1,20 \text{ g L}^{-1}$  para o  $\text{TiO}_2$ . Já o pH do meio reacional correspondeu ao nível mais alto do planejamento, de 10,5, para o ZnO. E para o ensaio otimizado com  $\text{TiO}_2$  foi utilizado o pH mais alto testado, de 9,5. As demais condições experimentais foram mantidas constantes. O ensaio com o ZnO apresentou degradação de 97,7% em uma hora de reação e 98,5% em uma hora e quinze minutos. Já o  $\text{TiO}_2$  degradou cerca de 88% da nicotina em solução em uma hora de reação e 95,6% em uma hora de meia de reação.

### 3.4. Caracterização e Desempenho dos Catalisadores Suportados

Na Tabela 5 constam os resultados obtidos pela determinação da composição química dos catalisadores por RBS, sua área específica e energia de *band gap* (Eg)

Tabela 5 – Composição química dos catalisadores sintetizados em termos de razão atômica

Catalisador	Zn/Si	Ti/Si	Cr/Si	Cu/Si	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Eg (eV)
SiBT	-	0,06	0,02	0,02	154,1	2,55
SiZn	0,30	-	-	-	96,2	3,39
SiPZn	0,05	-	-	-	172,9	3,04
SiM	0,01	0,01	-	0,06	277,0	2,73
SiTi	-	0,40	-	-	279,7	1,78

Observa-se que SiZn, SiPZn e SiM apresentam zinco em sua composição. Logo, para a condução do teste da atividade fotocatalítica, foram utilizadas as condições experimentais obtidas no ponto ótimo do DCCR com ZnO. Enquanto, SiBT, SiTi e SiM, que apresentam titânio em suas composições, foram testados no ponto ótimo do  $\text{TiO}_2$ . Pela Figura 2a, que apresenta o desempenho dos catalisadores contendo zinco e ZnO comercial, observa-se que entre os catalisadores não convencionais, SiM é o que apresenta maior percentual de degradação da nicotina (34,8%), seguido por SiPZn (28,5%) e SiZn (24,8%). Todos eles, no entanto, com desempenho inferior ao do ZnO comercial para esta reação. Pela Tabela 5 observa-se que quanto maior a área específica, maior foi a degradação de nicotina observada ( $\text{SiM} > \text{SiPZn} > \text{SiZn}$ ). A energia de *band gap* (Eg) é outro fator igualmente relevante no processo fotocatalítico. Quanto menor for a energia de *band gap* de um catalisador, menos energia proveniente da irradiação é requerida para realizar a foto ativação do mesmo (Bavykin *et al.*, 2006). O melhor desempenho foi verificado com o catalisador



de menor *band gap* (SiM).

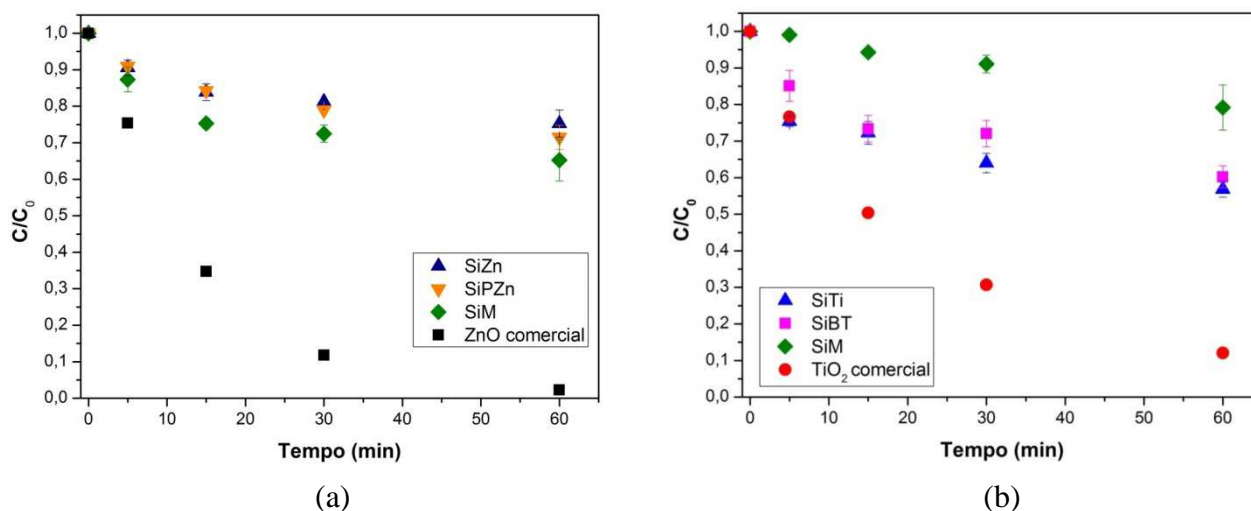


Figura 2 – Ensaios de degradação com catalisadores sintetizados (a) contendo zinco ( $C_{\text{catalisador}} = 0,91 \text{ g L}^{-1}$ , pH = 10,5); (b) contendo titânio ( $C_{\text{catalisador}} = 1,20 \text{ g L}^{-1}$ , pH = 9,5).

Já a Figura 2b apresenta os ensaios de atividade fotocatalítica com os catalisadores contendo titânio, assim como o ensaio de degradação no ponto ótimo do  $\text{TiO}_2$  comercial. Dentre os não convencionais, a maior degradação é observada com o catalisador SiTi (43,2%), seguido por SiBT (39,8%). O catalisador SiM foi o que apresentou o menor percentual, 20,8%. Observa-se que o catalisador SiTi, que apresenta a maior degradação, também apresenta a maior área específica e a menor energia de *band gap*. E, apesar de SiM apresentar uma área maior que SiBT, este ainda obteve melhor desempenho, provavelmente associado a menor energia de *band gap*. Entre todos os catalisadores sintetizados, SiTi foi o que apresentou o melhor percentual de degradação da nicotina em uma hora. Este catalisador é o que apresenta a maior área superficial ( $279,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e também a menor energia de *band gap* (1,78 eV) entre todos os catalisadores não convencionais testados.

## 4. CONCLUSÕES

A fotocatalise heterogênea é uma alternativa viável para promover a degradação da nicotina em água. A degradação do alcaloide é favorecida em pHs mais básicos e quanto menor for sua concentração inicial. Após a realizados de ensaio otimizados, foi obtido um percentual de 97,7% utilizando  $\text{ZnO}$  em suspensão em 1h de reação, e cerca de 88% empregando  $\text{TiO}_2$ .

A síntese de catalisadores a partir de resíduos químicos mostrou-se uma alternativa viável, permitindo o uso de materiais que seriam dispostos no ambiente. O catalisador preparado a partir de resíduo de uma indústria petroquímica, contendo titânio em sua composição, foi o que apresentou a maior degradação, cerca de 43% em uma hora. Dentre os cinco catalisadores que foram testados, este foi o que apresentou a menor energia de *band gap* e a maior área específica.

## 5. REFERÊNCIAS

- ALONSO, S. G.; VALCARCEL, Y.; MONTERO, J. C.; CATALA, M. Nicotine occurrence in bottled mineral water: Analysis of 10 brands of water in Spain. *Sci. Total Environ.*, v. 416, p. 527-531, 2012.
- BAVYKIN, D.V.; FRIEDRICH, J.M.; WALSH, F.C. Protonated Titanates and TiO<sub>2</sub> nanostructured materials: Synthesis, properties and applications. *Adv. Mater.*, v.18, p.2807, 2006.
- BENTON, M.; CHUA, M.J.; GU, F.; ROWELL, F.; MA, J. Environmental nicotine contamination in latent fingermarks from smoker contacts and passive smoking. *Forensic Sci. Int.*, v. 200, p. 28-34, 2010.
- BUERGE, I.J.; KAHLE, M.; BUSER, H.R.; MULLER, M.D.; POIGER, T. Nicotine derivatives in wastewater and surface waters: application as chemical markers for domestic wastewater. *Environ Sci Technol*, v. 42 (17), 6354–6360, 2008.
- GODFREY, E.; WOESSNER, W. W.; BENOTTI, M. J. Pharmaceuticals in on-site sewage effluent and ground water, western Montana. *Ground Water*, v. 45, p. 263-271, 2007.
- HUERTA-FONTELA, M., GÁLGERAN, M. T., MARTÍN-ALONSO, J., VENTURA, F. Occurrence of psychoactive stimulatory drugs in wastewaters in north-eastern Spain. *Sci. Total Environment*, v. 397, p. 31-40, 2008a.
- HUERTA-FONTELA, M.; GÁLGERAN, M. T.; VENTURA, F. Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant. *Environ. Sci. Technol*, v. 42, p. 6809-6816, 2008b.
- KLAMERTH, N.; MALATO, S.; MALDONADO, M. I.; AGUERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Application of photo-fenton as a tertiary treatment of emerging contaminants in municipal wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, v. 44, p. 1792-1798, 2010.
- RODRIGUEZ, S.; SANTOS, A.; ROMERO, A. Effectiveness of AOP's on abatement of emerging pollutants and their oxidation intermediates: Nicotine removal with Fenton's Reagent. *Desalination*, v. 280, p. 108-113, 2011.
- STUART, M.; LAPWORTH, D.; CRANE, E.; HART, A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.*, v. 416, p. 1-21, 2012.
- TEIJON, G.; CANDELA, L.; TAMOH, K.; MOLINA-DÍAZ, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A. R. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Sci. Total Environ.*, v. 408, p. 3584-3595, 2010.
- WANG, M.; YANG, G.; MIN, H.; LV, Z.; JIA, X. Bioaugmentation with the nicotine-degrading bacterium *Pseudomonas* sp; HF-1 in a sequencing batch reactor treating tobacco wastewater: Degradation study and analysis of its mechanisms. *Water Res.*, v. 43, p. 4187-4196, 2009.