



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

**MILENA MARLIM CARIA DE SOUZA**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM  $\text{TiO}_2$  DE**  
**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM**  
**ÁGUA SALINA**

**SALVADOR**

**2017**

**MILENA MARLIM CARIA DE SOUZA**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM  $\text{TIO}_2$  DE HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM ÁGUA SALINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geoquímica: Petróleo e Meio ambiente, Instituto de Geociências, da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de mestre em Geoquímica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos

Co-orientadores:

Prof. Dr. Antônio Fernando de Souza Queiroz

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Salvador

2017

**MILENA MARLIM CARIA DE SOUZA**

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TIO<sub>2</sub> DE  
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM  
ÁGUA SALINA**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM GEOQUÍMICA: PETRÓLEO E MEIO AMBIENTE, INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA.

LUIZ CARLOS LOBATO DOS SANTOS –  
Orientador

---

Doutor em Engenharia Química pela University of Manchester, Inglaterra  
Universidade Federal da Bahia - UFBA

ANTONIO FERNANDO DE SOUZA QUEIROZ

---

Doutor em Geologia/ Geoquímica do Meio Ambiente/Geoquímica de Manguezais pela Université Louis Pasteur de Estrasburgo, França  
Universidade Federal da Bahia - UFBA

JOIL JOSÉ CELINO

---

Doutor em Geologia Regional pela Universidade de Brasília, Brasil  
Universidade Federal da Bahia – UFBA

JOSÉ ÂNGELO SEBASTIÃO ARAUJO DOS ANJOS

---

Doutor em Engenharia Mineral pela Universidade de São Paulo, Brasil  
Universidade Salvador - UNIFACS

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus, pois é com a permissão Dele que eu consegui chegar onde estou hoje na vida.

Gostaria de agradecer à minha mãe Rosa, à minha avó Carmem, ao meu avô David, em especial, pois ele me ensinou o amor ao meio ambiente desde que eu estava engatinhando. Meu avô me ensinou que devemos coexistir com a natureza, respeitando-a, amando-a e protegendo-a. Ele me ensinou a amar cada pedacinho verde das matas e cada pedacinho azul do mar. A ele, meus sinceros agradecimentos, pois devo à ele, todas as minhas conquistas como profissional na área ambiental e as conquistas futuras. A presença dele foi a minha maior escola da vida, de conhecimento, de amor, de respeito e principalmente de paciência e perdão. Ele me tornou a pessoa que eu sou hoje. Em memória de meu pai, Bergue, com muito amor e imenso agradecimento.

Obrigado a todos os meus orientadores: Prof. Dr. Luiz Lobato, Prof. Dr. Leonardo Teixeira e Prof. Dr. Antonio Fernando, pelo enorme suporte, conselhos, dicas e paciência. Profissionais de um conhecimento sem fim. Gostaria de agradecer em especial ao Prof. Dr. Joil Celino, por dar suporte ao projeto e contribuir para o crescimento do meu conhecimento.

Às amigas que construí no mestrado, um muito obrigada. Márcio, parceiro de fotocatalise, de estudo e de desabafos, você me ajudou como ninguém neste Mestrado. Gostaria de agradecer às amigas Nay e Ludmila, essas me passaram amor e equilíbrio nos meus momentos de desespero e fraqueza. Luiz Dias, amigo e amor, que me apoiou em todos os momentos, tanto emocionalmente quanto no trabalho de laboratório e escrito.

Agradeço ao laboratório LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA, pelo enorme suporte, desde equipamentos de alta qualidade até um ambiente propício de trabalho, bem como a ajuda de todos os técnicos do laboratório, sempre muito dispostos a ajudar, aconselhar e responder. Agradeço à fundação CAPES por todo o apoio financeiro para a realização deste Mestrado.

Agradeço, por fim, à UFBA, por disponibilizar um Programa de Mestrado com ótima estrutura, bons professores, matérias optativas interessantes, palestras e cursos de professores convidados com ótimo conteúdo, bem como salas de aula, de estudos da pós, biblioteca e laboratórios com ótima estrutura, para auxiliar de forma única neste projeto.

## RESUMO

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), os HPAs são considerados poluentes prioritários e seu estudo se deve à sua toxicidade, persistência e dificuldade de degradação no meio ambiente. A partir de fontes petrogênicas e pirolíticas, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), podem ser inseridos no ambiente aquático marinho. Os HPAs estão presentes no petróleo e são compostos orgânicos com dois ou mais anéis aromáticos condensados. Como forma de mitigar os danos ambientais, sociais e econômicos, causados por uma contaminação, acentuados pelo tempo de residência desses compostos orgânicos no meio aquático, tem-se investido em técnicas viáveis de descontaminação. A fotocatalise heterogênea é capaz de oxidar o poluente orgânico em condições ambientais por meio da irradiação de luz UV na amostra contendo o catalisador, formando assim em meio aquoso, radicais hidroxilas, oxidando o poluente, total ou parcialmente. O presente trabalho se divide em duas partes, a primeira se fundamentando nas necessidades atuais de tratamento de água do mar contaminada por poluentes orgânicos, em uma revisão teórica sobre a fotocatalise heterogênea de HPAs em água do mar e estudo dos fatores influenciadores (salinidade, pH, temperatura, luz e catalisador). A segunda parte deste trabalho consiste num planejamento experimental fatorial  $2^4$ , para degradação dos HPAs prioritários em água salina, usando uma lâmpada UV-A de 6 watts, com os seguintes fatores variáveis: salinidade, concentração de  $TiO_2$ , tempo e temperatura, tendo como resposta, a porcentagem de degradação. Os resultados indicaram 84,17 % de degradação de HPAs em água salina, ocasionada pela técnica da fotocatalise heterogênea em 30 minutos. A partir da análise estatística, para um intervalo de confiança de 90%, com os dados da ANOVA, o processo obteve dois fatores influentes, que foram: concentração de catalisador e tempo.

Palavras-chave: Remediação. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Fotocatalise Heterogênea. Água salina.

## ABSTRACT

According to the US Environmental Protection Agency (USEPA), PAHs are considered priority pollutants and their study is due to their toxicity, persistence and difficulty of degradation in the environment. From petrogenetic and pyrolytic sources, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) can be inserted into the marine aquatic environment. PAHs are present in petroleum and are organic compounds with two or more condensed aromatic rings. As a way to mitigate the environmental, social and economic damages caused by contamination, accentuated by the residence time of these organic compounds in the aquatic environment, we have invested in viable decontamination techniques. The heterogeneous photocatalysis is capable of oxidizing the organic pollutant under environmental conditions by irradiating UV light in the sample containing the catalyst, thus forming in aqueous media, hydroxyl radicals, oxidizing the pollutant, in whole or in part. The present work is divided in two parts, the first one being based on the current needs of treatment of sea water contaminated by organic pollutants, in a theoretical review on the heterogeneous photocatalysis of PAHs in sea water and the study of the influencing factors (salinity, pH, temperature, light and catalyst). The second part of this work consists of a factorial experimental design  $2^4$ , for degradation of the priority PAHs in saline water, using a 6 watt UV-A lamp, with the following variable factors: salinity,  $\text{TiO}_2$  concentration, time and temperature, and having with response, the percentage of degradation. The results indicated 84.17% degradation of PAHs in saline water, caused by heterogeneous photocatalysis in 30 minutes. From the statistical analysis, for a 90% confidence interval, with the ANOVA data, the process obtained two influential factors, which were: concentration of catalyst and time.

Keywords: Remediation. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Heterogeneous photocatalysis. Saline water

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	8
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	11
2.1	OBJETIVO GERAL .....	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	12
3.1	REVISÃO DE LITERATURA.....	13
3.2	FOTOREATOR .....	13
3.3	MATERIAIS .....	14
3.4	DESCONTAMINAÇÃO DE VIDRARIAS .....	15
3.5	PREPARAÇÃO DO PADRÃO PARA OS EXPERIMENTOS .....	15
3.6	PREPARO DE AMOSTRAS .....	16
<b>3.6.1</b>	<b>Preparo água salina</b> .....	16
3.7	TESTES DE RECUPERAÇÃO EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO .....	18
3.8	EXPERIMENTOS .....	21
<b>4</b>	<b>FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DE HIDROCARBONETOS POLÍCÍCLICOS AROMÁTICOS PRIORITÁRIOS EM ÁGUA SALINA: UMA REVISÃO</b> .....	24
4.1	INTRODUÇÃO .....	25
4.2	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS.....	27
4.3	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	30
4.4	REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS.....	32
4.5	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DE HPAs NA REMEDIAÇÃO .....	33
4.6	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	35
4.7	ESTUDO DOS FATORES NA DEGRADAÇÃO .....	39
<b>4.7.1</b>	<b>pH (Potencial Hidrogeniônico)</b> .....	39
<b>4.7.2</b>	<b>Temperatura</b> .....	40
<b>4.7.3</b>	<b>Salinidade</b> .....	40
<b>4.7.4</b>	<b>Luz</b> .....	41
4.8	CONCLUSÃO .....	41
<b>5</b>	<b>FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PRIORITÁRIOS EM ÁGUA SALINA COM TiO<sub>2</sub></b> .....	43
5.1	INTRODUÇÃO .....	44
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	45
<b>5.2.1</b>	<b>Produtos químicos</b> .....	45
<b>5.2.2</b>	<b>Fotoreator e luz</b> .....	45

<b>5.2.3</b>	<b>Água salina.....</b>	<b>45</b>
<b>5.2.4</b>	<b>Preparo do padrão.....</b>	<b>46</b>
<b>5.2.5</b>	<b>Teste de recuperação para extração líquido-líquido.....</b>	<b>46</b>
<b>5.2.6</b>	<b>Planejamento experimental.....</b>	<b>47</b>
<b>5.2.7</b>	<b>Método de análise.....</b>	<b>49</b>
<b>5.3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>49</b>
<b>5.4</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>54</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>ANEXO .....</b>	<b>61</b>

## 1 INTRODUÇÃO

São recorrentes os impactos ambientais ocasionados pela indústria petrolífera, acentuado pelo aumento da demanda de combustíveis, elevando assim, para atender a demanda, a exploração e produção de petróleo, bem como seu refino e distribuição (LOUREIRO, 2010). A queima de combustíveis fósseis, emissões veiculares, vazamentos de petróleo e derivados, bem como, água de produção de petróleo, promovem a inserção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no solo, água e ar em diferentes concentrações (ROCHA, 2010).

Petróleo é uma mistura complexa de inúmeros compostos e os hidrocarbonetos compõe a maior fração na mistura e é composto geralmente por: alcanos saturados, alcanos insaturados de cadeia linear (metano, etano, propano), compostos orgânicos aromáticos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), hidrocarbonetos totais (HTP) e hidrocarbonetos aromáticos, que em sua fórmula possuem nitrogênio e enxofre (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010). Dentre os poluentes orgânicos, merecem destaque os HPAs (LOUREIRO, 2010).

Os HPAs constituem uma família de compostos orgânicos, sendo caracterizados por dois ou mais anéis aromáticos condensados (ROCHA, 2010). Eles são compostos apolares, semivoláteis, lipofílicos, com alta afinidade pela matéria orgânica, recalcitrantes, hidrofóbicos, presentes no petróleo e seus derivados (RUBIO-CLEMENTE, TORRES-PALMA, PEÑUELA, 2014; PETROBRAS, 2012; GONG et al., 2015; MUFF, SOGAARD, 2010; LOUREIRO, 2010; BISPO, 2005). Devido ao fato dos HPAs serem apolares, eles possuem uma elevada dificuldade de serem degradados (VELLA et al., 2012).

Os HPAs presentes no meio ambiente podem ser advindos geralmente das seguintes fontes: combustão de material orgânico a partir de exaustores de motores a diesel ou a gasolina; bem como combustão incompleta de carvão, óleo, petróleo e madeira; exaustão de plantas de incineração de rejeitos; processos industriais como produção de alumínio e gaseificação de coque.

As fontes antropogênicas desses compostos são divididas em fontes pirolíticas e petrogênicas. Nas fontes pirolíticas a matéria orgânica sofre uma queima incompleta, ocorrendo assim a liberação de HPAs para a atmosfera, que são posteriormente transportados pelo ar, incorporando ao solo e água por meio da precipitação direta de partículas em suspensão ou pelo transporte de gases e suas partículas e por fim uma precipitação (BISPO, 2005). Alguns HPAs quando adsorvidos em material particulado podem percorrer longas distâncias antes da precipitação. Assim, uma fonte emissora de HPA no continente pode se tornar uma fonte

emissora de HPA para os oceanos, ocasionada pelo carreamento atmosférico (CARUSO; ALABURDA, 2008). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de 2 ou 3 anéis se encontram na fase vapor.

Os de 4 anéis estão numa fase intermediária e os HPAs que possuem a partir de 5 anéis se encontram predominantemente em particulados no meio ambiente.

As fontes petrogênicas incluem os efluentes, sejam eles domésticos ou industriais (provenientes de refinarias), bem como acidentes ou vazamento, que ocasionarão derrames de petróleo no mar ou de combustíveis derivados do petróleo, geralmente são HPAs de baixo peso molecular enquanto que os pirogênicos são HPAs de alto peso molecular, que dependendo da fonte de emissão podem originar misturas complexas desses compostos (ROSS; OROS, 2004). Após acidentes descritos, o petróleo passa por alguns processos, de ocorrência natural, como: evaporação, sedimentação, adsorção, oxidação química, foto-oxidação e biodegradação (BISPO, 2005).

De acordo com Bispo (2005), a União Internacional de Química Pura e Aplicada (Iupac) listou cerca de 100 HPAs conhecidos atualmente e 16 são considerados prioritários. Várias espécies desse grupo podem reagir diretamente ou por transformações metabólicas com o DNA, se transformando numa potencial substância carcinogênica e mutagênica, sendo assim, por esta razão, considerados prioritários (PEREIRA NETTO et al., 2000). Em 2005, estudos indicaram que cerca de 45 mil toneladas desses HPAs prioritários contaminaram o território do Reino Unido.

O primeiro caso de carcinogenicidade química foi constatado em 1775, ao se observar uma maior ocorrência de cânceres em funcionários limpadores de chaminés, uma vez que, ocorria combustão de matéria orgânica no interior das chaminés. Muitos anos após esses casos, se constatou que a causa era devida presença de benzo(a)pireno no ambiente (BISPO, 2005). Assim esses HPAs adquiriram uma maior atenção por prejudicar a saúde humana, tanto os HPAs quanto seus derivados estão associados ao aumento de incidência de diversos tipos de cânceres no homem (PEREIRA NETTO et al., 2000).

Esses compostos podem causar efeitos tóxicos tanto no crescimento, metabolismo ou reprodução de seres vivos (microrganismos, plantas terrestres, biota aquática, anfíbios, répteis, aves e mamíferos), podendo ocasionar tumores, bioacumulação e danos a pele de alguns animais (PETROBRAS, 2012).

As concentrações de HPAs no meio aquático salino possuem limites de presença permitidos pela legislação ambiental, que estão dispostos: Resolução Conama 357/2005 (dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem

como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências; BRASIL, 2005), Resolução Conama 410/2009 (prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução nº 357; BRASIL, 2009) e Resolução Conama 430/2011 (dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357; BRASIL, 2011).

Como forma de remediar ambientes contaminados por esses compostos, minimizando assim impactos ambientais, sociais e econômicos, a fotocatalise heterogênea é uma técnica que tem sido estudada. A fotocatalise heterogênea é um Processo Oxidativo Avançado (POA) e possui largo potencial de descontaminação, por oxidar muitos poluentes orgânicos, principalmente no sistema aquoso, o que é de grande relevância ambiental (D'AURIA et al., 2008; AUGUGLIARO et al., 2002). Os POAs possuem as seguintes vantagens: destruição do poluente; não apenas o transferindo de fase; podendo ser usados aliados a outros processos (pós ou pré-tratamento), elevando assim a eficiência de degradação; possuem elevado poder oxidante com cinética de reação elevada; e na maioria dos casos não necessitam de uma disposição final (TORAL, 2013).

O catalisador largamente utilizado no tratamento de água e efluentes, é o  $TiO_2$  por não apresentar necessidade de fonte artificial de radiação, se ativando assim pela luz solar mesmo em dias nublados, facilitando sua aplicação *in situ*, possui ainda natureza não tóxica, baixo custo; há simplicidade de aplicação do processo; possibilidade de reutilização; insolubilidade em água; foto-estabilidade; estabilidade química em uma ampla faixa de pH; possibilidade de imobilização entre sólidos; e eficiência na degradação dos compostos (BRITO; SILVA, 2012; NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Uma forma de realizar os experimentos de degradação por meio da fotocatalise heterogênea, é utilizando o método do planejamento experimental fatorial. O planejamento fatorial é uma ferramenta utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes. A mesma permite uma combinação de todos os fatores, obtendo a análise de uma variável, que estará sujeita à interação com variáveis. Nesse processo as variáveis independentes são chamadas de níveis e as dependentes, são tidas como resposta (LOUREIRO, 2010; CALADO; MONTGOMERY, 2003). Essa técnica é útil quando há a necessidade de se avaliar vários fatores, minimizando assim quantidade de experimentos (FERREIRA, 2015).

Diante do exposto, o presente trabalho objetiva estudar a fotocatalise heterogênea como uma técnica promissora de degradação de HPAs em água salina, como forma de responder a uma necessidade ambiental, realizando um planejamento experimental fatorial, trabalhando com fatores que de acordo com pesquisas da literatura, sejam significativos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar a fotocatalise heterogênea de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários em água salina, utilizando o  $\text{TiO}_2$  como catalisador fotocatalítico.

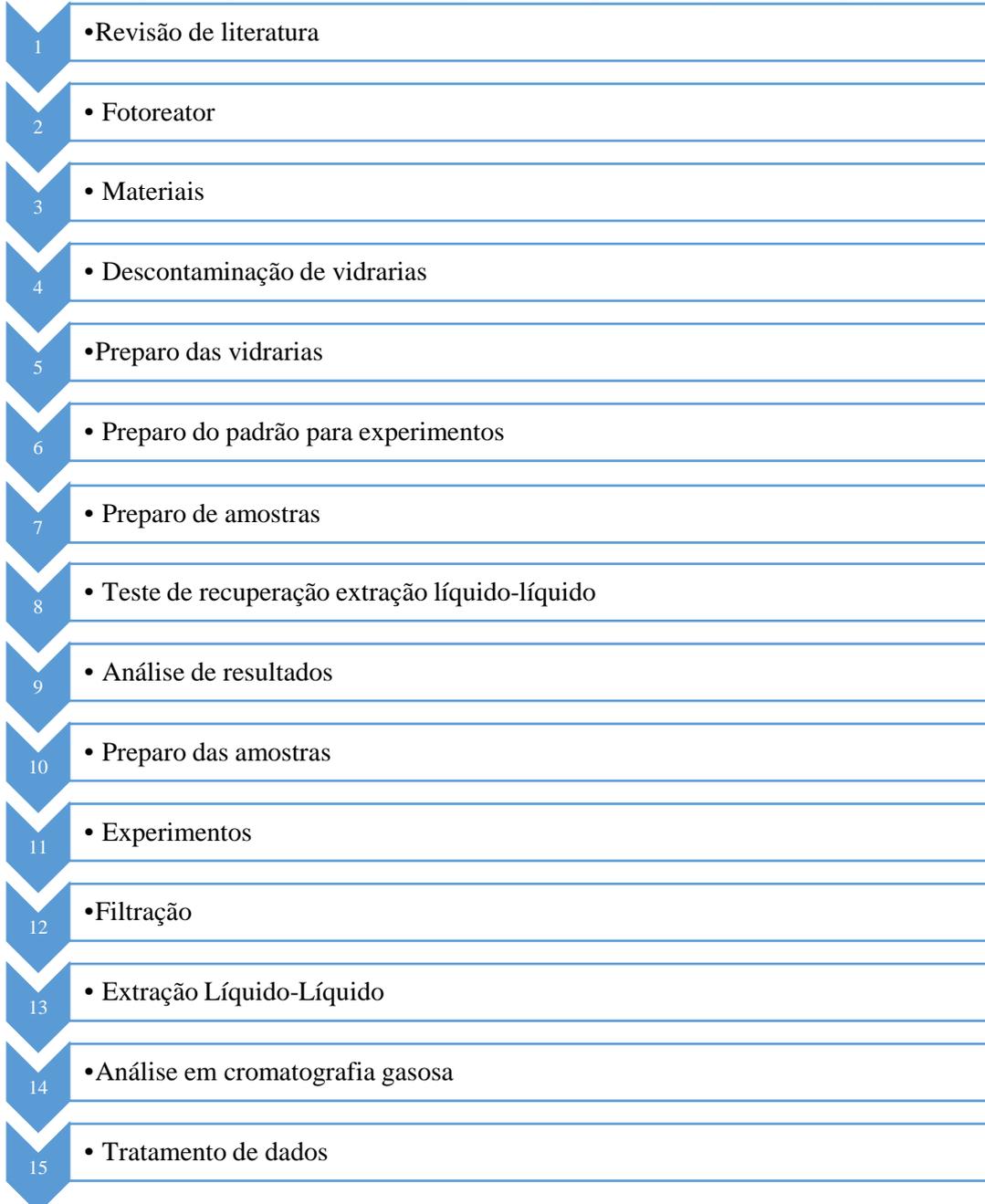
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar e constatar por meio do planejamento experimental fatorial quais o fatores (temperatura, concentração do catalisador, tempo de exposição a luz e salinidade) que são influenciadores na degradação, bem como a análise da interação entre eles.
- Otimizar o processo da pré-concentração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos para minimizar perdas.
- Avaliar teste de validação do modelo por meio da análise de variância (ANOVA), levando como ponto de partida dados encontrados em outros trabalhos científicos.
- Desenvolver tratamento estatístico dos resultados, bem como gerar e interpretar gráficos, a partir da tabela ANOVA.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Todo o procedimento experimental foi realizado no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) e Núcleo de Estudos Ambientais (NEA), localizado no Instituto de Geociências da Universidade Federal da Bahia(UFBA) em Salvador. Todo o processo metodológico se deu na ordem disposta na Figura 1.

**Figura 1-** Tópicos do procedimento metodológico adotado para realização de todo o projeto.



Elaboração: A autora

### 3.1 REVISÃO DE LITERATURA

A revisão foi realizada pelo levantamento científico dos seguintes materiais: artigos científicos; teses de doutorado; dissertações de mestrado; livros; monografias; publicações em periódicos e anais de congresso. Os acervos utilizados foram: biblioteca da Universidade Federal da Bahia (UFBA); portal periódico da CAPES, busca em bases como: Science Direct; Scopus; e Scientific Electronic Library Online (SCIELO).

Os temas das pesquisas bibliográficas foram: fotocatalise heterogênea; hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; fotodegradação; catalisadores fotocatalíticos; fotoreatores; remediação ambiental; e impactos associados.

Nas informações buscadas estão: fotocatalise heterogênea; reações químicas de degradação de HPAs; e intermediários formados; dióxido de titânio; construção de fotoreatores; impactos ambientais; sociais e econômicos, remediação ambiental de contaminação por HPAs, petróleo e seus derivados, no mar, extração líquido-líquido, planejamento experimental fatorial, possíveis fatores influenciadores nesse processo e vantagens e limitações do processo.

### 3.2 FOTOREATOR

Vários modelos foram estudados na literatura, entretanto pela facilidade da existência no LEPETRO do Instituto de Geociências, haver um reator (dispositivo que continha duas lâmpadas), da empresa Boitton Instrumentos, essa oportunidade foi aproveitada e complementada pela manufatura de uma caixa, foi disposto o reator e, no seu interior ocorreu a degradação, vide Figura 2.

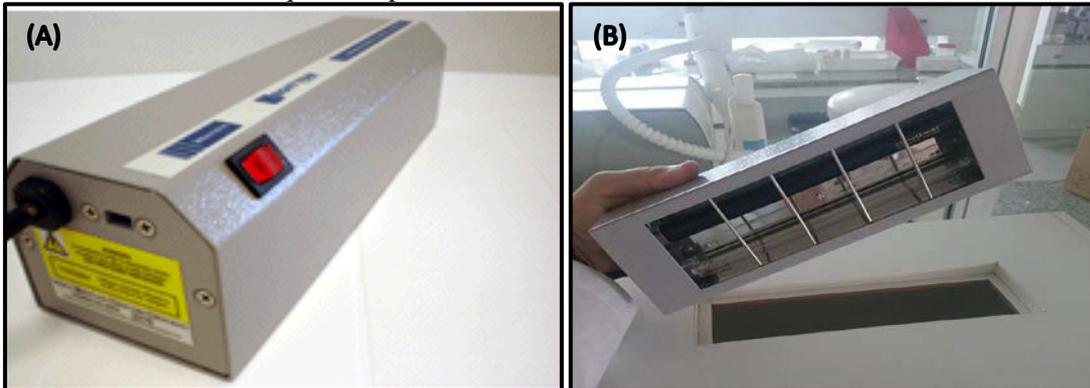
**Figura 2-** Caixa que dispõe o fotoreator para degradação de HPAs



Foto: A autora

O reator de lâmpadas da Boitton Instrumentos<sup>®</sup> suporta duas lâmpadas, uma sendo UV-A e outra UV-C; sendo que a lâmpada UV-A emite uma luz ultravioleta com o espectro eletromagnético de 315 nm a 380 nm e a lâmpada UV-C emite 100 nm a 280 nm (Figura 3).

**Figura 3-** Feição de um fotoreator sendo preparado para análise. (A) Reator e interruptor (B) Lâmpadas UV-A e UV-C dentro do reator, o qual é acoplado na caixa construída



Fotos: A autora

A exposição à radiação ultravioleta é prejudicial e depende da duração de exposição e da faixa espectral que está sendo emitida. Essa faixa tem a ver com a capacidade de penetrar na superfície do corpo humano, como olhos; podendo causar queimaduras na pele e lesões para os olhos; e em casos mais sérios, câncer de pele e cegueira. Assim, o *design* da caixa projetado com uma porta fechada, tanto como item de segurança, justificado por questões de segurança já descritos, como para que a luz do ambiente não ocasionasse alteração no resultado de degradação. Além do uso de EPI (Equipamentos de Proteção Individual) disponibilizados pelo laboratório, teve-se o cuidado de só manter a lâmpada ligada com a porta da caixa fechada. Sendo assim, todas as vezes que se fez necessário abrir a caixa, a lâmpada era previamente desligada.

O reator possui dimensão de 80 x 70 x 250mm, com peso de 1200g, possuindo uma chave seletora de voltagem (110/220v), e duas lâmpadas UV-A e UV-C de potência, cada uma de 6 watts.

### 3.3 MATERIAIS

As vidrarias usadas foram: pipeta Pasteur, funil de separação 100 mL, proveta de 50 mL, balão volumétrico de 1mL, balão volumétrico de 50mL, vidro de relógio, balão de fundo redondo, béquer, bastão de vidro, tubos de ensaio com tampas, funil de vidro para filtração, vãos âmbar com septo, vãos tradicionais com septo, seringa de 100 µL, seringa de 1000 µL, garrafas de 1L para descarte (água salina residual) e garrafa de 1L para descarte (HPAs e DCM).

As substâncias usadas foram: dióxido de titânio (AEROXIDE P25) doado pela EVONIK®; metanol da marca MERCK®; hexano da marca MERCK®; diclorometano da marca MERCK®; sal (Sea Salt) da marca TROPIC MARIN®; sulfato de sódio da marca MERCK®; e mix de 16 HPAs.

Os demais materiais foram: filtro seringa da ANALÍTICA®; algodão; estrutura para funil de separação líquido-líquido; espátula; papel alumínio; durex; marcadores; adesivos; e tesoura.

#### 3.4 DESCONTAMINAÇÃO DE VIDRARIAS

As vidrarias usadas durante todo o projeto foram submersas em solução de EXTRAN® neutro a 5%, por no mínimo 12 horas. Posteriormente, eram lavadas com água deionizada e transferidas para a estufa a 100 °C, para secagem. Para finalizar a descontaminação, as vidrarias eram lavadas com dois tipos de solvente: inicialmente 5 lavagens com hexano; e por fim 5 lavagens com DCM; ambos da marca MERCK®. Os vãos e os tubos de ensaios com tampa utilizados para armazenamento, foram previamente calcinados a 450 °C por 4 horas.

#### 3.5 PREPARAÇÃO DO PADRÃO PARA OS EXPERIMENTOS

Para o preparo dos padrões a serem utilizados, se separou os seguintes materiais: 2 vãos âmbar com septo, 3 vãos tradicionais, metanol (MeOH), diclorometano (DCM), seringa de 100 µL, seringa de 1 mL e 3 balões volumétricos de 1mL. Fez-se a ambientação do padrão.

Esse procedimento foi todo realizado com o auxílio das seringas de 100 µL e de 1mL, por ter alta precisão. Os balões foram lavados em torno de 5 vezes com cada solvente (MeOH e DCM). As seringas passaram por esse processo de limpeza usando DCM. A cada lavagem, os solventes eram descartados, em béqueres de descarte de DCM e MeOH presentes na capela. A capela esteve ligada durante todo o processo que se trabalhou com substâncias voláteis e/ou danosas.

A partir do padrão inicial adquirido com os 16 HPAs prioritários, também chamado de padrão mãe, com uma concentração de 2.000.000 µg L<sup>-1</sup>, fez-se uma diluição produzindo um outro padrão de mix com concentração de 40.000 µg L<sup>-1</sup> em metanol. Todas as diluições seguiram a equação I. Se retirou uma alíquota de 20 µL do segundo padrão, transportando-o para um vaio âmbar e completando-o com o solvente metanol até completar 1 mL. Para padrões, é comum utilizar o padrão âmbar, para evitar oxidação ocasionada pela luz, conservando o padrão por mais tempo.

O balão foi tampado e agitado, para homogeneização da solução. O cromatógrafo gasoso do LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA, para análises de HPA, possui uma curva que permite analisar uma faixa de concentração de até  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ . Assim, como forma de adequar essa limitação e para testar a precisão da diluição, fez-se uma outra solução para ser enviada para análise.

$$C1.V1 = C2.V2 \quad (I)$$

Sendo:

C1= Concentração Inicial

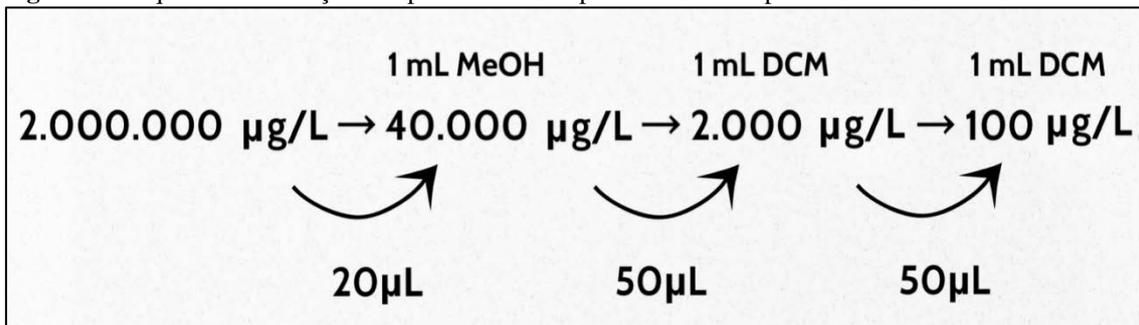
V1= Volume inicial

C2=Concentração que se deseja obter ou concentração final

V2= Volume que será necessário para a diluição ou volume final

A solução que foi enviada para análise foi a de concentração  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  seguindo-se os esquemas de diluições dispostos na Figura 4. Após comprovar a exatidão das diluições, o padrão a ser utilizado nos experimentos partiu diretamente do padrão de  $40.000 \mu\text{g L}^{-1}$ .

**Figura 4** - Esquema das diluições do padrão de HPA para realizar o experimento de fotocatalise



Elaboração: A autora.

### 3.6 PREPARO DE AMOSTRAS

Para a realização dos testes de recuperação líquido-líquido bem como dos experimentos de degradação utilizando a técnica da fotocatalise heterogênea, fez-se necessário a etapa de preparo de água salina, a matriz dos experimentos, e o padrão de HPAs que será utilizado para a contaminação das amostras.

#### 3.6.1 Preparo água salina

Para o preparo de água salina se usou as seguintes vidrarias: proveta de  $50 \text{ mL}$ , béquer de  $100 \text{ mL}$  e bastão de vidro. O sal utilizado foi o Tropic Marin<sup>®</sup> Sea Salt, (Figura 5), esse sal é

largamente utilizado, além de ser o que mais se aproxima da molécula modelo que é a da água do mar (JUNGNICKEL et al., 2016; TAMMINEN et al., 2014).

**Figura 5** – Figura da caixa do sal usado para síntese da água salina a ser utilizados nos experimentos



Foto: A autora

Para a realização do planejamento experimental, foi necessário trabalhar com amostras de 3 salinidade diferentes, respectivamente: 30; 34; e 38. Para o preparo das 20 amostras de água salina, pesou-se 3 grupos diferentes. Para amostras com salinidade 30, pesou-se 1,5 g de sal. Para amostras com salinidade 34, pesou-se 1,7 g de sal. Por fim, para as amostras com salinidade 38, pesou-se 1,9 g de sal. Foram 8 amostras de 30, 8 amostras de salinidade 38 e 4 amostras de salinidade 34. As massas pesadas de todas as amostras encontram-se no APÊNDICE.

Os sais foram misturados à 50 mL de água mili-q e esses foram levados ao agitador magnético, contendo uma bagueta magnética na amostra, para que ocorresse a agitação e a completa dissolução dos sais, a fim de permitir a sua homogeneização. Cada amostra foi agitada cerca de 20 minutos. As amostras usadas para o teste de recuperação, continham o maior nível de salinidade, assim as 3 amostras tinham 1,9 g de sal cada. Para todas as amostras preparadas de água salina, todas as salinidades foram comprovadas pelo uso do refratômetro. No refratômetro, para todas as amostras, se analisou inicialmente água mili-q, comprovando sua salinidade 0 e logo após era analisada o nível de salinidade de cada amostra. A quantidade de água salina necessária para os experimentos foi produzida diariamente, com o objetivo de não perder as propriedades da água salina.

### 3.7 TESTES DE RECUPERAÇÃO EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO

Foram realizados 4 testes de recuperação de extração líquido-líquido. Em 50 mL de água salina, se inseriu 20  $\mu\text{L}$  do padrão de 40.000  $\mu\text{g L}^{-1}$  do mix de HPAs, preparado previamente. Assim, na amostra contaminada de água salina, o objetivo foi obter uma concentração de 16  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Cada béquer com água contaminada, foi totalmente envolto e coberto por papel alumínio, para minimizar volatilizações e oxidações pela luz ambiente. Essas amostras não passaram pelo processo de degradação com luz UV-A e nem tiveram contato com o catalisador, dióxido de titânio, portanto foram usadas apenas para representar a perda e a consequente recuperação do processo.

A extração seguiu a norma disposta pelo laboratório LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA. Assim, após a preparação da água salina, a água foi contaminada com o padrão de HPA em metanol, para elevar sua miscibilidade.

Houve uma leve homogeneização com um bastão de vidro, que posteriormente foi lavado com alguns microlitros de metanol, para arrastar qualquer HPA remanescente do bastão. Esse pequeno volume foi utilizado para lavagem, para não alterar o volume total do béquer e, conseqüentemente, a concentração de contaminante e a salinidade do meio.

Assim, a amostra foi transferida para o funil de separação líquido-líquido, já especificado, e 10 mL do solvente DCM foram adicionados. Para cada 10 mL de DCM adicionado, era realizado 3 minutos de agitação, tomando-se o cuidado de abrir a torneira para aliviar a pressão e cuidando-se também para não se ocasionar perdas.

Para cada etapa de agitação, se aguardava 2 minutos para a formação das fases no funil, pois estando nítidas as fases, se facilita a separação para quem está manuseando, bem como se garante que realmente está ocorrendo o arraste do HPA da água do mar para o DCM, uma vez que DCM e água possuem diferentes polaridades.

O funil de separação utilizado para separação do HPA e o DCM, onde pode-se observar as fases geradas durante a extração líquido-líquido de HPA em água, está disposto na Figura 6.

Enquanto ocorreu a separação de fases, um funil de vidro foi preparado. Foi então colocado um pouco de algodão (previamente limpo com DCM), e com o auxílio de uma espátula, foram colocados cerca de 3 gramas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , uma vez que essa substância possui propriedade higroscópica, agindo, assim, para reter qualquer gota de água que pudesse passar, até a sua saturação.

**Figura 6** – Feição do funil de separação utilizado no experimento de fotocatalise no momento em que podem ser observadas as fases aquosa e a fase com o HPA + DCM



Foto: A autora.

Esse procedimento, conseguiu garantir que dentro do balão volumétrico só houvesse DCM e HPA. Fez-se o preparo assim do balão volumétrico de 50mL, dispondo-se na sua entrada o funil com o sulfato. Teve-se o cuidado de deixar passar lentamente a fase contendo HPA e DCM, para que a parte sobrenadante do funil de vidro não volatilizasse os mesmos, minimizando perdas no processo.

Foi usado também um vidro de relógio para cobrir o funil enquanto ocorria a passagem do HPA e DCM no sulfato, para se evitar perdas na capela também. Entre o funil e o balão volumétrico foi enrolado um papel toalha pequeno, para impedir a volatilização a partir do interior do balão, (Figura 7).

Na penúltima lavagem, o DCM, foi utilizado diretamente nas paredes do filtro de separação líquido-líquido, com o objetivo de arrastar qualquer vestígio de HPA presente, minimizando perdas mais uma vez. A última lavagem de 10 mL de DCM, foi utilizada diretamente no sulfato de sódio, para lavar e arrastar algum HPA que pudesse ter restado, elevando-se a taxa de recuperação. Todo o processo de extração foi previamente projetado, para se evitar perdas e elevar a eficiência do mesmo.

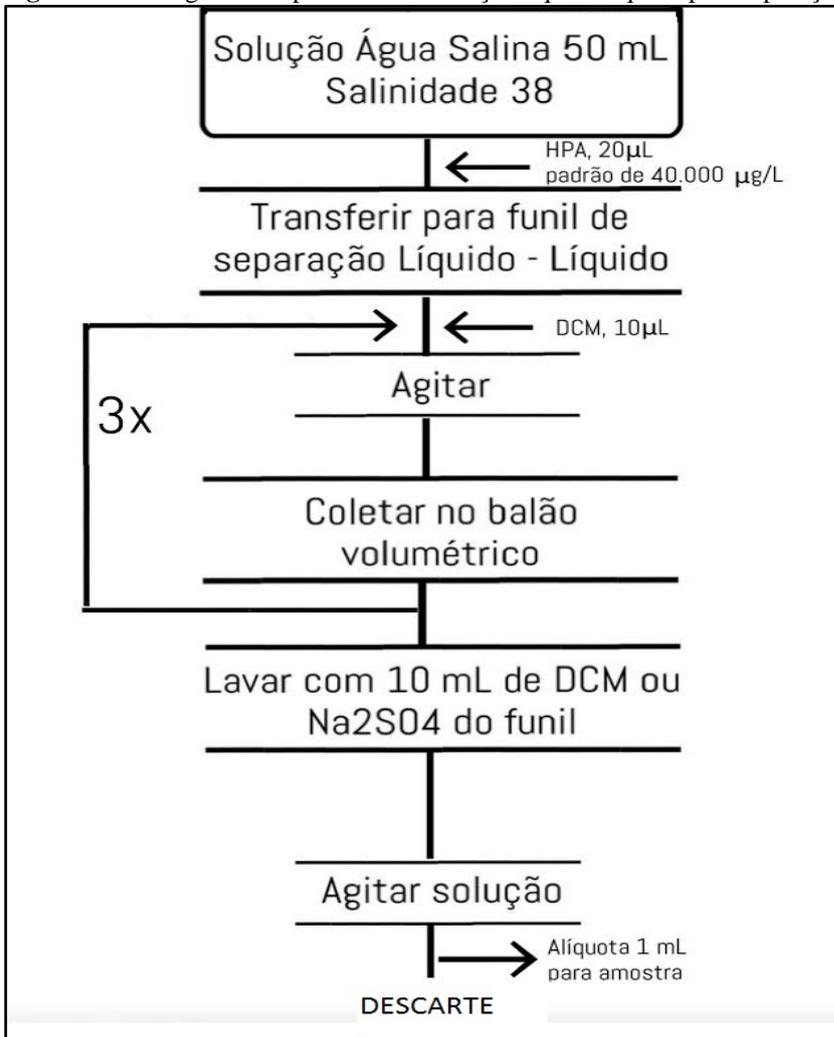
**Figura 7** - Feição do filtro de vidro com o sulfato de sódio, evidenciando-se a ocasião do recebimento da amostra dentro do funil de separação.



Foto: A autora.

O processo completo de extração líquido-líquido está representado no fluxograma da Figura 8.

**Figura 8** - Fluxograma do processo de extração líquido líquido para separação do HPA e a água salina



Elaboração: A autora.

Os testes de recuperação foram feitos para estarem na faixa de 60 a 110%. As 3 concentrações resultantes dos testes de recuperação obtidas por cromatografia estão disponíveis no Apêndice e os resultados são descritos e analisados no artigo “Fotocatálise heterogênea de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários em água salina com  $\text{TiO}_2$ ”.

A concentração de cada teste de recuperação foi calculada pela média de todos os HPAs, para encontrar o valor da concentração do mix, correspondente ao padrão composto pelos 16 HPAs prioritários. A porcentagem de perda de cada teste de recuperação foi calculada pela equação (II) e a porcentagem de perda total dos testes de recuperação, se deu pela média das perdas.

$$\text{Perda do teste de recuperação}(\%) = \frac{\text{Média da concentração encontrada}}{\text{Média da concentração inicial}} \times 100 \quad (\text{II})$$

Por fim, todos os vaios foram avolumados e marcados, como precaução, para analisar um possível erro que pudesse acontecer, de volatilização pós armazenamento, (Figura 9).

**Figura 9** – Foto de parte do processo, evidenciando-se o momento da avolumagem dos vaios

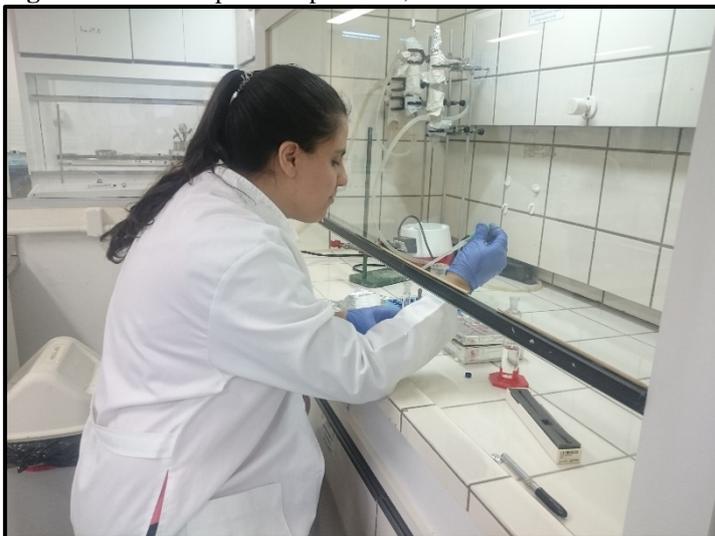


Foto: A autora.

### 3.8 EXPERIMENTOS

Os experimentos foram realizados a partir de um planejamento experimental fatorial  $2^4$ , ou seja, experimentos com 4 fatores variáveis que foram respectivamente: salinidade, concentração de dióxido de titânio, temperatura e tempo (Tabela 1).

O procedimento resultou em 16 experimentos extremos nas faixas, e 4 experimentos de valores centrais, totalizando 20 experimentos. Em todas as análises o comprimento de onda foi de 365 nm, a partir de uma lâmpada UV-A, 6 watts da Boitton Instrumentos<sup>®</sup>. Todas as massas de dióxido de titânio pesadas são apresentadas no Apêndice. A parte experimental se deu seguindo a ordem disposta na Figura 10.

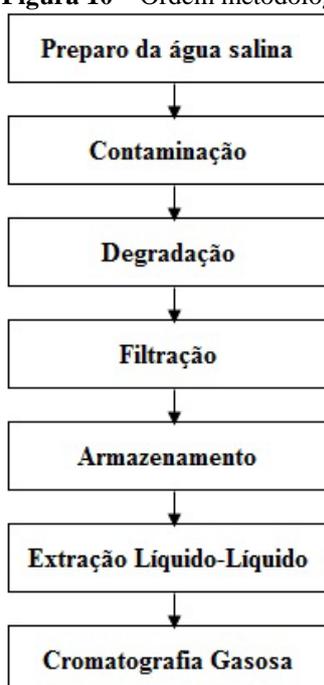
Tabela 1 - Demonstração dos fatores experimentais variáveis

<b>Fatores variáveis</b>	<b>-1</b>	<b>+1</b>	<b>0</b>
Salinidade	30	38	34
Temperatura (°C)	20	28	24
Concentração de TiO <sub>2</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	0,1	0,3	0,2
Tempo (min)	30	20	75

Elaboração: A autora.

Foram realizados dois brancos para os experimentos e um branco para os testes de recuperação, ambos seguindo-se a norma do LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA, de realizar 10% de brancos. O branco analítico é importante por indicar a interferência de outras espécies, evitando contaminação da amostra e por consequência resultados que não reproduzem a realidade. Foi realizado também um branco do catalisador. Assim, essa amostra foi contaminada, passando por todo o processo sem a adição do dióxido de titânio, como forma de analisar a influência do dióxido de titânio na amostra. Os cromatogramas dos quatro brancos descritos, estão no Apêndice.

**Figura 10** – Ordem metodológica seguida para parte experimental



Elaboração: A autora.

Após o tempo já pré-determinado em contato com a luz proveniente do fotoreator, as amostras foram retiradas e filtradas com o filtro seringa, (Figura 11). Essa foi uma etapa necessária, pois a presença do  $\text{TiO}_2$  poderia alterar a extração e qualquer vestígio do mesmo nos passos seguintes, poderia ser um interferente nas análises em cromatografia.

Os resultados, o planejamento experimental, bem como a análise estatística dos mesmos serão discutidos no artigo “Fotocatálise heterogênea de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários em água salina com  $\text{TiO}_2$ ”.

Os resultados detalhados que complementam os artigos, serão apresentados nos apêndices.

**Figura 11** – Ilustração da preparação do material que será usado para filtração do dióxido de titânio.



Foto: A autora.

O pH foi estudado como um dos fatores relevantes na degradação no artigo “Fotocatálise heterogênea de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água salina: Uma revisão”, no entanto na parte experimental do segundo artigo, ele não foi trabalhado, devido ao fato de um planejamento experimental fatorial ter sido utilizado para a metodologia. O planejamento experimental necessita que a variável durante o experimento fique constante e como é demonstrado no artigo de revisão, o pH sofre alteração durante o processo de fotocatalise heterogênea.

#### 4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DE HIDROCARBONETOS POLÍCÍCLICOS AROMÁTICOS PRIORITÁRIOS EM ÁGUA SALINA: UMA REVISÃO

##### RESUMO

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são considerados poluentes prioritários e seu estudo se deve à sua toxicidade e persistência no meio ambiente, por serem resistentes a biodegradação, bem como por serem carcinogênicos, mutagênicos e genotóxicos. Os HPAs são compostos orgânicos constituídos por dois ou mais anéis benzênicos condensados, que podem ser inseridos no meio ambiente por meio de fontes petrogênicas e pirolíticas. Como forma de reduzir contaminações desses compostos orgânicos do solo, água e ar, tem-se investido em pesquisas de técnicas, principalmente com o objetivo de adequar as concentrações indevidas presentes no meio, ao que é recomendado pela Resolução Conama 357/2005. A fotocatalise heterogênea é uma técnica promissora de recuperação de ambientes aquáticos contaminados e seu funcionamento se baseia na emissão de luz UV a partir de um reator, em presença de um catalisador ou semicondutor na amostra. Esse processo gera, durante o seu desenvolvimento, radicais hidroxilas, que irão degradar parcialmente os compostos orgânicos, produzindo intermediários, até uma degradação total, que formará CO<sub>2</sub> e água. O presente trabalho versa sobre uma revisão sobre a técnica da fotocatalise heterogênea voltada para HPAs em remediação de ambiente aquático salino, focando nas características do dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) como catalisador, bem como o estudo de alguns fatores que podem influenciar nessa degradação. Conclui-se que esta é uma técnica de remediação em ascensão, que se mostra ser uma alternativa de tratamento com elevada degradação de contaminantes orgânicos, com a possibilidade de trabalho com uma gama de catalisadores e que TiO<sub>2</sub> possui ampla aplicação.

Palavras-chave: Remediação. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Fotocatálise Heterogênea. Água salina.

##### ABSTRACT

According to the US Environmental Protection Agency (USEPA), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are considered priority pollutants and their study is due to their toxicity and persistence in the environment, being resistant to biodegradation, as well as being carcinogenic, mutagenic and genotoxic. PAHs are organic compounds composed of two or more condensed benzene rings, which can be inserted into the environment through petrogenetic and pyrolytic sources. As a way to reduce contamination of these organic compounds from soil, water and air, we have invested in research on techniques, mainly with the objective of adjusting the undue concentrations present in the environment, which is recommended by Conama Resolution 357/2005. Heterogeneous photocatalysis is a promising technique for the recovery of contaminated aquatic environments and its operation is based on the emission of UV light from a reactor, in the presence of a catalyst or semiconductor in the sample. This process generates, during its development, hydroxyl radicals, which will partially degrade the organic compounds, producing intermediates, until a total degradation, that will form CO<sub>2</sub> and water. The present work is about a review on the heterogeneous photocatalysis technique for PAHs in saline water remediation, focusing on the characteristics of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) as a catalyst, as well as the study of some factors that may influence this

degradation. It is concluded that this is an ascending remediation technique, which is shown to be an alternative treatment with high degradation of organic contaminants, with the possibility of working with a range of catalysts and that TiO<sub>2</sub> has wide application.

Keywords: Remediation. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Heterogeneous photocatalysis. Saline water

#### 4.1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da demanda de combustíveis, tem-se elevado a exploração e produção de petróleo, bem como seu refino e distribuição. Queima de combustíveis fósseis, emissões veiculares, acidentes que possam gerar vazamentos de petróleo e seus derivados, bem como água de produção de petróleo, promovem a inserção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no solo, água e ar em diferentes concentrações (ROCHA, 2010).

O petróleo é uma mistura complexa de inúmeros compostos e os hidrocarbonetos compõe a maior fração da mistura como: alcanos saturados, alcanos insaturados de cadeia linear (metano, etano, propano), compostos orgânicos aromáticos como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP) e os hidrocarbonetos aromáticos, que em sua fórmula possuem nitrogênio e enxofre (ANDRADE; AUGUSTO; JARDIM, 2010).

Os HPAs constituem uma família de compostos orgânicos, sendo caracterizados por dois ou mais anéis aromáticos condensados (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014; ROCHA, 2010; SHEMER; LINDEN, 2007).

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) existem aproximadamente 100 HPAs, sendo 16 dessa lista considerados poluentes prioritários e são estudados devido à sua toxicidade, persistência e predominância no meio ambiente. São também estudados com atenção, uma vez que os mesmos estão associados ao aumento de incidência de diversos tipos de cânceres no homem (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014; LIANG et al., 2014; ZHANG et al., 2008; PEREIRA NETTO et al., 2000).

Vários HPAs foram identificados, tanto pela USEPA quanto pela União Européia, como poluentes prioritários, para que ocasionasse uma redução na liberação dessas substâncias no meio. No Brasil, a legislação ambiental federal pertinente é regida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), e nesse caso especificamente pela Resolução n° 357, de 17 de março de 2005 (BRASIL, 2005). Essa Resolução dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais e sobre o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões do lançamento de efluentes e da outras providências. A Resolução do Conama 357/2005

procura controlar os níveis de poluentes no meio ambiente, como forma de, por meio da legislação, minimizar a inserção destes em níveis nocivos que possam gerar perigo para o ser humano e outras formas de vida. Ainda de acordo com essa legislação, as águas salinas de classe I são destinadas a pesca ou ao cultivo de organismos, ou seja, para fins de consumo intenso, e, por isso, devem atender a padrões estabelecidos. As águas salinas classe I abrangem também a recreação de contato primário, como natação e mergulho, e portanto insere a ação do banhista ingerir água. As águas salinas de classe II são destinadas a pesca amadora e recreação de contato secundário, e, portanto, são águas que possuem baixa probabilidade de serem ingeridas por alguém. Por fim, ainda na legislação, águas salinas de classe III, que são águas destinadas a navegação e harmonia paisagística (BRASIL, 2005). Dessa forma, é demonstrado que as águas salinas formam um meio importante a ser estudado, por possuírem contato direto e indireto com o ser humano.

Os HPAs se distribuem pelo sistema aquático e nos sedimentos marinhos e por sua persistência, permanecem no meio, se bioacumulando nos seres vivos, como peixes marinhos e crustáceos. Assim, são então transferidos por toda cadeia alimentar até os seres humanos, elevando-se a ameaça à saúde humana, bem como interferindo no equilíbrio ambiental por ocasionar problemas no desenvolvimento e na reprodução da biota (ZHANG et al., 2016; BRUYN et al., 2012).

A contaminação de ambientes como solo, ar e água tem se elevado, bem como estudos de alternativas de remediação de locais contaminados. A remoção dos HPAs no meio pode se dar por uma série de técnicas como: biofiltração; biodegradação; adsorção; e fitorremediação. Um método que tem sido largamente estudado é a fotocatalise heterogênea. Por ser um Processo Oxidativo Avançado (POA), é uma tecnologia alternativa às tradicionalmente usadas, bem como pelo fato de ser capaz de degradar compostos orgânicos tóxicos de relevância ambiental até sua completa mineralização, ter o oxigênio necessário para sua reação obtido da atmosfera, por ocorrer a temperatura ambiente, ocasionar redução de metais dissolvidos na água ao mesmo tempo que se dá a oxidação de contaminantes orgânicos, alternativa de utilizar um catalisador barato, inócuo que pode ser reutilizado e por fim esta técnica permite tratar contaminantes perigosos que podem estar em uma mistura complexa de outros compostos orgânicos (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014; LIANG et al., 2014; D'AURIA et al., 2008). Apesar de ser uma técnica em ascensão, existem pouquíssimos trabalhos de fotocatalise heterogênea de HPAs em água salina, bem como uma quantidade menor ainda de trabalhos que utilizam dióxido de titânio e que realizam planejamento experimental fatorial com os fatores

variáveis: concentração de  $\text{TiO}_2$ ; tempo; temperatura; e salinidade (LIANG et al., 2015; LIANG et al., 2014).

Dessa forma, o presente artigo se propõe a discutir sobre a técnica de Fotocatálise Heterogênea destinada a degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água do mar, bem como sobre a influência de alguns fatores como: catalisador; temperatura; pH; e salinidade.

#### 4.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos não polares, semivoláteis. São uma fração do petróleo e se encontram presentes em seus derivados, e são constituídos por 2 ou mais anéis aromáticos condensados, com a presença apenas de hidrogênio e carbono em sua estrutura (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014; PETROBRAS, 2012; GONG et al., 2014; MUFF, SOGAARD, 2010; BISPO, 2005).

Os HPAs possuem inúmeras fontes como: combustão de material orgânico a partir de exaustores de motores a diesel ou a gasolina; bem como combustão incompleta de carvão; óleo; petróleo e madeira; exaustão de plantas de incineração de rejeitos; processos industriais como produção de alumínio; gaseificação de coque; dentre outros.

As fontes antropogênicas desses compostos são divididas em fontes pirolíticas e petrogênicas (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014). Nas fontes pirolíticas a matéria orgânica sofre uma queima incompleta, ocorrendo assim a liberação de HPAs para a atmosfera, que são posteriormente transportados pelo ar, introduzindo no solo ou na água por meio da precipitação direta de partículas em suspensão ou pelo transporte de gases e suas partículas, e por fim uma precipitação (BISPO, 2005).

Alguns HPAs quando adsorvidos em material particulado podem percorrer longas distâncias antes da precipitação. Assim, uma fonte emissora de HPA no continente pode se tornar uma fonte emissora de HPA para os oceanos, ocasionada pelo carreamento atmosférico (CARUSO; ALABURDA, 2008).

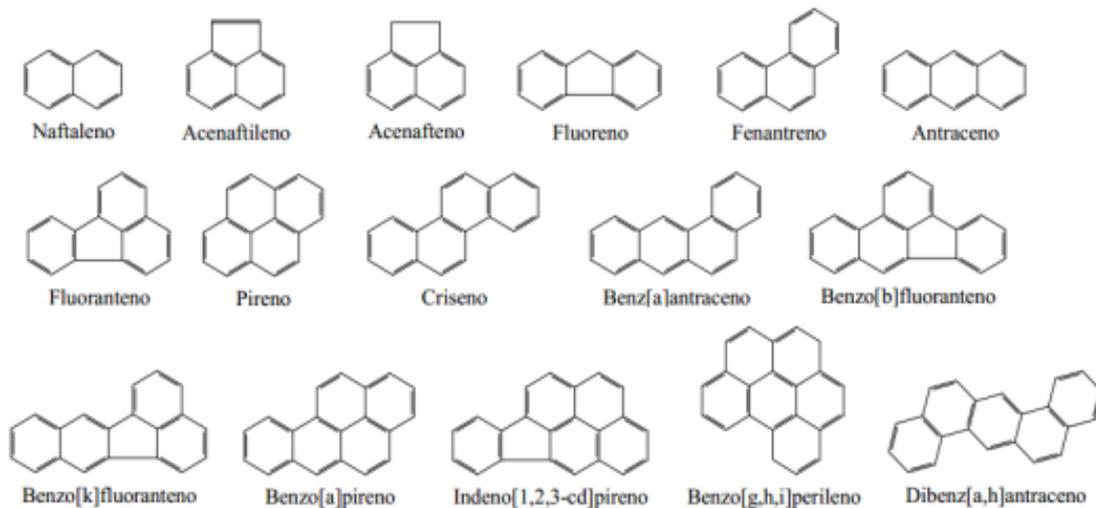
Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de 2 ou 3 anéis se encontram na fase vapor, os de 4 anéis estão numa fase intermediária e os HPAs que possuem a partir de 5 anéis se encontram predominantemente em particulados no meio ambiente. Zhang et al. (2016), trazem uma visão que HPAs de 2 ou 3 anéis são geralmente provenientes de fontes petrogênicas, enquanto que HPAs de 4 a 6 anéis são provenientes de fontes pirolíticas.

Os petrogênicos geralmente são HPAs de baixo peso molecular, enquanto que os pirolíticos são HPAs de alto pela molecular, que dependendo da fonte de emissão podem originar misturas complexas desses compostos (VELA et al., 2012; ROSS; OROS, 2004).

As fontes petrogênicas incluem os efluentes sejam eles domésticos e industriais, bem como acidentes seguidos de derramamento de petróleo, bruto e refinado, ou de derivados de petróleo no mar. As contaminações provenientes do óleo podem ser ocasionadas por naufrágios, prospecção e escavação de óleo no mar, indústria de manutenção de embarques, refinarias offshore bem como contaminação proveniente de portos (HSU et al., 2008; ROSS; OROS, 2004)

De acordo com Bispo (2005), a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) listou cerca de 100 HPAs conhecidos atualmente e 16 são considerados prioritários, por razões já descritas (Figura 12).

**Figura 12** - HPAs considerados prioritários pela IUPAC



Fonte: BISPO, 2005.

O benzo(a)pireno é um dos HPAs mais estudados e sua presença no ambiente pode indicar automaticamente a presença de outros HPAs (CARUSO; ALABURDA, 2008). O Naftaleno é o HPA mais solúvel em água e por consequência dessa propriedade ele é o mais dominante no meio aquático. Em contrapartida, ele é o HPA de maior volatilidade. As características químicas dos HPAs a serem pesquisados nos experimentos de degradação de HPAs em água salina estão dispostos na Quadro 1.

**Quadro 1** - Características químicas dos HPAs prioritários a serem trabalhados

HPA	Fórmula molecular	Massa molar (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilidade em água (mg/L)	Constante de Henry (Kpa) a 25°C	Coefficiente de partição octanol/água log kow
<b>Naftaleno</b>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	218	1,140	31,000	1,74E-02	3,37
<b>Acenaftileno</b>	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	*	0,899	16,100	3,39E-03	4,00
<b>Acenafteno</b>	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	279	1,020	3,800	1,48E-02	3,92
<b>Fluoreno</b>	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	295	1,200	1,900	3,18E-03	4,18
<b>Fenantreno</b>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	340	1,180	1,100	1,31E-03	4,57
<b>Antraceno</b>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	340	1,250	0,045	1,60E-03	4,54
<b>Fluoranteno</b>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	375	1,250	0,260	6,50E-04	5,22
<b>Pireno</b>	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	393	1,270	0,013	3,72E-04	5,18
<b>Criseno</b>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	448	1,270	0,006	1,10E-03	5,18
<b>Benzo(a)antraceno</b>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	438	1,190	0,011	1,20E-05	5,61
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	481	1,286	0,001	*	6,60
<b>Benzo(k)fluoranteno</b>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	480	1,286	0,0008	4,40E-05	6,84
<b>Benzo(a)pireno</b>	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	495	1,240	0,0038	1,86E-05	6,04
<b>Indeno (1,2,3 - cd)pireno</b>	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	497	1,379	0,620	2,9E-05 (a 20°C)	6,58
<b>Benzo(g,h,i) perileno</b>	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	545	1,300	0,00026	3,03E-05	7,10
<b>Dibenzo[a,h]antraceno</b>	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	*	*	0,0005	*	*

Elaborado: A autora.

\* Valores não encontrados nos materiais bibliográficos consultados.

Os valores de  $K_{ow}$  exemplificados são importantes para indicar acumulação. Quando são maiores que 3, além de retratar a tendência de partição do composto entre a fase orgânica e a fase aquosa, quanto mais se eleva essa razão, maior será a hidrofobicidade do composto. Dessa forma, os valores de  $K_H$  podem ser indicadores de volatilização do composto.

#### 4.3 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise heterogênea é um processo de oxidação avançada usada para oxidar muitos compostos orgânicos, principalmente poluentes, que estejam presentes no sistema aquoso (AUGUGLIARO et al., 2002).

Segundo Gouvêa (2000), a fotocatalise faz parte dos Processos Oxidativos Avançados denominados POAs, que consistem na geração de radicais livres (hidroxilas) que são poderosos e não seletivos oxidantes. Nos processos fotocatalíticos, a hidroxila é gerada a partir de moléculas de água que entram em contato com a área superficial do catalisador, ativado pela luz ultravioleta. O objetivo principal do POA, é de ser um tratamento fotoquímico que gerará mudanças na estrutura do poluente, além de promover a descontaminação, completa ou parcial, das substâncias orgânicas em  $CO_2$  e ácidos minerais (VELA et al., 2012). Os processos baseados em oxidação avançada para fotocatalise heterogênea são:  $TiO_2 / UV$ , tratamento fotoquímico com  $H_2O_2 / UV$  e processos baseados em reagentes de Fenton (sem irradiação).

O radical hidroxila produzido durante as reações de fotocatalise dos compostos orgânicos, possui potencial redox elevado. Este fato pode ser mais claramente constatado, quando compara-se esse radical com outros, de espécies químicas de mesma propriedade, onde verifica-se que potencial redox do  $OH^\cdot$  está abaixo somente do flúor (Quadro 2).

**Quadro 2** - Comparação do potencial redox de várias espécies

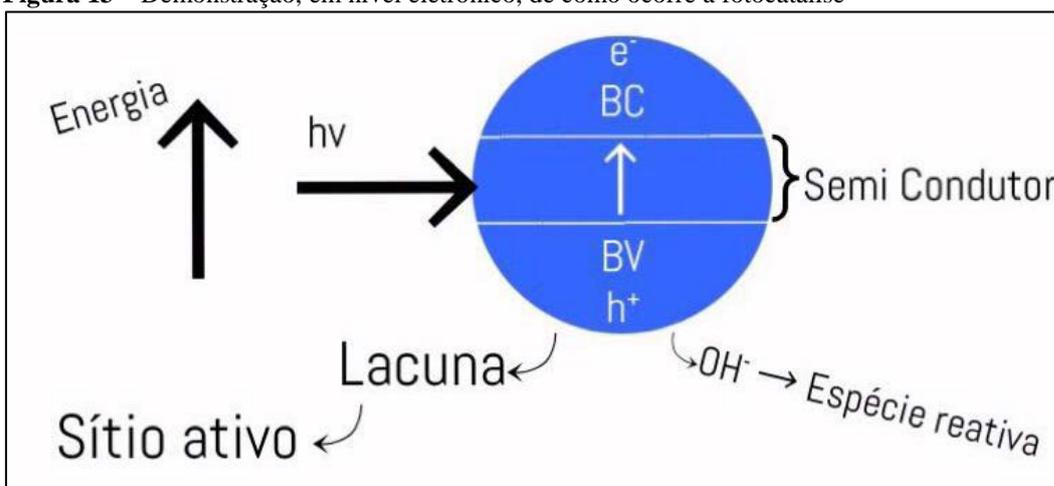
<b>Espécie</b>	<b>Potencial Redox (V)</b>
<b>Flúor</b>	3,03
<b>Radical Hidroxila</b>	2,80
<b>Oxigênio Atômico</b>	2,42
<b>Ozônio</b>	2,07
<b>Peróxido de hidrogênio</b>	1,78
<b>Permanganato</b>	1,68
<b>Dióxido de Cloro</b>	1,57
<b>Cloro</b>	1,36
<b>Iodo</b>	0,54

Fonte: MONTAGENER; PASCHOALINO; JARDIM (2005)

Os processos onde são empregados catalisadores sólidos em meio líquido ou gasoso, usando luz ultravioleta para a oxidação total dos compostos orgânicos, é denominado Fotocatálise Heterogênea.

O processo da fotocatalise ocorre por meio da irradiação de um feixe de luz UV que incide diretamente na amostra, que conterá a contaminação orgânica e o catalisador selecionado num meio aquoso. O catalisador irá, assim, absorver energia do fóton que deve ser maior ou igual a energia do *Band Gap*, que é a quantidade de energia mínima necessária para excitar um elétron do catalisador, ocasionando assim uma transição eletrônica, como é demonstrado na Figura 13. O elétron, dessa forma, é promovido da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC), formando núcleos oxidantes e redutores, que irão catalisar as reações químicas, oxidando substâncias orgânicas, degradando-as para compostos intermediários e para a idealidade do processo, ocasionar a transformação completa até  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014).

**Figura 13** – Demonstração, em nível eletrônico, de como ocorre a fotocatalise



Elaboração: A Autora.

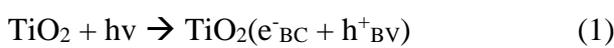
Durante o processo de degradação dos HPAs, intermediários são formados, predominando compostos das seguintes famílias: fenóis, quinonas e ácidos. Esses compostos intermediários formados possuem uma maior polaridade e solubilidade em água, ficando assim mais biodisponíveis para sofrerem uma degradação por microrganismos (SHEMER; LINDEN, 2007).

De acordo com D'Auria et al. (2008), degradação com apenas a irradiação da luz, sem a presença do catalisador, resulta em uma baixa degradação de compostos. Óleo cru com irradiação direta ocasiona uma redução de alcanos de 10%; ciclo-alcanos de 54%; e hidrocarbonetos aromáticos de 37%; após 100 horas.

A fotocatalise heterogênea é uma técnica que possui vantagens como: o catalisador selecionado ( $\text{TiO}_2$ ) não apresentar necessidade de fonte artificial de radiação (realizando o seu papel ao ser excitado apenas pela luz solar), facilitando assim sua aplicação *in situ*. Esse tipo de aplicação é menos dispendiosa economicamente; tanto na simplicidade de aplicação do processo, como na eficiência na degradação dos compostos num curto prazo (BRITO; SILVA, 2012).

#### 4.4 REAÇÕES FOTOCATALÍTICAS

As reações fotocatalíticas podem ser homogêneas e heterogêneas, a depender do número de fases do sistema. É caracterizada homogênea quando o catalisador e o substrato formam apenas uma fase. É caracterizada heterogênea quando o catalisador e o substrato formam fases diferentes (sólido-líquido ou sólido-gás) e as transformações moleculares acontecem na superfície do catalisador. O ataque do radical hidroxila sobre a matéria orgânica adsorvida na superfície do catalisador ocasiona a degradação do composto, Equações 1 a 5.



Siglas:  $h\nu$  Energia necessária para ativar o  $\text{TiO}_2$

Bc Banda de condução

Bv Banda de valência

Ads Adsorvido

$e^-$  Elétron

De acordo com Brito e Silva (2012), há uma concordância entre os pesquisadores para os mecanismos fotocatalíticos das reação 1 a 5. Ocorrerá a incidência de luz, a partir do reator, diretamente no catalisador que é o dióxido de titânio, descrito na reação 1. O fóton, proveniente da banda de valência, dissociará a molécula de água e haverá a presença no meio, das espécies hidroxila e hidrogênio, descrito na reação 2. A hidroxila atacará assim a matéria orgânica adsorvida na superfície do catalisador como descrito na reação 3. O elétron

proveniente da banda de condução gerará um oxigênio, como representado na reação 4. Ocorrerá liberação de energia térmica, descrito na reação 5.

Espécies radicalares derivadas de oxigênio através da reação na banda de condução, como nas reações 6 a 12, resultam em reações com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que por ser um bom agente oxidante também auxiliará na oxidação química, juntamente com os radicais hidroxilas presentes no meio reacional (BRITO; SILVA, 2012).



#### 4.5 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DE HPAs NA REMEDIAÇÃO

Em 2005, estudos indicaram que cerca de 45 mil toneladas de HPAs prioritários contaminaram o território do Reino Unido. Várias espécies desse grupo podem reagir diretamente ou por transformações metabólicas com o DNA, se transformando num potencial carcinogênico e mutagênico (PEREIRA NETTO et al., 2000).

Os HPAs podem causar efeitos tóxicos tanto no crescimento, metabolismo ou reprodução dos seres vivos (microrganismos, plantas terrestres, biota aquática, anfíbios, répteis, aves e mamíferos), podendo ocasionar tumores, bioacumulação e danos a pele de alguns animais (PETROBRAS, 2012). No ambiente marinho, o transporte dos HPAs e seus intermediários, que são formados na coluna d'água, ocorre por advecção e difusão, tornando-os mais disponíveis ao ataque fotolítico (SHEMER; LINDEN, 2007).

As concentrações de HPAs no meio aquático salino possuem limites de presença permitidos pela legislação ambiental conforme Resolução Conama 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências (BRASIL, 2005); Resolução Conama 410/2009 que prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução nº 357 (BRASIL, 2009); e Conama 430/2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357 (BRASIL,

2011). Os valores máximos permitidos em água salina para os HPAs podem ser considerados  $0,0018 \mu\text{g L}^{-1}$ , pois na Conama 357/2005, alguns HPAs são descritos para essa concentração (Anexo A). Não há descrição de todos os HPAs nessa legislação, para água salina.

Para uma contaminação de óleo no mar, naturalmente haverá uma degradação do óleo seguindo os seguintes processos: evaporação, dispersão, dissolução, emulsificação, fotodegradação, biodegradação e sedimentação. Mesmo com todos esses processos, um montante acaba se dissolvendo na água do mar, provocando, assim, efeitos deletérios no ambiente marinho (SAEED et al., 2011; BISPO, 2005). No processo de dragagem desse óleo é usualmente realizado um processo de separação por gravidade e coalescência, como o objetivo de separar o óleo da água. Os HPAs ficam dissolvidos no petróleo e por isso esse processo não é eficiente em sua separação (LIANG et al., 2014; LIANG et al., 2015).

Os HPAs são introduzidos no meio ambiente não apenas por inserção direta a partir de suas fontes, mas quando carregadas no ar, podem se incorporar no solo ou na água, em longas distâncias, por meio da precipitação. Cerca de 10% a 80% dos HPAs que aparecem no oceano correspondem à precipitação atmosférica. A inserção de HPAs, a partir da atmosfera, no mar mediterrâneo ocidental, foi estimada em 47,5 toneladas/ano, enquanto que a inserção em áreas ribeirinhas totalizaram 5,3-33 toneladas por ano (VELA et al., 2012).

A estação do ano interfere na degradação dos HPAs em ambientes marinhos, de acordo com Zhang e colaboradores (2016). Eles constataram que no inverno as concentrações de HPAs no mar são mais elevadas do que no verão e isto se deve às variações das atividades sazonais dos microrganismos e dos fitoplânctons no mar, uma vez que eles são responsáveis também pela degradação natural desses compostos. Uma outra justificativa é que no verão há uma maior temperatura, auxiliando na oxidação natural dos HPAs, levando assim os pesquisadores a encontrarem concentrações mais baixas de HPAs no mar em época de verão. Lugares com latitudes que tenham limitação de nutrientes, a degradação ocorre numa velocidade mais lenta. Fotodegradação assim pode ter larga importância em ambientes com intensa radiação solar e/ou condições de altas temperaturas (SAEED et al., 2011).

A fotocatalise heterogênea pode ser usada como pré-tratamento em processos de descontaminação do meio ambiente, minimizando assim custos posteriores com tratamentos de remediação, que necessitam muitas vezes ser *ex-situ* e pelo fato do processo fotocatalítico com  $\text{TiO}_2$  ser um tratamento eficiente que ocorre num curto prazo, pode gerar um impacto econômico positivo.

Na literatura encontram-se diversos trabalhos utilizando a fotocatalise heterogênea para remediar ambientes contaminados, removendo as seguintes classes de compostos

orgânicos, em presença de dióxido de titânio: alcanos; álcoois alifáticos; ácidos carboxílicos alifáticos; alcenos, haloalcanos; aromáticos; haloaromáticos (fenol, nitrobenzeno; nitrotoluenos; e alguns metais tóxicos); ácidos carboxílicos aromáticos; polímeros; surfactantes; herbicidas; pesticidas (DDT, paration, lindane); e corantes (azul de metileno, rodamina B, alaranjado de metila, fluoresceína, umbelliferone) (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; GREEN et al., 2001).

De acordo com Chen, Sivakumar e Ray (2000), a fotocatalise heterogênea vem recebendo atenção considerável nos últimos 20 anos, por ser um tratamento alternativo para águas contaminadas com compostos orgânicos e alguns íons metálicos.

A degradação dos HPAs no meio ambiente, especialmente os prioritários, gerará impactos positivos para as comunidades aquáticas, uma vez que, com a retirada desses compostos tóxicos, minimizará os problemas à saúde da biota e conseqüentemente na cadeia alimentar, auxiliando indiretamente para minimização desses impactos nos seres humanos.

Essa descontaminação também pode impedir que o óleo chegue nas praias, diminuindo assim o impacto, social, ambiental e econômico, mais abrangente. Por ser um processo oxidativo, irá produzir resultados a curto prazo, evitando a maior dissolução dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na água do mar, suavizando a área de impacto.

Esse processo de remediação gera também impactos sociais positivos, pois com a degradação dos compostos, considerados cancerígenos, evitará o contato com seres vivos, sendo um fator positivo para a saúde da biota como um todo. A contaminação de HPAs pode gerar impactos negativos a longo prazo para o meio ambiente e atividades econômicas locais, como comunidades pesqueiras e turismo (LIANG et al., 2014).

#### 4.6 DIÓXIDO DE TITÂNIO

Um catalisador para ser utilizado no processo de fotocatalise deve preencher os seguintes requisitos básicos: ser fotoativo; utilizar luz visível ou ultravioleta próximo; ser fotoestável (sofrer pouca corrosão); ser biologicamente e quimicamente inerte; e ser de baixo custo (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Para o processo da fotocatalise, o catalisador deve ter uma elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho de partícula, partículas de forma esférica e ausência de porosidade interna. Os catalisadores se classificam respectivamente em: Condutores (possuem níveis de energia contínuo entre BV e BC), semicondutores (há uma descontinuidade energética entre BV e BC, que é o caso do dióxido de titânio, onde os elétrons em algumas condições conseguem superar essa barreira se movimentando de uma

banda para outra, conduzindo assim energia) e não-condutores (há uma descontinuidade muito extensa entre BV e BC e os elétrons não encontram nenhuma forma de superar essa barreira, não ocorrendo movimentação entre as bandas, logo não conduzindo corrente elétrica) (FERREIRA, 2005).

Durante o processo da fotocatalise, quando a superfície do catalisador é hidratada ocorre o equilíbrio ácido-base de acordo as reações 13 e 14.



\* $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  é o pH no ponto de carga zero

De acordo com Brito e Silva (2012) e Nogueira e Jardim (1998), é possível utilizar qualquer catalisador de óxido de metal de transição. No entanto, o catalisador mais comumente utilizado para tratamento de água e efluentes é o  $\text{TiO}_2$ , o qual possui: natureza não tóxica; baixo custo; possibilidade de ativação por luz solar; possibilidade de reutilização; insolubilidade em água; foto-estabilidade; e estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização entre sólidos (facilita o processo de fotodegradação, eliminando as etapas de filtração quando se é utilizado em suspensão).

Os processos fotocatalíticos com o uso de semicondutores, como o dióxido de titânio; são métodos de elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos em água (MACEDO et al., 2006).

O dióxido de titânio pode ter duas fases cristalinas: rutilo e anatase, sendo essa última considerada fotoreativa. O ideal é que o dióxido de titânio possua as duas fases, o que influenciará diretamente no desempenho do catalisador na formação de sítios ativos, consequentemente na produção de radicais hidroxilas, influenciando na degradação dos compostos (SANSIVIERO; FARIA, 2014).

Para compostos orgânicos em geral, a fotocatalise heterogênea utilizando o dióxido de titânio como catalisador tem se mostrado com elevada eficiência, (Quadro 3).

**Quadro 3** - Análise da eficiência de degradação de compostos orgânicos por meio da fotocatalise

<b>Composto</b>	<b>Concentração</b>	<b>Concentração TiO<sub>2</sub> (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo degradação (min)</b>	<b>Resultados Observados</b>	<b>Fonte</b>
<b>Corante ácido Blue 40</b>	0,00025 mol L <sup>-1</sup>	1	80	Descoramento	MUNEER; PHILIP; DAS (1997)
<b>Corante reativo 19</b>	0,03 g L <sup>-1</sup>	0,25 (TiO <sub>2</sub> e ZnO)	60	Descoramento e degradação completa	PERALTA- ZAMORA et al., (1997)
<b>Azul de metileno, Vermelho de metila, Alizarin S, Corante Crocein Orange G E Congo red</b>	0,0000842 mol L <sup>-1</sup>	0,5	120-180	Degradação completa	LACHHEB et al., (2002)
<b>Corantes Fast Green FCF e patent blue VF</b>	0,000031 mol L <sup>-1</sup> e 0,000125 mol L <sup>-1</sup>	1	80	87-93% de degradação	SAQUIB et al., (2008)
<b>Efluente Têxtil</b>	*	1,4	240	92% de redução de cor. 65% de redução de DQO. 40% de redução de DBO. 29,3% de redução de COT.	BRITO; SALES; PELEGRINI (2007)
<b>Fenóis</b>	*	*	1500	98% degradação	L'AMOUR et al., (2008)
<b>Fenóis</b>	*	*	90	20% degradação	PELEGRINI et al., (2001)
<b>Fenóis</b>	*	0,7	180	57% redução fenóis totais	BRITO; SILVA (2012)

Elaboração: A autora

\*Valores não encontrados nos materiais bibliográficos consultados

Para degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por meio da fotocatalise, com a utilização de dióxido de titânio, há alguns trabalhos na literatura também evidenciados na Quadro 4.

**Quadro 4-** Análise da eficiência de degradação de HPAs utilizando o dióxido de titânio

<b>Compostos</b>	<b>Concentração analito</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Tempo de tratamento (min)</b>	<b>Resultado</b>	<b>Fonte</b>
<b>Fenantreno em água sintetizada</b>	56-73 μmol g <sup>-1</sup>	6,95-55,85 mg	0-120	Oxidação e mineralização	WEN et al., (2002)
<b>Naftaleno em água sintetizada</b>	0-40 μmol g <sup>-1</sup>	0-4 g L <sup>-1</sup>	0-350	Oxidação completa da amostra	LAIR et al., (2008)
<b>Naftaleno, Fenantreno, Acenaftileno, Antraceno, Benzo(a)antraceno</b>	10 mg L <sup>-1</sup>	100 mg L <sup>-1</sup>	0-350	Formação de produtos intermediários	WOO et al., (2009)
<b>Óleo cru contendo HPA em água do mar</b>	45 mg C L <sup>-1</sup>	*	2880	Elevada taxa de degradação do óleo	ZIOLLI; JARDIM, (2003)
<b>Pireno em água sintetizada</b>	10-200 μmol g <sup>-1</sup>	0,5-3 g L <sup>-1</sup>	0-120	Oxidação e mineralização	WEN et al., (2003)
<b>Pireno e Fenantreno</b>	Pireno 2x10 <sup>-5</sup> mol g <sup>-1</sup>  Fenantreno 5,6x10 <sup>-5</sup> mol g <sup>-1</sup>	*	60 -120	90% de degradação do Pireno e Fenantreno. Completa mineralização após 120 minutos	RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA (2014)
<b>Pireno em água do mar</b>	60 μg L <sup>-1</sup>	*	10-360	Degradação efetiva	GONG et al., (2015)
<b>Borra de Petróleo</b>	*	5mg - 6mg	5760-8640	70,13%-85,70%	ROCHA et al., (2007)
<b>HPAs em borra de petróleo</b>	*	5mg - 6mg	2880	76,71%-96,24%	LOCATELLI et al., (2007)
<b>HPA em Óleo cru</b>	0,1g	1g	6000	37%	D'AURIA et al., (2009)

Elaboração: A autora.

\*Valores não informados na fonte selecionada.

O uso do dióxido de titânio como catalisador em situações reais de impacto ambiental gerará consequências positivas, uma vez que possui baixa toxicidade para o meio ambiente. Além disso, a luz solar necessária para sua ativação é abundante e sem custo e o mesmo pode também ser ativado em dias nublados, gerando um impacto econômico positivo (FERREIRA, 2005). O uso do dióxido de titânio possui um fator negativo, por requerer uma etapa de separação para uma utilização *in-situ*, para que o mesmo, em quantidades elevadas não se torne um poluente.

#### 4.7 ESTUDO DOS FATORES NA DEGRADAÇÃO

A degradação de um composto orgânico depende não apenas da natureza do mesmo, como também do semicondutor (catalisador) a ser utilizado. Outros fatores podem interferir no processo de fotocatalise heterogênea, como: meio reacional; pH da solução; concentração do catalisador; intensidade e tempo de luz.

##### 4.7.1 pH (Potencial Hidrogeniônico)

Alguns autores acreditam que através da liberação do radical hidroxila para oxidação, ocorre o aumento do pH do meio. Outros autores discordam, considerando um fator irrelevante para o processo, uma vez que esse hidróxido é utilizado para oxidação da matéria orgânica. Se o contaminante possuir grupos ácidos ou básicos em sua estrutura, o pH da solução irá influenciar no processo fotocatalítico, influenciando sua estrutura química e logo o comportamento de adsorção e desorção. No entanto, o pH influencia pouco o pireno por exemplo, uma vez que é primeiramente adsorvido na superfície das partículas do catalisador (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014).

Não apenas a fase cristalina do catalisador pode influenciar na fotoreação, mas o pH do meio pode interferir no rendimento da reação. De acordo com a literatura, em um meio mais ácido não é possível observar efeito positivo na atividade catalítica. Já em um meio alcalino, se registrou um aumento sensível de rendimento.

Lair et al. (2008) observaram em seu trabalho que no meio reacional, quando o dióxido de titânio é adicionado, há uma queda de pH em 2 unidades. Os autores atribuíram isso a hidratação da superfície do TiO<sub>2</sub>, uma vez que a água será dissociada em íons hidróxido, que serão fortemente adsorvidos na superfície do catalisador. Em meio salino, se eleva a força iônica e a queda do pH é atenuada. Com o início da irradiação, há novamente uma queda de

pH que eles explicaram ser advindo de produtos ácidos resultantes da degradação, ou seja durante a formação dos produtos intermediários.

#### **4.7.2 Temperatura**

A taxa de degradação pode ser influenciada positivamente pelo aumento da temperatura, possuindo uma temperatura ótima entre 20°C e 80°C, mas essa depende do meio de estudo e se há a presença de íons no meio. O aumento exagerado da temperatura pode ocasionar a vaporização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, e por consequência modificar a concentração dos analitos no meio, necessitando ficar na faixa anteriormente citada.

Liang et al. (2015) comentaram que não é claro a eficiência de alguns fatores para a remoção de HPAs, e em como a modificação de condições como temperatura e concentração do contaminante, podem influenciar na eficiência de degradação dos HPAs em meio aquoso salino. Esses mesmo autores concluíram com sua pesquisa que os resultados que demonstraram ser os mais influenciáveis foram a taxa de luz UV e a temperatura, que acreditam ser a influência direta no aumento de radicais oxidativos e mais colisões entre fótons e moléculas.

Liang et al. (2014) em estudo da degradação do naftaleno, concluíram que há uma influência direta da temperatura na degradação desses compostos orgânicos em meio salino.

#### **4.7.3 Salinidade**

Segundo Brasil (2005), a água salina, seja de classe I, II ou III, deve possuir uma salinidade acima de 30 e como água do mar é o meio em foco deste trabalho, os íons presentes na água são fatores que devem ser estudados, na influência da degradação do HPAs.

Lair et al. (2008) constataram em seu trabalho que íons carbonatos inibem a adsorção de alguns HPAs no dióxido de titânio, como por exemplo o naftaleno. Foi constatado também que a salinidade não influenciou na degradação de HPAs para amostras com concentração de contaminação abaixo de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Eles observaram também que com a adição de cloretos, a quantidade adsorvida se elevava e, portanto, ocorria uma maior degradação. Além disso com adição do cloreto de sódio, o naftaleno tendia a desaparecer numa rápida velocidade.

Bruyn et al. (2012) realizando pesquisas com o fenantreno, observaram que a degradação desse composto foi similar em água do mar e água doce, concluindo que ambos os ambientes, salino ou lacustre, podem ser usados para modelar a degradação do fenantreno. Os autores observaram também que a degradação do pireno varia com a variação da salinidade, demonstrando que a salinidade atua de forma diferente para cada HPA.

A presença de  $\text{Cl}^-$  no meio, influencia, positivamente, na efetividade do processo. Logo a presença desses íons deve ser estudada (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014).

Liang et al. (2015) trabalharam com variações de salinidade de 25 a 40 em seus experimentos e concluíram que a salinidade impede o processo, por ter captadores de radicais como o  $\text{Br}^-$  (bromo),  $\text{CO}_3^{2-}$  (carbonato), e  $\text{HCO}_3^-$  (bicarbonato). Com isso, os radicais que seriam utilizados para degradar o composto orgânico, seriam “roubados” por esses captadores, minimizando a degradação dos HPAs em água salina.

#### 4.7.4 Luz

Os HPAs sofrem naturalmente uma oxidação pela luz, e a inserção de Luz UV como uma técnica oxidativa tem ganhado atenção, por ser uma alternativa promissora (LIANG 2015; LIANG, 2014). Assim, o estudo desse fator se torna importante, bem como a variação dessa condição para análise de degradação de HPA na amostra.

A intensidade da luz durante a fotocátalise é um fator que pode aumentar a taxa de fotodegradação dos compostos. A sua incidência constante pode elevar a temperatura da amostra líquida, o que possivelmente auxilia na degradação dos compostos. A distância de emissão de fótons é um outro fator que é levado em consideração por alterar a eficiência da oxidação (BRITO; SILVA, 2012).

#### 4.8 CONCLUSÃO

A fotocátalise heterogênea é uma técnica muito promissora e de ótimos resultados de degradação de HPA em curto prazo. É uma técnica versátil, elevando sua capacidade de degradação quando aliada com outras técnicas de remediação, minimizando assim além de custos, impactos ambientais, sociais e econômicos. Pode ser uma alternativa de grande ajuda para o caso de um desastre ambiental de derramamento de petróleo no mar. No entanto, é uma técnica que demanda mais estudos principalmente em meio aquático salino, não apenas sobre os fatores influenciadores, como já destacados neste trabalho e por diversos autores,

mas também sobre os intermediários que são formados durante o processo de degradação dos HPAs. A degradação de HPAs em ambientes salinos é pouco comentada na literatura, sendo assim, a área mais carente de estudos e experimentos, para se poder fazer uma análise mais profunda dos fatores influenciadores de degradação nesse meio. Por fim, é uma técnica de remediação em ascensão, com possibilidades de crescimento, mas com carência de estudos de sua aplicação *in-situ*.

## 5 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PRIORITÁRIOS EM ÁGUA SALINA COM TiO<sub>2</sub>

### RESUMO

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos com dois ou mais anéis aromáticos condensados e são derivados principalmente de fontes antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis, emissões veiculares, vazamento de petróleo e alguns de seus derivados, bem como água de produção de petróleo. Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), os HPAs são considerados poluentes prioritários e seu estudo se deve à sua toxicidade e persistência no meio ambiente. Como forma de mitigar os danos ambientais, sociais e econômicos, causados pela contaminação, acentuados pelo tempo de residência desses compostos orgânicos no ambiente aquático, tem-se investido em técnicas viáveis de descontaminação. A fotocatalise heterogênea é uma técnica promissora de recuperação de ambientes aquáticos contaminados e seu funcionamento se baseia na emissão de luz UV a partir de um emissor de luz, em presença de um catalisador ou semicondutor na amostra. Esse processo durante seu desenvolvimento, gera radicais hidroxilas que irão degradar parcialmente os compostos orgânicos, ocasionando intermediários, até uma degradação total, que formará CO<sub>2</sub> e água. O presente trabalho trata da fotocatalise heterogênea de 16 HPAs prioritários em ambiente aquático salino, na presença de um semicondutor, que é o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Foi realizado um planejamento experimental fatorial 2<sup>4</sup> com os seguintes fatores variáveis: salinidade, concentração de TiO<sub>2</sub>, tempo e temperatura, tendo como a variável resposta a porcentagem de degradação dos HPAs ao final do processo. Os resultados indicaram 84,17 % de degradação dos HPAs em meia hora, possuindo dois fatores influentes que foram: massa de catalisador e tempo. As análises foram realizadas para um intervalo de confiança de 90%, gerando uma análise estatística a partir dos dados da ANOVA, estudo de tabela de efeitos e gráfico de pareto.

Palavras-chave: Fotocatalise Heterogênea, HPAs, Água salina, dióxido de titânio, planejamento experimental.

### ABSTRACT

Aromatic Polycyclic Hydrocarbons (PAHs) are organic compounds with two or more condensed aromatic rings and are derived primarily from anthropogenic sources, such as the burning of fossil fuels, vehicular emissions, oil spills and some of their derivatives, as well as oil. According to the US Environmental Protection Agency (USEPA), PAHs are considered priority pollutants and their study is due to their toxicity and persistence in the environment. As a way to mitigate the environmental, social and economic damages caused by contamination, accentuated by the residence time of these organic compounds in the aquatic environment, we have invested in viable decontamination techniques. Heterogeneous photocatalysis is a promising technique for the recovery of contaminated aquatic environments and its operation is based on the emission of UV light from a light emitter, in the presence of a catalyst or semiconductor in the sample. This process during its development, generates hydroxyl radicals that will partially degrade the organic compounds, causing intermediates, until a total degradation, that will form CO<sub>2</sub> and water. The present work deals with the heterogeneous photocatalysis of 16 priority PAHs in saline water environment, in the presence of a semiconductor, which is titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). A factorial experimental design 2<sup>4</sup> was carried out with the following variables: salinity, TiO<sub>2</sub> concentration, time and temperature, and the response variable was the percentage of PAH

degradation at the end of the process. The results indicated 84.17% degradation of the PAHs in half an hour, having two influential factors that were: mass of catalyst and time. The analyzes were performed for a 90% confidence interval, generating a statistical analysis from the ANOVA data, effect table study and pareto chart.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis, PAHs, Salt water, Titanium dioxide, Experimental design

## 5.1 INTRODUÇÃO

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado que se baseia na excitação de um semicondutor, como o dióxido de titânio, sob a ação de fótons. Durante o desenvolvimento do mesmo são produzidos radicais livres hidroxilas ( $\text{OH}^\cdot$ ), ocasionando a destruição dos compostos orgânicos adsorvidos (YASMINA et al., 2014).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são poluentes persistentes, por possuírem elevada estabilidade química. São também resistentes a biodegradação e por essas razões há regulamentação ambiental nas legislações de inúmeros países (RUBIO-CLEMENTE; TORRES-PALMA; PEÑUELA, 2014). Esses compostos são largamente distribuídos em sistemas de água e sedimentos marinhos e quando em contato com a biota causam inúmeros impactos, além de carcinogenicidade (ZHANG et al., 2016; BRUYN et al., 2012).

O catalisador dióxido de titânio tem sido largamente estudado devido à sua elevada habilidade de oxidação de contaminantes orgânicos. Esse catalisador possui uma elevada área superficial, bem como volume de poro. Assim, a taxa de massa de adsorção de poluentes orgânicos se eleva, resultando numa maior degradação fotocatalítica, uma vez que possibilitará mais reações (NAKATA; FUJISHIMA, 2012).

O planejamento experimental é uma ferramenta quimiométrica, sendo muito utilizada na otimização de processos. No planejamento experimental, os fatores devem ser selecionados a partir de uma base científica, bem como os domínios experimentais desses fatores (FERREIRA, 2015).

De modo a acrescentar nas necessidades de pesquisa e lacunas do conhecimento, esta pesquisa buscou trabalhar com fatores que estão dispostos na literatura como influentes e divergentes, na fotocatalise heterogênea de HPAs para ambientes aquosos salinos. Os fatores estudados para uma degradação de HPAs em água salina foram: concentração de catalisador; tempo; salinidade; e temperatura.

## 5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Toda a parte experimental foi realizada no Laboratório de Estudos do Petróleo (LEPETRO) no Núcleo de Estudos Ambientais (NEA)/ Instituto de Geociências(IGEO)/ Universidade Federal da Bahia (UFBA).

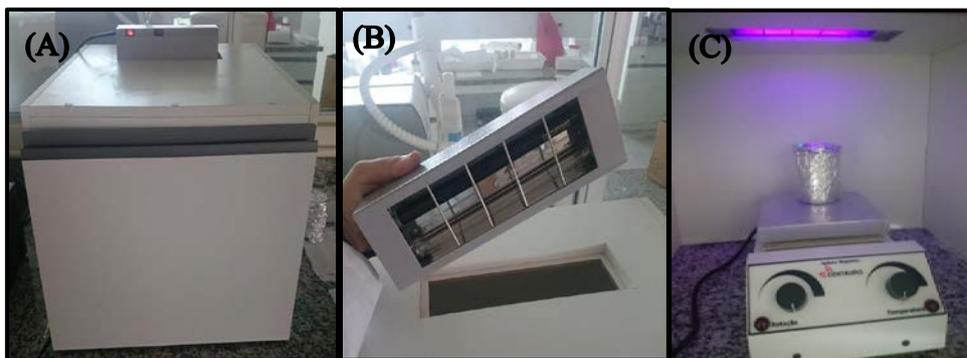
### 5.2.1 Produtos químicos

O padrão de HPAs utilizado foi um mix de 16 HPAs da ACCUSTANDARD<sup>®</sup>. As substâncias usadas foram: dióxido de titânio (AEROXIDE P25), doado gentilmente pela EVONIK<sup>®</sup>; metanol da marca MERCK<sup>®</sup>; hexano da marca MERCK<sup>®</sup>; diclorometano da marca MERCK<sup>®</sup>; sal (Sea Salt) da marca TROPIC MARIN<sup>®</sup>; sulfato de sódio da marca MERCK<sup>®</sup>.

### 5.2.2 Fotoreator e luz

O fotoreator foi construído para dispor um reator de lâmpadas UV-A e UV-C da Boitton Instrumentos. Utilizou-se a lâmpada UV-A com comprimento de onda de 365 nm e potência de 6 watts. Essa lâmpada se encaixa na parte superior da caixa, incidindo assim sua luz diretamente na amostra. A caixa é grande o suficiente para comportar um agitador magnético (Figura 14).

**Figura 14** - Caixa Fotoreatora: (A) Caixa fechada com lâmpada em funcionamento; (B) Reator com lâmpadas UV-A e UV-C; (C) Amostra num agitador magnético no interior da caixa, com a luz UV-A ligada.



Fotos: A autora.

O reator das lâmpadas permite ligar apenas uma lâmpada ou ambas, por ter interruptores separados. A caixa foi desenhada para que as lâmpadas ficassem dispostas perto da amostra, com o objetivo de concentrar o feixe de luz diretamente na amostra.

### 5.2.3 Água salina

Para o preparo das 20 amostras de água salina utilizadas no experimento, pesou-se 3 quantidades diferentes para 3 salinidades diferentes, respectivamente: 30, 34 e 38. Para

amostras com salinidade 30, pesou-se 1,5 g de sal. Para amostras com salinidade 34, pesou-se 1,7 g de sal. Por fim, para as amostras com salinidade 38, pesou-se 1,9 g de sal. Foram 8 amostras de salinidade 30, 8 amostras de salinidade 38 e 4 amostras de salinidade 34.

Os sais foram misturados à 50 mL de água mili-q e os frascos foram levados ao agitador magnético, contendo uma bagueta magnética na amostra, para que ocorresse a agitação e a completa dissolução dos sais. As amostras foram agitadas em torno de 20 minutos. Aquelas usadas para o teste de recuperação, continham o maior nível de salinidade, assim as 3 tinham 1,9 g de sal.

#### **5.2.4 Preparo do padrão**

A partir do padrão de mix dos 16 HPAs, de  $2,0 \times 10^6 \mu\text{g L}^{-1}$ , fez-se um outro padrão de  $40.000 \mu\text{g L}^{-1}$  em metanol. Esse padrão foi preparado em metanol para facilitar a dissolução do mesmo na água. Para o preparo dos experimentos, uma alíquota de  $125 \mu\text{L}$  desse segundo padrão foi transferida para um béquer contendo um volume de 50 mL de água salina, para se obter uma concentração de  $100 \mu\text{g/L}$  desejada de HPA, em água salina.

#### **5.2.5 Teste de recuperação para extração líquido-líquido**

Foram realizados 3 testes de recuperação de extração líquido-líquido. Em 50 mL de água salina, se inseriu  $20 \mu\text{L}$  do padrão de  $40.000 \mu\text{g L}^{-1}$  do mix de HPAs, preparado previamente. Dessa forma, na amostra contaminada de água salina, o objetivo foi obter uma concentração de  $16 \mu\text{g L}^{-1}$ . Foi selecionado uma concentração mais baixa do que a trabalhada durante os experimentos, uma vez que o objetivo foi apenas otimizar o processo, gerar menos descartes e ter conhecimento do quanto seria recuperado nesse processo.

Cada béquer com água contaminada foi totalmente envolto e coberto por papel alumínio, para minimizar volatilizações, bem como oxidações pela luz do laboratório. Essas amostras não passaram pelo processo de degradação com luz UV-A e não tiveram contato com o catalisador, dióxido de titânio. Foram usadas apenas para representar o grau de recuperação do processo.

De acordo com o que foi trabalhado no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA, a faixa de recuperação de HPAs desejável é de 60-110%. Durante esses testes, foi realizado 1 branco, seguindo a norma do laboratório de fazer uma média de 10% de brancos para os experimentos que são realizados.

### 5.2.6 Planejamento experimental

Os experimentos foram realizados seguindo-se um planejamento experimental fatorial de  $2^4$ , variando-se os seguintes fatores: salinidade; concentração do catalisador; tempo; e temperatura.

Os valores de salinidade selecionados seguiram uma tendência dos valores relacionados as águas brasileiras, assim como se procedeu para a temperatura. A concentração do catalisador foi selecionada a partir da literatura, sendo no entanto adaptada de acordo com os procedimentos analíticos empregados no LEPETRO/NEA/IGEO/UFBA. Ferreira (2015) preconiza passos para se seguir num planejamento experimental e estes foram realizados nesse artigo, respectivamente: seleção dos fatores envolvidos no processo; definição criteriosa do domínio experimental dos fatores; avaliação preliminar dos fatores no processo; aplicação de metodologia de superfície de resposta; e por fim a validação do método. A forma aleatória do planejamento fatorial gerada (Quadro 5), teve o objetivo de evitar efeitos de fatores que pudessem influenciar nos resultados.

**Quadro 5** - Planejamento experimental de fatores com os níveis que foram trabalhados nos experimentos

Corridas	Salinidade	Temperatura	Concentração	Tempo
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
6	1	-1	1	-1
19	0	0	0	0
5	-1	-1	1	-1
16	1	1	1	1
14	1	-1	1	1
2	1	-1	-1	-1
17	0	0	0	0
15	-1	1	1	1
3	-1	1	-1	-1
20	0	0	0	0
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
7	-1	1	1	-1
4	1	1	-1	-1
13	-1	-1	1	1
18	0	0	0	0
10	1	-1	1	1
1	-1	0	-1	-1

Elaboração: A autora

O domínio experimental que foi trabalhado no processo de degradação fotocatalítica, está disposto no Quadro 6. O pH é um fator que não foi trabalhado uma vez que, durante o planejamento experimental, o fator tem que ficar constante no domínio a ser trabalhado. De acordo com alguns trabalhos na literatura, ao se iniciar a fotocatalise heterogênea, há uma alteração natural do pH do meio, assim alterando o seu valor inicial, prejudicando o planejamento experimental fatorial (LAIR et al., 2008).

**Quadro 6** - Domínio dos fatores variáveis, demonstrando os níveis em seus valores, que foram trabalhados nos experimentos

<b>Parâmetros</b>	<b>Salinidade</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Concentração do catalisador (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo (min)</b>
<b>(-1)</b>	30	20	0,1	30
<b>(0)</b>	34	24	0,2	75
<b>(+1)</b>	38	28	0,3	120

Elaboração: A autora.

Para o início dos experimentos, uma alíquota de 125 µL do padrão de 40.000 µg L<sup>-1</sup> foi transferida do mix de HPAs para o béquer contendo água salina. O dióxido de titânio foi adicionado posteriormente, como forma de simular uma ordem de contaminação e remediação real ambiental.

Posteriormente a bagueta magnética era introduzida na amostra para que, durante o processo de fotocatalise heterogênea, ocorresse também uma agitação leve, para simular a agitação da água do mar. Ao terminar a degradação de cada amostra, a bagueta foi retirada com uma espátula e lavada para que não transferisse contaminação de HPA restante, de uma amostra para outra, minimizando erros.

Ao finalizar o tempo de fotocatalise de cada amostra, seguindo-se os padrões do planejamento experimental, a amostra de cada béquer foi sendo filtrada utilizando-se o filtro seringa adequado para a separação do TiO<sub>2</sub> da amostra de água. Após o uso os filtros foram descartados e as amostras límpidas foram transferidas para recipientes cobertos com papel alumínio, e então armazenadas.

Para finalizar o processo, as amostras foram pré-concentradas, por meio do processo de separação, extração líquido-líquido. Esses processos foram realizados da mesma forma que os testes de recuperação já descritos. Ao final de cada extração, se coletou 1000 µL da amostra filtrada, transferindo-se essa alíquota para um vaio com septo, que foi enviado, assim, para o processo analítico.

Durante os experimentos foram realizados 3 brancos, o branco do catalisador (contendo o contaminante e passado por todo o processo sem a presença do  $\text{TiO}_2$ ) e dois brancos do experimento com ausência do analito.

### 5.2.7 Método de análise

As amostras foram analisadas no cromatógrafo gasoso Agilent Technologies 7890B, acoplado com amostrador automático 7693, e detector de massas 5977A. O volume de injeção foi de  $1\mu\text{L}$  modo splitless. Uma rampa de temperatura se iniciando por  $55^\circ\text{C}$  por 1 minuto, subindo  $27^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir  $300^\circ\text{C}$ , se mantendo por 6 minutos, foi utilizada.

## 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir dos testes de recuperação de HPAs, durante os processos de extração, se obteve uma perda de 13,46 %, concluindo que a taxa de recuperação é de 86,54 %. Assim, 13,46 % de perda do resultado obtido foi referente às perdas do processo de extração como volatilização, erro do analista nas medidas e manuseio, má lavagem das vidrarias usadas, entre outros fatores.

A partir dos cromatogramas de todos os 20 experimentos, foi possível obter a porcentagem de degradação total dos HPAs após o processo de degradação realizada em laboratório (Tabela 2). A degradação de todo o processo foi de 96,96% a 97,27%, demonstrando ser uma técnica muito eficiente para a minimizar HPAs presentes na água do mar, degradando desde HPAs mais leves até os mais pesados. Deve-se ressaltar que esses valores podem ter chegado a 100%, porém devido ao limite de quantificação do equipamento de análise, não há como determinar com exatidão.

Mesmo havendo uma elevada degradação, é interessante ressaltar que de acordo com a Resolução Conama 357/2005, a concentração de HPAs permitida no meio ambiente é de  $0,018\ \mu\text{g L}^{-1}$ . Os resultados obtidos com a análise, foram acima do que é permitido pela Conama, uma vez que, muitos resultados deram abaixo do limite de quantificação do cromatógrafo gasoso utilizado. Sendo assim foi necessário usar o valor de limite de quantificação de alguns compostos para realização dos cálculos, no entanto, devido a essa limitação do equipamento, os resultados podem ter gerado uma degradação maior do que a calculada.

**Tabela 2-** Resultado do planejamento experimental fatorial, a partir das concentrações finais obtidas pela cromatografia gasosa, demonstrando a porcentagem de degradação final dos HPAs relacionado à todo o processo.

<b>Corridas</b>	<b>Salinidade</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Concentração</b>	<b>Tempo</b>	<b>Degradação (%)</b>
1	-1	-1	-1	-1	96,96
2	1	-1	-1	-1	97,23
3	-1	1	-1	-1	97,24
4	1	1	-1	-1	97,24
5	-1	-1	1	-1	97,25
6	1	-1	1	-1	97,25
7	-1	1	1	-1	97,26
8	1	1	1	-1	97,25
9	-1	-1	-1	1	97,25
10	1	-1	-1	1	97,26
11	-1	1	-1	1	97,26
12	1	1	-1	1	97,27
13	-1	-1	1	1	97,26
14	1	-1	1	1	97,26
15	-1	1	1	1	97,27
16	1	1	1	1	97,26
17	0	0	0	0	97,25
18	0	0	0	0	97,25
19	0	0	0	0	97,25
20	0	0	0	0	97,25

Elaboração: A Autora

O cálculo da degradação ocasionada pela técnica foi realizado a partir da equação III, se multiplicando a concentração final do HPA por 86,5%, que é a taxa de recuperação a partir da seguinte equação III.

$$Degradação\ fotocatálise = Degradação(total) \times 0,865 \quad (III)$$

Assim a partir desses valores foi obtida a degradação ocasionada pela técnica (Tabela 3).

De posse dos resultados, realizou-se o tratamento dos dados utilizando-se o Action, com o objetivo de se fazer o estudo estatístico dos dados. Na Tabela 8, tem-se os dados ANOVA do planejamento experimental fatorial realizado. Esse planejamento foi construído para um intervalo de confiança de 90%.

De acordo com Rodrigues e Lemma (2009), é completamente aceitável, sendo considerada significativa, análises estatísticas que possuam parâmetros com p-valores menores que 10% ( $p < 0,1$ ). Para processos que possuam grande variabilidade inerentes e em

uma seleção de variáveis, é melhor aceitar o valor de p menor 0,1, a ter que deixar algum fator importante fora da análise.

**Tabela 3** - Degradação gerada apenas pela técnica da fotocatalise após contabilizar as perdas geradas pelo processo de extração líquido-líquido

<b>Corridas</b>	<b>Degradação total do processo (%)</b>	<b>Degradação pela fotocatalise (%)</b>
1	96,96	83,91
2	97,23	84,14
3	97,24	84,15
4	97,24	84,15
5	97,25	84,16
6	97,25	84,16
7	97,26	84,16
8	97,25	84,16
9	97,25	84,16
10	97,26	84,17
11	97,26	84,16
12	97,27	84,17
13	97,26	84,17
14	97,26	84,17
15	97,27	84,17
16	97,26	84,17
17	97,25	84,16
18	97,25	84,16
19	97,25	84,16
20	97,25	84,16

Elaboração: A Autora.

Ao analisar a Tabela 4, pode-se concluir que os fatores que influenciaram para a degradação dos HPAs no processo são: concentração do catalisador; e Tempo. Essas variáveis foram estatisticamente significativas, com 90% de confiança, ou seja, possuem um p-valor ou probabilidade de significância menor que 0,1. Salinidade e temperatura, por essa análise, não apresentaram influência na degradação. Pela tabela ANOVA, o sistema não apresentou nenhuma interação entre os fatores.

A partir dos dados obtidos pela da tabela ANOVA é possível se realizar o Teste F. Para o teste F é necessário se calcular o  $F_{\text{Calculado}}$  com a média de todos os valores de F, resultando em 2,363. Pelo excel pode-se saber o  $F_{\text{Tabelado}}$  inserindo a fórmula INVF na célula. A partir dos valores da ANOVA, se obteve um  $F_{\text{Tabelado}}$  de 2,416. Portanto como o  $F_{\text{Calculado}}$  foi menor do que o  $F_{\text{Tabelado}}$ , levando ao entendimento de que o planejamento experimental no domínio trabalhado não é ideal para representar o processo. Assim a estatística não pode tirar dados sobre o processo, para otimizar e nem gerar gráficos de nível ou mesmo equação.

**Tabela 4 - Resultados estatísticos ANOVA gerados pelo programa Action**

<b>Fatores</b>	<b>G.L.</b>	<b>Soma de Quadrados</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>Estat. F</b>	<b>p-valor</b>
<b>Salinidade</b>	1	0,004	0,004	1,890	0,202
<b>Temperatura</b>	1	0,005	0,005	2,258	0,167
<b>Concentração</b>	1	0,008	0,008	3,451	0,096
<b>Tempo</b>	1	0,010	0,010	4,022	0,075
<b>Salinidade:Temperatura</b>	1	0,004	0,004	1,731	0,220
<b>Salinidade:Concentração</b>	1	0,005	0,005	2,000	0,190
<b>Salinidade:Tempo</b>	1	0,004	0,004	1,603	0,237
<b>Temperatura:Concentração</b>	1	0,005	0,005	1,972	0,193
<b>Temperatura:Tempo</b>	1	0,004	0,004	1,783	0,214
<b>Concentração:Tempo</b>	1	0,007	0,007	2,923	0,121
<b>Resíduos</b>	9	0,023	0,002		

Elaboração: A autora.

A partir na análise dos valores de F é possível gerar no programa Action, uma tabela de Efeitos (Tabela 5). Com os resultados descritos nessa tabela, analisa-se que os efeitos mais significativos foram para as variáveis concentração e Tempo, por possuírem maiores valores e que as 4 variáveis são significativas no processo de degradação por possuírem resultados positivos. A análise obtida a partir da tabela de efeitos corrobora com os resultados obtidos a partir da tabela de ANOVA, em análise do p-valor.

**Tabela 5 – Resultados dos efeitos a partir da tabela ANOVA gerado pelo programa Action**

<i>Efeitos</i>	
<b>Intercepto</b>	
<b>Salinidade</b>	0,034875
<b>Temperatura</b>	0,038125
<b>Concetração</b>	0,047125
<b>Tempo</b>	0,050875
<b>Salinidade:Temperatura</b>	-0,03338
<b>Salinidade:Concentração</b>	-0,03588
<b>Salinidade:Tempo</b>	-0,03213
<b>Temperatura:Concentração</b>	-0,03563
<b>Temperatura:Tempo</b>	-0,03388
<b>Concentração:Tempo</b>	-0,04338

Elaboração: A autora.

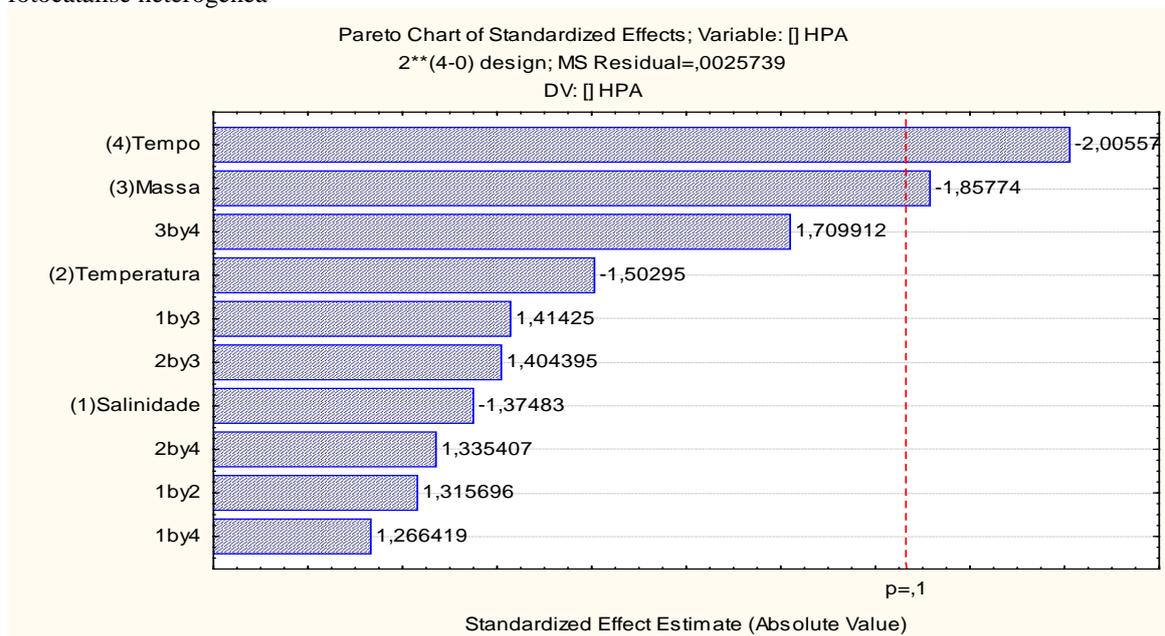
Para aumentar a concentração do catalisador para um mesmo volume de amostra, é necessário se adicionais mais massa de catalisador. Quanto mais massa na amostra, maior será a quantidade de partículas presentes no meio reacional, assim como a área superficial do catalisador em contato com os HPAs presentes na água. Dessa forma, quanto maior a área

superficial, haverá mais sítios ativos disponíveis, liberando uma maior quantidade de radicais hidroxilas no meio e oxidando por fim uma maior quantidade de HPAs.

Por conseguinte, quanto maior a concentração do catalisador, maior será a degradação, comprovando o resultado obtido tanto pela ANOVA quanto pelo gráfico de pareto na Figura 15. O Tempo foi uma variável significativa, possivelmente por permitir na faixa trabalhada uma maior quantidade de reações oxidativas pelo radical hidroxila. Assim quanto maior a faixa de tempo analisada maior a quantidade de reações nos sítios ativos do catalisador. A variável Tempo é crucial, pois ele permitirá uma maior quantidade de reações. Essa variável foi considerada mais influente no processo, de acordo com o gráfico de pareto.

O gráfico de pareto foi construído para um intervalo de confiança de 90%, e todas as barras que se encontram após esse intervalo, são significantes no processo, comprovando a interpretação da tabela ANOVA. Esse gráfico expressa a significância dos fatores e suas interações, demonstrando quais fatores interferem no processo. Dessa maneira, como já visto na tabela ANOVA e tabela de Efeitos, os fatores que influenciam no processo são: Tempo e Concentração de catalisador.

**Figura 15** - Gráfico de pareto demonstrando fatores influentes para degradação de HPAs a partir da fotocatalise heterogênea



Fonte: A autora.

#### 5.4 CONCLUSÃO

A partir dos experimentos realizados foi possível se verificar que a fotocatalise heterogênea de HPAs em água do mar, se portou como uma técnica de remediação muito eficiente, pois em um tempo estabelecido de 30 minutos, conseguiu degradar 84,17% do

contaminante. A partir das análises estatísticas, o gráfico de Pareto demonstrou que tanto a concentração do catalisador quanto tempo, foram variáveis que influenciaram no processo, para uma análise com intervalo de confiança de 90%. Entre as variáveis influenciadoras, o tempo demonstrou ter maior interação com os resultados, sendo o mais influente na degradação de HPAs. A partir dos resultados obtidos pela estatística F, foi possível concluir, que as variáveis concentração e tempo foram as únicas que influenciaram significativamente no processo de degradação de HPA em água salina, corroborando o resultado obtido pelo gráfico de Pareto. Dessa forma recomenda-se a realização de um novo planejamento experimental para essas variáveis, trabalhando melhor o domínio das mesmas, com o objetivo de se obter um resultado de degradação com valores mais distantes entre si, uma vez que os resultados obtidos foram muito próximos se diferenciando apenas em casas decimais, dificultando uma melhor análise estatística. É interessante que na realização desse outro planejamento experimental, se estude a influência da salinidade com outros domínios, para se obter uma conclusão mais ideal, uma vez que há tantas ideias controversas sobre sua influência na degradação de HPAs.

## **6 CONCLUSÕES GERAIS**

Com a pesquisa da literatura, se concluiu que a fotocatalise heterogênea é uma técnica recente, com necessidade de mais pesquisas, mas que já demonstra resultados promissores por degradar contaminantes orgânicos, incluindo os HPAs, em curto prazo, bem como por ativar o catalisador com a luz solar (fotólise), inclusive em dias nublados. Há uma versatilidade quanto ao tipo e uso dos catalisadores.

Por conseguinte, com os experimentos realizados, foi possível evoluir em conhecimento com a parte metodológica experimental, bem como com a análise estatística, a partir de um planejamento experimental fatorial. Com os resultados observou-se uma elevada degradação ocasionada pela técnica de 84,17% em um período de meia hora. Com a análise estatística, se constatou, que as variáveis concentração do catalisador e tempo, foram as mais significativas para os processos de degradação de HPAs em água salina com dióxido de titânio como catalisador, corroborando com o que foi visto na pesquisa de literatura.

Por fim, com a realização desse projeto, é possível pontuar algumas recomendações para um próximo trabalho. É interessante realizar um outro planejamento, modificando o domínio, estudando melhor assim as variáveis, sendo possível otimizar o processo.

É interessante para um próximo projeto utilizar o método de extração SPME (microextração em fase sólida), com o objetivo de minimizar quantidade de descarte e gerar menos perdas de HPAs durante o processo. É interessante abranger o estudo a outras matrizes aquosas como água de produção e analisar sua influência no processo de degradação. Por fim, analisar e estudar a influência de outros catalisadores, nesse sistema de degradação.

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, J.A.; AUGUSTO, F; JARDIM, I. C. S. F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, São Paulo v. 35, n. 3, p. 17-43, set. 2010.

AUGUGLIARO V., BAIOCCHI C., PREVOT A. B., GARCÍA-LÓPEZ E., LODDO V., MALATO S., MARCÍ G., PALMISANO L., PAZZI M., PRAMAURO E. Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> under solar irradiation. **Chemosphere**, Palermo, v. 49, n. 10, p. 1223–1230, dez. 2002.

BISPO, J. R. L. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água produzida por extração em fase sólida e cromatografia gasosa com detector de ionização de chama**. 2005. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Sergipe, Alagoas, 2005.

BRASIL. Resolução do CONAMA n° 357, de 17 de Março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Poder executivo, Brasília, DF, n° 53, p. 58-63, 2005.

BRASIL. Resolução do CONAMA n° 410, de 4 de Maio de 2009. Prorroga o prazo para complementação das condições e padrões de lançamento de efluentes, previsto no art. 44 da Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, e no art. 3o da Resolução n° 397, de 3 de abril de 2008. **Diário Oficial da União**. Poder executivo, Brasília, DF, n° 83, p. 106, 2009.

BRASIL. Resolução do CONAMA n° 430, de 13 de Maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Diário Oficial da União**. Poder executivo, Brasília, DF, n° 92, p. 89, 2011.

BRITO, N.N.; SALES, P.T.F.; PELEGRINI, R.T. Photochemical Treatment of Industrial textile Effluent Containing Reactives Dyes. **Environmental Technology**, Goiânia, v. 28, n. 3, p. 321-328, mar. 2007.

BRITO, N. N.; SILVA, V. B. M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Campinas, v. 01, n. 3, p. 36-47, ago. 2012.

BRUYN, W., CLARK, C. D., OTELLE, K., AIONA, P. Photochemical degradation of phenanthrene as a function of natural water variables modeling freshwater to marine environments. **Marine Pollution Bulletin**, Orange, v. 64, n. 3, p.532-538, mar. 2012.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. 1. ed. Rio de Janeiro, RJ: Editora E-papers. 2003. 260 p.

CARUSO, M. S. F.; ALABURDA, J. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos – Benzo(a)pireno; uma revisão. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 67, n. 1, p. 1-27, abr. 2008.

- CHEN, D.; SIVAKUMAR, M.; RAY, A. K. Heterogeneous Photocatalysis in Environmental Remediation. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 8, n. 5-6, p. 505-550, 2000.
- D'AURIA, M.; EMANUELE, L.; RACIOPPI, R.; VELLUZZI, V. Photochemical degradation of crude oil: Comparison between direct irradiation, photocatalysis and photocatalysis on zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, Potenza, v. 164, n. 1, p. 32-38, mai. 2009.
- FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. 2005. 160 f. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento)-Escola de engenharia de São Carlos, São Carlos, 2005.
- FERREIRA, S. L.C. **Introdução às técnicas de planejamento de experimentos**. Salvador, Vento Leste. 2015. 190p.
- GOUVÊA, C. A. K. **Remediação de efluentes derivados da indústria têxtil e papelaria utilizando fotocatalise heterogênea. Desenvolvimento, caracterização e otimização de fotocatalisadores**. 2000. 196 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.
- GONG, Y.; FU, J.; O'REILLY, S.E.; ZHAO, D. Effects of oil dispersants on photodegradation of pyrene in marine water. **Journal of Hazardous Materials**, Auburn, v. 287, p.142-150, abr. 2015.
- GREEN, C. E.; STANSBERRY, A., SCZECZOWSKI, J. NELSON, Y. Enhanced biodegradation of hydrocarbon contaminants using photocatalytic pretreatment. **In-situ Aeration and Aerobic remediation, physical or chemical pretreatment approaches**, Califórnia, v. 6, n. 10, p. 311-318, 2001.
- HSU, Y.; HSIUNG, T.; WANG, H. P.; FUKUSHIMA, Y.; WEI, Y.; CHANG, J. Photocatalytic degradation of spill oils on TiO<sub>2</sub> nanotube thin films. **Marine Pollution Bulletin**, Tainan, v. 57, n. 6-12, p. 873-876, abr. 2008.
- JUNGNICKEL, H.; FUND, R.; TENTCHERT, J.; RELCHARDT, P.; LAUX, P.; HARBACH, H.; LUCH, A. Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS)-bases analysis and imaging of polyethylene microplastics formation during sea surf simulation. **Science of the Environmental**, Berlin, v. 563-564, p. 261-266, set. 2016
- LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; HOUAS, A.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARS, C.; HERMANN, J-M. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titânia. **Applied catalysis b: environmental**, Lyon, v. 39, n. 1, p. 75-90, nov. 2002.
- L'AMOUR, R. J. A.; AZEVEDO, E. B.; LEITE, S. G. F.; DEZOTTI, M. Removal of phenol in high salinity media by a hybrid process (activated sludge + photocatalysis). **Separation and Purification Technology**, Rio de Janeiro, v. 60, n. 2, p. 142-146, abr. 2008.
- LAIR, A.; FERRONATO, C.; CHOVELON, J.; HERRMAN, J. Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic

anions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Lyon, v. 193, n. 2-3, p. 193–203, jan. 2008.

LIANG, J.; CHEN, B.; ZHANG, B.; ZHENG, J. LIU, B. Naphthalene degradation in seawater by UV irradiation: The effects of fluence rate, salinity, temperature and initial concentration. **Marine Pollution Bulletin**, St. John's, v. 81, n. 1, p. 149-156, abr. 2014.

LIANG, J.; CHEN, B.; ZHANG, B.; LI, P. Process simulation and dynamic control for marine oily wastewater treatment using UV irradiation. **Water Research**, St. John's, v. 8, p.101-112, set. 2015.

LOCATELLI, M.A.F.; LUCENA, A. D. S.; ROCHA, O.R.S.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, V.L.S. Avaliação da degradação do HPA no tratamento de borra de petróleo por fotocatalise heterogênea. In: **Associação Brasileira de Química - Química Ambiental**. Natal, set. 2007.

LOUREIRO, M. A. **Estudo do tratamento por oxidação avançada de solos da refinaria Abreu e Lima(PE) contaminados por hidrocarbonetos**. 2010. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

MACEDO, L.C.; PAULI, E. D.; MANECHINI, B. P.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Remediação de águas residuárias por fotocatalise heterogênea: Estudo dos parâmetros experimentais a fotocatalise eletroquímica. **Ciências exatas e tecnológica de Londrina**, Londrina, v. 7, n. 1, p. 11-21, jun. 2006.

MONTAGNER, C. C., PASCHOALINO, M. P., JARDIM, W. F. Aplicação de fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. **Caderno Temático UNICAMP**, Campinas, v. 04, fev. 2005.

MUFF, J.; SOGAARD, E. G. Identification and fate of halogenated PAHs formed during electrochemical treatment of saline aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, Dinamarca, v. 186, n. 2-3, p. 1993-2000, fev. 2010.

MUNEER, M.; PHILIP; R., DAS; S. Photocatalytic degradation of waste water pollutants. Titanium dioxide-mediated oxidation of a textile dye, acid blue 40. **Research on Chemical Intermediates**, vol. 23, nº3, p. 233–246, 1997.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology. C: Photochemistry Review**, Kanagawa, v.13, n. 3, p. 169-189, set. 2012.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 69-72, ago. 1998.

PELEGRINI, R. T., FREIRE, R. S., DURAN, N.; BERTAZZOLI, R. Photoassisted electrochemical degradation of organic pollutants on a DSA type oxide electrode: process test for a phenol synthetic solution and its application for the E1 bleach Kraft mill effluent. **Environmental Science & Technology**, Campinas, v. 35, n. 13, p. 2849-2853, jul. 2001.

PERALTA-ZAMORA, P. G.; ESPOSITO, E.; REYES, J. DURAN, N. Remediação de Efluentes Derivados da Indústria de Papel e Celulose. Tratamento Biológico e Fotoquímico. **Química Nova**, Campinas, v. 20, n. 2, p. 186-190, ago. 1997.

PEREIRA NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BARCK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica. **Química Nova**, Niterói, v. 23, n. 6, p. 765-773, maio 2000.

PETROBRAS; Atividade de perfuração marítima no Bloco BM-P-02, Bacia de Pelotas: Estudo ambiental de perfuração. Pg 1-44. 2012.

ROCHA, O.R.S.; SILVA, R. F.; SOBRINHO, M. A. M.; DUARTE, M. M. L.; SILVA, V. L. Avaliação da fotocatalise heterogênea no tratamento de borra de petróleo. In: 4º PDPetro. Out. 2007.

ROCHA, O. R. S. **Avaliação de diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de resíduo de petróleo**. 2010. 100 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2ª ed. Casa do espírito amigo, fraternidade, fé e amor. 2009. p. 135-232.

ROSS, J.R.M.; OROS, D. R. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the San Francisco Estuary water column. Sources, spatial, distributions, and temporal trends(1993-2001). **Chemosphere**, Oakland, v. 57, n. 8, p. 909-920, nov. 2004.

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**, Medellín, v. 478, p.201-225, abr. 2014.

SANSIVIERO, M. T. C.; FARIA, D. L. A. Influência térmica no nanocompósito fotocatalisador ZnO/TiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 55-59, jan. 2015.

SAQUIB, M., TARIQ, M.A., HAQUE, M.M., MUNEEER, M. Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Journal of Environment Management**, Aligarh, v.88, n. 2, p.300–306, jul. 2008.

SAEED, T.; ALI, L. N.; AL-BLOUSHI, A.; AL-HASHASH, H.; AL-BAHLOUL, M.; AL-KHABBAZ, A.; AL-KHAYAT, A. Effect of environmental factors on photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the water-soluble fraction of Kuwait crude oil in seawater. **Marine Environmental Research**, Kuwait, v. 72, n. 3, p. 143-150, set. 2011.

SHEMER, H.; LINDEN, K. Aqueous photo degradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorene, dibenzofuran, and dibenzothiophene. **Water Research**, Haifa, v. 41, n. 4, p. 853-861, mar. 2007.

SILVEIRA, M. V.; LOPES, T. J.; ROSA, G. R. N-arilação do imidazole via cul: Um tutorial para otimização de um Sistema catalítico através do planejamento experimental. **Educación Química**, Santo Antônio da Patrulha, v. 28, n. 1, p. 44-50, jan. 2016.

TAMMINEN, A; KRAMER, A.; LABES, A. WIEBE, M. G. Production of scopularide A submerged culture with *Scopulariopsis brevicaulis*. **Microbial Cell Factories**, Finlândia, p. 1-7, 2014

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos oxidativos avançados-Conceitos teóricos. **Caderno Temático UNICAMP**. Campinas, v. 3, ago. 2004.

TORAL, J.A.O. **Otimização de parâmetros no tratamento de efluentes têxteis através dos processos oxidativos avançados**. 2013. 52 f. Monografia (Graduação em Tecnologia em Processos Químicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, 2013.

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

WEN, S.; ZHAO, J. SHENG, G.; FU, J.; PENG, P. Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO<sub>2</sub>/water interfaces. **Chemosphere**, Guangzhou, v. 50, n. 1, p. 111-119, fev. 2002.

WEN, S.; ZHAO, J. SHENG, G.; FU, J.; PENG, P.; Photocatalytic reactions of pyrene at TiO<sub>2</sub>/water interfaces. **Chemosphere**, Guangzhou, v. 46, n. 6, p. 871-877, jan. 2003.

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**. Hong Kong. v. 168, n. 2-3, p. 1192-1199, set. 2009.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. M.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559-566, jul. 2014.

ZHANG, A.; ZHAO, S.; WHONG, L.; YANG, X.; ZHAO, Q.; FAN, J.; YUAN, X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater and sediments from the northern Liaodong Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, Dalian, v.113, n. 1-2, p. 592-599, dez. 2016.

ZHANG, L.; ZHANG, L.; LI, P.; GONG, Z.; LI, X. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO<sub>2</sub> under UV light. **Journal of Hazardous Materials**, Shenyang, v. 158, n. 2-3, p.478-484, out. 2008.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Photochemical transformations of water-soluble fraction (WSF) of crude oil in marine water. A comparison between photolysis and accelerated degradation with TiO<sub>2</sub> using GC-MS and UVF. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Rio de Janeiro, v. 155, n. 1-3, p. 243-252, fev. 2003.

## 7 ANEXO

<b>TABELA V - CLASSE 1 - AGUAS SALINAS</b>	
<b>PADRÕES PARA CORPOS DE ÁGUA ONDE HAJA PESCA OU CULTIVO DE ORGANISMOS PARA FINS DE CONSUMO INTENSIVO</b>	
<b>PARÂMETROS INORGÂNICOS</b>	<b>VALOR MÁXIMO</b>
Arsênio total	0,14 µg/L As
<b>PARÂMETROS ORGÂNICOS</b>	<b>VALOR MÁXIMO</b>
Benzeno	51 µg/L
Benzidina	0,0002 µg/L
Benzo(a)antraceno	0,018 µg/L
Benzo(a)pireno	0,018 µg/L
Benzo(b)fluoranteno	0,018 µg/L
Benzo(k)fluoranteno	0,018 µg/L
2-Clorofenol	150 µg/L
2,4-Diclorofenol	290 µg/L
Criseno	0,018 µg/L
Dibenzo(a,h)antraceno	0,018 µg/L
1,2-Dicloroetano	37 µg/L
1,1-Dicloroetano	3 µg/L
3,3-Diclorobenzidina	0,028 µg/L
Heptacloro epóxido + Heptacloro	0,000039 µg/L
Hexaclorobenzeno	0,00029 µg/L
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,018 µg/L
PCBs - Bifenilas Policloradas	0,000064 µg/L
Pentaclorofenol	3,0 µg/L