

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

N ° 70

P

P

E

Q



**Tratamento de Hidrocarbonetos
Policíclicos Aromáticos (HPA)
Contidos em Derivados de
Petróleo via Foto-Fenton Like e
Fotocatálise Heterogênea**

TESE DE DOUTORADO

Danielle Pires de Souza

Orientadora: Prof^a. Dra. Valdinete Lins da Silva
Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour

Recife/PE

Agosto / 2017

DANIELLE PIRES DE SOUZA

Tratamento de Hidrocarbonetos Policíclicos
Aromáticos (HPA) Contidos em Derivados de
Petróleo via Foto-Fenton Like e Fotocatálise
Heterogênea

Tese de doutorado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito para obtenção do título de
Doutora em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química
Linha de Pesquisa: Tecnologia do Petróleo,
Gás Natural e Biocombustíveis.

Orientadora: Prof^a Dr^a: Valdinete Lins
da Silva

Orientador: Prof. Dr.: Mohand Benachour

Recife
2017

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

S729t

Souza, Danielle Pires de.

Tratamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) contidos em derivados de petróleo via Foto-Fenton Like e fotocatalise heterogenea / Danielle Pires de Souza. - 2017.

176 folhas, il., tabs. e abr.

Orientadora: Prof^a. Dr^a.: Valdinete Lins da Silva.

Orientador: Prof Dr.: Mohand Benachour.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

Inclui Referências e Apêndices.

1.Engenharia Química. 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 3. Contaminantes emergentes. 4. Foto-Fenton-Like. 5. Fotocatálise heterogenea. 6. TiO2 e COT. I. Silva, Valdinete Lins da (Orientadora). II. Benachour, Mohand (Orientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-219

DANIELLE PIRES DE SOUZA

**TRATAMENTO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS (HPA) CONTIDOS EM DERIVADOS DE
PETRÓLEO VIA FOTO-FENTON LIKE E FOTOCATÁLISE
HETEROGÊNEA**

Linha de Pesquisa: Tecnologia do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 09 de Agosto de 2017 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Profa.Dra. Valdinete Lins da Silva/ DEQ-UFPE
(Orientadora)

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

Profa.Dra. Léa Elias Carneiro Zaidan/ DEQ-UFPE
(Examinadora Externa)

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

Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/ UFPE-DEQ
(Examinador Interno)

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

Profa.Dra. Yana Batista Brandão/ UACSA-UFRPE
(Examinadora Externa)

AGRADECIMENTOS

Grata a Ti, Senhor, por todas as bênçãos que me concedes, pelo amor incomparável que tens por mim. Deus Triúno, obrigada pelo Seu cuidado e misericórdia dispensado à mim durante toda a minha vida. Toda honra e louvor a Ti, por mais uma etapa concluída em minha vida. A sua presença é indispensável para o meu viver e por isso Te amo eternamente.

Aos meus amados pais, meu muito obrigada. Obrigada pelo amor, carinho, atenção e paciência dispensados à mim. À minha mãe Beatriz Pires, exemplo de mulher, guerreira, sábia, forte, doce e alegre, nunca poderei lhe retribuir por tudo o que fizeste e fazes por mim. Por todo amor que me concedes, por todo apoio e encorajamento de que preciso. O meu amor por ti ultrapassa barreiras e vai além do infinito. Ao meu pai, Geraldo Souza, exemplo de disposição, trabalho, força e a busca pela excelência. Obrigada por estar ao meu lado desde sempre, por seu apoio, pelo incentivo, pelo cuidado por mim, e principalmente pelo seu amor. Obrigada por tudo. Te amo imensamente e imensuravelmente.

À Ianira Marques, que me ama como uma filha e sempre acreditou em mim. Obrigada e obrigada. Amo você. Aos meus irmãos queridos, que são uma parte de mim, amo vocês. Aos meus sobrinhos Ian Lucas e Iago André que fazem a minha vida mais feliz e enriquecedora. Vocês ocupam um lugar especial no meu viver e o meu amor por vocês é enorme.

Aos meus tios e primos que sempre me apoiaram e a minha família que eu tanto amo. Um agradecimento especial à minha tia Betânia Pires e ao meu tio Ageu Pires (*in memorian*), que sempre me trataram como uma filha, com muito amor e sempre dispostos a ajudar. Amo vocês, muito obrigada por tudo. Tia Betânia, a senhora foi essencial para a conclusão de mais essa etapa da minha vida. Obrigada pelo cuidado cheio de amor e carinho com que me trata.

Aos meus amigos de fé, da Igreja Adventista do Sétimo Dia, pelo companheirismo, consolo, ajuda, incentivo e orações. Vocês torceram por mim e estiveram ao meu lado. Vocês fazem parte da minha família e os amo como tal.

Aos meus amigos queridos que alegam a minha vida e me apoiaram nessa jornada: Maria Claudinete Farias, Carlos Gustavo, Elaiza Rocha, Geovana Araújo, Elizângela Santos e Cristiane Santana.

Aos amigos, direção e administração do Colégio Adventista, obrigada por todo o apoio.

À minha querida orientadora, prof.^a Dr.^a Valdinete Lins, pela sua orientação, seu apoio constante, amizade, carinho, disponibilidade e por cuidar dos seus alunos como filhos. Seu exemplo de dedicação e amor à ciência é um lindo exemplo.

Ao meu querido coorientador prof^o. Dr. Mohand Benachour, um exemplo para todos os seus alunos. Obrigada pela orientação, pela ajuda constante, pelo carinho, pela paciência, pela disposição em sempre ajudar. Agradeço a Deus por ter Ihe colocado em minha vida.

Aos meus amigos da UFPE, Luiz Carlos, Renata Sales, Léa Zaidan, Joanna Cysneiros, Daniella Carla, Pérsio Alexandre, Sibéria Caroline, Juan Felipe, Ana Maria, Yana Brandão, Cristiane Ferreira, Júlia Barbosa e Grazielle Nascimento. Nossas risadas, aperreios, almoços, experimentos, congressos e artigos, nunca serão esquecidos, vocês são especiais para mim.

À Nailza Arruda e Liliane pelo empenho em disponibilizar as amostras para a pesquisa.

À todos do LEAQ, que ajudaram direta ou indiretamente nessa pesquisa.

À aluna de graduação, Nayane Fidelis, pela ajuda nos experimentos.

Ao programa de pós-Graduação do DEQ/UFPE na pessoa de Priscila Macêdo e Flávio Garret.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

“Ainda que a figueira não floresça, nem haja fruto na vide; o produto da oliveira minta, e os campos não produzam mantimento; as ovelhas sejam arrebatadas do aprisco, e nos currais não haja gado, todavia, eu me alegro no Senhor, exulto no Deus da minha salvação. O Senhor Deus é a minha fortaleza, e faz os meus pés como os da corça, e me faz andar altaneiramente...”

(Habacuque 3:17-19, Bíblia Sagrada).

RESUMO

A geração de resíduos tem contribuído no aumento da poluição ambiental, visto os mesmos serem tratados, em sua maioria, inadequadamente. Dentre esses poluidores, os Contaminantes Emergentes (CE) são considerados como uma descoberta recente, em concentrações na ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} e até pg.L^{-1} , apresentando alta toxicidade e persistência. Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), uma das classes dos CE, apresentam dois ou mais anéis aromáticos conjugados, lipofílicos, ubíquos, apresentando-se como potenciais carcinogênicos, mutagênicos e/ou teratogênicos. As fontes desses compostos são naturais ou antropogênicas, sendo a segunda mais expressiva. Os tratamentos convencionais de efluentes, não são eficientes na degradação desses compostos, logo, técnicas alternativas como os Processos Oxidativos Avançados (POA) estão sendo utilizadas no tratamento dos mesmos. O POA gera radicais hidroxilas livres, reagindo com compostos orgânicos, produzindo CO_2 e H_2O . Este trabalho teve por objetivo a identificação e quantificação no Cromatógrafo Gasoso acoplada à Espectrometria de Massa (CG-EM) dos HPA presentes em duas amostras contendo derivados de petróleo. O tratamento proposto foi o Foto-Fenton-Like ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$) e a Fotocatálise Heterogênea ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), utilizando radiação UV-A e *Sunlight*. A conversão do Carbono Orgânico Total (COT) foi medida, a modelagem cinética do tipo *Lumped Kinetic Model* (LKM), foi testada e ensaios de toxicidade foram realizados com quatro sementes de hortaliças e uma semente de grão. Quinze HPA prioritários pela *Environmental Protection Agency* (EPA) foram identificados, com concentração total de HPA de $127,04 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $80,57 \mu\text{g.L}^{-1}$ nas Amostras 1 e 2 respectivamente. Os maiores percentuais das degradações obtidas na Amostra 1, radiação UV-A e *Sunlight*, respectivamente, foram de 84,6% e 80,44%, nos maiores níveis dos reagentes utilizados, e com o POA do tipo $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Os percentuais degradativos da Amostra 2, radiação UV-A e *Sunlight*, respectivamente, foram de 70,7% e 92,31%, nos maiores níveis dos reagentes utilizados, e com o POA do tipo $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. O COT da Amostra 1 e 2, respectivamente, 1074 mgC.L^{-1} e 13650 mgC.L^{-1} , onde a mineralização obtida na Amostra 1, foi de 34,94% e 66,02% radiação UV- A e *Sunlight* respectivamente. Na Amostra 2, obtiveram-se 13,99% e 37,05% de conversão com as radiações UV-A e *Sunlight*, respectivamente. O ajuste do modelo cinético foi favorável, apresentando baixos erros residuais. O ensaio de toxicidade comprovou o alto grau tóxico das amostras e do seus intermediários formados.

Palavras-chaves: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Contaminantes emergentes. Foto-Fenton-Like. Fotocatálise heterogênea. TiO_2 e COT.

ABSTRACT

The generation of waste has contributed to the increase of environmental pollution, since most of them are treated inadequately. Among these pollutants, the Emerging Contaminants (EC) are considered as a recent discovery, in concentrations in the order of $\mu\text{g.L}^{-1}$ to ng.L^{-1} and up to pg.L^{-1} , presenting high toxicity and persistence. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH), one of CE class, have two or more conjugated aromatic rings, lipophilic, ubiquitous, presenting as carcinogenic, mutagenic and/or teratogenic potentials. The sources of these compounds are natural or anthropogenic, the second being more expressive. Conventional treatments of effluents are not efficient in the degradation of these compounds, so alternative techniques such as Advanced Oxidative Processes (AOP) are being used to treat them. The AOP generates free hydroxyl radicals, reacting with organic compounds, producing CO_2 and H_2O . The objective of this work was to identify and quantify the HPA mass spectrometry (GC-MS) in two samples containing petroleum derivatives. The proposed treatment was Photo-Fenton-Like ($\text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} + (\text{Fe}^{3+})$) and Heterogeneous Photocatalysis ($\text{TiO}_2 / \text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2$), using UV-A and Sunlight radiation. Total Organic Carbon (TOC) conversion was measured, *Lumped Kinetic Model* (LKM) kinetic modeling was tested and toxicity tests were performed with four seeds of greenery and one seed of grain. Fifteen priority HPA by the Environmental Protection Agency (EPA) were identified, with a total HPA concentration of $127.04 \mu\text{g.L}^{-1}$ and $80.57 \mu\text{g.L}^{-1}$ of samples 1 and 2 respectively. The highest percentages of degradations obtained in Sample 1, UV-A and Sunlight, respectively, were 84.6% and 80.44%, at the highest levels of the reagents used, and with the AOP of type $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. The degradative percentages of Sample 2, UV-A and Sunlight, respectively, were 70.7% and 92.31%, at the highest levels of the reagents used, and with the POA of type $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. The TOC of sample 1 and 2, respectively, 1074 mgC.L^{-1} and 13650 mgC.L^{-1} , where the mineralization obtained in sample 1 was 34.94% and 66.02% UV-A and Sunlight respectively. In sample 2, 13.99% and 37.05% conversion were obtained with UV-A and Sunlight, respectively. The fit of the kinetic model was favorable, presenting low residual errors. The toxicity test proved the high toxic degree of the samples and their formed intermediates.

Keywords: Aromatic polycyclic hydrocarbons. Emerging contaminants. Photo-Fenton-Like. Heterogeneous Photocatalysis. TiO_2 and TOC.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1- Tipos de Contaminantes Emergentes.	28
FIGURA 2 - Pressão de Vapor x / Massa Molecular de HPA.	33
FIGURA 3 - Fontes de emissão de HPA e distribuição do poluente.	37
FIGURA 4 - Fontes de petróleo e HPA no ambiente.	46
FIGURA 5 - Desenho esquemático do destino químico e biológico do petróleo e dos HPA na água e na terra.	47
FIGURA 6 - Formação de $\cdot\text{OH}$ nos POA.	57
FIGURA 7 - Classificação de POA.	58
FIGURA 8 - Mecanismo de fotoativação de TiO_2	63
FIGURA 9 - Esquema da decomposição por Fotocatálise de TiO_2 de poluentes.	64
Figura 10 - Modelo esquemático das reações.	69
FIGURA 11- Esquema da extração, cartucho. Detalhe ampliado.	74
FIGURA 12 - Fluxograma da extração.	74
FIGURA 13 - Esquema do reator de bancada.	76
FIGURA 14 - Reator com lâmpada <i>Sunlight</i>	76
FIGURA 15 - Fluxograma da toxicidade.	80
FIGURA 16 - Cromatograma padrão de HPA $200 \mu\text{g.L}^{-1}$	81
FIGURA 17 - Concentração dos HPA ($\mu\text{g.L}^{-1}$) – Amostra 1.	83
FIGURA 18 - Concentração dos HPA ($\mu\text{g.L}^{-1}$) – Amostra 2.	83
FIGURA 19 - Razões de identificação de origens.	87
FIGURA 20 - Carta de Pareto referente à degradação dos HPA total. Amostra 1 – UV-A.	91
FIGURA 21 - Superfície de resposta referente ao efeito $\text{TiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}_2$, Amostra 1 – UV-A.	92
FIGURA 22 - Gráfico de superfície referente ao efeito tempo e H_2O_2 . Amostra 1 – UV-A.	93
FIGURA 23 - Superfície referente ao efeito TiO_2 e tempo. Amostra 1 – UV-A.	94
FIGURA 24 - Carta de Pareto referente à degradação do HPA total, Amostra 1, <i>Sunlight</i>	96
FIGURA 25 - Superfície referente ao efeito tempo x H_2O_2 . Amostra 1 - <i>Sunlight</i>	97
FIGURA 26 - Gráfico de superfície referente ao efeito tempo x TiO_2 , Amostra 1- <i>Sunlight</i>	98
FIGURA 27 - Superfície de resposta referente ao efeito, $\text{TiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}_2$, Amostra 1 – <i>Sunlight</i>	99
FIGURA 28 - Carta de Pareto referente à degradação do HPA total. Amostra 2- UV-A.	102
FIGURA 29 - Superfície de resposta referente ao efeito, tempo versus TiO_2 . Amostra 2 – UV-A.	103
FIGURA 30 - Carta de Pareto referente à degradação do HPA total. Amostra 2- <i>Sunlight</i>	105
FIGURA 31 - Conversão do COT (%), Amostra 1 – UV-A.	107
FIGURA 32 - Conversão do COT (%), Amostra 1 – <i>Sunlight</i>	107
FIGURA 33 - Conversão do COT (%), Amostra 2 – UV-A.	111
FIGURA 34 - Conversão do COT (%), Amostra 2 – <i>Sunlight</i>	111
FIGURA 35 - Concentração do COT x Tempo, Amostra 1, radiação UV-A. ...	115

FIGURA 36 - Concentração do COT x Tempo, Amostra 1, radiação <i>Sunlight</i> .	115
FIGURA 37 - Concentração do COT x Tempo, Amostra 2, radiação UV-A. ...	116
FIGURA 38 - Concentração do COT x Tempo, Amostra 2, radiação <i>Sunlight</i> .	116
FIGURA 39 - Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo processo UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ , com as variáveis H ₂ O ₂ = 68,56 mmol, TiO ₂ =2000mg.L ⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 1, radiação UV-A.	118
FIGURA 40 - Comparação dos valores do COT residual experimental e o teórico previsto pelo modelo cinético agrupado pelo processo UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ , com as variáveis, = 68,56 mmol, TiO ₂ =2000mg.L ⁻¹ e tempo máximo= 6 horas, Amostra 1 radiação UV-A.....	119
FIGURA 41- Desvio relativo do COT em função do valor do COT experimental, Amostra 1, radiação UV-A.....	119
FIGURA 42 - Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo processo UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ , com as variáveis, H ₂ O ₂ = 8,56 mmol, TiO ₂ =2000 mg.L ⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 1, radiação <i>Sunlight</i>	121
FIGURA 43 - Comparação dos valores do COT residual experimental e o teórico previsto pelo modelo cinético agrupado pelo processo UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ , com as variáveis, H ₂ O ₂ = 68,56 mmol, TiO ₂ =2000mg.L ⁻¹ e tempo máximo= 6 horas, Amostra 1, radiação <i>Sunlight</i>	122
FIGURA 44 - Desvio relativo do COT em função do valor do COT experimental, Amostra 1, radiação <i>Sunlight</i>	122
FIGURA 45 - Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo processo UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ , com as variáveis, H ₂ O ₂ = 68,56 mmol,, TiO ₂ =2000mg.L ⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 2, radiação UV-A.	125
FIGURA 46 - Comparação dos valores do COT residual experimental e o teórico previsto pelo modelo cinético agrupado pelo processo UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ , com as variáveis, H ₂ O ₂ = 68,56 mmol, TiO ₂ =2000mg.L ⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 2, radiação UV-A.....	126
FIGURA 47 - Desvio relativo do COT em função do valor do COT experimental, Amostra 2, radiação UV-A.....	126
FIGURA 48 - Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo processo UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ , com as variáveis, H ₂ O ₂ = 68,56 mmol, TiO ₂ =2000 mg.L ⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 2, radiação <i>Sunlight</i>	128
FIGURA 49 - Comparação dos valores do COT residual experimental e o teórico previsto pelo modelo cinético agrupado pelo processo UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ , com as variáveis, H ₂ O ₂ = 68,56 mmol, TiO ₂ =2000mg.L ⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 2, radiação <i>Sunlight</i>	129
FIGURA 50 - Desvio relativo do COT em função do valor do COT experimental, Amostra 2, radiação <i>Sunlight</i>	129
FIGURA 51 - Germinação da Alfafa. Detalhe ampliado.	133
FIGURA 52 - Ensaios de ecotoxicidade, Trigo.	134
FIGURA 53 - Ensaios de ecotoxicidade, Agrião, sem germinação.	134
FIGURA 54 - Germinação da Chicória, Amostra 2, radiação UV-A. Detalhe ampliado.	137
FIGURA 55 - Rúcula não germinada, Amostra 2, radiação UV-A. Detalhe ampliado.	138

FIGURA 56 - Trigo germinado, Amostra 2, radiação UV-A.	
Detalhe ampliado.	138
FIGURA 57: Germinação Chicória, Amostra 2, radiação Sunlight.	
Detalhe ampliado.	140
FIGURA 58 - Trigo e Rúcula sem germinação, Amostra 2, reator <i>Sunlight</i>	141
FIGURA 59 - Germinação do Trigo, Amostra 2, radiação <i>Sunlight</i> . Detalhe ampliado	141

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Aspectos / Impactos ambientais dos processos existentes nas refinarias de petróleo.	26
TABELA 2- Exemplos de Contaminantes Emergentes.	30
TABELA 3 - Fórmula estrutural dos 16 HPA considerados prioritários para monitoramento ambiental pela EPA.	35
TABELA 4 - Razões entre Isômeros de HPA para identificação de fontes.	38
TABELA 5 - Trabalhos sobre presença de HPA em diversas matrizes ambientais.	39
TABELA 6 - Concentrações de HPA medidas em alimentos individuais (µg/kg).	42
TABELA 7 - Concentrações de HPA medidas em alimentos individuais (µg/kg).	43
TABELA 8 - Concentrações de HPA medidas em alimentos individuais (µg/kg).	44
TABELA 9 - Classificação de alguns HPA quanto a carcinogenicidade.	52
TABELA 10 - Classificação de alguns HPA quanto à mutagenicidade.	53
TABELA 11 - Níveis de referência de HPA.	54
TABELA 12 - Valores máximos de referência de HPA.	55
TABELA 13 - Exemplos de POA.	57
TABELA 14 - Constantes cinéticas de HPA.	70
TABELA 15 - Condições Cromatográficas.	75
TABELA 16 - Planejamento fatorial simples 2 ³ do experimento.	78
TABELA 17 - Tempo de retenção e íon específico para os HPA prioritários pela EPA.	82
TABELA 18 - Razões entre HPA, Amostra 1 e 2.	85
TABELA 19 - Degradação (%) HPA total, Amostras 1 e 2.	88
TABELA 20 - Efeitos principais e de interação com seu erro padrão, do planejamento fatorial 2 ³	90
TABELA 21 - Efeitos principais e de interação com seu erro padrão, do planejamento fatorial 2 ³ do reator com radiação <i>Sunlight</i> da Amostra 1.	95
TABELA 22 - Efeitos principais e de interação com seu erro padrão, do planejamento fatorial 2 ³ do reator com radiação UV-A da Amostra 2.	101
TABELA 23 - Efeitos principais e de interação com seu erro padrão, do planejamento fatorial 2 ³ do reator com radiação <i>Sunlight</i> da Amostra 2.	104
TABELA 24 - Valores experimentais e teóricos do COT/COT ₀ , Amostra 1, UV-A.	117
TABELA 25 - Constantes de velocidade da Amostra 1 no ensaio com a radiação UV-A.	118
TABELA 26 - Valores experimentais e teóricos do COT/COT ₀ , Amostra 1, <i>Sunlight</i>	120
TABELA 27 - Constantes de velocidade da Amostra 1 no ensaio com radiação <i>Sunlight</i>	121
TABELA 28 - Valores experimentais e teóricos do COT/COT ₀ , Amostra 2, UV-A.	124
TABELA 29 - Constantes de velocidade da Amostra 2 no ensaio com radiação UV-A.	124
TABELA 30 - Valores experimentais e teóricos do COT/COT ₀ , Amostra 2, <i>Sunlight</i>	127

TABELA 31 - Constantes de velocidade da Amostra 2 no ensaio com lâmpada <i>Sunlight</i>	127
TABELA 32 - Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração da Amostra 1 variando de 1% a 100% e antes do tratamento, em seu estado bruto. Tratamento com H ₂ O ₂ /UV/TiO ₂ , radiação UV-A.	132
TABELA 33 - Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração da Amostra 1 variando de 1% a 100% e antes do tratamento, em seu estado bruto. Tratamento com H ₂ O ₂ /UV/TiO ₂ , radiação <i>Sunlight</i>	135
TABELA 34 - Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração da Amostra 2 variando de 1% a 100% e antes do tratamento, em seu estado bruto. Tratamento com H ₂ O ₂ /UV/TiO ₂ , radiação UV-A.	139
TABELA 35 - Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração da Amostra 2 variando de 1% a 100% e antes do tratamento, em seu estado bruto. Tratamento com H ₂ O ₂ /UV/TiO ₂ , radiação <i>Sunlight</i>	142

LISTA DE ABREVIATURAS

APHA	American Public Health Association
AMM	Alta Massa Molar
BMM	Baixa Massa Molar
BPC	Bifenilas Policloradas
CE	Contaminantes Emergentes
CETESB- SP	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massa
CG	Cromatografia Gasosa
CI	Carbono Inorgânico
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONP	Carbono Orgânico Não Purgável
COP	Carbono Orgânico Purgável
COPs	Contaminantes Orgânicos Polares
COT	Carbono Orgânico Total
CRA	Comprimento da raiz da amostra
CRC	Comprimento da raiz no controle negativo
CT	Carbono Total
DE	Disruptores Endócrinos
DEA	Dietanolamina
EPA	Environmental Protection Agency
ELL	Extração Líquido-Líquido
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

GKLM	<i>General Lumped Kinetic Model</i>
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
LKM	<i>Lumped Kinetic Model</i>
IE	Interferentes Endócrinos
ICR	Índice de Crescimento Relativo
IG	Índice de Germinação
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
POA	Processos Oxidativos Avançados
POP	Poluentes Orgânicos Persistentes
PPCP	Produtos Farmacêuticos e de Cuidado Pessoal
TRAC	Toxicology and Risk Assessment Conference
SGA	Número de sementes germinadas da amostra
SGC	Número de sementes germinadas no controle negativo
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS.....	22
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
3	REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1	INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	23
3.2	CONTAMINANTES EMERGENTES (CE)	27
3.3	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA).....	31
3.3.1	Características gerais dos HPA.....	31
3.3.2	Fontes dos HPA	36
3.3.3	Efeitos Tóxicos dos HPA.....	48
3.3.4	Legislação de HPA.....	53
3.4	TECNOLOGIA DE TRATAMENTOS	55
3.4.1	Fenton e Foto-fenton.....	59
3.4.2	Fotocatálise Heterogênea com TiO ₂	61
3.5	REATORES FOTOQUÍMICOS.....	64
3.6	MÉTODOS ANALÍTICOS	65
3.6.1	Tratamento da Amostra- Técnicas de Extração e pré concentração	65
3.6.2	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa	66
3.6.3	Carbono Orgânico Total – COT.....	67
3.7	MODELAGEM CINÉTICA	68
3.8	ESTUDO DA TOXICIDADE.....	71
4	MATERIAIS E MÉTODOS	73
4.1	AMOSTRAGEM	73
4.2	EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICO.....	73
4.3	ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA ESPECTOMETRIA DE MASSA.....	75
4.4	REATOR FOTOQUÍMICO.....	76
4.5	PLANEJAMENTO FATORIAL	77
4.6	DETERMINAÇÃO DE COT	78
4.7	MODELAGEM CINÉTICA	79

4.8	TESTES DE TOXICIDADE.....	79
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1	TRATAMENTO DAS AMOSTRAS	81
5.2	ANÁLISE POR CG-EM	81
5.3	IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE HPA.....	85
5.4	POA NA DEGRADAÇÃO DOS HPA	88
5.5	ANÁLISE DA CONVERSÃO DO COT	107
5.6	MODELAGEM CINÉTICA	114
5.7	ENSAIO DA TOXICIDADE	130
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	145
6.1	CONCLUSÕES	145
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	146
	REFERÊNCIAS	147
	APÊNDICE A - Balanço de Massa.	171
	APÊNDICE B - Concentrações das Amostras 1 e 2.	174
	APÊNDICE C - Conversão do COT (%) das Amostras 1 e 2.....	175

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas tem havido um aumento considerável na geração de resíduos com uma enorme carga de poluição e que são nocivos aos seres vivos e ao meio ambiente, cujo volume de emissão é proporcional a sua produção pelos variados processos industriais. O desenvolvimento da industrialização é um dos fatores a qual atribuímos a responsabilidade, pelo crescimento da demanda e da falta de fontes de água limpa em termos mundiais. Ambientes aquáticos, terrestres e o ar, apresentam abundante concentração de poluentes orgânicos persistentes. Um aumento na contaminação da água é prognosticado, graças ao elevado lançamento de micropoluentes e contaminantes no ciclo natural da água. A situação é agravada devido ao aumento de implantação das indústrias, afetando tanto a economia como o meio ambiente (TESSARO, 2008; CHONG *et al.*, 2010; NWAICHI e NTORGBO, 2016).

Milhares de substâncias são responsáveis pela poluição ambiental, porém uma classe é notória por suas características incomuns: Contaminantes Emergentes (CE).

Considerados como uma descoberta recente, essas substâncias são caracterizadas por apresentarem concentrações baixíssimas em nível de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} e até pg.L^{-1} , conforme alguns autores, além de toxicidade elevada e efeitos nocivos severos ao meio ambiente e aos seres vivos em geral, devido também a sua volatilidade, lipoficidade dentre outras propriedades físico-químicas. Mesmo sendo priorizado cada vez mais pela comunidade científica, esses poluentes não possuem legislação e conseqüentemente são liberados no meio ambiente, sem o tratamento eficiente e adequado para completa remoção dos mesmos (KLAMERTH *et al.*, 2010; SODRÉ *et al.*, 2010; THOMASIDIS *et al.*, 2012; REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL, 2013; GABARRÓN *et al.*, 2016; TALIB e RANDHIR, 2016).

Dentre a grande diversidade de substâncias consideradas como CE, estão os produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP), produtos veterinários, disruptores endócrinos (DE) ou interferentes endócrinos (IE), poluentes orgânicos persistentes (POP), contaminantes orgânicos polares (COPs), muitos dos quais são utilizados no dia-a-dia da atividade humana,

provocando um aumento desses contaminantes no meio ambiente (KLAMERTH *et al.*, 2010; LAWS *et al.*, 2011; MIRANDA-GARCÍA *et al.*, 2011; YAO *et al.*, 2011; THOMAIDIS *et al.*, 2012; NAIDU *et al.*, 2016; TALIB e RANDHIR, 2016).

Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) pertencem a uma classe de CE, subclasse dos IE, que merecem destaque devido a sua alta toxicidade, seus efeitos carcinogênicos, mutagênicos e/ou teratogênicos. Por serem encontrados em grandes quantidades no meio ambiente devido à diversidade de suas fontes (processos industriais, emissões automotivas, atividades vulcânicas, incêndios florestais, dentre outras), esses hidrocarbonetos apresentam-se como uma ameaça real à saúde dos seres humanos, animais e flora caso não recebam um tratamento adequado (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000; ALONSO *et al.*, 2010; YAP *et al.*, 2011; LAU *et al.*, 2014; LIN *et al.*, 2016; SARRIA-VILLA *et al.*, 2016; WU e SHAO, 2017).

Os hidrocarbonetos estão presentes na composição do petróleo, que em sua forma bruta é uma mistura composta por hidrocarbonetos aromáticos, parafinas, naftênicos, compostos metálicos, enxofre, nitrogênio e oxigênio. Para ser utilizado nas suas mais diversas formas, é necessário que seja tratado (refinado), pois o mesmo em sua forma natural tem pouco valor comercial. Os resíduos provenientes de refinarias de petróleo são compostos perigosos que apresentam uma ameaça ao meio ambiente e seres humanos. Devido ao grande volume e diversidade química de resíduos gerados pela indústria petrolífera, seus efeitos adversos são agravados, visto que a descontaminação dos mesmos não é fácil de obter (MARIANO, 2001; ALONSO *et al.*, 2010; MACHADO, 2010).

A indústria petrolífera é um segmento ascendente na economia mundial, onde seus derivados apresentam sua importância e relevância para o bem-estar dos seres humanos (MARIANO, 2001; ALONSO *et al.*, 2010; VERONESE, 2010). Apesar de seus benefícios, a poluição gerada pelo petróleo e seus derivados, segundo Nwaichi e Ntorgbo (2016) é o problema mais comum no ambiente. As refinarias são grandes poluidoras, impactam fortemente o meio ambiente consumindo em seus processos água em excesso, bem como gerando um alto volume de efluentes contendo hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos e demais substâncias nocivas, gases tóxicos e resíduos sólidos (MARIANO, 2001; VERONESE, 2010; HASAN *et al.*, 2012).

O petróleo e seus derivados são largamente empregados em todo o mundo, porém, o impacto gerado por seu refino deve ser avaliado e considerado, já que o mesmo produz grande quantidade de rejeitos líquidos e sólidos contaminados por substâncias tóxicas e nocivas à vida em geral (MOTA *et al.*, 2008; VERONESE, 2010). Corroborando, Mariano (2001) afirma que as refinarias são consideradas grandes poluidoras, pois as mesmas possuem capacidade de degradar o meio ambiente em todos os seus níveis: ar, água e solo. Conforme Diya'uddeen e colaboradores (2011), mundialmente, cerca de 84 milhões de barris por dia de petróleo são processados, gerando um resíduo de aproximadamente 33,6 milhões de barris por dia. Levando em consideração a demanda mundial por petróleo, espera-se subir para 107 milhões de barris por dia de petróleo nas próximas décadas.

O processo de refino do petróleo *in natura* produz mais de 2500 substâncias tóxicas, como hidrocarbonetos aromáticos. Caracterizada por apresentar elevada concentração de hidrocarbonetos de petróleo alifáticos e aromáticos, essas águas residuais podem ocasionar a poluição dos rios e solos. Os rejeitos provenientes da indústria petrolífera apresentam heterogeneidade, sendo compostos orgânicos e inorgânicos, fenóis, sulfetos, compostos nitrogenados e hidrocarbonetos poliaromáticos e alifáticos. Dentre os compostos aromáticos e alifáticos presentes nesses resíduos, os aromáticos apresentam toxicidade maior, sendo os mesmos recalcitrantes (MOTA *et al.*, 2008; SANTAELLA *et al.*, 2009; HASAN *et al.*, 2012; SHAHREZAEI *et al.*, 2012).

Os tratamentos convencionais nem sempre são eficientes na degradação dessas substâncias poluidoras, por este motivo, técnicas alternativas como os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo pesquisadas e utilizadas. O POA consiste na geração de um radical hidroxila livre, com capacidade para reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos. Este processo caracteriza-se como sendo altamente destrutivo, no qual o contaminante é degradado e/ou mineralizado eficientemente e os produtos gerados a partir da reação ocorrida neste processo, são os CO₂ e H₂O, ou seja, os POA são ferramentas que destroem os compostos recalcitrantes e os transforma em compostos biodegradáveis. O POA é dividido em sistemas homogêneos e heterogêneos (KLAMERTH *et al.*, 2010; DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011; MIRANDA-

GARCÍA *et al.*, 2011; HASAN *et al.*, 2012; BABUPONNUSAMI *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2015).

Para que ocorra a detecção e quantificação desses compostos em níveis baixos, são necessárias técnicas analíticas de alta sensibilidade e eficiência. A Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG-EM) atende com eficiência a esses requisitos (SOUZA, 2012). As análises de mineralização das amostras são avaliadas através da conversão do COT (Carbono Orgânico Total), analisado em equipamento específico. Um ensaio de toxicidade permite avaliar a carga tóxica da amostra tratada e através do estudo da modelagem cinética é possível avaliar quais tipos de compostos são predominantemente formados durante o processo.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo dessa pesquisa foi a avaliação e quantificação, por meio de técnicas analíticas e a degradação e tratamento por Processos Oxidativos Avançados de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos presentes em efluentes contendo derivados de petróleo, como também aplicação de um modelo cinético e avaliação de toxicidade antes e após o tratamento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificação e avaliação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos presentes nos efluentes;
- Identificação da fonte de HPA das amostras;
- Aplicação dos Processos Oxidativos Avançados para o tratamento destes contaminantes;
- Cálculo percentual da degradação dos HPA;
- Quantificar os níveis de Carbono Orgânico Total (COT), presentes nas amostras em estudos, antes e após tratamento com o POA;
- Modelagem Cinética do processo reacional;
- Ecotoxicidade das amostras tratadas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

A indústria petrolífera tem focado na questão ambiental, graças à geração de resíduos que a permeia. Diversos são os meios pelos quais pode haver contaminação ambiental provinda do petróleo: sua extração, refino, estocagem e seu transporte. O derramamento de petróleo gera preocupação ambiental desde o começo do século XX, visto o início do seu transporte marítimo. O petróleo e seus derivados são responsáveis por diversos produtos utilizados pela sociedade: da energia até bens de consumo utilizados no dia a dia dos seres humanos. Sendo assim, para aproveitamento máximo do petróleo, o mesmo é necessário que seja refinado, já que na sua forma bruta as aplicações são reduzidas e é exatamente no refino que ocorre o maior impacto ambiental, visto que é necessário uma grande quantidade de água e energia, além de elevados números de gases, resíduos sólidos e líquidos gerados (MARIANO, 2001; HOFFMAN *et al.*, 2002; MACHADO, 2010; MOTA, 2010; DIYA'UDDEEN *et al.*, 2011).

O refino do petróleo é composto por uma série de processos (etapas físicas e químicas) com o intuito de obter seus derivados, sendo estes mais de 2500 produtos refinados, como gasolina, querosene, lubrificantes, diesel, produtos que possuem valor comercial (SANTAELLA *et al.*, 2009; SOUZA, 2010; HASAN *et al.*, 2012; MISITI *et al.*, 2013). Entretanto, o processo de refino, segundo Santaella e colaboradores (2009), consome grande quantidade de água, cerca de 246 à 340 litros por barril de óleo cru e aproximadamente 0,4 à 1,6 vezes do volume do petróleo processado é o volume gerado de efluente. Com a descoberta do pré-sal, a indústria petrolífera tende a aumentar suas extrações, consequentemente elevando o volume de efluentes gerados.

O petróleo é uma mistura complexa de vários componentes, podendo-se dizer que é basicamente formado por hidrocarbonetos aromáticos, naftênicos, parafínicos e alifáticos, contaminados com enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais. Os aromáticos são mais tóxicos, recalcitrantes e mais solúveis em água apresentando uma maior dificuldade de remoção. Para o refino, são necessários diversos solventes, gerando assim uma heterogeneidade de poluentes orgânicos

e inorgânicos, como sais do tipo cloretos, sulfetos, fosfatos, compostos fenólicos, cianetos, amônia, óleos e graxas, sólidos ácidos, hidrocarbonetos poliaromáticos e alifáticos (SANTAELLA *et al.*, 2009; MACHADO, 2010; MOTA, 2010; HASAN *et al.*, 2012; MISITI *et al.*, 2013).

As etapas do refino do petróleo variam de acordo com objetivos de cada refinaria, uma vez que cada tipo de petróleo é processado de uma maneira específica. O petróleo brasileiro é classificado como pesado e ultrapesado, segundo Machado (2010), porém, conforme Veronese (2010), “A camada pré-sal tornou-se uma das maiores descobertas de reservas petrolíferas do mundo nos últimos tempos. As descobertas desta região, contendo óleo leve, podem mudar o perfil de reservas da Petrobrás, que em sua maioria era de petróleo pesado.”

Mesmo que o pré-sal brasileiro seja formado por óleos leves, as demais jazidas brasileiras e mundiais, são, em sua maioria, compostas por óleos pesados, o que ocasiona um dilema na necessidade da eficiência da transformação desses óleos em produtos leves, sendo assim, necessário o eficiente refino do mesmo (LIMA, 2012).

De acordo com Lima (2012), não existe uma técnica fixa de refino, sendo esta implantada de acordo com as características dos óleos a serem processados, assim como os tipos de produtos que se deseja obter. Até mesmo o surgimento de novos processos têm o poder de alterar o esquema de refino. Dentre as diversas etapas de uma refinaria, podemos citar: destilação de petróleo, destilação atmosférica, destilação a vácuo, craqueamento térmico, coqueamento retardado, isomerização, alquilação e polimerização (LIMA, 2012; MARIANO, 2001).

Os processos de refinis podem ser classificados como separação, conversão e tratamento. No processo de separação, as principais operações unitárias envolvidas são dessalinização, destilação atmosférica e a vácuo, desasfaltação a propano, desaromatização a furfural, desparafinação, e desoleificação. Nesta etapa do processo, o óleo cru é separado em diversas frações ou as frações anteriormente geradas são processadas. Na etapa de separação, os efluentes gerados consistem de compostos orgânicos como os HPA (na operação de destilação a vácuo) e inorgânicos, como sais, na dessalinização (MACHADO, 2010; SOUZA, 2010; VERONESE, 2010).

Na etapa de conversão, ocorrem diversas reações químicas, em que o petróleo fracionado é modificado em outro de valor econômico maior. São utilizadas reações de quebras, onde moléculas de Alta Massa Molar (AMM) são transformadas em moléculas de Baixa Massa Molar (BMM) ou a transformação em moléculas melhores. Essas reações permitem a possibilidade de uso de catalisadores no intuito de direcionamento para geração de produtos específicos e aceleração da reação. As operações desta etapa, segundo Mariano (2001) são: craqueamento térmico; visco – redução; coqueamento; craqueamento catalítico; Hidrocraqueamento catalítico; hidrotratamento/ hidroprocessamento; alquilação; isomerização; polimerização e reforma catalítica. Os resíduos desta etapa do refino, são águas ácidas, emissões de hidrocarbonetos, fenol, óleo, cianetos, amônia e poluentes atmosféricos (onde o craqueamento catalítico apresenta-se como um dos principais responsáveis) (MACHADO, 2010; MARIANO, 2001; SOUZA, 2010; VERONESE, 2010).

A etapa de tratamento é destinada para ajuste dos derivados do petróleo dentro das especificações necessárias, sobretudo em se tratando de teor de enxofre. São relacionados os seguintes tratamentos: tratamento Bender (ou adoçamento); lavagem cáustica; tratamento Merox; tratamento com dietanolamina (DEA) (MARIANO, 2001; VERONESE, 2010).

A geração de resíduos petrolíferos, tem sua quantidade aumentada consideravelmente, em todo o mundo a cada ano, graças a sua extensa gama de utilização. Esses resíduos são caracterizados e diferenciados por sua composição e seus efeitos tóxicos. Alguns desses são: metais pesados, bifenilas policloradas (BPC), hidrocarbonetos halogenados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Logo, a indústria petrolífera, agride e polui o meio ambiente em todos os níveis, seja água, ar e solo. Os HPA tem no petróleo uma das suas principais fontes (MARIANO, 2001; HOFFMAN *et al.*, 2002; LIMA, 2012).

A Tabela 1 apresenta quais impactos gerados em algumas das etapas do processo do refino apresentadas por Lima (2012).

TABELA 1 - Aspectos / Impactos ambientais dos processos existentes nas refinarias de petróleo.

Processo/Unidade funcional	Aspectos Ambientais			
	Emissões	Água Residual	Resíduos Sólidos	Ruído
Áreas funcionais				
Unidades de Mistura	XXX	XXX	X	0
Estocagem	XXX	X	XXX	0
Carregamento	XXX	0	0	XXX
Expedição	0	0	0	
Processos de Separação				
Separação de Gases (UPGN)	XXX	X	X	X
Destilação atmosférica	XXX	XXX	X	X
Destilação a vácuo	XXX	XXX	X	X
Extração líquido-líquido	XXX	X	X	0
Produção de óleos básicos lubrificantes	XXX	XXX	XXX	X
Processos de conversão				
Coqueamento retardado	XXX	XXX	XXX	XXX
FCC	XXX	XXX	XXX	X
Hidrocraqueamento	XXX	XXX	XXX	X
Reforma	XXX	XXX	XXX	X
Isomerização	XXX	XXX	XXX	X
Alquilação	XXX		XXX	X
Processos de acabamento				
HDT	XXX	XXX	XXX	X
Adoçamento	XXX	XXX	XXX	X
Processos auxiliares				
Adsorção com peneiras moleculares	XXX	0	XXX	0
Unidade de recuperação de enxofre	XXX	XXX	X	X
Tratamento de água residual	XXX	XXX	XXX	0
Outros processos				
Tocha	XXX	XXX	X	XXX
Torre de resfriamento	X	XXX	X	X

XXX: alta contribuição; X: baixa contribuição; 0: contribuição muito baixa ou nenhuma.

Fonte: Adaptado de LIMA (2012).

3.2 CONTAMINANTES EMERGENTES (CE)

Micropoluentes em nível de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a pg.L^{-1} , os CE são substâncias de alta toxicidade, mesmo em concentrações baixíssimas, encontradas no ambiente, podendo ser de origens antropogênicas ou naturais. Devido ao pouco conhecimento dessas substâncias no que diz respeito aos seus efeitos negativos ecotoxicológicos, sua atuação, seu destino e seu transporte, estas não são, em sua maioria, monitoradas, fiscalizadas e regidas legalmente. Recursos e falta de técnica analítica qualificada, podem justificar as poucas informações sobre esses compostos. O termo emergente é justificado graças a recente detecção (em baixos níveis de concentração) e conhecimento adquirido ao longo dos últimos anos do comportamento dessas substâncias e quais impactos elas provocam no meio ambiente, animais e no homem, entretanto, este conhecimento ainda é muito reduzido visto a necessidade crescente do combate efetivo desses poluentes (GHISELLI e JARDIM, 2007; SODRÉ *et al.*, 2010; REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL, 2013; MATAMOROS *et al.*, 2016; NAIDU *et al.*, 2016).

É ampla e numerosa a diversidade de substâncias químicas consideradas CE, as quais podem ser naturais ou sintéticas. Dentre estas, como já foi citado, estão: produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCP), produtos veterinários, alguns pesticidas, retardadores de chamas, desreguladores endócrinos (DE), disruptores endócrinos ou interferentes endócrinos (IE), poluentes orgânicos persistentes (POP), contaminantes orgânicos polares (COPs) e derivados do petróleo (PÉTROVIC *et al.*, 2003; BILA e DEZOTTI, 2007; ESPLUGAS *et al.*, 2007; SÖDERSTRÖM *et al.*, 2009; KLAMERTH *et al.*, 2010; CABEZA *et al.*, 2012; LAWS *et al.*, 2011; MIRANDA-GARCÍA *et al.*, 2011; YAO *et al.*, 2011; VANDERMEERSCH *et al.*, 2015; MATAMOROS *et al.*, 2016; NAIDU *et al.*, 2016).

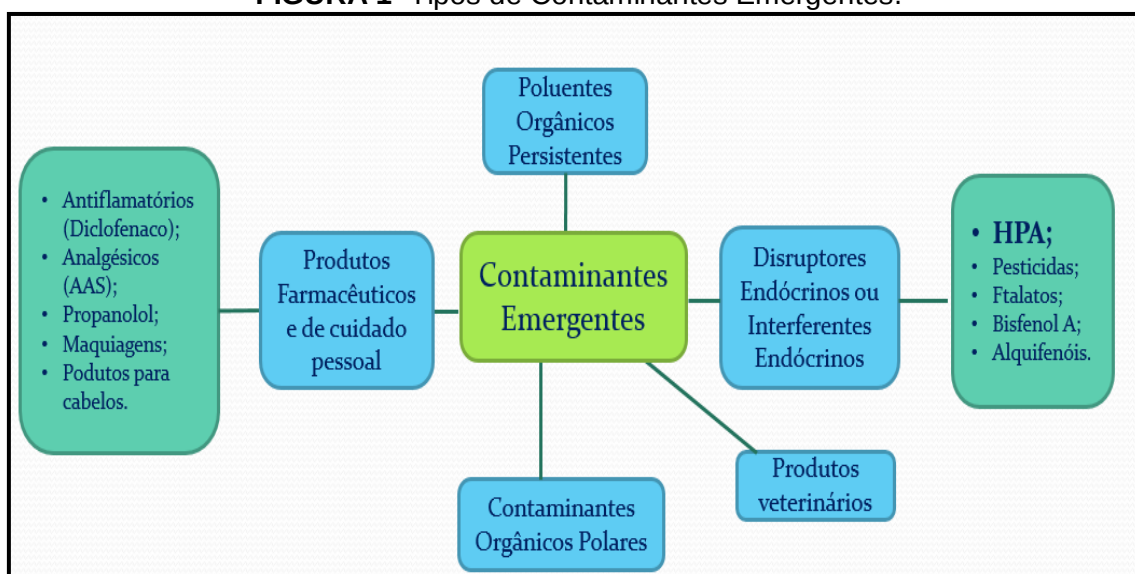
Essas substâncias, em virtude da sua periculosidade, vêm se tornando nos últimos anos um grave problema ambiental e consequentemente objeto de estudo multidisciplinar, no que diz respeito à ocorrência, concentração, transporte e degradação. Apesar de sua baixa concentração, diversos problemas de saúde são atribuídos a estes compostos. Exemplificando os efeitos desses contaminantes, têm-se: problemas no cérebro e hormonais em peixes, como feminilização de peixes machos, danos ao sistema reprodutivo de

organismos aquáticos; danos ao desenvolvimento e a fisiologia dos insetos. Efeitos sobre o crescimento, mortalidade, sistema reprodutivo das plantas, peixes e outros animais. Nos humanos, têm-se, efeitos inflamatórios, cancerígenos, alteração nos sistemas endócrinos, de desenvolvimento, reprodutivos e cardiovascular. O câncer está bem estabelecido em animais e humanos por consequência dos CE (SOUZA, 2012; NAIDU *et al.*, 2016).

Os CE não apresentam uma toxicidade instantânea, porém de natureza persistente, faz-se necessário o estudo dessa toxicidade em médio e longo prazo. Estes contaminantes não são monitorados rotineiramente, todavia alguns órgãos ambientais, como a *Environmental Protection Agency* (EPA) e a população científica em geral, têm se preocupado com essa ameaça em potencial, levando a uma criação, no futuro próximo, de um amplo monitoramento, estudo e legislação apropriados (LAWS *et al.*, 2011; MIRANDA – GARCÍA *et al.*, 2011; YAO *et al.*, 2011; VANDERMEERSCH *et al.*, 2015; NAIDU *et al.*, 2016).

A Figura 1 apresenta um fluxograma com alguns tipos de CE.

FIGURA 1- Tipos de Contaminantes Emergentes.



No mês de Abril/2009, foi publicada uma sessão nos autos do *Toxicology and Risk Assessment Conference* (TRAC), em Cincinnati (EUA), intitulada de Contaminantes Emergentes, com o objetivo de compartilhar informações sobre esses micropoluentes. Debateu-se a ameaça potencial que os CE representam à saúde dos seres vivos em geral e à biota, além da ausência de uma norma

regulamentadora para essas substâncias. Neste debate, estavam presentes representantes da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) (MURNYAK *et al.*, 2011).

Existem alguns itens que limitam o estudo sobre os CE, conforme Naidu e seus colaboradores (2016) relatam:

- “ Falta de métodos analíticos precisos para a identificação de CE;
- Falta de materiais de referência certificados para vários CE;
- A falta de informações sobre o destino, toxicidade e comportamento dos CE no meio ambiente;
- Falta de limites ambientais e de saúde humana para CE;
- Conhecimento insuficiente sobre os impactos à saúde a longo prazo (crônica) dos CE.”

Grande parte das substâncias consideradas CE é utilizada no dia a dia, em indústrias ou residências. O meio ambiente tem sofrido com o aumento do consumo de cosméticos, artigos de limpeza e de medicamentos, especialmente os ecossistemas aquáticos. Segundo o pesquisador Wilson Jardim da UNICAMP (Universidade Estadual de Campinas): “Estima-se que uma pessoa utilize, em média, dez produtos cosméticos e de higiene todos os dias antes mesmo de sair de casa (FAPESP, 2016). Essas substâncias aliadas aos efluentes industriais contendo, dentre outros, HPA, bisfenol A e fármacos, vêm se tornando a mais nova classe de poluentes. O cientista da Universidade de Perpignan, Jean Louis afirma: “é uma utopia pensar que poderemos suprimir esses contaminantes. Uma das ações que pode ser tomada é de reduzir o número e a quantidade deles, através do tratamento de todos os efluentes industriais e urbanos de maneira rigorosa” (RQI-ABQ, 2017).

A Tabela 2 mostra alguns exemplos de substâncias de ampla utilização que são consideradas CE.

TABELA 2- Exemplos de Contaminantes Emergentes.

TIPO DE CE	EXEMPLOS	REF.
Produtos Farmacêuticos	Antiinflamatórios e Analgésicos (Ibuprofeno e Diclofenaco) Antibióticos (Flumequina e Oxitetraciclina) Antiepléticos (Carbamazepina) Anti-hipertensivo (Propranolol) Antisséptico (Triclosan)	Klamerth <i>et al.</i> , (2010); Esplugas <i>et al.</i> , (2007).
Produtos de Cuidados Pessoal	Metilparabeno (conservante para produtos de beleza); Oxibenzeno; Maquiagens, cremes, produtos para cabelos e banhos.	Sodré <i>et al.</i> , (2010); Pétrović <i>et al.</i> , (2003); Birkett e Lester, (2003) <i>apud</i> Bila e Dezotti, (2007); Klamerth <i>et al.</i> , (2010); Silveira <i>et al.</i> , (2011).
Poluentes Orgânicos Persistentes (POP)	Dioxinas e Furanos	CETESB, (2011); Tominaga, (2011).
Interferentes Endócrinos (IE) ou Desreguladores Endócrinos (DE)	Esteróides (Etinilestradiol, 17 β – Estradiol); Alquifenóis (Nonilfenol); Compostos Poliaromáticos (Bifenilas Policloradas; Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) ; Compostos com Oxigênio (Ftalatos, Bisfenol A); Pesticidas (Atrazina; Endossulfan)	Ghiselli e Jardim (2007).

Fonte: Adaptado de SOUZA (2012).

A presenças desses compostos tem sido relatadas em recursos hídricos assim como em efluentes de esgotos de águas residuais, podendo também serem encontrados em águas subterrâneas ou superficiais. O tratamento convencional de água não degrada esses poluentes de forma eficaz, onde os mesmos persistem de forma quase inalterada. Visto a descarga das estações de tratamento serem a principal fonte de CE, essa remoção ineficiente é um grave problema ambiental (KLAMERTH *et al.*, 2010; CABEZA *et al.*, 2012; SOUZA, 2012; REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL, 2013; MATAMOROS *et al.*, 2016; NAIDU *et al.*, 2016). O professor da Unicamp, Wilson Jardim (FAPESP, 2016), afirma que “Os métodos utilizados pelas estações de tratamento de água brasileiras são em geral seculares. Eles não incorporaram novas tecnologias, como a oxidação avançada, a osmose inversa e a ultrafiltração”. Ainda de acordo com o professor Jardim, os métodos alternativos só serão incorporados pelas empresas por meio de uma legislação específica, uma vez que eles encareceriam o tratamento (FAPESP, 2016).

Visto as centenas de substâncias que são consideradas CE, um grupo delas é de interesse do presente estudo: os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.

3.3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

3.3.1 Características gerais dos HPA

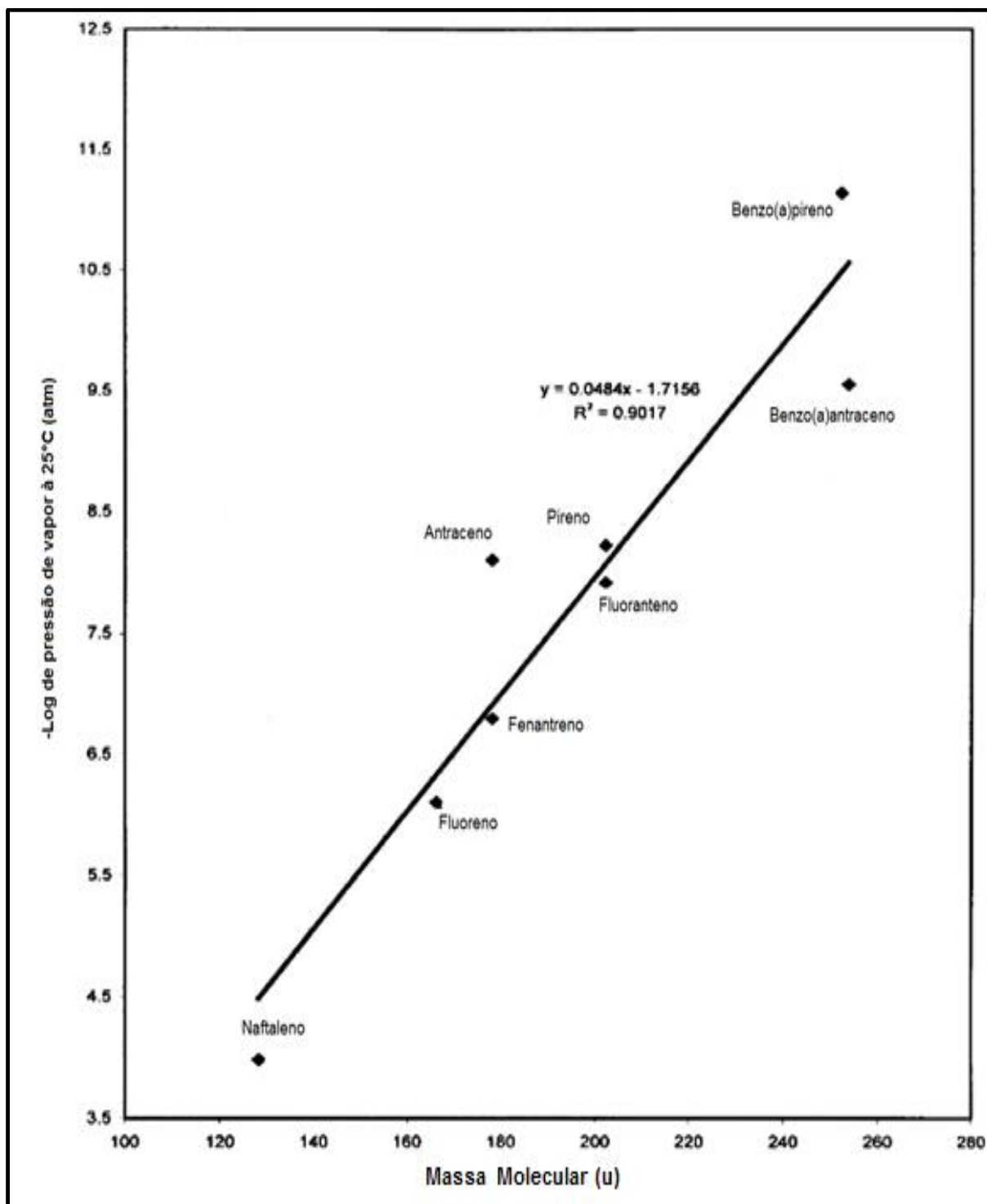
Classificados como CE, os HPA são uma classe de compostos orgânicos que apresentam dois ou mais anéis aromáticos conjugados, contendo apenas carbono e hidrogênio. São apolares, lipofílicos, apresentando baixa solubilidade em água, hidrofóbicos, e alta estabilidade no meio ambiente. Podem ser absorvidos com facilidade através dos pulmões, intestinos e pele de homens e animais. A exposição humana à HPA ocorre principalmente por contato com o solo poluído ou contato com fuligem, inalação do ar contaminado, ingestão de alimentos que receberam fumaça e água poluída. Sendo assim tóxicos, estes hidrocarbonetos podem ser mutagênicos, carcinogênicos e/ou teratogênicos. Os

HPA são produtos de combustão incompleta ou de pirólise de materiais contendo Carbono e Hidrogênio. São ubíquos, ou seja, capazes de serem encontrados na água, ar, solo, plantas e alimentos. Em linhas gerais, esses compostos apresentam uma ameaça para o meio ambiente local e global, graças a sua toxicidade, sua tendência de bioacumulação e persistência (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000; MEIRE *et al.*, 2007; RODIL *et al.*, 2007; NIKOLAOU *et al.*, 2009; CELINO *et al.*, 2010; WU *et al.*, 2010; YAP *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2014; CLÉMENT *et al.*, 2015; ABDEL-SAHFY e MANSOUR, 2016; PENG *et al.*, 2016; SUMAN *et al.*, 2016; TIWARI *et al.*, 2017).

Os HPA podem ser classificados em compostos de Baixa Massa Molar (BMM), possuem de 2 a 3 anéis aromáticos e os de Alta Massa Molar (AMM), apresentam de 4 a 6 anéis. Algumas propriedades físico-químicas são influenciadas diretamente pelas mesmas, como por exemplo, quanto mais alta a massa molar dos HPA, mais elevados são os seus pontos de fusão e ebulição e menor a sua solubilidade em água. Em termos gerais, quanto maior o número de anéis aromáticos, menos solúvel o hidrocarboneto. A volatilidade é outra propriedade ligada diretamente à massa molar e aumenta quando a massa molar diminui. Ainda das propriedades, a constante de Henry e pressão de vapor são influenciadas pela massa molar dos hidrocarbonetos (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000; LEITE, 2008; LEMOS *et al.*, 2009; NIKOLAOU *et al.*, 2009).

Em suma, os HPA apresentam alto ponto de fusão e ebulição, baixa solubilidade em água e baixa pressão de vapor. Quanto maior a massa molar dos HPA, menor a pressão de vapor e menor a solubilidade aquosa dos mesmos, sendo essa última propriedade diminuída a cada anel adicionado no hidrocarboneto. Porém, eles são bastante solúveis em solventes orgânicos, visto à sua expressiva característica lipofílica. Os HPA também apresentam-se sensíveis à luz e resistentes ao calor e à corrosão (ABDEL-SAHFY e MANSOUR, 2016).

A Figura 2 apresenta um gráfico que relaciona a pressão de vapor e o massa molecular. Neste gráfico, é possível visualizar que o Benzo(a)pireno (5 anéis aromáticos) tem a menor pressão de vapor enquanto que o Naftaleno (2 anéis aromáticos) tem a maior pressão de vapor.

FIGURA 2 - Pressão de Vapor x / Massa Molecular de HPA.

Fonte: Adaptado de ABDEL-SAHFY e MANSOUR (2016).

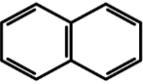
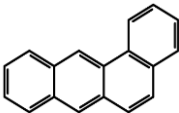
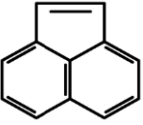
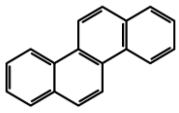
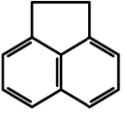
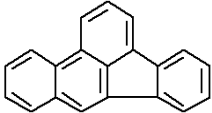
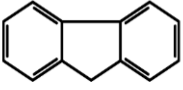
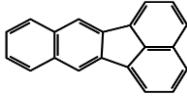
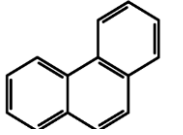
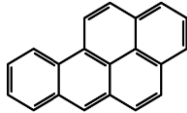
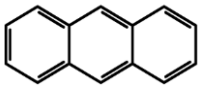
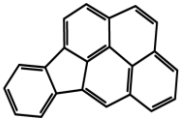
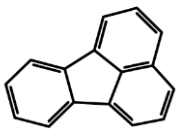
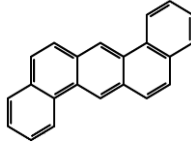
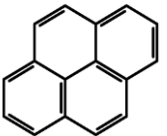
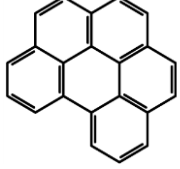
Países desenvolvidos como EUA, Japão e alguns países europeus têm diminuído a emissão desses compostos devido à sua toxicidade. No entanto, ao redor do mundo, as concentrações de HPA no meio ambiente continuam a crescer, onde o principal motivo, segundo Li e colaboradores (2014), é que países em desenvolvimento com rápida industrialização e urbanização, “como a China, produzem continuamente e liberam quantidades significativas de HPA no meio ambiente.” Esta constatação já foi citada de acordo com Bettin e Franco (2005), onde os autores concluem que a produção e a degradação natural dos HPA estavam em equilíbrio até o início do século XX, equilíbrio esse perdido devido à expansão da atividade industrial.

No ano 2000, Pereira Netto e seus colaboradores (2000) afirmavam que na atualidade, cerca de 50 mil toneladas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos estão presentes no Reino Unido. A combustão da matéria orgânica contribui com cerca de 1000 toneladas/ano desses hidrocarbonetos, onde se têm emissões automotivas como responsável por cerca de 80 toneladas/ano. Entretanto, segundo os mesmos autores, em cidades desenvolvidas, essa contribuição é aumentada em cerca de 35%. É atribuído aos HPA, uma elevada resistência à degradação natural. As fontes de HPA podem ser divididas em naturais e antropogênicas, sendo a segunda de maior contribuição para essa contaminação (GHISELLI e JARDIM, 2007; LAU *et al.*, 2014).

Em razão das propriedades tóxicas dos HPA, mencionadas anteriormente, a EPA considerou como poluentes prioritários para monitoramento ambiental, 16 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (BORTEY-SAM *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2014; TIWARI *et al.*, 2017). Mesmo existindo um grande número de HPA, a regulamentação, as análises e relatórios de dados são limitados a poucos deles (ABDEL-SAHFY e MANSOUR, 2016).

Estes HPA considerados prioritários pela EPA e suas respectivas fórmulas estruturais estão listados na Tabela 3.

TABELA 3 - Fórmula estrutural dos 16 HPA considerados prioritários para monitoramento ambiental pela EPA.

HPA	Estrutura	HPA	Estrutura
Naftaleno		Benzo (a) antraceno	
Acenaftileno		Criseno	
Acenafteno		Benzo (b)fluoranteno	
Fluoreno		Benzo (k)fluoranteno	
Fenantreno		Benzo(a)pireno	
Antraceno		Indeno (1,2,3-cd)pireno	
Fluoranteno		Dibenzo (a,h) Antraceno	
Pireno		Benzo(g,h,i) perileno	

Fonte: Adaptado de SOUZA (2012).

3.3.2 Fontes dos HPA

São diversas e numerosas as fontes de HPA no meio ambiente. Plantas industriais, aquecimentos domésticos com lareiras (níveis de HPA na atmosfera, segundo a Comunidade Europeia, são maiores no inverno do que no verão), queima de pneus de automóvel ou de madeira tratada, incêndios florestais e erupções vulcânicas são exemplos de algumas fontes desses contaminantes.

Os HPA são persistentes no meio ambiente e caracterizam-se também por sua bioacumulação, tornando-o um poluente grave. Estes são pouco solúveis e na água, combinam-se com sólidos suspensos. A precipitação atmosférica desses poluentes destina-os aos sedimentos e solos. Em ambientes marinhos, o transporte desses hidrocarbonetos, pode ocorrer através das águas superficiais e da atmosfera (HU *et al.*, 2017; TIWARI *et al.*, 2017).

As fontes dos HPA são de dois tipos: antropogênica e natural, sendo a principal contribuinte a antropogênica, ou seja, proveniente da ação humana. Alguns exemplos de fontes antropogênicas são os derrames acidentais de petróleo, gaseificação do carvão, descartes de efluentes domésticos e industriais sem o devido tratamento, atividades do setor petroquímico, incineração, produção de asfalto, fumaça de cigarros e charutos, churrascos na parte externa das residências, emissões automotivas e de aviões. A combustão incompleta é uma grande contribuinte de HPA no meio ambiente (BAKKER *et al.*, 2000; GHISELLI e JARDIM, 2007; MEIRE *et al.*, 2007; BORTEY-SAM *et al.*, 2014; ABDEL-SAHFY e MANSOUR, 2016; LIU *et al.*, 2016; SUMAN *et al.*, 2016; TIWARI *et al.*, 2017).

As fontes antropogênicas podem ser classificadas em duas: pirogênicas e petrogênicas, sendo distinguidas através de algumas propriedades químicas, como a massa molar. Os HPA de BMM são originários de fontes petrogênicas, como derramamento de petróleo. Os HPA de AMM são provenientes de fontes pirogênicas, apresentando-se mais hidrófobos que os de BMM. Exemplos dessa fonte são as emissões veiculares, além de combustão incompleta de óleo, carvão e madeira (VEIGA, 2003; SILVA, 2004; MENICONI, 2007; PAVEI, 2007; CHIU *et al.*, 2015; SUMAN *et al.*, 2016).

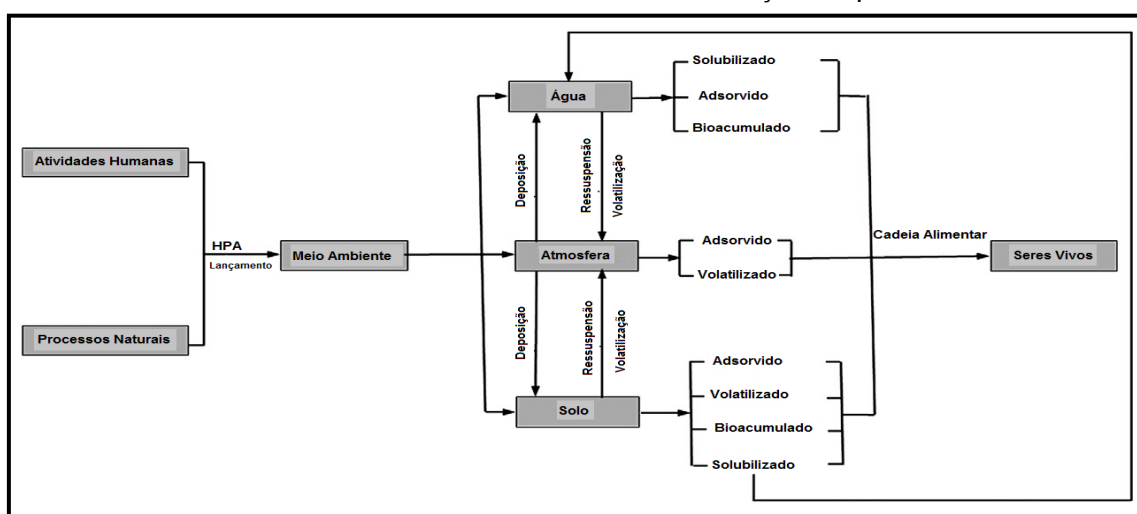
Alguns exemplos de fontes naturais de HPA são os incêndios florestais naturais, afloramento de petróleo e perdas naturais, atividades vulcânicas,

depósitos de carvão e erosão de rochas (SOUZA, 2012; ABDEL-SAHFY e MANSOUR, 2016).

Segundo, Abdel-Sahfy e Mansour (2016), os HPA podem ser dissipados no ambiente de formas diversas, seja através do ar, através de ambientes terrestres e aquáticos como resultado de vários processos. Os seres humanos podem ser contaminados pelos hidrocarbonetos por inalação, ingestão ou contato direto na pele. Através de estudos, foi possível observar que a quantidade de exposição humana a HPA, é maior através dos solos do que através do ar ou da água, logo, a mais significativa fonte de dispersão de HPA é a atmosfera, onde a mesma recebe grande parte da carga de HPA no ambiente. A combustão incompleta da matéria orgânica é uma das principais emissoras de HPA para atmosfera, seja esta natural ou antropogênica. As maiores concentrações destes poluentes são encontradas em ambientes urbanos em relação aos ambientes rurais, pois as fontes dos mesmos estão localizadas nos centros urbanos ou próximos a estes já que as atividades antropogênicas são as principais fontes desses contaminantes (BAKKER *et al.*, 2000; ABDEL-SAHFY e MANSOUR, 2016; SUMAN *et al.*, 2016; TIWARI *et al.*, 2017).

A Figura 3 apresenta a circulação do HPA no meio ambiente.

FIGURA 3 - Fontes de emissão de HPA e distribuição do poluente.



Fonte: Adaptado de RUBIO-CLEMENTE *et al.* (2014).

Outro modo de identificação das fontes dos hidrocarbonetos é a razão entre os HPA isômeros, sendo estes: Fluoranteno e Pireno, Fenantreno e Antraceno; Benzo[a]antraceno e Criseno; Indeno (1,2,3-cd)pireno e

Benzo(g,h,i)perileno (VEIGA, 2003; SILVA, 2004; MENICONI, 2007; PAVEI, 2007; LI *et al.*, 2014; SUMAN *et al.*, 2016). As definições das razões e os seus resultados estão descritos na Tabela 4:

TABELA 4 - Razões entre Isômeros de HPA para identificação de fontes.

RAZÃO	ORIGEM ASSOCIADA
$FI / FI+Pi > 0,5$	Pirogênica
$FI / FI+Pi < 0,5$ onde $0,4 < FI / FI+Pi < 0,5$	Petrogênica Petrogênica: combustão de petróleo
$FI/Pi > 1$	Pirogênica
$FI/Pi < 1$	Petrogênica
$Fen/An > 10$	Petrogênica
$Fen/An < 10$	Pirogênica
$An/(An+Fen) > 0,1$	Pirogênica
$An/(An+Fen) < 0,1$	Petrogênica: contaminação de petróleo
$BaAn / (BaAn+Cr) > 0,35$	Pirogênica
$BaAn / (BaAn+Cr) < 0,2$	Petrogênica
$0,2 < BaAn / BaAn + Cr < 0,35$	Mistura de fontes; Combustão de petróleo, combustíveis fósseis líquidos, veículos e combustão de petróleo bruto.
$Ip/(Ip+BghiP) > 0,5$	Fontes pirogênicas; combustão de carvão, grama, madeira.
$Ip/(Ip+BghiP) < 0,2$	Petrogênica
$0,2 < Ip/(Ip+BghiP) < 0,5$	Pirogênica: Combustão de gasolina, querosene, diesel e óleo cru. Combustíveis fósseis líquidos, combustão de petróleo bruto.
$\Sigma BMM / \Sigma AMM > 1$	Petrogênica
$\Sigma BMM / \Sigma AMM < 1$	Pirogênica

Fonte: Adaptado de VEIGA (2003); POLAKIEWICZ (2008); SOUZA (2012); LI *et al.* (2014); SUMAN *et al.* (2016).

Abreviaturas: FI = Fluoranteno; Pi = Pireno; Fen = Fenantreno; An = Antraceno; BaAn = Benzo(a)antraceno; Cr = Criseno; Ip = Indeno (1,2,3-CD) pireno; BghiP = Benzo [g, h,i]perileno.

Alguns estudos apresentam contaminação de HPA em diversas matrizes ambientais, referenciados na Tabela 5:

TABELA 5 - Trabalhos sobre presença de HPA em diversas matrizes ambientais.

Trabalhos	Referências
<i>Assessment of PAHs levels in some fish and seafood from different costal waters in the Niger Delta.</i>	Nwaichi e Ntorgbo, 2016
<i>Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China.</i>	Li et al., 2014
<i>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos de fontes automotivas: uma breve revisão</i>	Azevedo et al., 2013
<i>Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil from the water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China.</i>	Hu et al., 2017.
<i>Local and landscape influences on PAH contamination in urban stormwater.</i>	Heintzman et al., 2015.
<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India.</i>	Suman et. al., 2016.
<i>Presence oh PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment.</i>	Sarria-Villa et al., 2016
<i>PAH dynamics in roadside environments: Influence on the consistency of diagnostic ratio values and ecosystem contamination assessments.</i>	Clément et al., 2015

Em alimentos crus é incomum apresentar altos níveis de HPA, entretanto, a detecção de HPA em alimentos está comprovada e representa perigo. A presença dos HPA nos alimentos pode ocorrer como consequência do seu caráter ubíquo, da formação dos mesmos durante cozimento e até mesmo na fabricação industrial dos alimentos. Os alimentos grelhados e defumados podem contribuir grandemente na ingestão de HPA, caso sejam rotineiros em uma dieta (EFSA, 2008; Comunidade Européia *Scientific Committee on Food*, 2002). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, encontrados em alimentos naturais, não processados, refletem a contaminação por esses micropoluentes. Segundo a *Health And Consumer Protection Directorate-General*, da Comissão Europeia, as vegetações localizadas próximas a estradas ou em bairros industriais podem ter contaminação dez vezes maior do que nas áreas rurais. Contaminações geradas por alimentos processados e cozidos a altas temperaturas, como fritar, grelhar e assar, são fontes proeminentes de HPA. Em carnes e peixes defumados também foram encontrados altos níveis de HPA individuais como 200 µg/kg. Pode haver também uma contaminação nos óleos vegetais (incluindo o óleo de bagaço de azeitona) que geralmente ocorre ao serem submetidos a processos como secagem direta no fogo, onde os produtos da combustão podem entrar em contato com as sementes ou o óleo. Devido a essa contaminação, os óleos vegetais e as gorduras são uma fonte relevante de ingestão de HPA, visto a utilização dos mesmos para temperar e cozinhar ou até mesmo sua ingestão indireta, incorporado a outros alimentos como biscoitos e bolos (Comunidade Européia *Scientific Committee on Food*, 2002; ROSE *et al.*, 2015).

Estudos concluem que à formação de HPA durante o churrasco comum, utilizando carvão, depende do teor de gordura do alimento, a duração do cozimento e a temperatura utilizada. Segundo Rose e colaboradores (2015), grelhar no carvão pode levar a níveis elevados de HPA dependendo do tipo e conteúdo de gordura nos alimentos além do que, comidas que são grelhadas sobre uma lareira e em contato direto com as chamas podem resultar em níveis extremos de HPA. Larsson *et al.* (1983) *apud* Rose *et al.* (2015), concluíram que fritar e grelhar em equipamentos elétricos não produz HPA.

Em vegetais e frutos, a superfície cerosa dos mesmos é capaz de concentrar HPA de BMM, através de processo adsorptivo. Já os HPA de AMM, são ligados às partículas e podem contaminar a superfície destes alimentos

devido à precipitação atmosférica. É comprovada a presença de HPA no café, e a sua contaminação pode ser originada nos grãos de café durante a etapa de secagem, ou de modo endógeno nesses grãos, durante o processo de torra. Em um estudo finlandês, comprovou-se a presença de HPA em níveis elevados no café moído torrado e em folhas secas de chá, de 100-200 µg/kg e 480-1400 µg/kg, respectivamente (EFSA, 2008; Comunidade Européia *Scientific Committee on Food*, 2002).

As Tabelas 6 à 8 apresentam níveis de HPA em diversos tipos de alimentos, reunidas e apresentadas pela Comunidade Européia *Scientific Committee on Food* (2002), após estudos escolhidos da literatura de acordo com critérios pré-estabelecidos.

TABELA 6 - Concentrações de HPA medidas em alimentos individuais (µg/kg).

Grupo de comida	carne e produtos à base de carne		peixes e alimentos marinhos					mexilhões			vegetais					
	carne	carne grelhada ^b	peixe	arenque defumado	peixe ^h defumado	peixe ^e defumado	peixe ^d defumado	enlatado	local de ⁱ "controle"	viveiro de marisco ^m	couve	alface ^a	alface	alface ^c	chicória ^f	azeitonas
HPA																
Acenafteno																
Fluoreno									0.4	0.3						
Antraceno					6.3	21.0	14.0	0.5	< 0.2	< 0.2			< 0.06	< 0.05	10.0	32.0
Fenantreno					32.0	65.3	81	6.1	1.5	1.6			4.3	1.6	383	802
Fluoranteno	0.5	297	0.8	107	9.1	26.0	16.3	11.2	< 1.4	4.1	117	28.0	9.3	5.5	146	176
Pireno	0.6	354	0.8	111	5.3	20.5	10.2	7.4	1.2	3.2	70		6.4	6.6	69.0	119
Benzo[a]fluoreno													0.9	0.9	11.0	20.7
Benzo[b]fluoreno													0.7	1.6	5.0	14.7
Benzo[fluoreno] sum																
Benzo[ghi]fluoranteno																
Benz[a]antraceno	0.1	108	0.1	26.7	0.6	2.5	1.7	3.7	0.8	2.7	15				7.0	15.3
Benzo[c]fenantreno									0.3	0.8	9.2					
Criseno	0.2		0.7		0.6	2.5										
Criseno+trifenileno							2.7	8.7	1.6	5.2	62				20.0	47.7
Benzo[b]fluoranteno	0.04		0.1		0.1	1.2	0.2		2.7	15.4		6.1				
Benzo[k]fluoranteno	0.01		0.04		0.1	0.5	0.4 ^a		1.5	8.0		3.7				
Benzo[b+j+k]fluoranteno		197		16.5				7.9			28.7		< 2.3	3.1	11.0	29.3
Benzo[a]pireno	0.1	157	0.1	8.4	0.1	1.2	0.8	1.3	0.9	5.9	4.2	5.6	0.5	0.6	3.0	11.3
Benzo[e]pireno	0.03	60.9	0.1	4.8			0.3	4.8	3.9	17.6	7.9		0.7	0.7	4.0	11.3
Perileno					0.02	0.3	< 0.1	1.8	0.5	1.7			< 0.2	0.1	1.0	2.7
Anthanthrene													< 0.05			
Benzo[ghi]perileno	0.1	114	0.1	3.0	0.03	0.7	< 0.1	1.6	1.6	9.2	7.7	10.0	< 0.6	0.4	3.0	6.0
Indeno[1,2,3-cd]pireno						1.1	< 0.1	1.1	< 0.8	4.5	7.9	2.4	< 0.4		3.0	8.7
Dibenz[a,h]antraceno	0.01		0.03		< 0.02	< 0.1			< 0.2	1.6	1.0					
Dibenz[a,h+ac]antraceno		< 6.1		< 1.0				0.4					< 0.1	0.1		
Dibenzo[a,h]pireno											0.7					
Dibenzo[a,i]pireno											0.3					

Fonte: Adaptada de Comunidade Européia, *Scientific Committee on Food*, 2002. ^a De uma área industrial. ^b Salsicha e costeletas de porco. ^c Local urbano com algumas fontes industriais. ^d Níveis médios de HPA na parte comestível de mais de oito espécies, tanto de fornos tradicionais como de fornos com geração externa de fumaça. ^e Níveis médios de PAH na parte comestível de cinco espécies, de fornos fumadores tradicionais. ^f Contaminado por fontes industriais. ^g Benzo[a]anthracene+chrysene. ^h Níveis médios de PAH na parte comestível de oito espécies, do forno com gerador de fumaça externo. ⁱ Média de 3 meses em um local de controle para os mexilhões relatados na próxima coluna. ^m Média de cinco meses de dois sites a jusante de uma fundição de alumínio. ⁿ Benzo[k]fluoranteno + benzo[j]fluoranteno.

TABELA 7 - Concentrações de HPA medidas em alimentos individuais (µg/kg).

Grupo de comida	frutas e confeitaria				cereais				comidas gordurosas						
Comida	uvas ^f	biscoitos	puddim, biscoitos e bolos	açúcar e doces	farelo	cereais do café da manhã	trigo moído	pão	pão branco	óleo de girassol	óleo de girassol	óleo de girassol	óleo de soja	azeite	óleo de milho
HPA															
Acenafeno					1.6		0.7								
Fluoreno					5.9		1.7								
Antraceno	2.5	< 0.3		< 0.3	9.4			< 0.3		0.9	< 3.0	0.3	< 0.4	2.5	< 0.1
Fenantreno	29.5	< 2.0		< 2.0	94		10.0	< 2.0				3.8		43.3	1.0
Fluoranteno	26.5	1.0	1.4	0.7	130	0.4	1.8	1.0	0.7	2.7	3.4	3.1	< 1.5	12.5	2.5
Pireno	11.5		2.0		47	0.6	1.6		0.5	2.7	1.0	2.6	< 2.4	9.2	2.6
Benzo[a]fluoreno	< 1.5														
Benzo[b]fluoreno	< 1.0														
Benzo[fluoreno] sum					29		0.6								
Benzo[ghi]fluoranteno		< 0.7		< 0.7				< 0.7							
Benzo[a]antraceno	2.0	< 0.1	1.3	0.2	11	0.1	< 0.1	0.2	0.1	1.0		0.9		1.4	2.6
Benzo[c]fenantreno		< 0.4		< 0.4				< 0.4							
Criseno		< 0.4	0.7	0.7		0.1		< 0.4	0.2	1.5					
Criseno+trifenileno	9.0				9.7		0.3					1.5		5	3.9
Benzo[b]fluoranteno		0.2	0.3	0.2		0.03		0.2	0.1	1.6	1.3		1.2		
Benzo[k]fluoranteno		0.1	0.3	0.1		0.04		0.1	0.1	0.6	0.7		0.6		
Benzo[b+j+k]fluoranteno	3.5				16		0.6					1.5		2.3	2.9
Benzo[a]pireno	1.5	0.1	0.4	0.15	5.4	0.04	0.2	0.1	0.1	1.0	1.3	0.7	0.9	0.6	1.2
Benzo[e]pireno	1.5		0.7		5.2	0.1	0.2		0.1			0.7		0.7	1.3
Perileno	< 1.0				0.7		< 0.1					0.2		< 0.2	0.3
Anthanthrene											0.1		< 0.2		
Benzo[ghi]perileno	< 1.0	< 0.1	0.6	< 0.1		0.1		0.2	0.1	1.2	1.4	0.5	1.3	< 0.4	1.0
Indeno[1,2,3-cd]pireno	< 1.0	< 0.2	0.7	< 0.2		0.1		< 0.2	0.2	0.9	1.2	0.4	0.8	0.4	0.8
Dibenz[a,h]antraceno			0.1			< 0.01			< 0.01	0.3	< 0.5		< 0.2		
Dibenz[a,h+ac]antraceno												< 0.1		< 0.1	< 0.1
Dibenzo[a,h]pireno															
Dibenzo[a,i]pireno															

Fonte: Adaptada de Comunidade Européia, *Scientific Committee on Food*, 2002. - ^a De uma área industrial. ^b Salsicha e costeletas de porco. ^c Local urbano com algumas fontes industriais. ^d Níveis médios de HPA na parte comestível de mais de oito espécies, tanto de fornos tradicionais como de fornos com geração externa de fumaça. ^e Níveis médios de PAH na parte comestível de cinco espécies, de fornos fumadores tradicionais. ^f Contaminado por fontes industriais. ^g Benzo[a]anthracene+chrysene. ^h Níveis médios de PAH na parte comestível de oito espécies, do forno com gerador de fumaça externo. ⁱ Média de 3 meses em um local de controle para os mexilhões relatados na próxima coluna. ^m Média de cinco meses de dois sites a jusante de uma fundição de alumínio. ⁿ Benzo[k]fluoranteno + benzo[j]fluoranteno.

TABELA 8 - Concentrações de HPA medidas em alimentos individuais (µg/kg).

Grupo de comida									outros			
Comida	óleo de milho	óleo de milho	óleos vegetais	Banha de porco e dripping	margarina	queijo	manteiga	chocolate	cerveja	desnatado leite em pó	frutos secos e leguminosas	coco seco
HPA												
Acenafteno												
Fluoreno												
Antraceno	5.5	1.3										
Fenantreno												
Fluoranteno	22.7	6.3	3.2	2.4	1.8	0.1	0.6	2.5		1.2	0.7	29.4
Pireno	19.1	4.7	3.5	2.3	2.1	0.8	1.2	3.6		0.8	1.3	24.5
Benzo[a]fluoreno												
Benzo[b]fluoreno												
Benzo[fluoreno] sum												
Benzo[ghi]fluoranteno												
Benzo[a]antraceno	10.7		1.9	0.8	1.5	0.1	0.1	0.5		0.2	0.2	3.8
Benzo[c]fenantreno												
Criseno	11.7		2.1	0.7	1.9	0.1	0.1	0.7		0.2	0.3	4.8
Criseno+trifenileno												
Benzo[b]fluoranteno	10.5	0.9	0.7	0.2	0.8	0.04	0.03	0.1	0.1	0.1	0.1	2.8
Benzo[k]fluoranteno	5.1	0.5	1.0	0.4	1.1	0.1	0.03	0.2	0.1	0.1	0.1	1.3
Benzo[b+j+k]fluoranteno												
Benzo[a]pireno	10.7	0.9	1.3	0.4	1.7	0.04	0.1	0.2	0.04	0.1	0.1	3.4
Benzo[e]pireno			1.8	0.7	2.3	0.1	0.1	0.2		0.2	0.2	2.5
Perileno												
Anthanthrene		< 0.1										
Benzo[ghi]perileno	6.1	< 0.4	1.5	0.5	1.8	0.1	0.2	0.6	0.1	0.2	0.1	4.5
Indeno[1,2,3-cd]pireno	7.3	0.7	2.3	0.8	2.9	0.04	0.2	0.3	0.04	0.2	0.2	1.9
Dibenz[a,h]antraceno	2.3	< 0.2	0.2	0.1	0.3	< 0.01	< 0.01	0.03	< 0.01	0.01	0.01	0.1
Dibenz[a,h+ac]antraceno												
Dibenzo[a,h]pireno												
Dibenzo[a,i]pireno												

Fonte: Adaptada de Comunidade Européia, *Scientific Committee on Food*, 2002. - ^a De uma área industrial. ^b Salsicha e costeletas de porco. ^c Local urbano com algumas fontes industriais. ^d Níveis médios de HPA na parte comestível de mais de oito espécies, tanto de fornos tradicionais como de fornos com geração externa de fumaça. ^e Níveis médios de PAH na parte comestível de cinco espécies, de fornos fumadores tradicionais. ^f Contaminado por fontes industriais. ^g *Benzo[a]anthracene+chrysene*. ^h Níveis médios de PAH na parte comestível de oito espécies, do forno com gerador de fumaça externo. Média de 3 meses em um local de controle para os mexilhões relatados na próxima coluna. ^m Média de cinco meses de dois sites a jusante de uma fundição de alumínio. ⁿ Benzo[k]fluoranteno + benzo[j]fluoranteno.

Quando a água está contaminada por HPA, pode levar à ingestão desses contaminantes, através de ingestão de água potável ou de alimentos cozidos. Segundo ABDEL-SAHFY e MANSOUR (2016), os níveis de HPA são geralmente inferiores a 1 ng.L^{-1} na água potável, tendo a possibilidade de aumento quando utiliza-se revestimento de asfalto ou alcatrão de carvão em tanques de armazenamento e tubos de distribuição de água. A presença de HPA incorporados em sedimentos também é detectada. Estes são apolares, e essa característica impede deles se dissolverem por completo em água (ABDEL-SAHFY e MANSOUR, 2016).

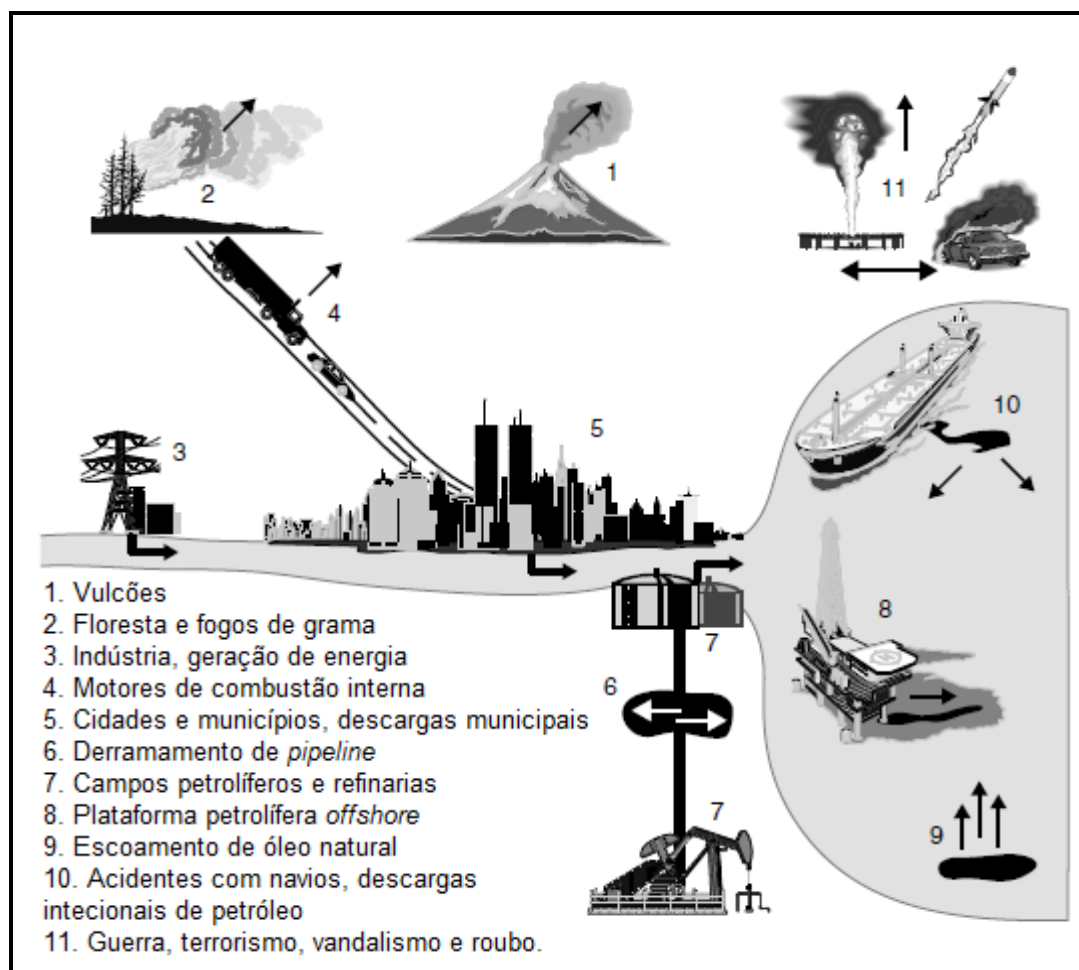
Um grande problema que tem prevalecido no meio ambiente é a poluição causada pelo petróleo e seus derivados. Conforme Andrade *et al.* (2010), a poluição dos últimos vinte anos causada pelo petróleo e seus produtos são um dos principais problemas ao meio ambiente. Como a indústria petrolífera e seus setores têm crescido a cada ano, essa atividade representa uma fonte em potencial de emissão de substâncias poluidoras. Uma das principais fontes de HPA é o petróleo, e por que não dizer, seus derivados. Vazamento de oleoduto acima do solo, despejo de resíduo de petróleo, sabotagem e derramamento de óleo são algumas das maneiras de poluição ambiental do petróleo. Os HPA são identificados nos rejeitos da indústria petrolífera e estes encontram-se entre os mais tóxicos, por este motivo, esta classe de compostos têm sido objeto de estudo dos órgãos governamentais de fiscalização e ambientais, conforme mencionado anteriormente (PINHATI, 2008; TRISCIANI *et al.*, 2012; NWAICHIA e NTORGBO, 2016).

Os hidrocarbonetos no petróleo são divididos em quatro principais categorias: alcanos de cadeia linear; alcanos ramificados; cicloalcanos e aromáticos. Os HPA são hidrocarbonetos aromáticos. Conforme Hoffman *et al.*, (2002), os compostos de baixa massa molar de cada categoria, predominam em óleos brutos.

No início da década de 1970, aproximadamente 35% dos hidrocarbonetos de petróleo no meio marinho eram provenientes do derramamento e descarga relacionados ao transporte no mar. A outra parte, ainda segundo Hoffman *et al.* (2002), viria da produção *offshore* de petróleo e gás, descargas industriais e municipais, descargas de águas pluviais, escoamento de rio, deposição atmosférica e infiltrações naturais. Nas áreas costeiras ou no interior, a maior fonte de petróleo, removido dos centros urbanos ou industriais, é o seu

transporte. Nas décadas de 1980 e 1990, guerra, roubo, terrorismo, foram causas adicionais e ocasionalmente superiores, das descargas de petróleo nos ambientes hídrico e terrestre (HOFFMAN *et al.*, 2002). A Figura 4 apresenta um desenho esquemático de fontes de petróleo e HPA.

FIGURA 4 - Fontes de petróleo e HPA no ambiente.

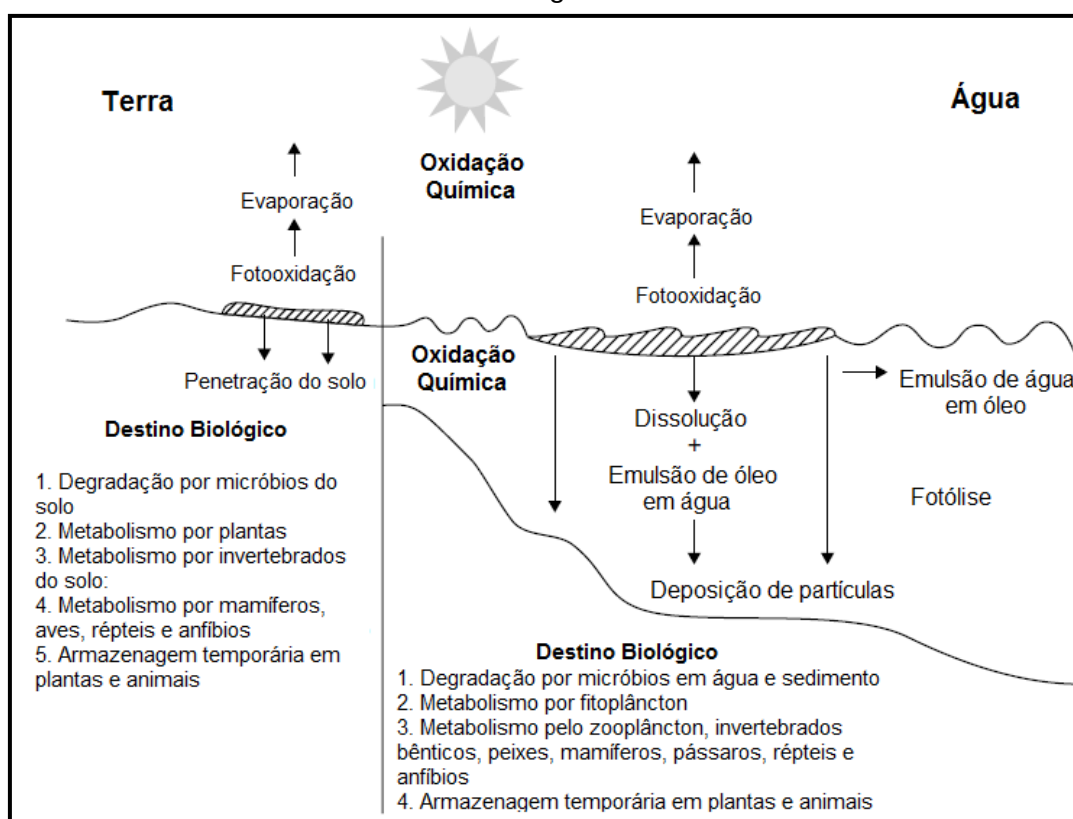


Fonte: Adaptada de HOFFMAN *et al.* (2002). As setas indicam o movimento inicial de HPA e petróleo para o ar, água e solo.

Os HPA provenientes de óleos brutos e refinados e de carvão são originários de uma fonte concentrada de hidrocarbonetos. Segundo Hoffman e colaboradores (2002) esses poluentes produzidos por altas temperaturas (combustão ou processos industriais), são dispersos no ar, espalhados no solo, ou até mesmo como um elemento de resíduos líquidos e de esgotos municipais.

A Figura 5, apresenta um esquema dos destinos de HPA na água e no solo.

FIGURA 5 - Desenho esquemático do destino químico e biológico do petróleo e dos HPA na água e na terra.



Fonte: Adaptada de HOFFMAN *et al.* (2002).

Quando o petróleo é derramado na água, se espalha e forma uma camada que tem a sua espessura variando de micrômetros a centímetros. Determinados óleos, o pesado cru e os produtos refinados, afundam. O movimento das águas, como as correntes e as ondas, mistura o óleo com a água produzindo uma emulsão de óleo em água ou água em óleo. A emulsão do óleo na água se dispersa progressivamente com o tempo, já a emulsão de água em óleo, é mais resistente a dispersão. A emulsão de água em óleo tem de 10 a 80% de teor de água. Aparentemente, 50 a 80% das emulsões apresentam-se viscosa, espessa e de cor marrom (HOFFMAN *et al.*, 2002).

Os HPA na atmosfera, podem se deslocar a grandes distâncias por correntes de ar. As moléculas, geralmente, são levadas para terra como deposição de partículas úmidas ou secas, conforme Hoffman *et al.* (2002).

A composição dos produtos petrolíferos crus e refinados, sofrem alterações quando expostos à radiação solar, ao ar e à água, conforme demonstrado na Figura 4 acima. Os compostos de BMM evaporam com facilidade. A quantidade de evaporação varia cerca de 10% para derramamento

de óleo cru pesado e produtos refinados; até 75% para os óleos crus leves e produtos refinados (HOFFMAN *et al.*, 2002).

É possível a conversão de hidrocarbonetos em compostos polares oxidados quando expostos à luz solar (fotooxidação), no ar ou na água. A degradação de hidrocarbonetos em água, ocorre por fotólise, pois a falta de oxigênio inviabiliza a fotooxidação. Estes compostos de alta massa molar, são suscetíveis a alterações por estes mecanismos. A oxidação química desses poluentes, podem resultar de tratamentos de águas e de esgoto e de reações químicas na atmosfera (HOFFMAN *et al.*, 2002).

Hoffman e autores (2002) afirmam que a persistência dos HPA cresce com o aumento dos números de anéis de benzeno; os HPA individuais e os hidrocarbonetos totais de petróleo têm a possibilidade de persistirem em solos de regiões frias ou temperadas, de 20 a 40 anos, pelo menos (HOFFMAN *et al.*, 2002).

Identificar a(s) fonte(s) de contaminação por HPA no ambiente é importante para mitigar a poluição ou para evitar contaminação adicional. As impressões químicas de uma mistura de HPA podem levar à identificação específica da fonte de contaminação, por exemplo, quando o óleo é derramado de um petroleiro (BEYER *et al.*, 2010).

3.3.3 Efeitos Tóxicos dos HPA

A toxicidade dos HPA e seus efeitos negativos para a saúde dos seres vivos estão bem estabelecidos. Devido as suas propriedades, estes hidrocarbonetos se tornam maléficos para os seres vivos em geral, pois os mesmos apresentam carcinogenicidade, genotoxicidade, mutagenicidade e/ou teratogenicidade, além de serem persistentes, bioacumuladores e imunossupressores. Sabe-se que os HPA são altamente lipofílicos. Ao serem inalados ou ingeridos, estudos detectaram HPA em quase todos os órgãos internos já que estes são ricos em tecido adiposo. Estes órgãos podem atuar como reservatórios de HPA, sendo estes poluentes liberados gradualmente. São observados efeitos como irritação e inflamação da pele em seres humanos (LAU *et al.*, 2014; ABDEL-SHAFY E MANSOUR, 2016; LIN *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2017; TONGO *et al.*, 2017).

Os estudos sobre a toxicidade desses HPA são antigos. Segundo a ASTDR (2009), o cirurgião inglês Percivall Pott, em 1775, relatou a alta incidência de câncer escrotal entre os limpadores de chaminés, sabendo-se que o trabalho com carvão e seus produtos, possibilita uma maior exposição aos HPA. Em 1985, a EPA, publicou um relatório técnico, intitulado como “Avaliação e Estimativa de Potenciais Riscos Carcinogênicos de Hidrocarbonetos Polinucleares Aromáticos (HPA)”. Desde então, a toxicidade desses contaminantes tem sido pesquisadas e relatadas pela comunidade científica.

Os HPA afetam completamente os animais. Conforme a ASTDR (2009), a carcinogenicidade está bem estabelecida em animais de laboratórios. Câncer de pulmão, de pele, bexiga, fígado, estômago, além de sarcomas no local da injeção foram relatados. É possível ainda observar em estudos, que alguns HPA podem afetar, nos animais, os sistemas hematopoiéticos, imunológicos, além de produzir efeitos nos sistemas reprodutivo, neurológico e também em seu desenvolvimento (ASTDR, 2009).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos têm uma toxicidade aguda, de moderada a elevada, para vida aquática e as aves. Como efeitos em peixes, estudos observaram um retardo no crescimento, malformação nos estágios iniciais de vida além da redução da sobrevivência. Concentrações ambientais de HPA e a incidência de neoplasias hepáticas e tumores hepáticos em peixes, demonstraram fortes ligações causais. Os peixes podem metabolizar HPA, formando assim metabólitos reativos que podem ligar-se a macromoléculas como DNA, RNA e proteínas. Logo, as células e o organismo dos peixes podem sofrer lesões e efeitos adversos, como a mutagênese, teratogênese e carcinogênese, visto os peixes não possuírem um sistema de reparo de DNA desenvolvido. Pesquisas de laboratório, onde animais foram expostos a HPA por longos períodos, quando os contaminantes foram inalados por esses animais, estes desenvolveram câncer de pulmão; ao ingerirem HPA nos alimentos, desenvolveram câncer de estômago e no contato destes contaminantes com a pele dos animais, os mesmos desenvolveram câncer de pele (BEYER *et al.*, 2010; ABDEL-SHAIFY e MANSOUR, 2016).

Em se tratando da teratogenicidade, pesquisas realizadas com camundongos, observaram que os mesmos, quando ingeriram altos níveis de benzo(a)pireno durante a gravidez, os seus filhotes apresentaram, defeitos congênitos e diminuição do peso corporal. Alguns roedores apresentaram efeitos

genotóxicos de HPA assim como testes in vitro utilizando células de mamíferos, entre estes humanos (ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016).

Nos seres humanos, os HPA são uma séria ameaça à saúde e ao seu bem-estar. Irritação da pele e inflamação podem ser causados por misturas de HPA. Como irritantes diretos da pele, podemos citar o Antraceno, Benzo(a)pireno e Naftaleno. O Antraceno e o Benzo(a)pireno podem causar reações alérgicas na pele de animais e seres humanos. Exposição prolongada a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, podem incluir alguns males à saúde como catarata, danos ao fígado e aos rins, redução na função imunológica, problemas respiratórios, além de anormalidades da função pulmonar. O Naftaleno, por exemplo, se inalado ou ingerido em grandes quantidades, pode ocasionar degradação dos glóbulos vermelhos. A imunossupressão é um dos efeitos mais frequentes após exposição aos HPA. Conforme Abdel-Shafy e Mansour (2016), a imunossupressão está associada a uma suscetibilidade aumentada dos indivíduos expostos ao desenvolvimento de cancro ou doenças infecciosas.

Estudos, conforme Perera *et al.* (2005), chegaram à conclusão da necessidade de programas internacionais que visam a prevenção da poluição para proteger de HPA, mulheres em idade fértil e seus filhos. Indivíduos são expostos em grande parte da sua vida a carcinógenos e se essa exposição ocorrer no pré-natal, a possibilidade de desenvolvimento de câncer ao longo da vida é aumentada.

Pesquisas, estudos, ao redor do mundo têm sido realizados, como os dos EUA, Polônia e República Tcheca, sugerindo que os HPA têm impactos negativos nos resultados do nascimento e no desenvolvimento cognitivo na primeira infância, em seres humanos, além de diminuição das circunferências da cabeça, do comprimento e do peso ao nascer, crescimento intrauterino e o desenvolvimento neurocognitivo em crianças. Pode haver uma sensibilidade dos fetos aos impactos de HPA tóxicos durante a gravidez, no 1º trimestre, visto o rápido desenvolvimento dos órgãos fetais e a maior exposição por peso corporal do feto durante este período, se comparado com os próximos períodos da gestação. Vários estudos com animais comprovam que os HPA e seus metabólitos cruzam a placenta, colocando os fetos em exposição. Além do fato de que esses contaminantes são excretados no leite materno, expondo assim os lactentes (ASTDR, 2009; WU *et al.*, 2010).

O câncer é o efeito mais grave ocasionado por HPA. Em animais, a carcinogenicidade está bem estabelecida, como cânceres de pele, pulmão, bexiga, fígado e estômago. O Japão e a Inglaterra também realizaram pesquisas sobre a mortalidade por câncer de pulmão em trabalhadores que lidavam com carvão. Estudos apontam que alguns HPA, em animais, podem afetar sistemas imunológicos, reprodutivos, neurológico e no desenvolvimento. Em trabalhadores expostos a HPA, observou-se um aumento da incidência de cânceres de pele, pulmão, bexiga e gastrointestinal. Os danos ocasionados às células e rupturas bioquímicas, levam à mutações, malformações de desenvolvimento, tumores e câncer. Misturas de HPA são comprovadamente cancerígenas para seres humanos, atesta estudos realizados com trabalhadores expostos a HPA. A incidência de câncer de pulmão, pele e bexiga em seres humanos, é aumentada à exposição prolongada de HPA. Agências investigadoras, reguladoras, classificam alguns HPA como cancerígenos. A EPA classificou como prováveis cancerígenos para seres humanos, os seguintes HPA: Benz (a) antraceno, Benzo (a) pireno, Benzo (b) fluoranteno, Benzo (k) fluoranteno, Criseno, Dibenz(ah)antraceno e Indeno (1,2,3-cd) pireno (ASTDR, 2009; LI *et al.*, 2014; SOUZA, 2012; ABDEL-SHAIFY E MANSOUR, 2016; SARRIA-VILLA *et al.*, 2016).

Algumas agências classificaram os HPA quanto a sua carcinogenicidade. A Tabela 9 apresenta essas categorizações.

A mutação é uma alteração que ocorre nas moléculas de DNA, definido também como alterações no material genético de células ou organismos. Ainda que mutagênicos e carcinogênicos não são sinônimos, pesquisas apontam a correlação, visto que a carcinogênese pode ser derivada de eventos mutagênicos (GRIFFITHS *et al.*, 2000; FERNANDES, 2005; DÜSMAN *et al.*, 2012; TENNANT, 2014). A Tabela 10 apresenta a classificação de alguns HPA quanto a sua mutagenicidade.

TABELA 9 - Classificação de alguns HPA quanto a carcinogenicidade.

Agência	HPA	Carcinogenicidade
U.S. Department of Health and Human Services (HHS)	Benzo(a)antraceno Benz (a) antraceno, Benzo (b) fluoranteno, Benzo (a) pireno, Dibenz (a,h)antraceno, e Indeno(1,2,3-c,d)pireno.	Conhecidos carcinogênicos em animais.
	Benza (a) antraceno, Benzo (a) pireno.	Provavelmente carcinogênico para humanos.
International Agency for Research on Cancer (IARC)	Benzo (a) fluoranteno, Benzo (k) fluoranteno, e Indeno(1,2,3-c,d)pireno.	Possivelmente cancerígeno para os seres humanos.
	Antraceno, Benzo (g, h, i) perileno, Benzo (e) pireno, Criseno, Fluoranteno, Fluoreno, Fenantreno e Pireno.	Não classificável quanto à sua carcinogenicidade para os seres humanos.
U.S. Environmental Protection Agency (EPA)	Benz (a) Antraceno, Benzo (a) Pireno, Benzo (b) Fluoranteno, Benzo (k) Fluoranteno, Criseno, Dibenz (a, h) Antraceno, Indeno(1,2,3-c, d)Pireno.	Prováveis carcinogêneos humanos.
	Acenaftileno, Antraceno, Benzo (g, h, i) perileno, Fluoranteno, Fluoreno, Fenantreno, Pireno.	Não classificável quanto à carcinogenicidade humana.

Fonte: ASTDR (2009).

TABELA 10 - Classificação de alguns HPA quanto à mutagenicidade.

HPA	Mutagenicidade
Fluoreno	-
Fenantreno	+
Antraceno	-
Fluoranteno	+
Pireno	+
Benzo (a)antraceno	+
Criseno	+
Benzo(b)fluoranteno	+
Benzo(k)fluoranteno	+
Benzo(a)pireno	+
Indeno(1,2,3-cd)pireno	+
Benzo(g,h,i)perileno	+

Fonte: SOUZA (2012). + = positivo; - = negativo.

3.3.4 Legislação de HPA

No que diz respeito a legislação ambiental dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, esta ainda é muito escassa e limites de emissão ainda não foram estabelecidos para todos esses compostos. Em território brasileiro, apenas para o Benzo(a)pireno estabeleceu-se limite em água potável para consumo humano através da portaria 518/2004 do Ministério da Saúde, que é de $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$. Apenas sete dos dezesseis HPA prioritários pela EPA, apresentam limites de $0,018 \mu\text{g.L}^{-1}$, de acordo com a Resolução CONAMA 357/05, para águas superficiais e efluentes, sendo estes: Benzo[a]antraceno, Benzo[a]pireno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Criseno, Dibenzo[a,h]antraceno, Indeno[1,2,3-cd]pireno, todos classificados como possíveis carcinogênicos. A ASTDR apresentou alguns níveis de HPA de algumas agências, conforme a Tabela 11. A *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA) possui uma tabela com valores de referência de algumas agências, onde os mesmos podem ser usados apenas para efeito de comparação. Na Tabela 12, seguem os valores máximos referentes ao NOAA para HPA.

TABELA 11 - Níveis de referência de HPA.

Agência	Foco	Níveis	Observações
American Conference of Governmental Industrial Hygienists	Ar: local	0,2 mg.m ⁻³ de	Recomendação: TLV ¹ : 8 horas de TWA ² .
	de trabalho	fracção de piche de carvão de alcatrão solúvel em benzeno	
National Institute for Occupational Safety and Health	Ar: local	0,1 mg.m ⁻³ para	Recomendação: REL ³ : 8 horas de TWA ² .
	de trabalho	os agentes voláteis de piche de alcatrão de carvão.	
Occupational Safety and Health Administration	Ar: local	0.2 mg.m ⁻³	Regulamento: Fração solúvel em benzeno de substâncias voláteis de alcatrão de carvão. PEL ⁴ (jornada de 8 horas).
	de trabalho	fracção de piche de alcatrão de carvão de solúvel em benzeno	
U.S. Environmental Protection Agency		0,0001 (mg.L ⁻¹)	MCL ⁵ para benzo(a)antraceno
	Água	0,0002 mg.L ⁻¹	MCL ⁵ for benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno.
		0,0003 mg.L ⁻¹	MCL for dibenzo(a,h)antraceno.
		0,0004 mg.L ⁻¹	MCL for Indeno(1,2,3-c, d)pireno.

1: TLV: valor-limite.

2: TWA (média ponderada em função do tempo): concentração para uma jornada de trabalho normal de 8 horas e uma semana de trabalho de 40 horas para a qual quase todos os trabalhadores podem ser expostos repetidamente.

3:REL (limite de exposição recomendado): limite de exposição ao ar recomendado para os voláteis de passo de alcatrão de carvão (fracção extraível com ciclohexano) calculados em média durante um turno de trabalho de 10 horas.

4:PEL (limite de exposição admissível): o limite legal de exposição permitido pelo ar (PEL) para os voláteis de passo de alcatrão de hulha (fracção solúvel em benzeno), calculado em média durante um turno de trabalho de 8 horas.

5:MCL: nível máximo de contaminante.

TABELA 12 - Valores máximos de referência de HPA.

HPA	Valores de Referência ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Acenafteno	5,8
Antraceno	0,012
Benzo (a)antraceno	0,027
Benzo(g,h,i)perileno	7,64
Benzo(a)pireno	0,014
Benzo(b)fluoranteno	9,07
Fluoranteno	0,04
Fluoreno	3,9
Indeno [1,2,3 c-d] pireno	4,31
Naftaleno	1,1
Fenantreno	3,6
Pireno	0,025

3.4 TECNOLOGIA DE TRATAMENTOS

Os métodos tradicionais utilizados nos tratamentos de efluentes são ineficazes no que diz respeito à degradação completa de contaminantes emergentes, uma vez que estudos comprovam a presença frequente dessas substâncias em efluentes tratados. Visto que uma solução sustentável para a água deve ser a sua reutilização, é necessário que a mesma seja submetida a um tratamento que mineralize ou degrade os contaminantes satisfatoriamente, já que os tratamentos convencionais apenas os removem de fase. Devido a sua hidrofobicidade, os HPA são resistentes ao processo de tratamento convencional (MOTA, 2005; KLAMERTH *et al.*, 2010; MIRANDA-GARCÍA *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2016; MATAMOROS *et al.*, 2016).

Diante da necessidade de uma técnica que atenda satisfatoriamente a degradação dos poluentes, tecnologias têm sido desenvolvidas e uma atenção especial tem sido dada a uma técnica eficiente e promissora para degradação desses poluidores: Processos Oxidativos Avançados (POA), onde a mesma tem sido utilizada com assiduidade e obtendo êxito nos últimos anos, para degradação de contaminantes no meio ambiente, como tratamento de águas

residuais. Esta técnica é baseada na geração de um radical hidroxila livre ($\bullet\text{OH}$), que é altamente reativo com 2,8 V de potencial redox, capaz de reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos, produzindo substâncias atóxicas, como CO_2 e H_2O . Esses processos alternativos apresentam diversas formas de produção de radicais hidroxilas. Os POA têm sido considerados como um processo rápido e eficiente de degradação de HPA e também como uma tecnologia ambientalmente limpa, onde a geração de resíduos secundários é mínima. Esse processo não transfere poluentes de fases e não produz lodo em grandes quantidades. Ainda como vantagens, esses processos transformam os produtos refratários em compostos biodegradáveis; podem ser utilizados com outros processos, seja pré ou pós tratamento; podem melhorar as qualidades organolépticas da água tratada além de possibilitarem tratamento *in situ* (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; YAP *et al.*, 2011; HASAN *et al.*, 2012; SHAHREZAEI *et al.*, 2012; AVISAR *et al.*, 2013; ANTONOPOLOU *et al.*, 2014; BABUPONNUSAMI *et al.*, 2014; CHENG *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2017).

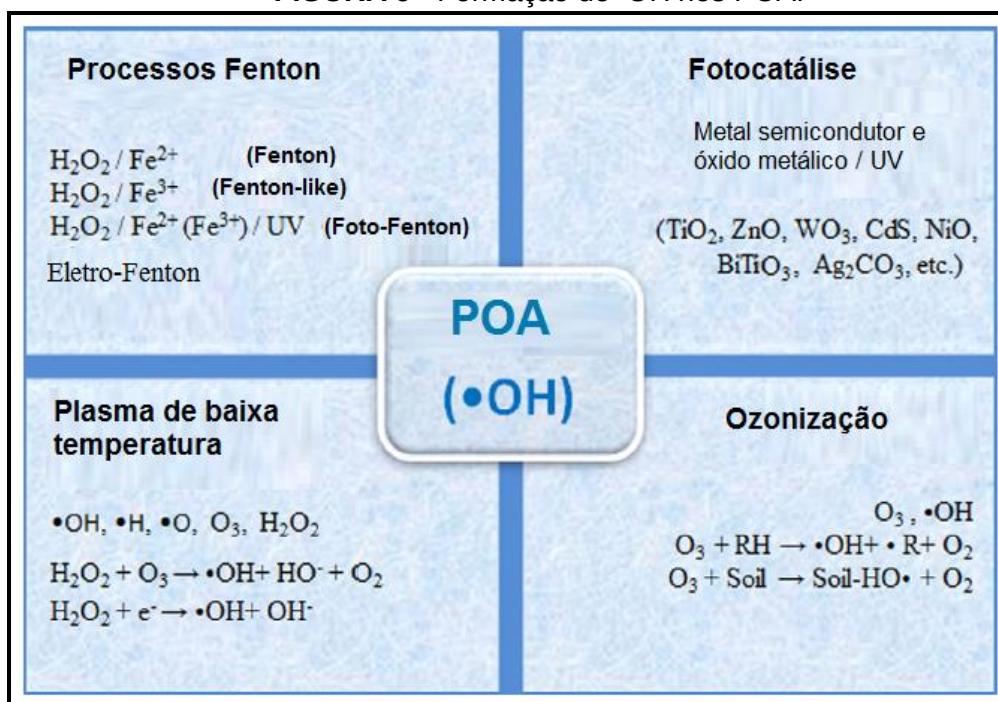
Os POA são compostos por várias tecnologias. Uma das classificações é a divisão do POA em homogêneo e heterogêneo. No sistema homogêneo, são utilizados agentes oxidantes e/ou irradiação, sendo a maior parte a junção dos dois. No sistema heterogêneo, são utilizados catalisadores e/ou irradiação, como exemplo o UV/ TiO_2 (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; KLAMERTH *et al.*, 2010). A Tabela 13 exemplifica alguns desses sistemas.

Conforme Gmurek *et al.* (2017), inicialmente os processos oxidativos avançados incluíam o uso de ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação UV combinados de várias formas. Aumentaram-se o número de técnicas de POA e pode-se sintetizar esses processos, como sendo: eletroquímicos e fotocatalíticos, reagentes de fenton, efeitos de ultra-som, técnicas de plasma à baixa temperatura, radiação à vácuo –UV (VUV) e radiação- γ ou feixe de elétrons. As Figuras 6 e 7 correspondem a classificação dos POA de acordo com Cheng *et al.* (2016) e Gmurek *et al.* (2017) respectivamente.

TABELA 13 - Exemplos de POA.

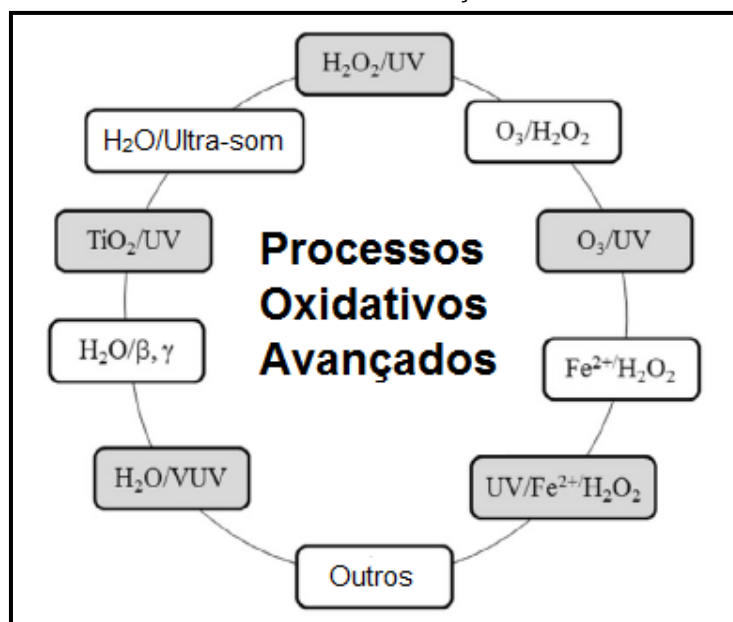
SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV / US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
	H ₂ O ₂ /Fe ⁺² (FENTON)
	COM IRRADIAÇÃO
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	SEM IRRADIAÇÃO
	ELETRO- FENTON

Fonte: TEIXEIRA e JARDIM (2004); SOUZA (2012).

FIGURA 6 - Formação de $\cdot\text{OH}$ nos POA.

Fonte: Adaptado de CHENG *et al.* (2016).

FIGURA 7 - Classificação de POA.



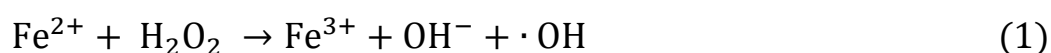
Fonte: Adaptado de GMUREK *et al.* (2017).
Retângulos cinza: processos fotoquímicos.

Apesar da eficiência e das vantagens dos POA, os mesmos apresentam-se como um processo de tratamento mais caro que o convencional, porém, vem sendo desenvolvidos estudos onde o POA é combinado com tratamentos biológicos, de modo que o custo seja reduzido. O seu alto custo é referente basicamente à quantidade alta de energia gasta e as grandes quantidades de oxidantes utilizados. Porém, alternativas têm sido estudadas de modo que esse custo seja minimizado, como a utilização de irradiação solar, o ferro endógeno da amostra e pH original do efluente (KLAMERTH *et al.*, 2010; OLLER *et al.*, 2011; SOUZA, 2012; RUBIO-CLEMENTE *et al.*, 2014; GMUREK *et al.*, 2017). O pH apresenta-se como uma variável importante no processo Fenton, na oxidação desse processo. Têm-se uma eficiência das oxidações de Fenton, em pH ácidos, variando entre 3 e 4. Estudos porém atestam que, é possível a utilização de pH original do efluente, na presença do ferro endógeno, evitando assim o ajuste do mesmo (SOUZA, 2012; LIN *et al.*, 2016).

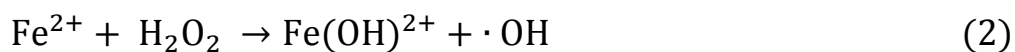
Dentre os diversos tipos de POA, os utilizados no presente trabalho foram o Foto-Fenton-Like e a Fotocatálise Heterogênea com TiO_2 .

3.4.1 Fenton e Foto-fenton

H.J.H Fenton descobriu a tecnologia Fenton em 1894, onde o pesquisador descreveu que o peróxido de hidrogênio poderia ser ativado pelo Fe^{2+} , para oxidação do ácido tartárico. A tecnologia fenton é baseada na utilização do H_2O_2 como oxidante e íons ferroso como catalisador. Esta reação, apresentada na Equação 1, ocasiona a decomposição do H_2O_2 , formando uma hidroxila altamente reativa. O processo fenton tem sido utilizado com eficiência no tratamento e remoção de compostos orgânicos perigosos de águas residuais (SOUZA, 2012; BABUPONNUSAMI *et al.*, 2014; CHENG *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2017).



O processo Fenton pode ser otimizado ao utilizar radiação UV, elevando a taxa de degradação de poluentes orgânicos, processo conhecido por Foto-Fenton. Este processo é mais eficiente na geração de radicais hidroxilas, produzindo uma quantidade maior que o Fenton. Ocorre uma regeneração do Fe^{2+} permitida pela fotólise dos íons férricos (Fe^{3+}), na forma de complexos ($\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) apresentada na Equação (3), produzidos na Equação 2. Os íons ferrosos produzidos, vão reagir com o peróxido de hidrogênio presente e assim gerar mais hidroxilas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; SOUZA, 2012; BABUPONNUSAMI *et al.*, 2014; CHENG *et al.*, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2015).



É comprovado a eficiência do processo Foto-Fenton para remoção de HPA em efluentes industriais, águas contaminadas e sedimentos, tendo como exemplo estudos de degradação de aproximadamente 98% em águas contaminadas (SILVA(a), 2007; SOUZA, 2012; RUBIO-CLEMENTE *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2017). Esta eficiência está conectada com alguns parâmetros do experimento, como pH, concentração do H_2O_2 e do ferro. Uma das desvantagens

desse processo pode ser atribuída a necessidade de um pH baixo e retirada de ferro após o tratamento. Conforme citado anteriormente, a literatura apresenta uma alternativa no que diz respeito ao pH, onde na presença do ferro endógeno, é possível a utilização do pH natural, de modo que o ajuste do mesmo seja evitado minimizando a utilização de mais produtos químicos. Conforme Borba *et al.*, 2008, ao se tratar efluentes através do processo Foto-Fenton, o pH inicialmente sem ajuste, sofre uma redução natural através da liberação do H^+ produzido pela reação Ferro/Peróxido. A retirada do ferro pode ser evitada caso o ferro endógeno utilizado seja abaixo do limite estabelecido pela legislação brasileira de emissão de ferro que é de $15mg.L^{-1}$, segundo a Resolução do CONAMA 357/2005.

Se porventura, o ferro endógeno for acima do estabelecido pela lei, uma alternativa para remoção do mesmo é a utilização de uma solução inibidora. Os reatores utilizados podem ser de luz artificial ou solar (MOTA, 2005; GOI *et al.*, 2005 apud SILVA(a), 2007; SILVA(a), 2007; BORBA *et al.*, 2008; MOTA *et al.*, 2008; TAMIMI *et al.*, 2008).

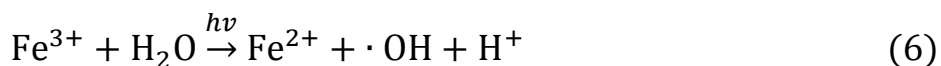
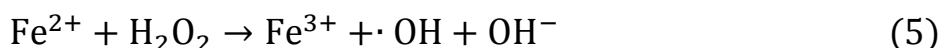
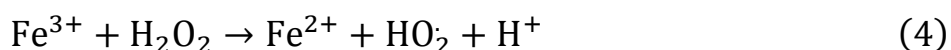
● FOTO-FENTON-LIKE OU TIPO FENTON

O tratamento onde se é utilizado o ferro endógeno com assistência do H_2O_2 , é denominado de tratamento tipo Foto-Fenton ou foto-Fenton-Like, e têm sido pesquisado pois o mesmo apresenta-se com eficiência no tratamento de orgânicos em águas residuais. Nesse tipo, os processos podem ser tanto heterogêneo como homogêneo. Segundo pesquisadores, a faixa de pH requerido para o sistema homogêneo nesse tipo de processo, está entre 2,5-3,0, sendo esta ideal para degradação de compostos orgânicos, porém, estudos apresentaram uma boa eficiência no tratamento com um pH 6,0. No sistema heterogêneo do processo Fenton-Like, pesquisadores afirmam que o pH aproximadamente 3,0 é o ideal, porém outros estudos apresentam que em condições neutras e até alcalinas, resultariam em uma maior eficiência (REDDY e CHANDHURI, 2009; SOUZA, 2012; WANG *et al.*, 2016). Conforme Wang e colaboradores (2016), de acordo com resultados de pesquisas, há uma convergência positiva para expansão da faixa de pH, visto alguns estudos, principalmente nos sistemas heterogêneos, apresentarem uma eficiência

satisfatória no tratamento de águas residuais orgânicas em condições neutras/alcálinas.

Conforme estudo de degradação de HPA em solos, Silva e colaboradores (2008) afirmam que é possível uma degradação satisfatória sem adição de ferro, isto é, utilizando o ferro endógeno e sem ajuste do pH da amostra. Yap *et al.* (2011), realizaram estudos sem o ajuste do pH.

O H_2O_2 , no processo Foto-Fenton-Like, reage com os íons de ferro, sendo estes o catalisador. São produzidos radicais hidroxilas, que são reativos e não seletivos, possibilitando o início da reação de degradação. As reações da formação de radicais $\cdot\text{OH}$, pelo processo Foto-Fenton-Like, produzidas pelo H_2O_2 na presença dos íons férrico (Fe^{3+}), estão representadas nas Equações 4 à 7 (REDDY *et al.*, 2009; YAP *et al.*, 2011; GHAFORI *et al.*, 2014):



Para a remoção de HPA, o processo Foto-Fenton-Like têm sido utilizado, apresentando-se como um processo satisfatório, conforme estudos de Silva(a) (2007), Silva *et al.* (2008) e Rocha (2010).

3.4.2 Fotocatálise Heterogênea com TiO_2

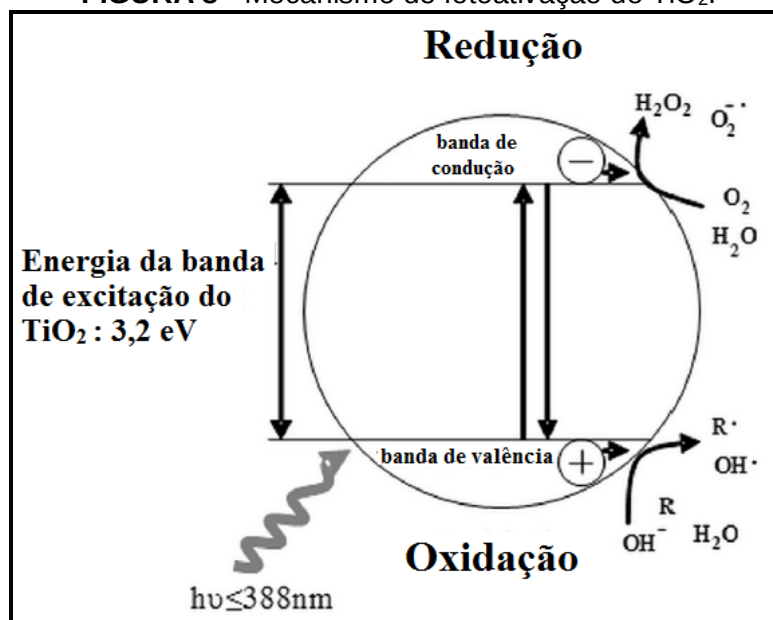
A Fotocatálise tem se mostrado eficiente na degradação de poluentes perigosos como os HPA. Nos processos oxidativos heterogêneos, a utilização de catalisadores tem se mostrado viável, em especial o dióxido de titânio (TiO_2).

Para a degradação de compostos orgânicos em águas e efluentes, segundo Teixeira e Jardim, 2004, o TiO_2 é o fotocatalisador mais utilizado e mais ativo. As vantagens que cercam esse catalisador são: alta reatividade, baixo custo, estabilidade fotoquímica, são atóxicos, alta eficiência, estáveis quimicamente numa ampla faixa de pH, insolúvel em água e reutilizáveis (AVISAR *et al.*, 2013; GMUREK *et al.*, 2017; GRABOWSKA *et al.*, 2012; LV *et al.*, 2011; TEIXEIRA e JARDIM, 2004; ZHANG *et al.*, 2013).

O TiO_2 apresenta três possíveis e distintas formas cristalinas, são estas: anatase, rutilo e a *brookite*, sendo esta última a menos utilizada. Diante do polimorfismo do dióxido de titânio, dentre as formas mais encontradas na natureza desse semicondutor, a fase anatase (tetragonal) é a mais apropriada a ser utilizada como fotocatalisador, empregada nas catálises. Segundo Teixeira e Jardim (2004), a forma anatase apresenta melhores propriedades fotocatalíticas, dentre outras causas, “alta capacidade de fotoabsorver o oxigênio molecular e suas formas ionizadas e a sua baixa recombinação elétron-lacuna.” O Degussa P-25, é composto por 70% anatase e 30% rutilo, sendo este TiO_2 mais frequentemente utilizado (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; SILVA, 2007(b); MOTA *et al.*, 2008; ALBUQUERQUE *et al.*, 2014).

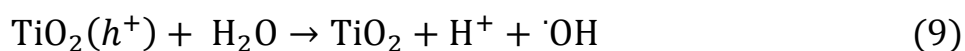
O dióxido de titânio é um semicondutor, sendo assim, não é condutor de eletricidade em seu estado normal. Ao incidir fótons ($h\nu$) sobre o TiO_2 com uma energia igual ou maior ao intervalo de energia, “band-gap” que é 3,2 eV, o elétron é excitado e o mesmo desloca-se da banda de valência para a banda de condução, originando um par elétron/lacuna. O mecanismo reacional de fotoativação desse catalisador é apresentado na Figura 8. Alguns autores apresentam a radiação mínima onde a atividade começa, $h\nu < 388 \text{ nm}$, outros apresentam $h\nu < 400 \text{ nm}$. A Equação 8 apresenta a fotoativação do TiO_2 . (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; CHENG *et al.*, 2016; GMUREK *et al.*, 2017).



FIGURA 8 - Mecanismo de fotoativação de TiO₂.

Fonte: Adaptado de GMUREK *et al.* (2017).

Para o par elétron/lacuna que foi formado existem a possibilidade do mesmo recombinar-se internamente ou deslocar-se para a superfície do TiO₂. (TEIXEIRA e JARDIM *et al.*, 2004). Segundo Cheng *et al.* (2016), quando os “scavengers”, “catadores” adequados, que são a H₂O e/ou o HO⁻, estão disponíveis, existe a possibilidade de ocorrer reações de oxidação para formação de [•]OH reativo assim como outros radicais também reativos que é o caso do O₂^{•-}. Conforme Teixeira e Jardim, 2004, existe a possibilidade de ocorrência de reações de redução entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, formando o radical superóxido (O₂^{•-}). As reações do superóxido pode contribuir para a produção de H₂O₂ e consequentemente [•]OH. Cheng *et al.* (2016), afirmam ainda que o “e⁻ também pode reagir com alguns dos contaminantes adsorvidos através de processos redutores”. As Equações 9 à 15 apresentam essas reações e a Figura 9 apresenta o esquema de remoção de poluentes abordado.



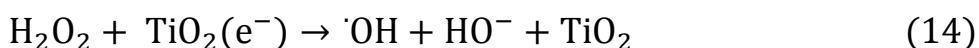
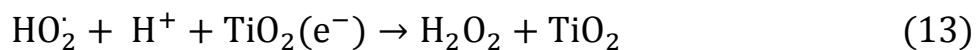
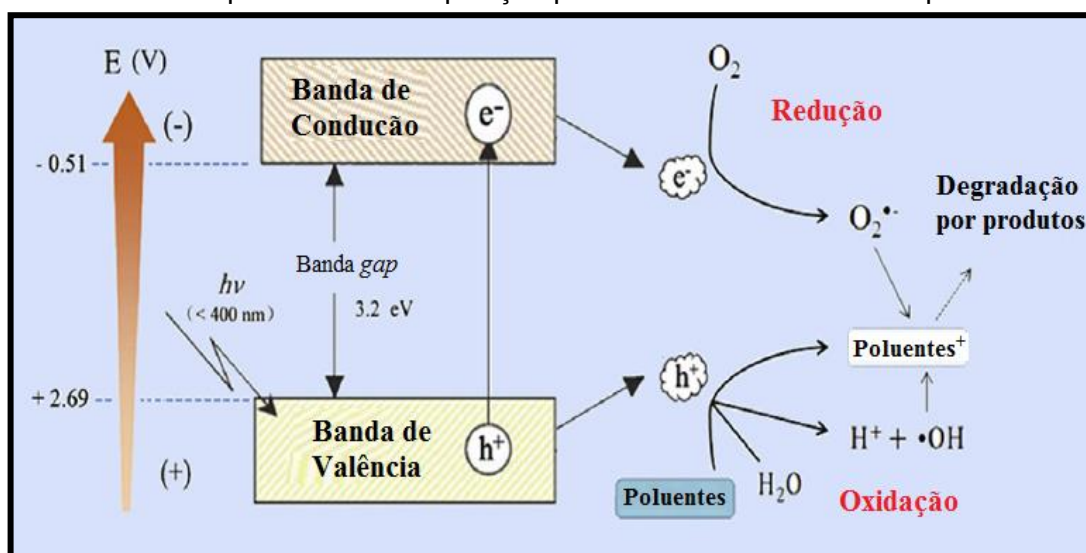


FIGURA 9 - Esquema da decomposição por Fotocatálise de TiO_2 de poluentes.



Fonte: Adaptado de CHENG *et al.* (2016).

Segundo Shahrezaei *et al.* (2012), a degradação de compostos orgânicos por TiO_2/UV , é possível no tratamento de águas residuais da refinaria de petróleo. Estudos comprovam que em HPA a taxa degradativa aumenta com a combinação de TiO_2 e H_2O_2 se comparado a atuação do TiO_2 sozinho (CHENG *et al.*, 2016).

3.5 REATORES FOTOQUÍMICOS

Para tratamento de amostras contaminadas utilizando POA, reatores fotoquímicos são utilizados. Os que empregam lâmpadas como fontes de emissão UV tem sido uma opção viável, visto as limitações de reatores solares. Estudos relatam a utilização desses reatores dos mais diversos tipos (MOTA, 2008; ROCHA, 2010; SOUZA, 2012; BABUPONNUSAMI *et al.*, 2014; RUBIO-CLEMENTE *et al.*, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2015).

Dentre estes tipos, têm-se os reatores de bancadas de pequenos volumes, onde de maneira simples, mas eficiente, os experimentos podem ser realizados. A radiação UV no espectro eletromagnético com comprimento de onda de 100 a

400 nm é classificada em UV-C (100-280nm), UV-B (280-315 nm) e UV-A (315-400 nm), outras classificações são encontradas, onde a UV-B e a UV-A tem a sua faixa alterada para (280-320 nm) e (320–400 nm) respectivamente (SOUZA, 2005; ARAUJO e SOUZA, 2008). Dentre as lâmpadas comerciais disponíveis que emitem esse tipo de radiação estão as de vapor de mercúrio, que segundo Souza (2005) e Mota (2005), têm fácil funcionamento e baixo custo, sendo assim as mais utilizadas em laboratórios e nos POA. Um tipo de lâmpada utilizado também é a *Sunlight*, onde a mesma simula a radiação solar. Considerando que o clima do nordeste é propício para esse tipo de radiação, é válido a simulação.

3.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

3.6.1 Tratamento da Amostra- Técnicas de Extração e pré concentração

Para uma quantificação e identificação de poluentes ambientais satisfatória, faz-se necessário uma etapa de extração e pré- concentração, sendo esta uma etapa importante, podendo ser, conforme afirma Sodré *et al.* (2010), “a mais demorada e dispendiosa de uma sequência analítica.” O autor afirma ainda, que, “métodos voltados à determinação de contaminantes emergentes em águas naturais estão, em sua maioria, condicionados a uma etapa de extração e pré-concentração”.

Em relação as técnicas de extração, as mais comumente utilizadas são as Extrações Líquido-Líquido (ELL) e a Extração em Fase Sólida (EFS).

- Extração Líquido-Líquido (ELL): nesta extração, uma divisão de fases acontece, a fase orgânica e aquosa, de modo que a transferência de massa seja aumentada. A ELL tem seu funcionamento fundamentada na solubilidade do analito, ou seja, fases líquidas imiscíveis. Através dessa imiscibilidade, ocorre a extração do analito. Na ELL, um sistema heterogêneo é formado entre duas fases que sofre uma permuta de solutos, onde objetiva-se, dentre outros, a concentração e o isolamento numa fase do analito. Após o contato intenso e eficiente entre as duas fases imiscíveis, além da formação de espécies neutras, os solutos

passam para a fase orgânica saindo da solução aquosa. O analito é extraído em sua totalidade ou maioria (FACCHIN E PASQUINI, 1998; AZNAR e MADURO, 2008; SALES, 2015; SOARES *et al.*, 2015).

Na ELL, coloca-se a amostra e o solvente, imiscíveis, no funil de separação e agita-se vigorosamente, deixando em repouso logo em seguida. Após o período de descanso, há uma separação de fases e recolhe-se o extrato obtido. O extrato obtido foi filtrado com lã de vidro e Sulfato de Sódio Anidro para possível retenção de água (SOUZA, 2012; SALES, 2015).

- Extração em Fase Sólida (EFS): nesse tipo de extração, utiliza-se cartuchos específicos para cada tipo de analito. Na extração dos CE, o uso dessa ferramenta tem se tornado interessante, visto aos satisfatórios índices de recuperação, em concentrações diversas (SODRÉ *et al.*, 2010). Cartuchos poliméricos são utilizados, onde os mesmos retém compostos diversos na presença de solventes orgânicos.

3.6.2 Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa

Uma das técnicas mais utilizadas na química analítica, a cromatografia é muito seletiva e eficiente. Esta técnica apresenta a capacidade de acoplamento, dentre outros, com o espectrômetro de massas, que apresenta um acréscimo à seletividade, além de fornecer a massa molar do composto (CHIARADIA *et al.*, 2008). Graças às características gerais dos HPA, o detector de espectrometria de massa é uma ferramenta muito útil, pois o mesmo apresenta baixos limites de detecção e fornece a fórmula estrutural dos compostos analisados (CRISTALE *et al.*, 2008).

Como os CE são encontrados em baixíssimas concentrações, é necessário a utilização de métodos analíticos que possuam baixos limites de detecção, alta eficiência e seletividade, que é o caso da Cromatografia Gasosa (CG). Essa técnica quando acoplada a Espectrometria de Massa, tem a sua eficiência aumentada, resultando em uma análise com maior seletividade e grande eficiência que a da CG sozinha, além de ser mais sensível e mais rápida (BISINOTI e JARDIM, 2004).

Segundo Beyer *et al.* (2010), “para alguns compostos, a cromatografia em fase gasosa ao invés da cromatografia líquida é a abordagem preferida para análise de HPA em amostras ambientais”. Ainda de acordo com Poster *et al.* (2006) apud Beyer *et al.* (2010), resume casos em que a CG apresenta comumente uma maior sensibilidade, resolução e seletividade que a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). A Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (CG-EM) é utilizada na detecção de HPA, visto a sua precisão e confiabilidade (ABDEL-SAHFY e MANSOUR *et al.*, 2016).

A utilização do CG-EM para detecção, determinação de HPA é relatada em diversos estudos, como Silva(a) (2007); Marques *et al.* (2009); Celino *et al.* (2010); Rocha (2010); Ruiz-fernández *et al.* (2012); Souza (2012); Sánchez *et al.* (2013); Chiu *et al.* (2015); Lin *et al.* (2016); Liu *et al.* (2016); Peng *et al.* (2016); Hu *et al.* (2017); Liu *et al.* (2017) e Tiwari *et al.* (2017).

3.6.3 Carbono Orgânico Total – COT

À matéria orgânica contida em uma amostra aquosa chamamos de Carbono Orgânico Total (COT). A determinação da conversão do COT é interessante para análise de poluição das águas, sendo um indicativo de controle de resíduos em geral. Em um tempo relativamente baixo é possível através dessa análise a quantificação, e não qualificação, dos compostos orgânicos presentes em sua totalidade na amostra. Resultante de um tratamento ineficiente, as águas contaminadas tem a maior contribuição do COT por fontes antrópicas (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; VISCO *et al.*, 2005; BENEDETTI, 2012).

Na amostra, todas as moléculas orgânicas são convertidas em dióxido de carbono (CO_2) e H_2O e são medida, assim a conversão do COT é obtida quantitativamente. O carbono orgânico pode ser medido de maneira direta e indireta.

Diretamente, o Carbono Inorgânico (CI) é eliminado através de um tratamento ácido, onde o CO_2 é produzido e arrastado por um gás inerte. Neste processo, alguns compostos orgânicos podem ser quantificados como Carbono Orgânico Purgável (COP), caso sejam estes purgados. A matéria orgânica restante na amostra é convertida a CO_2 e quantificada como Carbono Orgânico

Não Purgável (CONP). O COT é a soma do COP e o CONP, mas se desprezarmos o COP teremos o CONP = COT. Esta é a primeira maneira do modo direto, a segunda é quando o CI é removido e a amostra é submetida a uma oxidação do carbono orgânico não purgado, gerando CO₂ sendo o mesmo arrastado por um gás inerte, obtendo a leitura a partir de uma curva de calibração em um detector específico, obtendo-se o COT (VISCO *et al.*, 2005; CLEMENTINO *et al.*, 2008). O método indireto, mais simples, consiste na subtração entre o Carbono Total (CT) e o CI, conforme a Equação 16 (BISINOTI e JARDIM, 2004; VISCO *et al.*, 2005; BENEDETTI, 2012).

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CI} \quad (16)$$

3.7 MODELAGEM CINÉTICA

Na maioria dos processos fotocatalíticos de compostos orgânicos uma cinética de pseudo primeira ordem é geralmente obedecida com uma aproximação linear entre a relação logarítmica da razão das concentrações final e inicial ($\ln ([C]/[C]_0)$) e o tempo de reação (t), expressão cinética de Langmuir-Hinshelwood (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; SOUZA *et al.*, 2008 *apud* SIRTORI *et al.*, 2006; GRABOWSKA *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2017). Conforme Gmurek *et al.* (2017), os processos catalíticos no sistema heterogêneos são descritos usualmente pela cinética de Langmuir-Hinshelwood. Shahrezaei *et al.* (2012) afirmam que uma cinética de primeira ordem é satisfatória na modelagem da degradação fotocatalítica dos compostos orgânicos presentes em efluentes de refinaria de petróleo. Como é complexo descrever sobre cada um dos compostos, sugere-se que a cinética seja baseada na conversão do Carbono Orgânico Total (COT), onde uma cinética de pseudo primeira-ordem é estabelecida (SOUZA, 2012). Sendo COT, o valor da análise da concentração do carbono orgânico total no instante t (min) da amostra e COT₀, o valor da concentração do carbono orgânico total inicial da amostra, onde k (min⁻¹) é a constante de primeira ordem e t é o tempo em minutos. A Equação 17 permite avaliar a constante de velocidade, enquanto que a Equação 18 quantifica o tempo de meia-vida da

reação de degradação do HPA considerando a cinética de primeira ordem (SOUZA, 2012; GMUREK *et al.*, 2017).

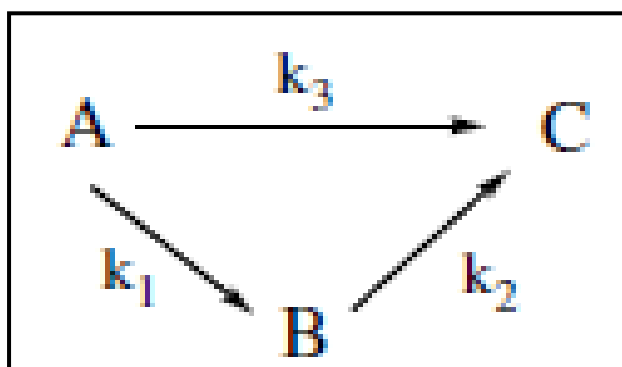
$$\ln([COT]/[COT]_0) = -kt \quad (17)$$

$$t_{(1/2)} = 0,693.k^{-1} \quad (18)$$

Ao ser realizada uma oxidação, existe a possibilidade de formação de subprodutos ou intermediários, sendo relacionado essa formação com o tipo de oxidante escolhido. Os subprodutos mais usuais da utilização do oxidante H_2O_2 são os ácidos orgânicos (fórmicos, acético e oxálico) além das quinonas (JARDIM e CANELA, 2004).

Um modelo cinético que é utilizado de acordo com a mineralização do composto, avaliado pelo COT residual, é o *Lumped Kinetic Model* (LKM), ou chamado de modelo cinético agrupado. Alguns autores denominam este modelo como *General Lumped Kinetic Model* (GKLM). O esquema das reações ocorridas estão representadas na Figura 12 (IURASCU *et al.*, 2009; AYODELE *et al.*, 2012; NAPOLEÃO, 2015; ZAIDAN, 2015).

Figura 10 - Modelo esquemático das reações.



Fonte: IURASCU *et al.* (2009).

Sendo A o composto a ser degradado, B são os intermediários possíveis e C são os produtos finais CO_2 e H_2O . Este modelo considera o k_1 , k_2 e k_3 , como constantes de velocidades de primeira ordem. A equação de evolução do COT em função do tempo, com as seguintes condições iniciais ($t=0$; $C_A = C_A^0$; $C_B = 0$) é descrita pela Equação 19.

$$\frac{C_A + C_B}{C_A^0} = \frac{COT}{COT^0} = \frac{k_1}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_3 - k_2}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-(k_1 + k_3)t} \quad (19)$$

Os balanços de massa de A e B são apresentados no apêndice A.

Para a degradação de HPA, a fotocatalise vem sendo utilizada e para seus cálculos cinéticos, determina-se constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem. A Tabela 14 apresenta uma tabela contendo as constantes cinéticas da degradação fotocatalítica de alguns HPA.

TABELA 14 - Constantes cinéticas de HPA.

HPA	Método	Constante da cinética
Flu	ZnO/Sunlight	ZnO/sunlight: $k_{\text{FLU}} = 0,17 \text{ min}^{-1}$ TiO ₂ /sunlight: $k_{\text{FLU}} = 0,13 \text{ min}^{-1}$
	TiO ₂ /Sunlight	
	Na presença de Na ₂ S ₂ O ₈	
BaPir	ZnO/Sunlight	ZnO/sunlight: $k_{\text{BAP}} = 0,21 \text{ min}^{-1}$ TiO ₂ /sunlight: $k_{\text{BAP}} = 0,03 \text{ min}^{-1}$
	TiO ₂ /Sunlight	
	Na presença de Na ₂ S ₂ O ₈	
BBF	ZnO/Sunlight	ZnO/sunlight: $k_{\text{BBF}} = 0,15 \text{ min}^{-1}$ TiO ₂ /sunlight: $k_{\text{BBF}} = 0,08 \text{ min}^{-1}$
	TiO ₂ /Sunlight	
	Na presença de Na ₂ S ₂ O ₈	
BghiP	ZnO/Sunlight	ZnO/sunlight: $k_{\text{BghiP}} = 0,26 \text{ min}^{-1}$ TiO ₂ /sunlight: $k_{\text{BghiP}} = 0,11 \text{ min}^{-1}$
	TiO ₂ /Sunlight	
	Na presença de Na ₂ S ₂ O ₈	
BKF	ZnO/Sunlight	ZnO/sunlight: $k_{\text{BKF}} = 0,20 \text{ min}^{-1}$ TiO ₂ /sunlight: $k_{\text{BKF}} = 0,13 \text{ min}^{-1}$
	TiO ₂ /Sunlight	
	Na presença de Na ₂ S ₂ O ₈	
InD	ZnO/Sunlight	ZnO/sunlight: $k_{\text{InD}} = 0,32 \text{ min}^{-1}$ TiO ₂ /sunlight: $k_{\text{InD}} = 0,09 \text{ min}^{-1}$
	TiO ₂ /Sunlight	
	Na presença de Na ₂ S ₂ O ₈	

Fonte: GMUREK *et al.* (2017)

3.8 ESTUDO DA TOXICIDADE

Devido à presença de contaminantes no meio ambiente e os danos que os mesmos acarretam aos seres vivos, testes de toxicidade surgem como instrumentos importantes para definir e conhecer as variáveis destes poluentes (CARVALHO, 2010; FANTIN *et al.*, 2017; SILVA E MATTIOLO, 2017). Conforme Carvalho *et al.* (2010), “Cada vez mais os bioensaios, passam a ser importantes na análise de riscos ambientais.”

Na realização de bioensaios, a utilização de plantas e sementes tem sido incentivadas, devido à maior sensibilidade que as mesmas apresentam quando comparada com animais, além de apresentarem baixo custo para sua efetivação (CUCHIARA *et al.*, 2012; SILVA e MATTIOLO, 2017). A *National Water Research Institute (NWRI)* do Canadá, segundo Carvalho *et al.*, (2010), recomenda a utilização de sementes para “a avaliação de toxicidade de efluentes, solo ou sedimentos”.

Sementes que possuam crescimento rápido e que necessitem de pouca reserva de energia para germinar, são as preferencialmente escolhidas para os testes. As semente de alface têm sido utilizadas com apreço nos testes de toxicidade. Esta é um exemplo de semente que apresenta um rápido crescimento e consoante a sua germinação, precisa de pouca reserva de energia. O processo de germinação, além do crescimento das raízes são itens avaliados (CARVALHO *et al.*, 2010; NOVACK *et al.*, 2013; SILVA e MATTIOLO, 2017).

O estudo da toxicidade, a ecotoxicologia, estima a poluição, e suas consequências, das matrizes ambientais após contaminação das mesmas. Além de prognosticar vindouros impactos provenientes de negociação de produtos químicos e/ou emissão de despejos em um ambiente (HAMADA, 2008). Segundo Moreira (2010), os testes de toxicidade com organismos aquáticos são úteis para avaliar a qualidade da água, os efeitos ocasionados pelos poluentes no meio ambiente e ainda quais limites das substâncias químicas estão presentes nos efluentes lançados nos corpos hídricos.

Ecotoxicidade é definida como a perturbação do equilíbrio existente entre outros organismos e o meio em que vivem. Os testes de toxicidades podem ser divididos em toxicidade aguda, toxicidade crônica e toxicidade crônica de curta

duração. Na toxicidade aguda, são realizados ensaios de curta duração, abrangendo apenas parte do ciclo de vida do organismo, onde são avaliadas apenas a mortalidade dos organismos e imobilidades dos mesmos. As influências em reações bioquímicas e no metabolismo também são observadas (HAMADA, 2008).

Na toxicidade crônica, os testes realizados são de longa duração, onde todo o ciclo de vida do organismo de teste é considerado. A reprodução, deformidade e crescimentos desses organismos, são avaliados. Por último, a toxicidade crônica de curta duração é caracterizada por períodos de exposição menor que o anterior e abrangem partes sensíveis dos organismos, os parâmetros subletais (HAMADA, 2008).

Os órgãos de proteção ambiental mundiais, têm realizados estudos para selecionar novos organismos de testes, sendo os peixes os primeiros utilizados seguido dos crustáceos. Dentre as diversas variedades de espécies padronizadas estão as bactérias e as algas (SANTOS *et al.*, 2007).

Estudos da ecotoxicidade após tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos com POA, têm sido realizados, podemos citar, Gomes, (2009); Rocha (2010); Palácio *et al.* (2012); Torres e Cheminski (2013); Napoleão *et al.* (2014); Sales (2015); e Zaidan (2015).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 AMOSTRAGEM

Foram analisadas duas amostras, a Amostra 1, efluente da lavagem de tanque de terminais de combustíveis, processos de lubrificação; a Amostra 2, efluentes de resíduos de tanque de mistura de compostos derivados de petróleo. As amostras foram coletadas de empresas de tratamento de efluentes.

As duas amostras foram filtradas para segregação dos particulados sólidos, de modo que a extração ocorresse de uma melhor forma. Foi utilizado o papel filtro faixa branca para filtração, seguido da extração.

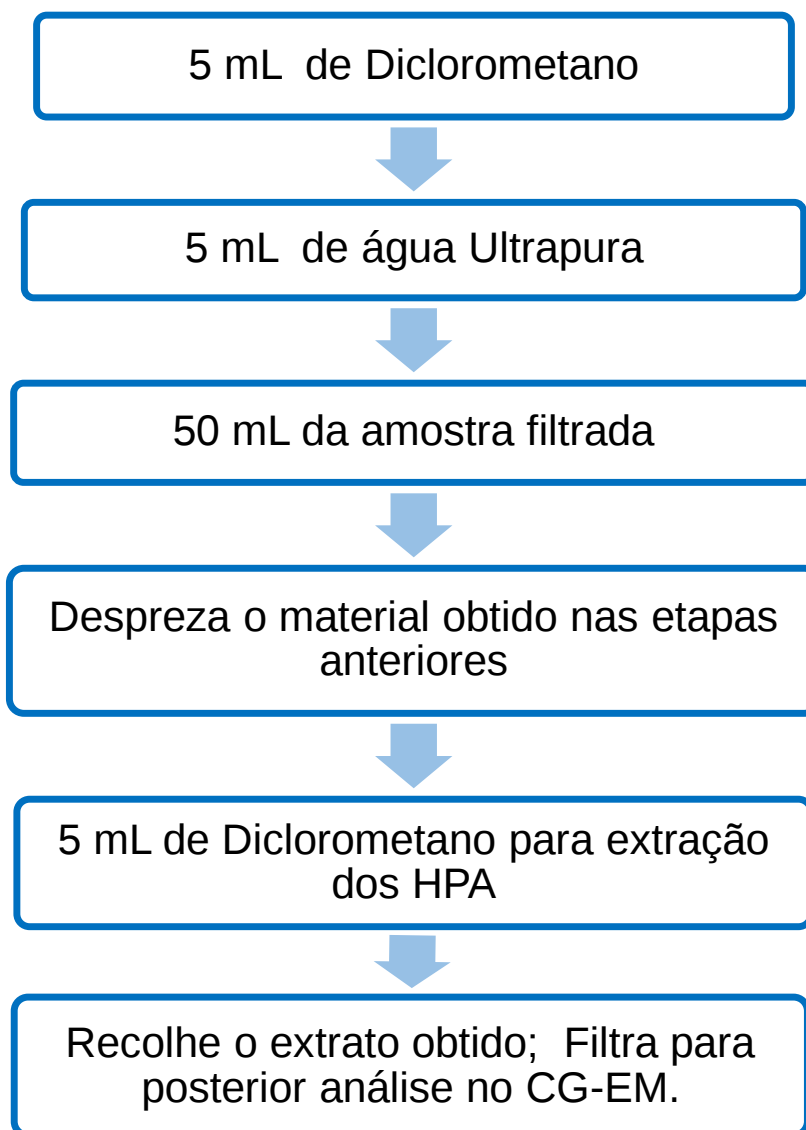
4.2 EXTRAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Para análise dos HPA foram realizadas Extrações Sólidos – Líquidos, com cartuchos poliméricos SPE *Strata* PAH, 750mg/6mL, Allcrom. Utilizou-se uma bomba peristáltica, onde os cartuchos foram condicionados adicionando 5 mL de diclorometano, seguidos de 5mL de água ultrapura. Após o condicionamento dos cartuchos, colocou-se 50 mL das amostras, anteriormente filtradas, e após todo o líquido ser desprezado, adicionou-se 5 mL de diclorometano e assim foi recolhido o extrato. A Figura 11 apresenta o esquema da extração e a Figura 12 apresenta o fluxograma da extração. Essas amostras após a extração, foram filtradas com filtros para injeção, 0,22 μ de poro, 13 mm, Millipore e *Chromafil Xtra*, PTFE – 45/25; 0,45 μ e 25mm, Macherey – Nagel. Após as filtrações, foram colocadas nos *vials* próprios para o CG-EM.

FIGURA 11- Esquema da extração, cartucho. Detalhe ampliado.



FIGURA 12 - Fluxograma da extração.



4.3 ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTOMETRIA DE MASSA

Para análise no CG-EM, foi utilizada uma curva previamente preparada a partir de uma solução estoque de 200 mg. L⁻¹, tendo como base um padrão de HPA, *PAH mix*, 2,0 mg/mL em Diclorometano/Benzeno (1:1), Lot: 212051400, Z-014G-R; exp: 31/05/2022, da *AccuStandard*, com 17 compostos sendo estes: *Acenaphthene*, *Acenaphthylene*, *Anthracene*, *Benz(a)anthracene*, *Benzo(a)pyrene*, *Benzo(b)fluoranthene*, *Benzo(g,h,i) perylene*, *Benzo(k)fluoranthene*, *Chrysene*, *Dibenz(a,h)anthracene*, *Fluoranthene*, *Fluorene*, *Indeno(1,2,3-cd)pyrene*, *Naphthalene*, *Phenanthrene*, *Pyrene* e *Carbazole*. Para a curva, foram definidas as concentrações entre 4 e 200 µg.L⁻¹. O cromatógrafo utilizado, de fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massa, CG-EM, marca Shimadzu (modelo GCMS-QP2010 Plus), se encontra disponível no LEAQ /DEQ/UFPE.

As condições cromatográficas para essa injeção estão listadas na Tabela 15.

TABELA 15 - Condições Cromatográficas.

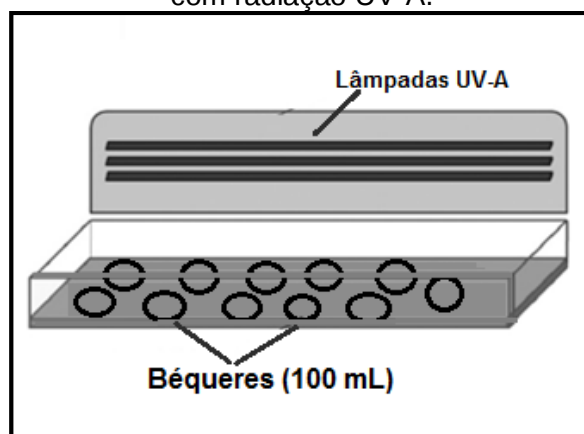
Parâmetros	Valores
Temperatura do Injetor (°C)	250
Temperatura da Interface (°C)	300
Vazão de Gás Hélio (mL.min ⁻¹)	1,20
Modo de Injeção	<i>Splitless</i>
Volume de Injeção (µL)	1
Programação de Temperatura (°C)	45 °C (1 min), 45 °C. min ⁻¹ até 130°C; 10°C min ⁻¹ até 180°C; 6 °C. min ⁻¹ até 240°C; 10° C min ⁻¹ até 310°C (5min)

4.4 REATOR FOTOQUÍMICO

A fonte de radiação UV-A escolhida, foi baseada na literatura onde a mesma degrada eficientemente HPA (SOUZA, 2012). A radiação *Sunlight* foi utilizada para teste visto a mesma ser semelhante a radiação solar, que é abundante em nosso território.

Foram utilizados, para os experimentos, dois reatores fotoquímicos de pequeno volume, mas eficientes. O funcionamento dos dois reatores é o mesmo, diferindo apenas na radiação utilizada. A Figura 13 apresenta um desenho esquemático de um reator de bancada com radiação UV-A.

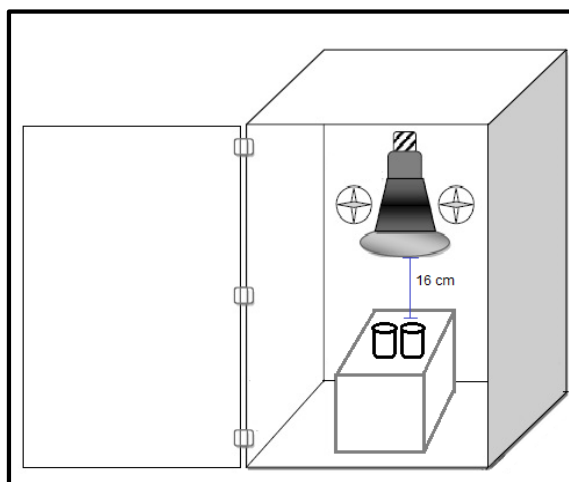
FIGURA 13 - Esquema do reator de bancada com radiação UV-A.



Fonte: Autora.

A Figura 14, apresenta o esquema de um reator de bancada com radiação *Sunlight*, semelhante ao utilizado no presente trabalho.

FIGURA 14 - Reator com lâmpada *Sunlight*.



Fonte: Adaptado de DIAS (2013).

A potência da lâmpada *Sunlight*, artificial solar, é de 300 W, com intensidade do fluxo luminoso de $1,325 - 1,34 \text{ W.cm}^{-2}$. No reator com radiação UV-A, um total de 60 W de potência é apresentado, onde cada lâmpada têm potência de 20 W, o total do fluxo luminoso no reator é $1,55 \times 10^{-4} \text{ W.cm}^{-2}$.

As amostras foram colocadas em béqueres de 100 mL, utilizando 50 mL da amostra líquida e filtrada. Após o tempo de cada ensaio, as amostras foram retiradas e adicionou-se imediatamente 18 mL da solução inibidora, composta por uma mistura de Hidróxido de Sódio (NaOH; 0,1 M) e Sulfito de Sódio (Na_2SO_3 ; 0,1M) (SOUZA, 2012). Essas amostras foram extraídas e armazenadas para posterior análise no CG-EM, verificando-se a degradação dos contaminantes.

4.5 PLANEJAMENTO FATORIAL

Os POA utilizados no trabalho foram a Fotocatálise Heterogênea com TiO_2 e H_2O_2 e Foto-Fenton-Like. Um planejamento fatorial 2^3 , foi realizado, onde as variáveis e os seus valores foram escolhidos de modo que o mesmo planejamento atendesse aos dois tipos de POA. Foram realizados 11 experimentos no total, visto o planejamento analisado em dois níveis mais os pontos centrais em triplicata. Em cada béquer de 100 mL, adicionou-se um volume de 50 mL da amostra líquida, para cada ensaio. Os valores designados das variáveis foram baseados em estudos anteriores e como os valores das concentrações iniciais de HPA total das duas amostras foram semelhantes e para efeito comparativo, optou-se por utilizar em ambas amostras os mesmos valores de reagentes (SOUZA, 2012).

O ferro foi analisado e quantificado nas duas amostras, assim como o pH. A presença de Ferro na amostra foi verificada através do método APHA 3500 Fe B e 3030 H e o pH com um pHmetro digital. Constatada a presença de ferro nas duas amostras, não foi necessário a adição do mesmo nos ensaios. O planejamento que foi realizado está descrito na Tabela 16. Nesta Tabela, observa-se que alguns experimentos serão realizados sem a presença do TiO_2 , ou seja, com a reação Foto-Fenton-Like. Na presença do TiO_2 será observada a contribuição da Fotocatálise Heterogênea.

TABELA 16 - Planejamento fatorial simples 2^3 do experimento.

Ensaio	H ₂ O ₂ (mmol)	TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	Tempo (h)
1	45,71 (-)	0 (-)	2 (-)
2	68,56(+)	0 (-)	2 (-)
3	45,71(-)	2000 (+)	2 (-)
4	68,56(+)	2000 (+)	2 (-)
5	45,71(-)	0 (-)	4 (+)
6	68,56(+)	0 (-)	4 (+)
7	45,71(-)	2000 (+)	4 (+)
8	68,56(+)	2000 (+)	4 (+)
9	57,13(0)	1000 (0)	3 (0)
10	57,13(0)	1000 (0)	3 (0)
11	57,13(0)	1000 (0)	3 (0)

4.6 DETERMINAÇÃO DE COT

A quantificação do COT nas amostras foi realizada usando um analisador de Carbono Orgânico Total (COT), modelo TOC-Vcsh Shimadzu, com catalisador de alta sensibilidade (4ppb – 25.000 ppm). As medições foram realizadas em amostras coletadas no reator fotoquímico para cada ensaio do planejamento. Foi realizado um teste para verificação da redução do COT ao repor o peróxido de hidrogênio durante o ensaio. Foram adicionados 22,85 mmol de H₂O₂ e a cada 30 minutos foi adicionado 11,43 mmol do peróxido de hidrogênio até 90 minutos do ensaio. Após esse tempo, adicionou-se a cada 60 minutos 5,71 mmol de H₂O₂ até 210 minutos e o ensaio terminou totalizando 240 minutos. O experimento foi realizada no reator com a lâmpada *Sunlight* (maior degradação do COT) atendendo os maiores níveis das variáveis citadas anteriormente. A amostra testada foi a Amostra 2.

4.7 MODELAGEM CINÉTICA

A modelagem cinética do trabalho foi baseada nos dados obtidos da análise da conversão do COT, nas melhores condições operacionais do processo a partir da conversão do COT, ou seja, os maiores níveis dos reagentes.

O modelo cinético utilizado foi o *Lumped Kinetic Model* (LKM) descrito anteriormente na Figura 12, onde as Equações 17-25 foram testadas (IURASCU *et al.*, 2009). Os dados obtidos foram colocados no Excel e gerados os gráficos.

4.8 TESTES DE TOXICIDADE

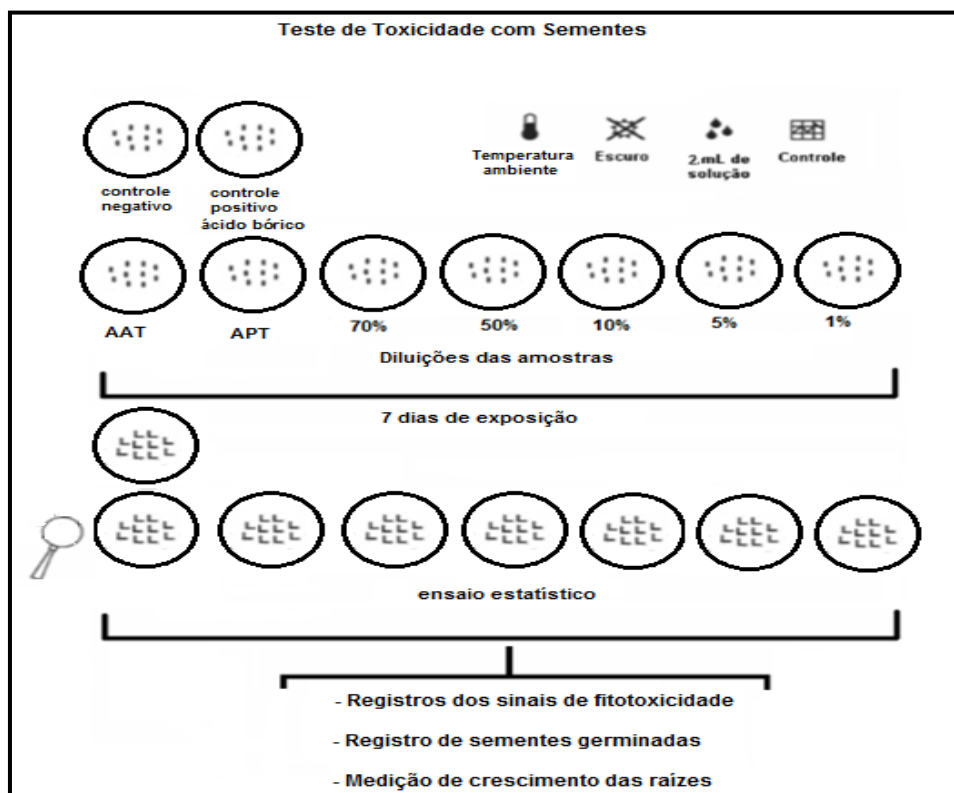
Nos testes de ecotoxicidade utilizados para avaliação da toxicidade pré e pós-tratamento, utilizou-se sementes de:

- Agrião Seco de Folha Larga (*Upland Cress*);
- Rúcula *Apresiasi* Folha Larga (*Rocket Apresiasi Large Leaf*);
- Chicória Lisa Escarola Coração Cheio (*Endive Green Full Heart*);
- Alface Mimosa Roxa *Salad Bowl* (*Lettuce Red Salad Bowl*);
- Trigo (*Americano Hard*).

As amostras foram diluídas em água em concentrações diferentes, sendo estas: 100% amostra antes do tratamento (AAT) (efluente bruto), 100% amostra após o tratamento (APT), 1%, 5%, 10%, 50% e 70%, água como controle negativo e uma solução de ácido bórico 3% como controle positivo. Em uma placa de Petri, colocou-se um papel de filtro e 10 sementes foram espalhadas uniformemente e “irrigadas” com 2 mL das amostras nas concentrações definidas, sendo as análises realizadas em triplicatas. As placas foram deixadas em repouso por 7 dias, com ausência de luz. A metodologia adotada foi adaptada de trabalhos científicos, de modo que atendesse ao perfil do presente estudo (YERUSHALMI *et al.*, 2003; GARCIA *et al.*, 2009; REBESSI *et al.*, 2011; CUCHIARA *et al.*, 2012; PALÁCIO *et al.*, 2012; YOUNG *et al.*, 2012;

AARESTRUP *et al.*, 2013; NOVACK *et al.*, 2013; TORRES e CHEMINSKI, 2013). Após o período do ensaio, mediu-se as raízes de cada uma das sementes dos testes, onde calculou-se o Índice de Crescimento Relativo (ICR) e o Índice de Germinação (IG). O ensaio segue o esquema da Figura 15.

FIGURA 15 - Fluxograma da toxicidade.



Fonte: Adaptado de BRITO-PELEGRINI *et al.* (2006); GARCIA *et al.* (2009); TORRES e CHEMINSKI (2013); ZAIDAN (2015).

Foram observadas, após o período de ensaio, a germinação das sementes. O crescimento da raiz foi medido, calculando consequentemente o ICR e o IG. As Equações do ICR e do IG (%) estão descritas nas Equações 27 e 28 respectivamente (GOMES, 2009; YOUNG *et al.*, 2012 e ZAIDAN, 2015).

$$\text{ICR} = \frac{\text{CRA}}{\text{CRC}} \quad (27)$$

$$\text{IG}(\%) = \text{ICR} \frac{(\text{SGA})}{(\text{SGC})} \times 100 \quad (28)$$

Onde o CRA = comprimento da raiz total na amostra; CRC = comprimento da raiz total no controle negativo; SGA = número de sementes germinadas da amostra e SGC = número de sementes germinadas no controle negativo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

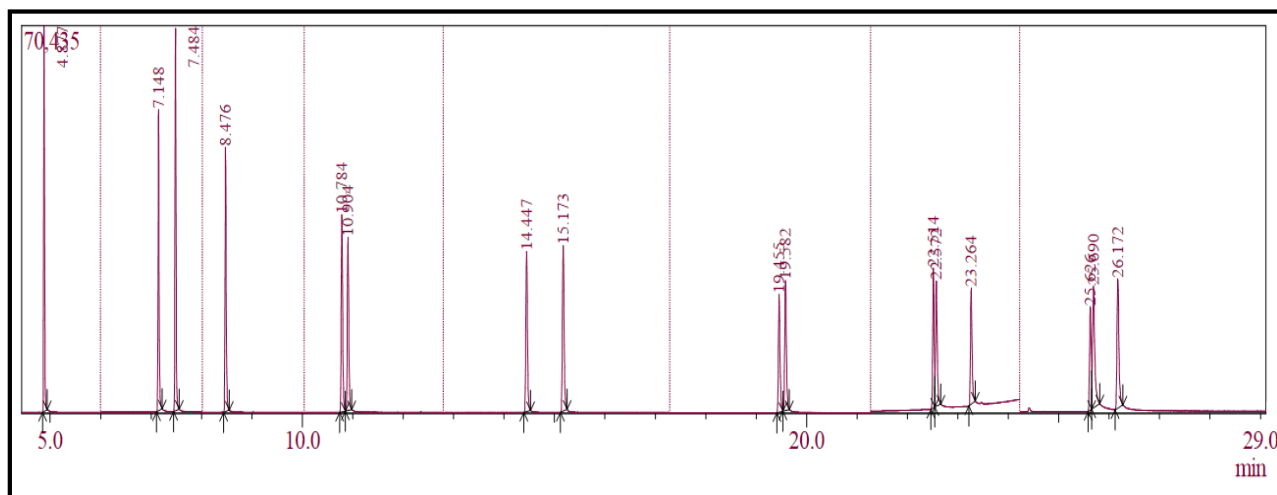
Os resultados do pH e o ferro para a Amostra 1, foram pH=4,1 e o teor de ferro de 21,51 mg.L⁻¹. Na Amostra 2, foi encontrado pH=3,5 e o teor de ferro de 38,97 mg.L⁻¹. “Com a extensa diversificação e aplicações gerais de POA baseadas em Fenton”, Bokare e Choi (2014), afirmam que o ferro ainda permanece como, singular escolha para decomposição do H₂O₂ em •OH. No meio ácido, os íons ferrosos são utilizados como catalisadores para decompor o peróxido de hidrogênio, gerando radicais hidroxilas com capacidade de oxidação de uma parte significativa da matéria orgânica nos efluentes em pouco tempo (BRITO e SILVA, 2012).

5.2 ANÁLISE POR CG-EM

Inicialmente, foi preparada a curva analítica de calibração, na faixa de concentração de 4-200 µg.L⁻¹, sendo estas, 4, 12, 48, 76, 100,152 e 200 µg.L⁻¹.

A Figura 16 apresenta o cromatograma padrão dos HPA com a concentração de 200 µg.L⁻¹.

FIGURA 16 - Cromatograma padrão de HPA 200 µg.L⁻¹



A Tabela 17, apresenta o tempo de retenção dos HPA e o seu respectivo íon.

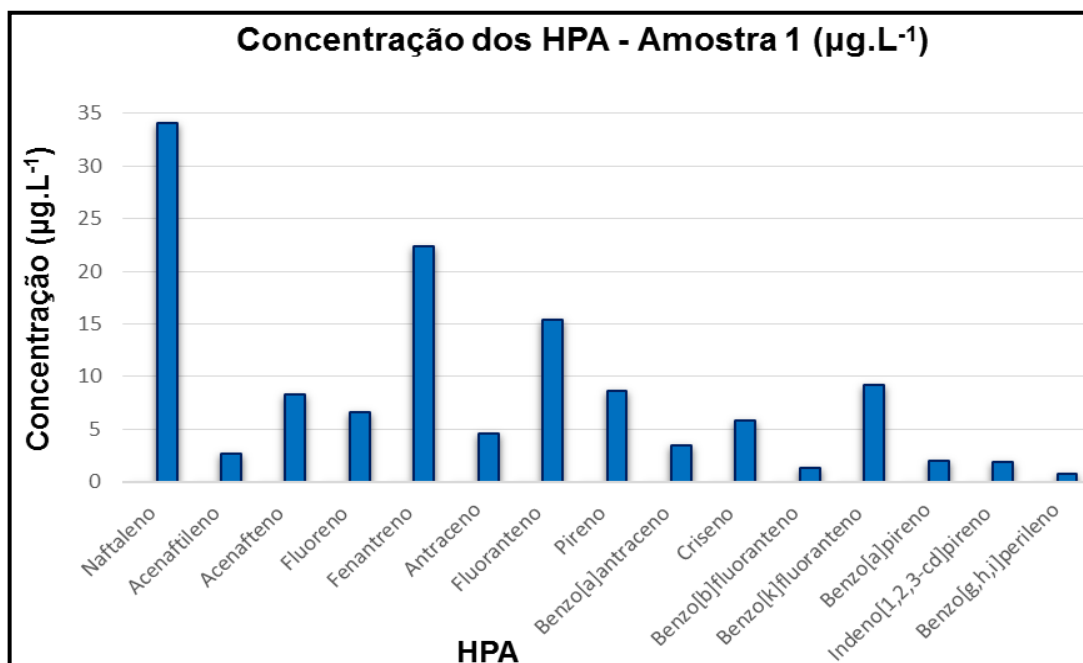
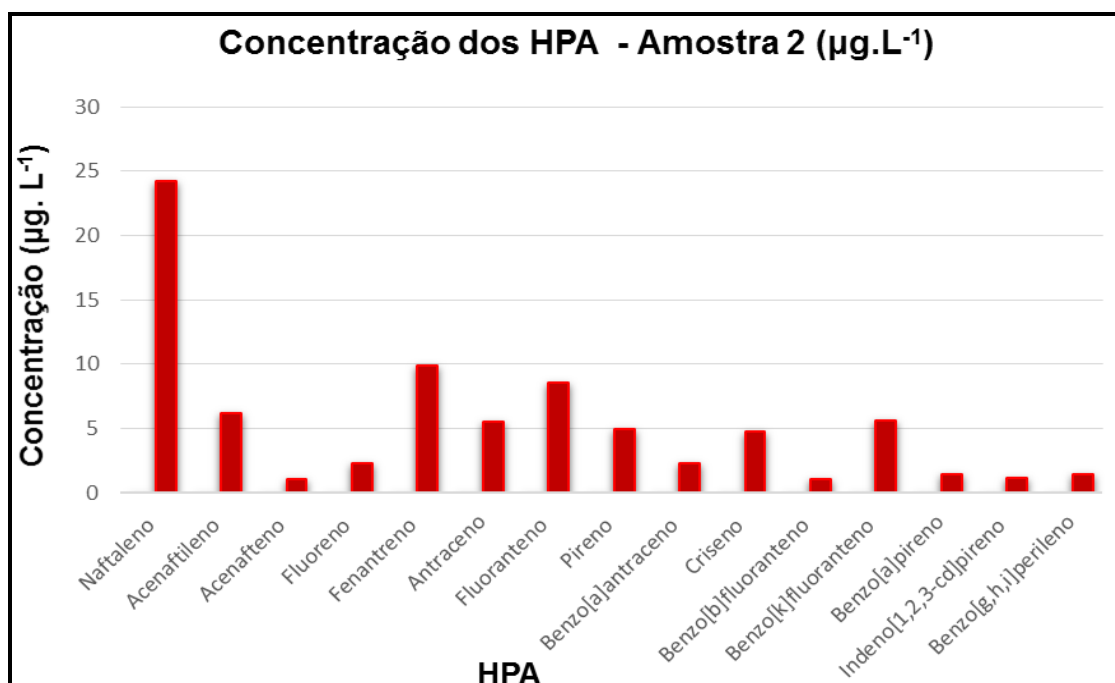
TABELA 17 - Tempo de retenção e íon específico para os HPA prioritários pela EPA.

HPA	Tempo de Retenção (min)	Íon (m/Z)
Naftaleno	4,878	128,00
Acenaftileno	7,149	152,00
Acenafteno	7,483	153,00
Fluoreno	8,475	165,00
Fenantreno	10,785	178,00
Antraceno	10,905	178,00
Fluoranteno	14,448	202,00
Pireno	15,174	202,00
Benzo[a]antraceno	19,455	228,00
Criseno	19,583	228,00
Benzo[b]fluoranteno	22,515	252,00
Benzo[k]fluoranteno	22,573	252,00
Benzo[a]pireno	23,264	252,00
Indeno[1,2,3-cd]pireno	25,627	276,00
Dibenzo[a,h]antraceno	25,690	278,00
Benzo[g,h,i]perileno	26,173	276,00

Após o preparo da curva de calibração e extração das amostras, as mesmas foram injetadas no CG-EM para uma preliminar investigação e quantificação dos HPA.

Os resultados das concentrações dos HPA individuais nas Amostras 1 e 2 encontram-se resumidos nas tabelas no Apêndice B.

As Figuras 17 e 18 apresentam gráficos referentes às concentrações dos HPA nas Amostras 1 e 2 respectivamente.

FIGURA 17 - Concentração dos HPA ($\mu\text{g.L}^{-1}$) – Amostra 1FIGURA 18 - Concentração dos HPA ($\mu\text{g.L}^{-1}$) – Amostra 2

Em ambas as amostras foram detectados quinze dos dezesseis HPA prioritários pela EPA. A Tabela com os valores das concentrações dos HPA na Amostra 1 e na Amostra 2 encontra-se no Apêndice B, Tabela B-1. Os valores encontrados das concentrações estão a nível de CE, sendo uma de suas características apresentarem-se a níveis na faixa de $\mu\text{g.L}^{-1}$ a ng.L^{-1} o que é afirmado pelos autores, Talib *et al.* (2016) e Gabarrón *et al.* (2016).

Em águas naturais, foi detectada a presença de HPA a níveis de $\mu\text{g.L}^{-1}$, como em Souza (2012), que relata a ocorrência de HPA no riacho Algodoados – PE e Silva (2004), detectando HPA no rio Atibaia-SP. Sarria-Villa e colaboradores (2016), detectaram HPA nas águas do rio Cauca, Colômbia, a nível de ng.L^{-1} . Cabeza e seus colaboradores (2012), apresentam dados de um estudo no Delta de Llobregat (Barcelona, Espanha), onde foi possível detectar CE em ng.L^{-1} , dentre estes HPA, em águas após tratamento avançado, sendo estas águas tratadas terciariamente. Muitos desses corpos hídricos recebem efluentes tratados pelas indústrias, comprovando assim que apesar dos mesmos serem submetidos aos tratamentos convencionais, estes não degradam satisfatoriamente certos poluentes.

O Naftaleno e o Fenantreno foram os compostos que apresentaram maiores concentrações, nas amostras. Apesar de não classificados quanto à carcinogenicidade, esses dois HPA são considerados compostos de maior toxicidade em ambientes aquáticos (dentre os HPA), possibilitando a toxicidade aguda. O Naftaleno é irritante para pele, pode ocasionar dor de cabeça, náuseas, vômitos, além de outros efeitos nos seres vivos conforme mencionado anteriormente neste trabalho (PAVEI, 2007; ASTDR, 2009; SOUZA, 2012). Não existe uma legislação brasileira que regularize esses dois compostos, porém de acordo com os valores limites de referência (para descarte) da NOAA, o Naftaleno e o Fenantreno apresentaram valores muito acima do apresentado pela agência que é de $1,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $3,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivamente.

Conforme Silva (2004), encontra-se no petróleo concentrações maiores de Fenantreno que de Antraceno, pois o primeiro é o “isômero termodinamicamente mais estável”, o que é comprovado pelo resultado obtido das concentrações desses dois compostos.

O Fluoranteno também apresentou concentrações significativas nas duas amostras. Apesar de não carcinogênico ao seres humanos, ele possui efeitos mutagênicos, e conforme a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), apresenta periculosidade (SOUZA, 2012).

O Antraceno apresenta-se como irritante da pele, causando alergia na pele de seres humanos e animais, conforme ASTDR, (2009).

Dentre os compostos detectados, o Benzo(a)pireno merece destaque visto sua toxicidade. Este composto irrita a pele, além de provocar uma reação alérgica nos seres vivos, sendo um genotóxico, mutagênico e considerado um dos mais

carcinogênicos dentre os HPA, seus efeitos cancerígenos nos homens apresentam-se bem fundamentados. Apenas ele é regulamentado pelo Ministério da Saúde do Brasil, portaria 518/2004, para águas potáveis, com valor máximo permitido de $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$. A agência ambiental dos EUA, limitou o nível do Benzo(a)pireno para águas potáveis em $0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000; CORDEIRO, 2003; VEIGA, 2003; PAVEI, 2007; ASTDR, 2009; ABDEL-SHAFY e MANSOUR, 2016).

Os HPA de AMM apresentam elevadas implicações carcinogênicas e mutagênicas. Benzo(a)antraceno, apresenta-se como provável carcinogênicos para humanos, assim como o Benzo(b)fluoranteno, o Benzo(k)fluoranteno, Criseno, Dibenzo(a,h)antraceno e Indeno(1,2,3-cd)pireno, e todos apresentaram valores significativos nas amostras analisadas (VEIGA, 2003; ASTDR, 2009).

5.3 IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE HPA

Através das concentrações obtidas, foi possível identificar qual tipo de fonte predomina nas amostras. As razões entre os HPA de BMM e AMM, e o ΣHPA pirogênicos / ΣHPA ; ΣHPA petrogênicos/ ΣHPA foram utilizadas também, além de outras razões sugeridas pela literatura, já citadas neste trabalho. A Tabela 18 apresenta o resultado dessas razões para as Amostras 1 e 2.

TABELA 18 - Razões entre HPA, Amostra 1 e 2.

Razões	Amostras	
	1	2
An./An.+Fen	0,17	0,36
Naf./Fen.	1,52	2,44
BaAn/BaAn+Cri	0,37	0,32
Ip / (Ip + BghiP)	0,72	0,45
BMM / AMM	1,63	1,57
ΣHPA petrogênicos/ ΣHPA	0,62	0,61
ΣHPA pirogênicos/ ΣHPA	0,38	0,39

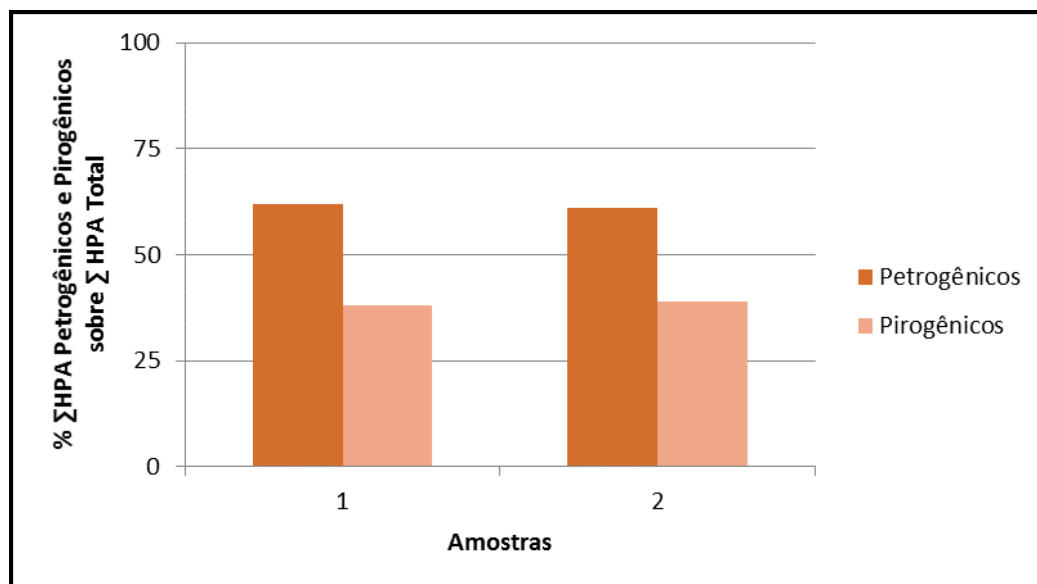
Abreviaturas: An. = Antraceno; Fen. = Fenantreno;
BaAn = Benzo(a)antraceno; Ip = Indeno (1,2,3-CD) pireno;
Cr = Criseno; BghiP = Benzo [g, h,i]perileno; Naf. = Naftaleno;
AMM= alta massa molecular; BMM= baixa massa molecular.

Conforme o resultado das razões calculadas, observa-se uma contribuição de ambos os tipos de fontes. O resultado de Ant/Ant+Fen, maior que 0,1, de acordo com a literatura é indício de fontes pirogênicas, onde existe a possibilidade das mesmas derivarem da queima de carvão, querosene e óleo cru, confirma Polakiewicz (2008). A razão entre o Naftaleno e o Fenantreno, de acordo com Cordeiro (2003), é utilizada para indicação de petróleo fresco, ou óleo cru, apresentando uma contaminação de HPA de origens petrogênicas, caso essa proporção apresente predominância do Naftaleno, que foi o resultado encontrado neste estudo para ambas as Amostras, conforme valores apresentados na Tabela 18.

Conforme afirmam Suman e colaboradores (2016), têm-se $0,2 < \text{BaA/BaA+Cri} < 0,35$, e $0,2 < \text{IP} / (\text{IP} + \text{BgP}) < 0,5$ que são indicadores de fontes como combustão de petróleo, incluindo combustíveis fósseis líquidos, veículos e combustão de petróleo bruto. Caso os valores das seguintes razões: $\text{BaA/BaA+Cri} > 0,35$ e $\text{IP} / (\text{IP} + \text{BgP}) > 0,5$, são indicativos de fontes pirogênicas; as fontes de HPA podem ser biomassa e combustão de carvão. No presente estudo, as proporções BaA/BaA+Cri e $\text{IP} / (\text{IP} + \text{BgP})$, foram, de 0,37 e 0,72, respectivamente para Amostra 1 e 0,32 e 0,45, respectivamente, para a Amostra 2, corroborando com a hipótese de que a origem dos efluentes têm influência de mais de uma fonte (VEIGA, 2003; POLAKIEWICZ, 2008; SUMAN *et al.*, 2016).

Diversos autores concordam com o fato de que a utilização de razões para indicação das fontes, é um método sensível e deve-se ter cuidado ao utilizá-lo, visto a possibilidade da contribuição dos dois tipos de fontes antropogênicas, além da possibilidade de mudança dos hidrocarbonetos até o momento que o mesmo será analisado. As amostras ambientais, segundo Locatelli (2006), estão vulneráveis à ações que podem modificar o perfil de contaminação existente. Uma alternativa é a utilização da razão entre os compostos petrogênicos e pirogênicos da amostra com o somatório dos HPA (VEIGA, 2003; LOCATELLI, 2006; PAVEI, 2007).

A Figura 19 apresenta o gráfico com o resultado dessas razões mencionadas.

FIGURA 19 - Razões de identificação de origens.

A predominância de HPA petrogênicos é visível em ambas amostras. Quando os HPA petrogênicos, ou seja, os que contém de 2 a 3 anéis aromáticos, prevalecem em uma amostra, é sugerido como possíveis fontes, a combustão incompleta de hidrocarbonetos fósseis, além de descarga de refinaria de petróleo (SILVA, 2004). O hidrocarboneto Naftaleno deriva principalmente de fontes antropogênicas, além de ser relacionado ao surgimento de petróleo no ambiente, conforme Pavei (2007), o mesmo ainda se caracteriza como marcador de fonte petrogênicas. Neste trabalho foi possível observar que o mesmo apresentou-se com uma concentração expressiva, superior aos outros HPA de uma mesma amostra, essa diferença sendo evidenciada na Amostra 2.

A razão entre o somatório dos HPA de BMM e AMM, ao apresentarem altos valores, indicam fontes de contaminação de origem petrogênicas (POLAKIEWICZ, 2008). Neste estudo, a razão BMM/AMM, das Amostras 1 e 2, apresentou valores altos, indicando mais uma vez que, as fontes de HPA predominantes foram as de origem petrogênicas. Polakiewicz (2008), em seu estudo, observou que as maiores concentrações de HPA de BMM, indicaram maior contaminação de origem petrogênicas, oriundas dentre outras, de fontes pontuais como efluentes industriais contendo óleos e graxas, características semelhantes às amostras deste trabalho.

5.4 POA NA DEGRADAÇÃO DOS HPA

Os experimentos foram realizados nos reatores de bancada com lâmpadas UV- A e *Sunlight*, baseado no planejamento fatorial descrito na seção 3.5, onde o POA estudado foi o Foto-Fenton-Like e a Fotocatálise Heterogênea com TiO_2 e adição de H_2O_2 . As amostras após os ensaios realizados foram extraídas conforme descrito na seção 3.2 e analisadas no CG-EM obtendo-se assim o percentual da degradação sofrida pelos HPA.

A Tabela 19 apresenta a porcentagem das degradações em ambas as amostras, seguindo o mesmo planejamento.

TABELA 19 - Degradação (%) HPA total, Amostras 1 e 2.

Ensaio	Planejamento 2 ³			Degradação (%)			
				Amostra 1		Amostra 2	
	H_2O_2	TiO_2	t	UV-A	<i>Sunlight</i>	UV-A	<i>Sunlight</i>
1	-	-	-	74,15	78,06	60,27	87,88
2	+	-	-	74,07	79,05	63,50	87,53
3	-	+	-	80,23	79,91	59,63	90,11
4	+	+	-	79,66	74,96	63,4	89,63
5	-	-	+	81,29	79,05	58,57	89,93
6	+	-	+	75,18	77,03	64,04	89,52
7	-	+	+	81,44	78,34	67,07	90,17
8	+	+	+	84,6	80,44	70,7	92,31
9	0	0	0	83,61	79,96	70,34	80,7
10	0	0	0	84,4	80,32	68,99	80,85
11	0	0	0	82,98	80,38	70,06	81,52

Na Amostra 1 e na Amostra 2, foram obtidos índices de degradação satisfatórios. Em média, os maiores valores de degradação foram obtidos para os ensaios onde se tinha o TiO_2 maior que 0,05 g.

Para ambas as amostras, os ensaios que obtiveram melhor resultado degradativo foram aqueles correspondentes ao ensaio 8, com os níveis máximos de H_2O_2 , TiO_2 e tempo, 68,56 mmol, 2000 mg.L^{-1} e 4 horas, respectivamente.

A maior média de degradação foi a da Amostra 2 para o reator *Sunlight*, onde todos apresentaram índice percentual acima de 80% e no ensaio 8, esse

percentual foi de 92,31%. Na radiação *Sunlight*, apesar da Amostra 1 apresentar uma boa degradação, a Amostra 2 degradou 11,87% mais que ela. A Amostra 2 apresentava uma concentração de ferro mais alta que a Amostra 1 além de um pH mais baixo (3,5), fatores que podem contribuir, para o aumento da degradação. Teixeira e Jardim (2004), relatam os efeitos ocasionados pelos íons metálicos dissolvidos, para “degradação fotocatalíticas de fenol em suspensões de TiO_2 saturadas com oxigênio”, o melhor resultado observado foi proveniente da adição do íon metálico Fe^{3+} dissolvido. No presente estudo, os íons de ferro já estavam presentes nas amostras e em quantidades significantes.

Os ensaios com a radiação UV-A também foram efetivos, corroborando com o estudo de Souza (2012), que apresenta a radiação negra como satisfatória na degradação de HPA, utilizando Foto-Fenton. Rocha (2010), apresentou uma degradação de 75,5% na remoção de HPA, com 96 horas de tratamento na borra de petróleo, utilizando radiação UV-A, no processo de fotocatalise com TiO_2 e H_2O_2 .

A lâmpada artificial solar, apresenta potência de 300 W, a intensidade do fluxo luminoso foi de $1,325 - 1,34 \text{ W.cm}^{-2}$. A lâmpada de luz negra, radiação UV-A, apresenta potência de 20 W cada lâmpada, no reator com três lâmpadas, a potência total é de 60 W, com o fluxo luminoso de $1,55 \times 10^{-4} \text{ W.cm}^{-2}$. Conforme Suave (2013), há uma correlação entre a intensidade da luz e a cinética de degradação, “um acréscimo na taxa de degradação é observada com o aumento da intensidade de irradiação durante a reação fotocatalítica.” Na radiação UV-A, houve uma decomposição de H_2O_2 mais “lenta” que na radiação *Sunlight*. A fissão homolítica do peróxido de hidrogênio ocorre em radiação rica em energia e em comprimento de onda curto, visto o mesmo absorver pouca radiação ultravioleta com comprimento de onda acima de 280 nm, sendo assim, a quebra do H_2O_2 na radiação solar é mais eficiente, pois o espectro solar abrange todos os comprimentos de ondas UV, inclusive os mais baixos (BRITO e SILVA, 2012; BOKARE *et al.*, 2014; CLIMATE LITERACY LABS, SOLAR SPECTRUM, 2017; GREEN RHINO ENERGY, 2017).

O tratamento com a radiação UV-A, em ambas as amostras, apresentou peróxido de hidrogênio residual no ensaio com os maiores níveis dos reagentes, na maior concentração, já a radiação *Sunlight* não apresentou nenhum H_2O_2 nesse mesmo nível. O peróxido de hidrogênio residual foi eliminado com a

solução inibidora, comprovando assim a sua ausência com a medição do mesmo, com a fita teste *Peroxide Test*, Merckoquant, Merck.

Os resultados obtidos foram colocados no programa *Statistica* versão 8.0, sendo possível a obtenção dos efeitos dos fatores e as interações entre eles.

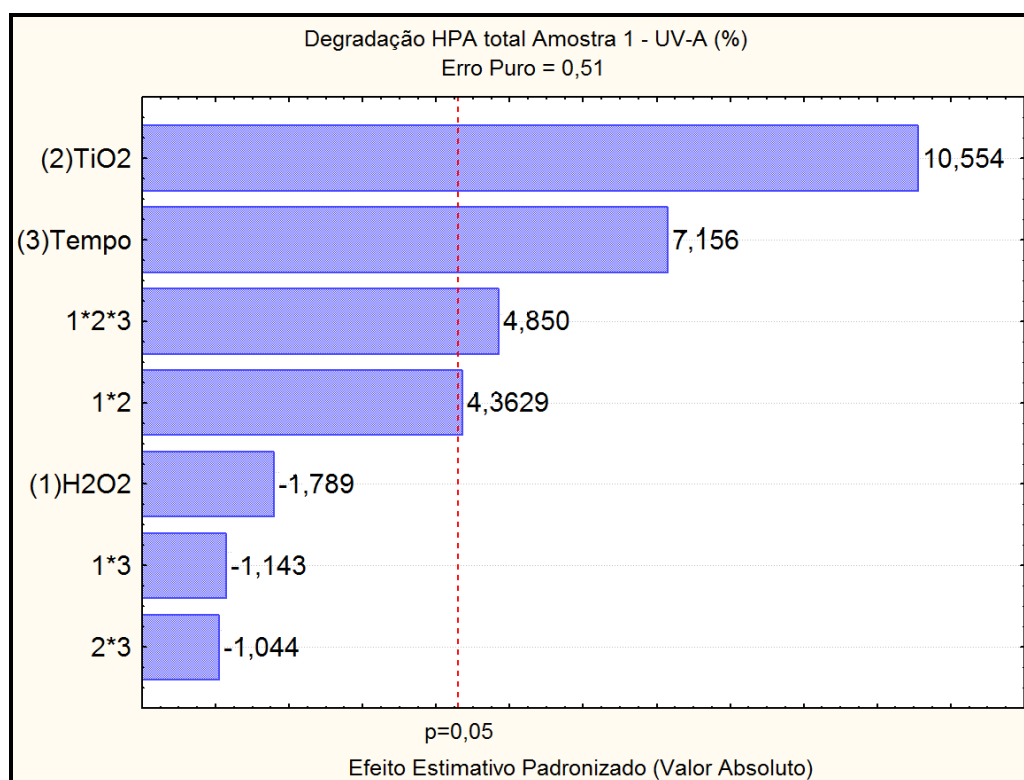
Em se tratando da Amostra 1, ensaios na radiação UV-A, os efeitos que foram estatisticamente significativos para 95% de confiança nos níveis estudados foram identificados e estão descritos na Tabela 20.

TABELA 20 - Efeitos principais e de interação com seu erro padrão, do planejamento fatorial 2^3 do reator com lâmpada UV-A da Amostra 1.

Efeitos (Degradação)	Amostra 1 – UVA
Média	80,15 $\pm$ 0,51
Efeitos Principais	
2-TiO₂	5,31 $\pm$ 0,51
3-Tempo	3,6 $\pm$ 0,51
Interação entre fatores	
1*2	2,20 $\pm$ 0,51
1*2*3	2,44 $\pm$ 0,51

A Figura 20 corresponde a Carta de Pareto, que mostra uma melhor visualização dos efeitos e as interações entre as variáveis. No eixo vertical encontram-se todas as variáveis e suas interações.

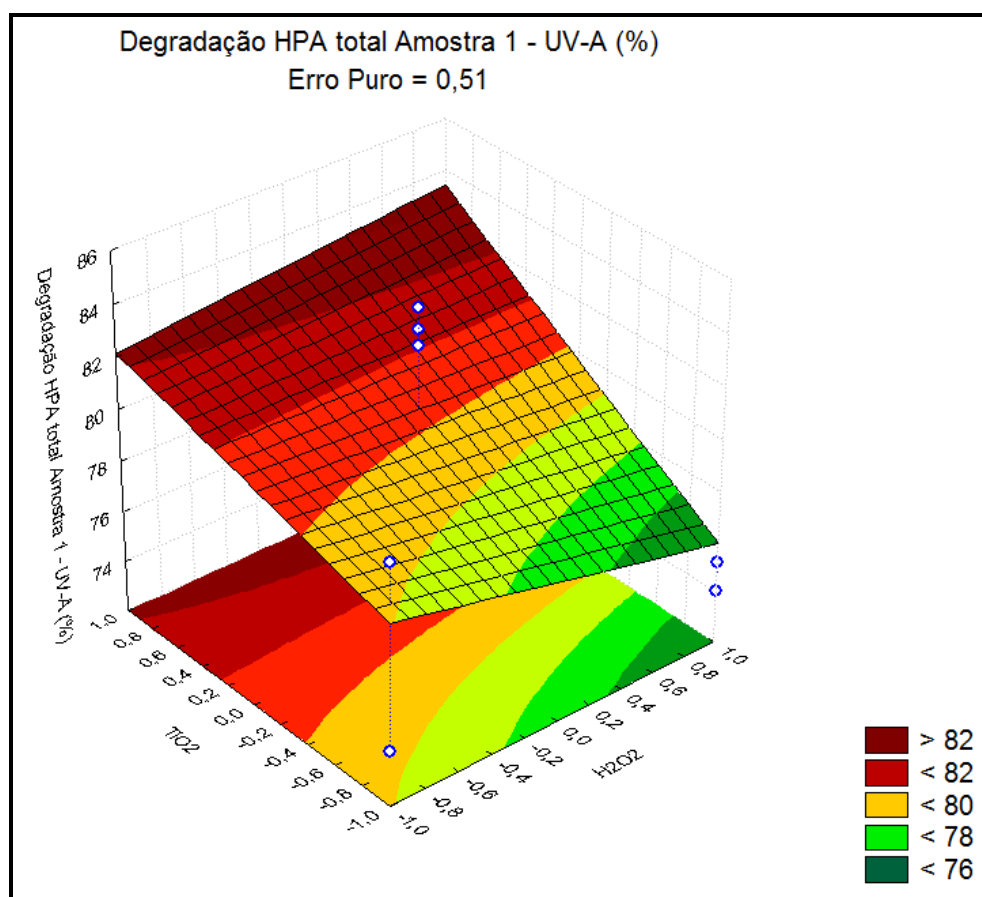
FIGURA 20 - Carta de Pareto referente à degradação dos HPA total. Amostra 1 – UV-A.



A Carta de Pareto apresentada na Figura 20, indica que os principais efeitos estatisticamente significativos para 95% de confiança, foram o TiO₂, e o tempo, com valores positivos de 10,55; 7,16 respectivamente, indicando que no nível maior dos mesmos, ocorre uma maior degradação de HPA. Estatisticamente significativos também foram as interações entre os três fatores (H₂O₂, TiO₂ e tempo) e a interação entre o H₂O₂ e o TiO₂, apresentando valores positivos de 4,85 e 4,36, respectivamente. O erro puro foi 0,51, sendo aceitável.

Uma melhor visualização é possível pelo gráfico de superfície de resposta, apresentado na Figura 21, referente à interação entre o TiO₂ e o H₂O₂.

FIGURA 21 - Superfície de resposta referente ao efeito $\text{TiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}_2$, Amostra 1 – UV-A.

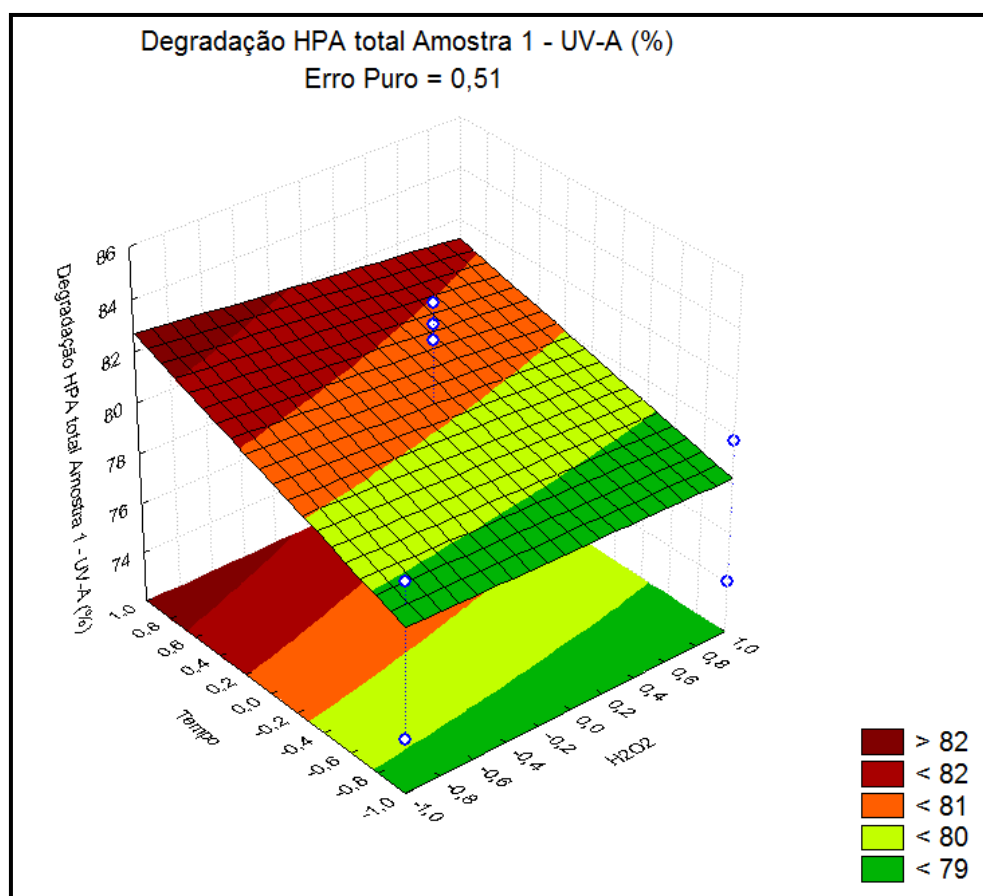


Para os maiores valores de TiO_2 e com o aumento do H_2O_2 percebe-se uma degradação maior de HPA. Processo inverso ocorre quando se diminui a concentração de TiO_2 , com o aumento do H_2O_2 , pois a degradação diminui. Os maiores níveis de TiO_2 e H_2O_2 , quando combinados, resultam em uma maior degradação dos HPA. Na Amostra 1, com essa radiação, foi detectado a presença de peróxido de hidrogênio residual, porém em baixa concentração. Para eliminar o H_2O_2 , Ruas (2008), após quantificar o residual do peróxido de hidrogênio, adicionou Na_2SO_3 , como agente redutor, e após a sua adição, provou-se através de testes qualitativos a ausência do H_2O_2 . De modo semelhante foi realizado no presente estudo, porém ao invés de colocar apenas o sulfito de sódio, adicionou-se solução inibidora, que contém além do sulfito de sódio o hidróxido de sódio, a ausência do peróxido de hidrogênio residual foi constatada através de testes quantitativos com a fita teste da Merck. Apesar do H_2O_2 sozinho não apresentar efeitos estatisticamente significativos, este contribuiu para uma maior degradação do poluente em questão, quando em conjunto com os maiores níveis de concentração do TiO_2 , corroborando com

Santos *et al.* (2006), que afirma “pequenas concentrações de peróxido de hidrogênio para sistemas fotocatalíticos, podem aumentar a eficiência do processo.” Observa-se que para maiores concentrações de TiO_2 , obtém-se os melhores resultados.

A Figura 22 apresenta o gráfico de superfície de resposta do tempo *versus* H_2O_2 , para Amostra 1 tratada na radiação UV-A.

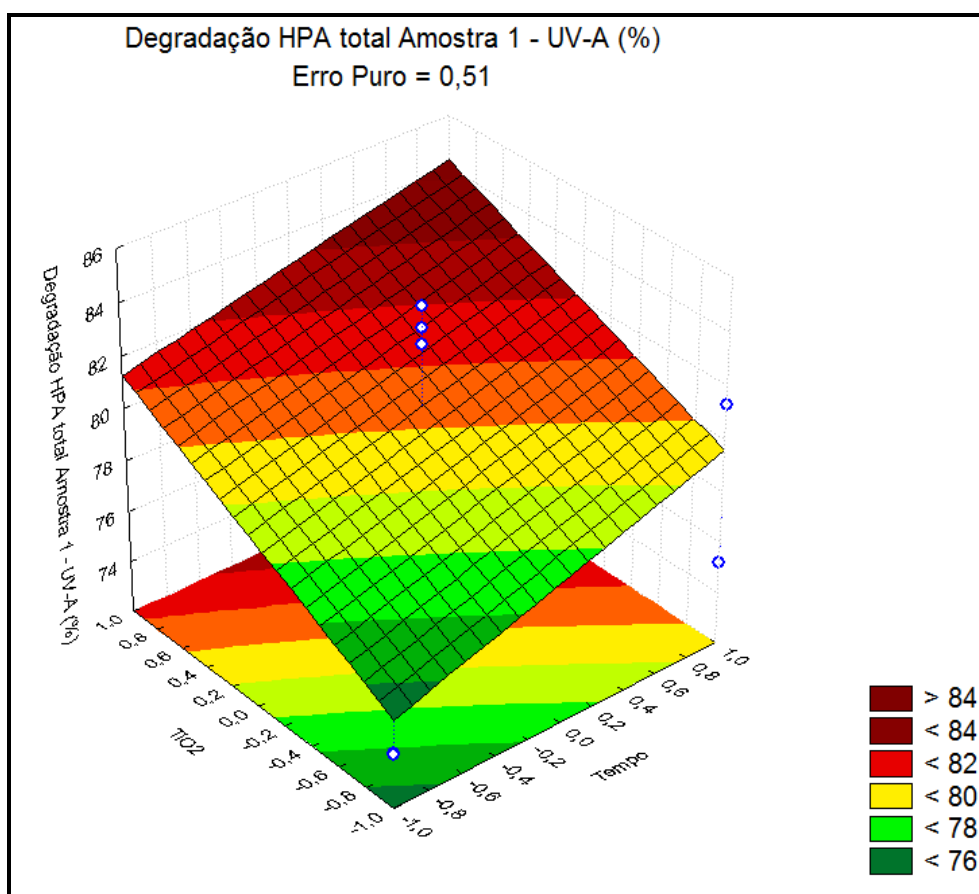
FIGURA 22 - Gráfico de superfície referente ao efeito tempo e H_2O_2 .
Amostra 1 – UV-A.



Neste gráfico de superfície, foi possível observar que na interação apenas entre o peróxido de hidrogênio e o tempo, as maiores degradações do contaminante foram obtidas conjuntamente com o maior nível do tempo e o menor nível do H_2O_2 . Esse resultado sugere que o peróxido de hidrogênio estava em excesso. Caso a concentração ótima do H_2O_2 não seja encontrada, a adição excessiva do mesmo pode causar baixa eficiência no processo (SANTOS *et al.*, 2006).

A Figura 23 apresenta o gráfico de superfície de resposta do TiO_2 *versus* tempo, para Amostra 1 com radiação UV-A.

FIGURA 23 - Superfície referente ao efeito TiO_2 e tempo.
Amostra 1 –UV-A.



Ao combinar os maiores níveis de dióxido de titânio e tempo, uma maior degradação de HPA é observada. Essa combinação e seu resultado indica que o TiO_2 não está em excesso na solução, pois, caso estivesse, a solução ficaria turva e apesar do longo tempo exposto à radiação, a mesma não penetraria a solução e a degradação não seria favorecida com o seu aumento. Conforme Brito e Silva (2012) e Teixeira e Jardim (2004), a transparência do líquido que sofrerá o tratamento fotoquímico é de extrema importância.

Considerações que foram observadas para a radiação UV-A, na Amostra 1: o TiO_2 foi um efeito principal significativo, apresentando valor positivo, sendo assim, maiores níveis de TiO_2 resultaram em maiores degradações para os maiores tempos. Maiores valores de TiO_2 são justificáveis, visto que na fotocatalise heterogênea, as produções de radicais hidroxilas podem acontecer

também pela reação de oxidação ocorrida entre a lacuna da banda de valência e a água ou com os grupos hidroxilas; ou pela reação de redução que ocorre entre o oxigênio e o elétron da banda de condução, formando radicais superóxidos, onde estes podem formar peróxido de hidrogênio, que finalmente gera radicais hidroxilas (ARAÚJO *et al.*, 2016; CHENG *et al.*, 2016; CHONG *et al.*, 2010; TEIXEIRA e JARDIM, 2004).

O efeito tempo para essa radiação apresentou um valor positivo; sabe-se que o peróxido de hidrogênio absorve pouca radiação UV acima de 280 nm, conforme afirmam Brito e Silva (2012) e Araújo *et al.* (2016), isto é, a ativação do peróxido de hidrogênio nessa amostra foi bem mais “lenta” na radiação UV-A do que com a radiação *Sunlight*, sendo assim observada a importância desse efeito.

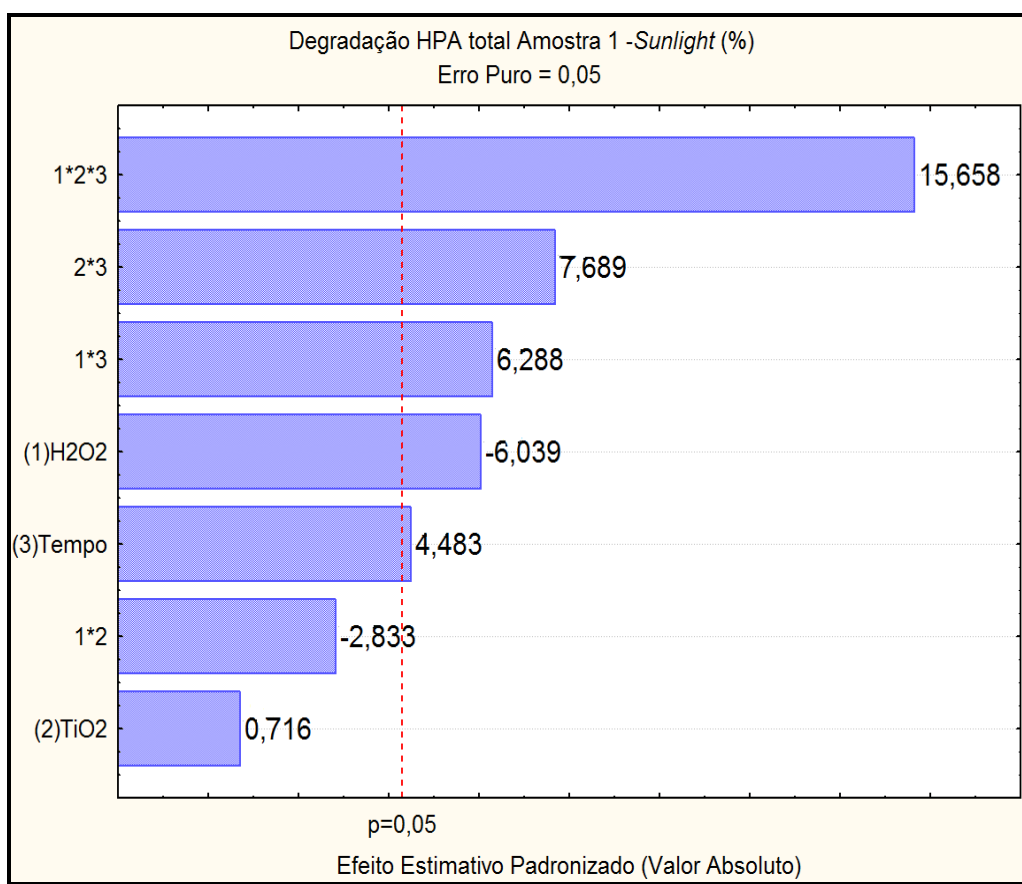
No tratamento com a radiação *Sunlight*, os efeitos que foram estatisticamente significativos para 95% de confiança nos níveis estudados foram identificados e estão descritos na Tabela 21.

TABELA 21 - Efeitos principais e de interação com seu erro padrão, do planejamento fatorial 2³ do reator com radiação *Sunlight* da Amostra 1.

Efeitos (Degradação)	Amostra 1 – <i>Sunlight</i>
Média	78,86± 0,05
Efeitos Principais	
1-H₂O₂	-0,97± 0,05
3-Tempo	0,72± 0,05
Interação de fatores	
1*3	1,01± 0,05
2*3	1,24± 0,05
1*2*3	2,52± 0,05

A Figura 24 corresponde a Carta de Pareto, que mostra uma melhor visualização dos efeitos e as interações entre as variáveis. No eixo vertical encontram-se todas as variáveis e suas interações.

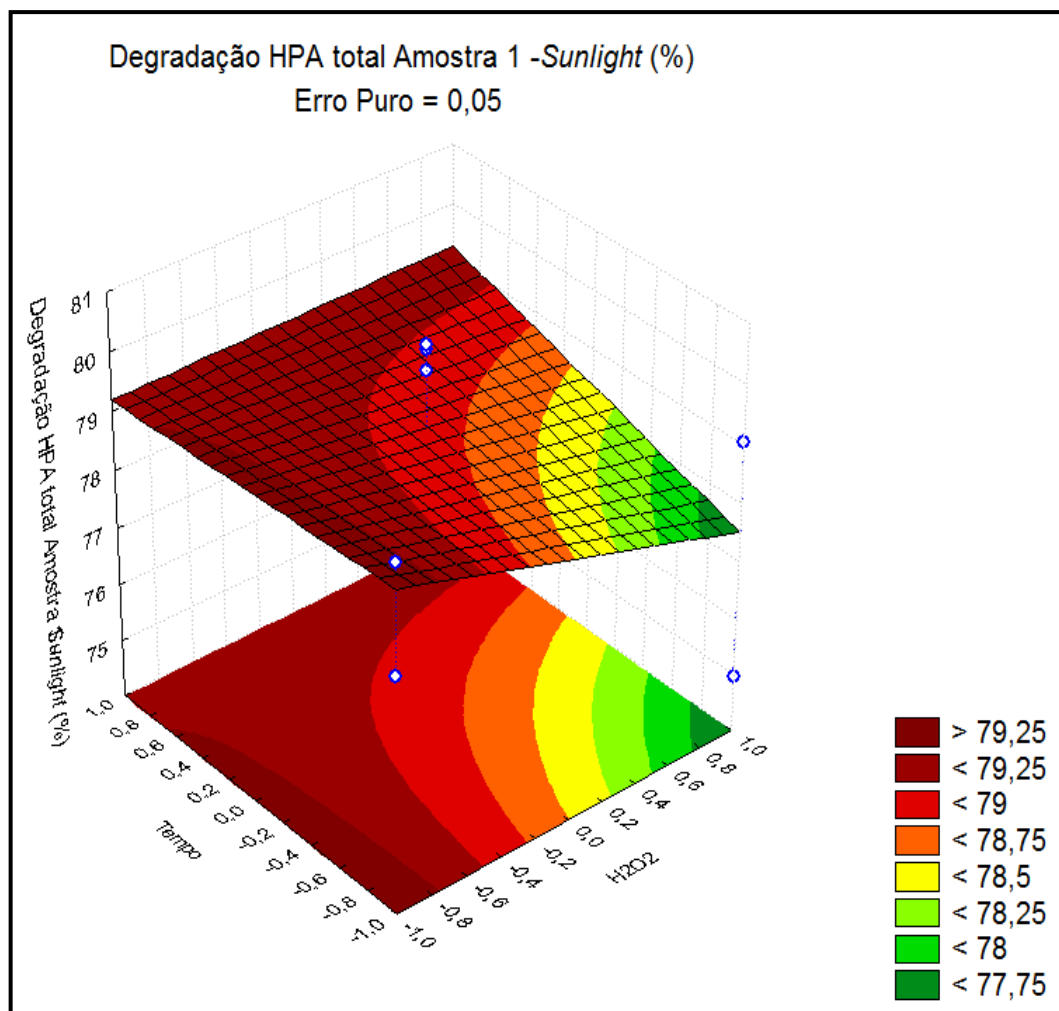
FIGURA 24 - Carta de Pareto referente à degradação do HPA total, Amostra 1, *Sunlight*.



A Carta de Pareto apresentada na Figura 24, indica que os efeitos principais que foram estatisticamente significativos para 95% de confiança, são o H₂O₂ e o tempo, apresentando valores -6,04 e 4,48 respectivamente. O efeito peróxido de hidrogênio apresentou valor negativo, indicando que do seu nível menor para o nível maior ocorre uma redução na degradação de HPA. O tempo, entretanto, apresentou valor positivo, sugerindo que no nível maior ocorre uma maior degradação de HPA. Foram estatisticamente significativos também a interação entre o três fatores, a interação entre o TiO₂ e o tempo e a interação entre o H₂O₂ e o tempo, apresentando, os três efeitos, valores positivos 15,66; 7,69 e 6,29, respectivamente.

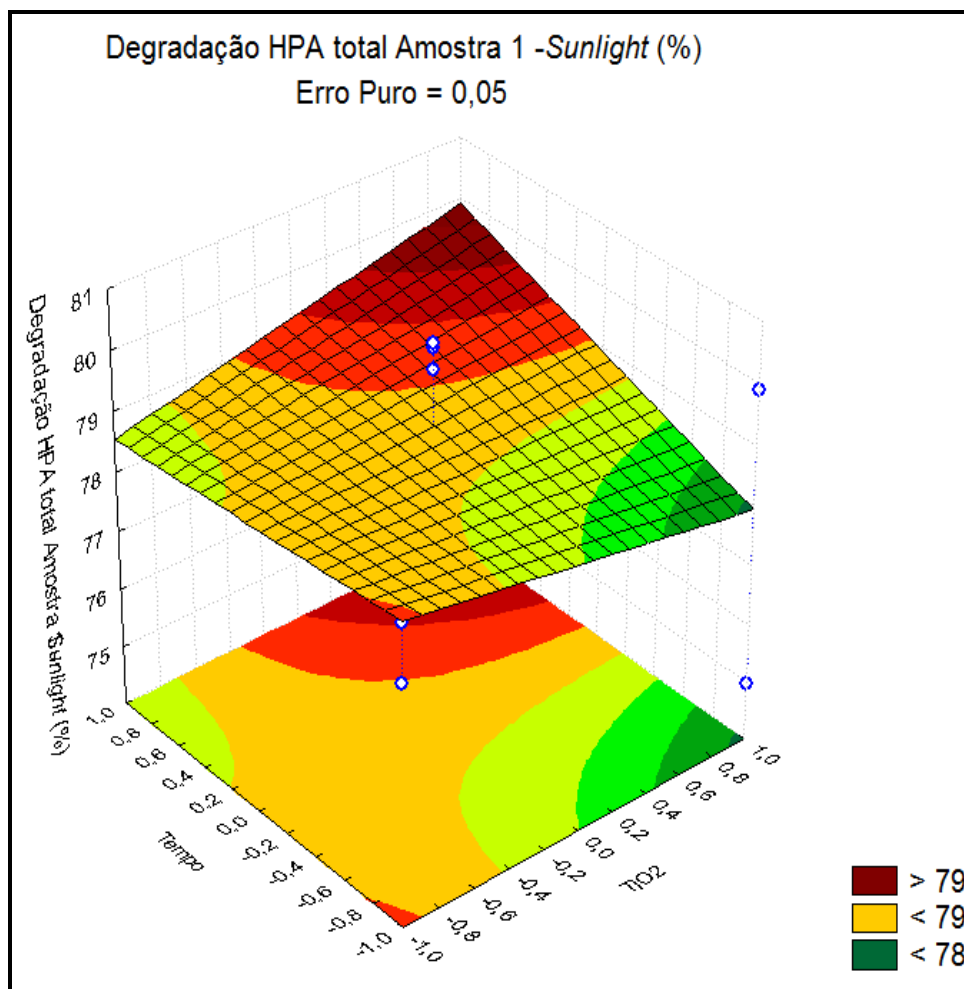
Uma melhor visualização das interações dos efeitos é possível pelos gráficos de superfície de resposta, na Figura 25, onde é apresentado a interação entre o tempo e o H_2O_2 .

FIGURA 25 - Superfície referente ao efeito tempo x H_2O_2 .
Amostra 1 - *Sunlight*.



É possível observar que ao combinar os maiores níveis de tempo e H_2O_2 , assim como os menores níveis de ambos, obtém-se uma alta degradação de HPA. A Figura 26 apresenta a interação entre o TiO_2 e o tempo da Amostra 1 com a radiação *Sunlight*.

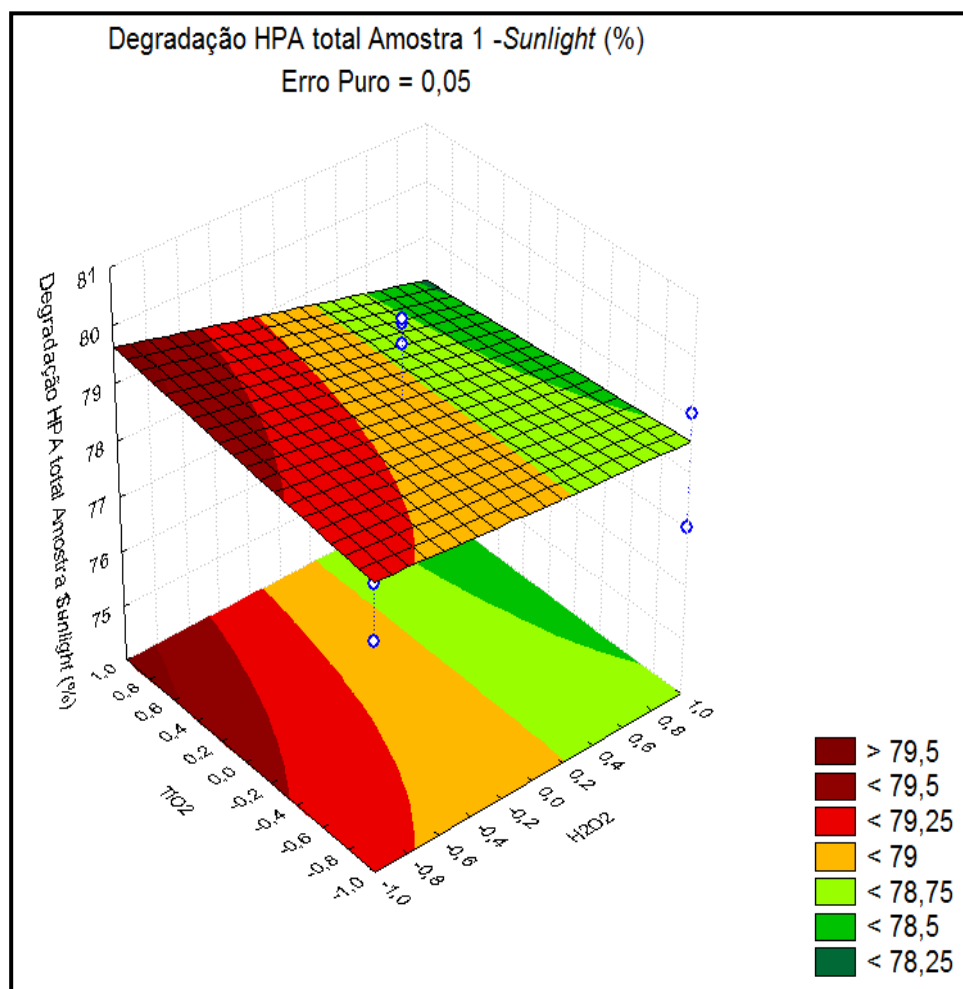
FIGURA 26 - Gráfico de superfície referente ao efeito tempo x TiO_2 ,
Amostra 1- *Sunlight*.



O maior nível do tempo conjugado com o maior nível do dióxido de titânio, proporciona uma maior degradação dos HPA.

A Figura 27, apresenta o gráfico de superfície do TiO_2 e o H_2O_2 , Amostra 1, radiação *Sunlight*.

FIGURA 27 - Superfície de resposta referente ao efeito, $\text{TiO}_2 \times \text{H}_2\text{O}_2$, Amostra 1 – *Sunlight*.



Levando em consideração apenas esses dois efeitos, o TiO_2 e o H_2O_2 , observou-se que ao combinarmos o menor nível de H_2O_2 com o maior nível do TiO_2 , uma maior degradação é alcançada.

O H_2O_2 auxilia na degradação fotocatalítica, gerando radicais hidroxilas livres com as lacunas e com os elétrons na fotocatalise heterogênea. Porém, em excesso, o H_2O_2 pode funcionar como um receptor de radicais hidroxilas, consequentemente reduzindo a eficiência na reação de fotocatalise (TEIXEIRA e JARDIM, 2004). Neste estudo, os ensaios que apresentaram uma maior degradação, independente do nível do tempo, foram os que possuíam maiores níveis de TiO_2 e menor nível de peróxido de hidrogênio.

Algumas considerações sobre o ensaio com a radiação *Sunlight* da Amostra 1, foram: Com esta radiação, o H_2O_2 apresentou-se como um efeito principal significativo, porém com valor negativo. Nos ensaios com o TiO_2 , as

melhores degradações foram a que continham o menor nível do H_2O_2 , indicando que acima desse valor, a interação apenas com o TiO_2 , não foi benéfica para a degradação, exceto quando o tempo foi aumentado. Conclui-se que ao receber radiação, o peróxido de hidrogênio foi rapidamente degradado e juntamente com a ativação do TiO_2 , as hidroxilas foram formadas. Essas hidroxilas reagiram com os HPA degradando-os. No ensaio 4, com essa radiação, onde os maiores níveis de TiO_2 e H_2O_2 foram acoplados ao menor nível do tempo, identificou-se uma menor degradação do experimento e nenhum peróxido de hidrogênio residual foi observado. Isso indica que o H_2O_2 ativado ou produziu peróxidos, que tem potencial de oxidação menor que a hidroxila, ou atuou como interceptador de radicais, conforme afirmam Brito e Silva (2012) e Teixeira e Jardim (2004). Quando porém, esse tempo foi aumentado, mais hidroxilas foram formadas, visto à exposição prolongada a uma radiação com alta potência, obtendo-se a degradação mais eficiente do poluente e extinguindo-se todo o H_2O_2 .

Na Amostra 1, foi observado que com ambas as radiações, quando o nível do H_2O_2 foi alto e o nível do TiO_2 foi baixo, independentemente do nível do tempo, uma baixa degradação foi encontrada. Esses ensaios, visto o menor nível do TiO_2 (0,0 mg/L), é caracterizado como Foto-Fenton-Like. As maiores degradações dos HPA nessa amostra, foram encontradas com a Fotocatálise Heterogênea, para os maiores níveis do TiO_2 , H_2O_2 e tempo com ambas as radiações, corroborando com Santos *et al.* (2006), que apresenta a fotocatalise heterogênea (UV/ TiO_2) como eficiente no tratamento de resíduos de refinaria de petróleo e com Cheng *et al.* (2016), o qual apresenta estudos em que houve aumento de 16% na taxa de degradação do HPA, Fluoranteno, na presença de TiO_2 e H_2O_2 quando comparado com o tratamento do TiO_2 sozinho, além de confirmar o aumento nas taxas degradativas fotocatalíticas ao adicionar H_2O_2 .

Nos ensaios com esta amostra, entre as duas radiações utilizadas, observou-se dois efeitos comuns, sendo estes:

- Interação entre os três fatores, que foi um efeito positivo, ou seja, maiores níveis, maiores degradações;
- Tempo, quando associado o maior nível deste, obteve-se maior percentual de degradação.

O tratamento associado a TiO_2 /UV/ H_2O_2 consumiu completamente o peróxido de hidrogênio (GARCIA *et al.*, 2007), comprovado pela quantificação do

peróxido de hidrogênio residual, isto na radiação *Sunlight* com os maiores níveis das variáveis. Na radiação UV-A, para os maiores níveis das variáveis, foi detectado peróxido de hidrogênio residual, visto a “dificuldade” de ativação do mesmo nesse comprimento de onda.

Na Amostra 1, o ensaio com a radiação UV-A apresentou percentual degradativo ligeiramente maior que o da radiação *Sunlight*. Foi observado também que o ponto central apresentou percentual de degradação próximo ao valor mais alto de degradação obtido (diferença menor que um ponto percentual em ambas as radiações), que foi o ensaio com os níveis máximos do H_2O_2 , TiO_2 e o tempo. Logo, ambas as radiações para esta amostra, atenderam perfeitamente à degradação do contaminante estudado, no processo $TiO_2/UV/H_2O_2$.

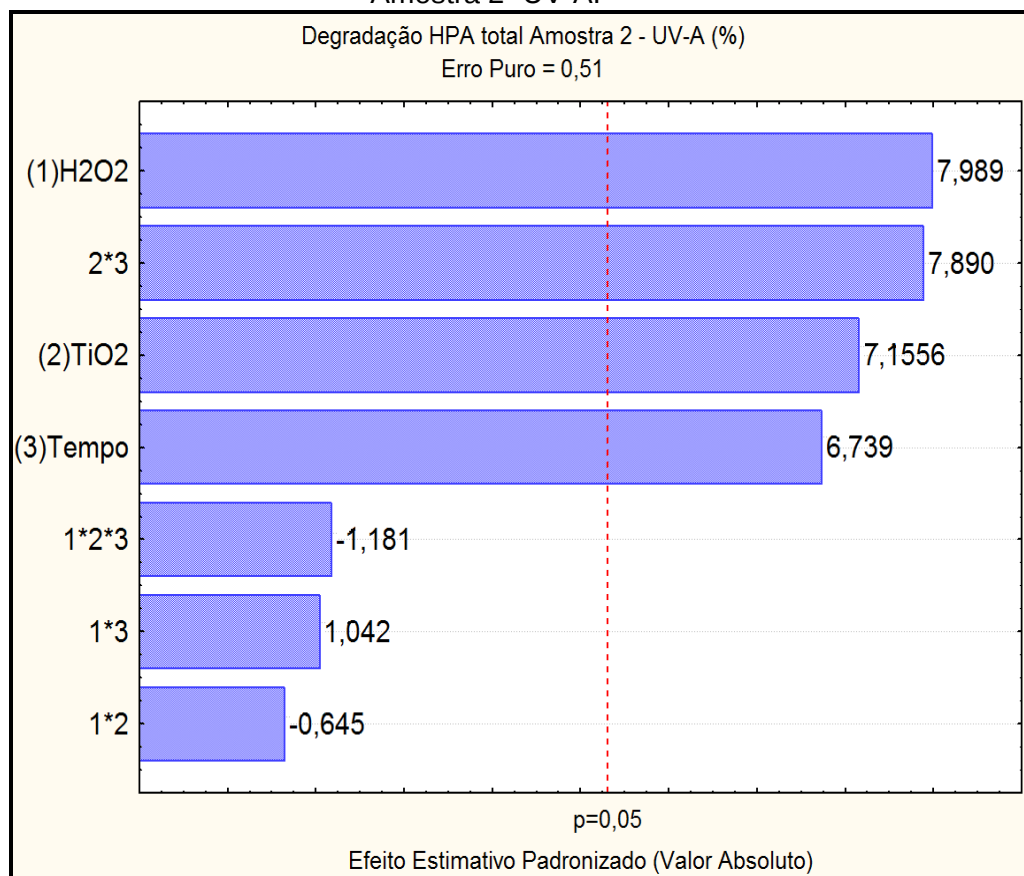
Os efeitos estatisticamente significativos da Amostra 2 no tratamento com a lâmpada UV-A, para 95% de confiança nos níveis estudados foram identificados e estão descritos na Tabela 22.

TABELA 22 - Efeitos principais e de interação com seu erro padrão, do planejamento fatorial 2^3 do reator com radiação UV-A da Amostra 2.

Efeitos (Degradação)	Amostra 2 – UV-A
Média	65,14± 0,51
Efeitos Principais	
1-H_2O_2	4,03± 0,51
2-TiO_2	3,61± 0,51
3-Tempo	3,40± 0,51
Interação de fatores	
2*3	3,98± 0,51

Através da Carta de Pareto é possível uma melhor visualização dos efeitos e as interações entre as variáveis, dispostas no eixo vertical, Figura 28.

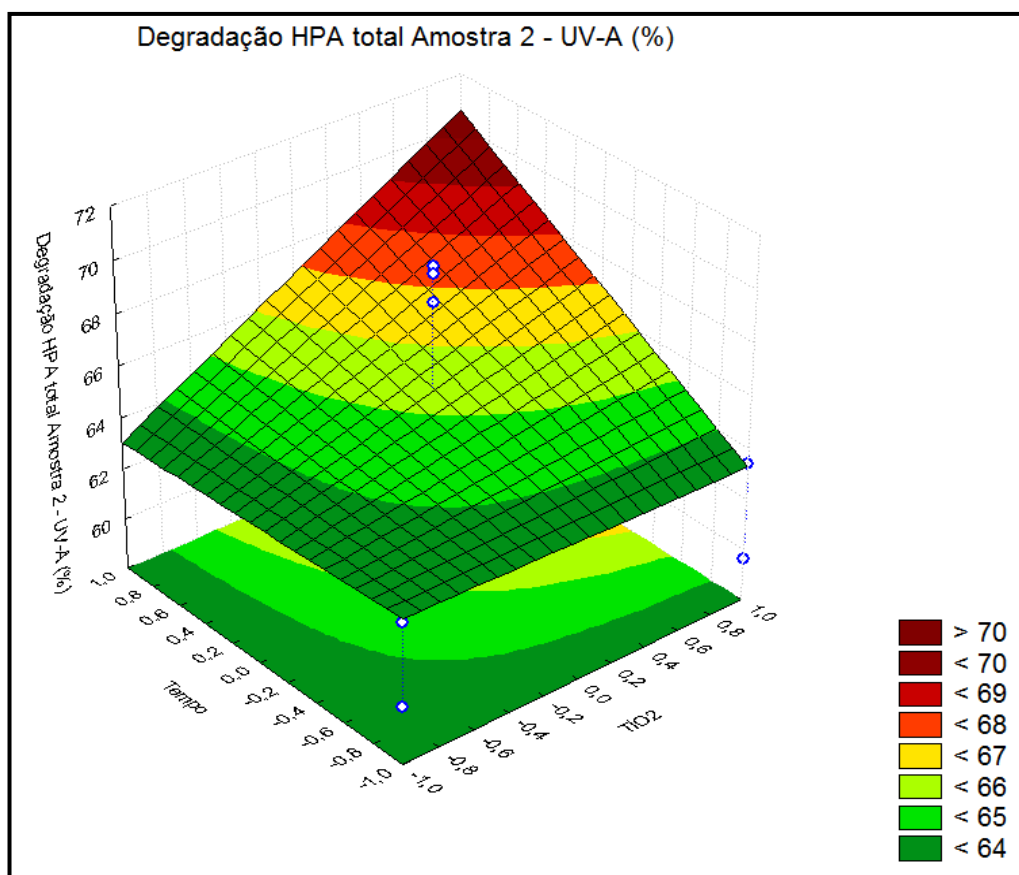
FIGURA 28 - Carta de Pareto referente à degradação do HPA total.
Amostra 2- UV-A.



Através da Carta de Pareto, observou-se que todos os efeitos principais foram estatisticamente significativos para 95% de confiança, o H₂O₂, o TiO₂ e o tempo, apresentando, respectivamente, os seguintes valores positivos 7,99; 7,16 e 6,74, concluindo que no nível maior desses efeitos, ocorre uma maior degradação dos HPA. O único efeito de interação significativo foi a interação entre o TiO₂ e o tempo, apresentando valor positivo de 7,89

A Figura 29 mostra graficamente a interação entre o TiO₂ e o tempo, no ensaio com radiação UV-A da Amostra 2.

FIGURA 29 - Superfície de resposta referente ao efeito, tempo versus TiO_2 .
Amostra 2 – UV-A



A Figura 29 apresenta nitidamente que no maior nível de TiO_2 e tempo, uma maior degradação dos HPA é obtida. Essa degradação é reduzida quando utilizamos os menores níveis desses dois efeitos.

Houve um aumento na degradação dos poluentes, quando os níveis máximos das variáveis, TiO_2 e peróxido de hidrogênio, foram combinados, corroborando quando se afirma que adicionar H_2O_2 é um artifício efetivo no aumento da degradação fotocatalítica (ALALM *et al.*, 2015). Cheng *et al.* (2016) afirmam que o H_2O_2 pode aumentar a degradação possivelmente de duas maneiras: " proporcionando $\cdot\text{OH}$ adicional através da captura de elétrons fotogerados" e produção de $\cdot\text{OH}$ através da auto decomposição de H_2O_2 por luz UV.

O peróxido de hidrogênio não estava em excesso e não faltou. Foi observado que no ensaio com os maiores níveis do TiO_2 , H_2O_2 e o tempo, uma pequena concentração de H_2O_2 foi encontrado após tratamento. O H_2O_2 , conforme mencionado anteriormente, absorve pouca radiação acima de 280 nm.

A justificativa do comportamento diferente da Amostra 2 em relação à Amostra 1, na mesma radiação, pode ser atribuída ao fato de que a carga orgânica da Amostra 2 é aproximadamente doze vezes maior que a Amostra 1, o que é um fator de influência para o POA. Além de que, esse tipo de processo não é seletivo e podem degradar contaminantes concomitantemente (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; BRITO *et al.*, 2012). Sendo assim, quanto maior a produção de radicais hidroxilas, maior a degradação dos compostos em estudo e dos outros presentes na amostra.

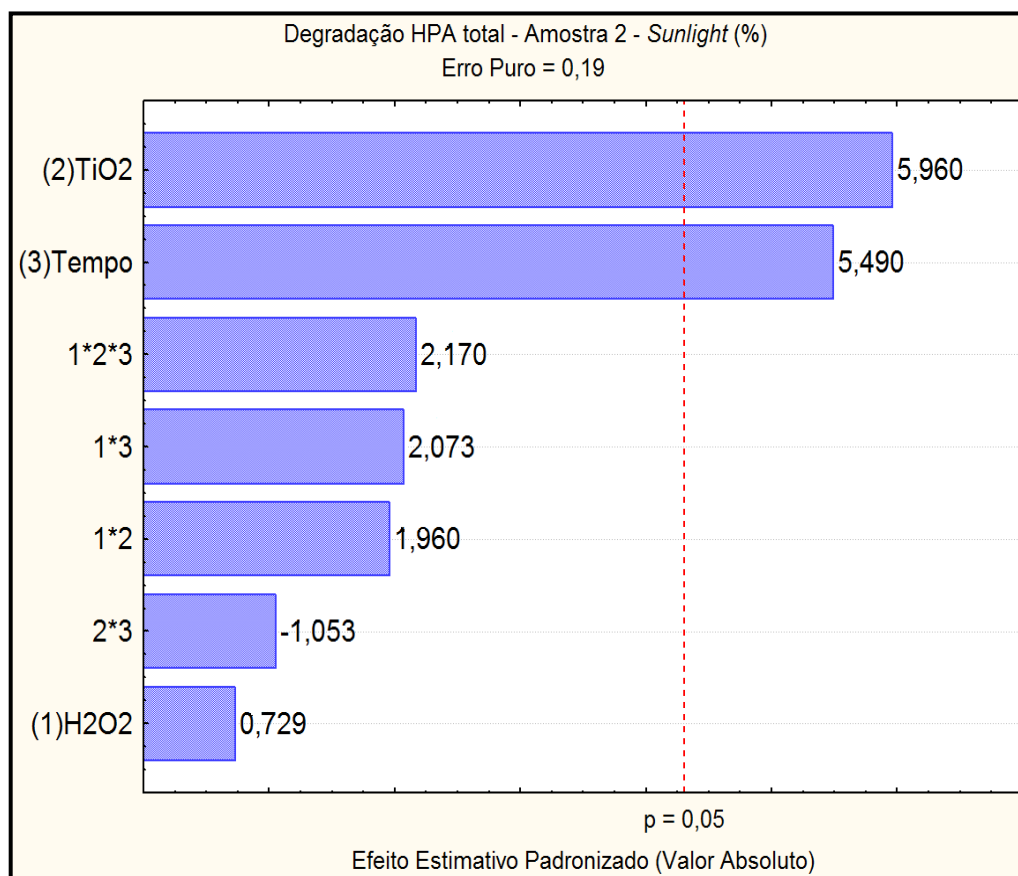
Na Amostra 2, com a radiação UV-A no processo fotocatalítico, a combinação do nível máximo de todos os efeitos apresentaram uma elevação no percentual degradativo de HPA. A Fotocatálise Heterogênea, com adição de H_2O_2 , apresentou valores mais altos de degradação dos HPA. Em comparação com a Amostra 1, os índices percentuais de degradação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos da Amostra 2, foram menores, indicando assim a não seletividade do POA na degradação dos compostos orgânicos. Possivelmente, houve “concorrência” entre os HPA e os demais poluentes orgânicos presentes na amostra (TEIXEIRA e JARDIM, 2004; BOKARE *et al.*, 2014).

Os efeitos estatisticamente significativos da Amostra 2 no tratamento com a lâmpada *Sunlight*, para 95% de confiança nos níveis estudados foram identificados e estão descritos na Tabela 23.

TABELA 23 - Efeitos principais e de interação com seu erro padrão, do planejamento fatorial 2^3 do reator com radiação *Sunlight* da Amostra 2.

Efeitos (Degradação)	Amostra 2 – <i>Sunlight</i>
Média	87,29± 0,19
Efeitos Principais	
2-TiO₂	1,84± 0,19
3-Tempo	1,70± 0,19

A Figura 30 apresenta a Carta de Pareto onde possibilita uma melhor visualização dos efeitos e as interações entre as variáveis, dispostas no eixo vertical.

FIGURA 30 - Carta de Pareto referente à degradação do HPA total.Amostra 2- *Sunlight*.

Os únicos efeitos estatisticamente significativos foram os principais TiO₂ e o tempo, ambos apresentando valores positivos de 5,96 e 5,49 respectivamente. O erro puro foi de 0,19.

A combinação dos maiores níveis do tempo e do dióxido de titânio, apresentaram maior índice percentual de degradação de HPA. Caso esses níveis sejam combinados em seus níveis mínimos, a degradação é reduzida.

Na Amostra 2, no processo fotocatalítico com a radiação *Sunlight*, o H₂O₂ não apresentou nenhum efeito significativo, o que é visto nos percentuais da degradação, que apresentaram valores próximos quando o mesmo variava entre o nível máximo e mínimo.

A Amostra 2 continha uma alta carga orgânica, e por conseguinte, uma maior quantidade de radicais hidroxilas é necessária para a degradação. Os compostos orgânicos estão “competindo” com os HPA para serem degradados (FLOTRON *et al.*, 2005). Além do peróxido de hidrogênio presente, a ativação do TiO₂ também produz radicais hidroxilas. Nesse experimento, o peróxido de

hidrogênio foi totalmente consumido quando unido ao TiO_2 , ambos nos níveis máximos, nas primeiras horas de reação (GARCIA *et al.*, 2007). No ponto central do planejamento, foi detectado, após a reação, uma baixa concentração de peróxido de hidrogênio residual, porém nos níveis máximos das variáveis utilizadas do planejamento, não houve H_2O_2 residual. Conclui-se então que a principal fonte de radicais hidroxilas, para a Amostra 2 na radiação *Sunlight*, foi através da ativação do TiO_2 . É notório, portanto, que se adicionássemos uma concentração levemente maior de H_2O_2 , essa eficiência degradativa aumentaria, pois a geração de hidroxilas seria aumentada, acarretando então, em uma maior degradação tanto dos HPA, quanto dos demais compostos orgânicos presentes na amostra.

A concentração dos compostos orgânicos na amostra, além da recalcitrância dos mesmos, influenciam no processo de fotocatalise, conforme afirmam Brito *et al.* (2012), Teixeira e Jardim (2004) e Nogueira *et al.* (2007).

De acordo com os resultado obtidos, foi possível perceber que a união dos POA, TiO_2/UV e Foto-Fenton-Like, mostrou um desempenho satisfatório na degradação dos HPA nos resíduos de derivados de petróleo, nas duas amostras do estudo, com ambas radiações testadas, UV-A e *Sunlight* e nos maiores níveis das variáveis estudadas, H_2O_2 , TiO_2 e o tempo, além do Ferro endógeno. A Amostra 2, entretanto, no reator com radiação *Sunlight*, apresentou maior percentual degradativo de HPA, cerca de 30% maior que a UV-A na mesma amostra e em relação à Amostra 1, esse percentual é maior aproximadamente 9% e 14 % na radiação UV-A e *Sunlight*, respectivamente. Logo, esse processo é preferencial para tratamento dessa amostra e de amostras com características semelhantes a estudada.

Conforme afirmam Aljuboury e colaboradores (2015), esse tipo de junção de técnicas de POA apresenta um aumento na produção de radicais hidroxilas. Aljuboury e colaboradores (2015) ainda afirmam que estudos relataram um aumento na oxidação de contaminantes pela fotocatalise do sistema TiO_2 na presença de Fenton. Tony *et al.* (2009), afirmam que estudos aplicando UV/Fenton/ TiO_2 têm sido relatados na literatura, porém existem poucas pesquisas publicadas de tratamento de águas residuais oleosas.

5.5 ANÁLISE DA CONVERSÃO DO COT

Para análise de conversão do COT, de modo a observar a mineralização da carga orgânica, foi seguido o mesmo planejamento fatorial da degradação dos HPA, visto as concentrações desses contaminantes, em ambas as amostras, serem próximas. Após tratamento, as amostras foram analisadas no equipamento específico para quantificação da mineralização do COT. O valor da concentração do COT na Amostra 1 sem tratamento foi de 1074 mgC.L^{-1} . Os gráficos com os resultados das análises de conversão do COT para Amostra 1, nos reatores com lâmpadas UV-A e *Sunlight*, encontram-se, respectivamente, nas Figuras 31 e 32.

FIGURA 31 - Conversão do COT (%), Amostra 1 – UV-A.

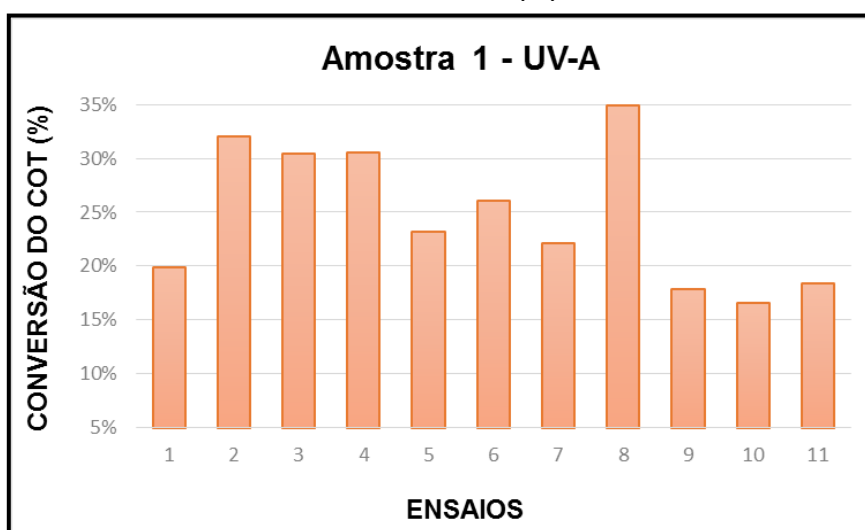
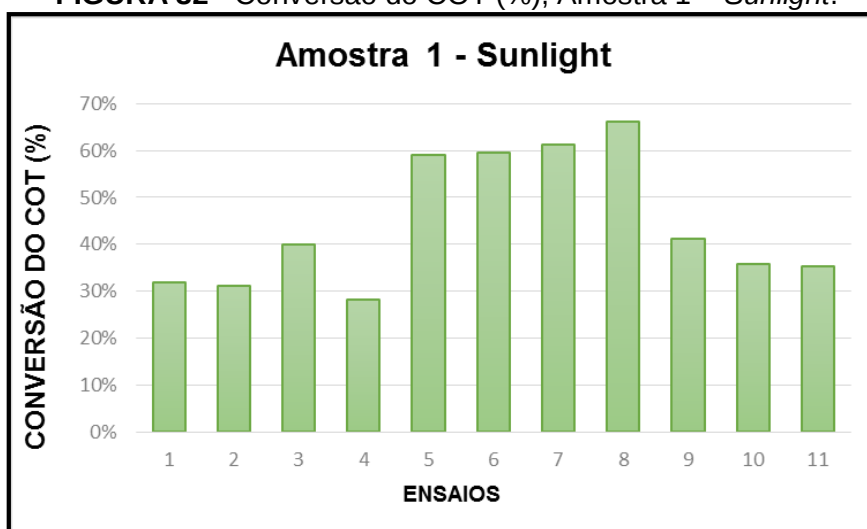


FIGURA 32 - Conversão do COT (%), Amostra 1 – *Sunlight*.



As maiores conversões do COT da Amostra 1 foram encontradas no ensaio 8 para ambas as radiações. A Tabela com os resultados da conversão do COT da Amostra 1 em termos percentuais, de ambas as radiações, encontra-se no Apêndice C (Tabela C-1).

Os maiores percentuais de mineralização foram encontrados com o maior nível do peróxido de hidrogênio, sendo este o maior influenciador na mineralização desta amostra, em se tratando do reator UV-A. Pode-se comprovar essa influência ao observar que nos ensaios onde se tem o H_2O_2 no nível máximo e os outros fatores no nível mínimo (ensaio 2), a mineralização é maior do que no ensaio com o peróxido de hidrogênio no nível mínimo e as outras variáveis nos níveis máximo (ensaio 7). Silva (b) (2007) encontrou resultados semelhantes, quando tratou por $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ efluentes de indústria de celulose *kraft* branqueada, ao constatar um aumento na remoção do COT quando a concentração do H_2O_2 é aumentada, observando ainda, que para a mesma concentração do H_2O_2 , é encontrado uma maior remoção ao utilizar as menores concentrações do TiO_2 . O autor justifica que em concentrações maiores do dióxido de titânio, o H_2O_2 pode estar sendo adsorvido na superfície do catalisador, reduzindo a atividade catalítica do mesmo.

O TiO_2 também foi significativo porém em menor escala que o H_2O_2 . A combinação desses dois efeitos, resultou nas maiores mineralizações, no entanto, o maior percentual foi encontrado na combinação dos três efeitos em seus maiores níveis. O ponto central, diferentemente da degradação dos HPA, apresentou os menores valores de conversão do COT, indicando assim, que a proporção entre os níveis dos reagentes neste ponto, não foram satisfatórios para a mineralização dessa amostra.

No trabalho de Souza (2012), a conversão do COT, de valor inicial de $53,86 \text{ mgC.L}^{-1}$, utilizando o Foto-Fenton-like, foi de 48,07%, nos maiores níveis de H_2O_2 e tempo, 1 mL e 3 horas respectivamente, em radiação UV-A. Rocha (2010), em tratamento de solo contaminado por HPA, reduziu em 50,3% de COT, em reator de luz negra, utilizando Foto-Fenton.

No reator utilizando lâmpada *Sunlight*, o maior percentual de mineralização apresentou 66,02%, utilizando os maiores níveis das variáveis, H_2O_2 , TiO_2 e tempo. Aljuboury e colaboradores (2015), asseguram que $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ com radiação solar é satisfatoriamente eficiente para tratamento

de águas residuais de petróleo, no qual obteve maiores taxas de remoção, como exemplo, de COT, em condições ácidas, o que foi similar a este trabalho. Nogueira *et al.* (2004) *apud* Aljuboury *et al.* (2015) relatam que um estudo utilizando o “íon férrico, no sistema Fenton/TiO₂/radiação solar, obtiveram remoção do Carbono Orgânico Total de 70,3%”.

Observa-se claramente que o tempo foi o efeito mais significativo, seguido do TiO₂. Nagel-Hassemer *et al.* (2012), concluíram que no tratamento, em efluentes têxteis, baixa redução do COT pode ser atribuída ao fato de que novas substâncias orgânicas são formadas durante o tratamento e que necessitam de um maior tempo para sua degradação. Com aumento do tempo, a mineralização cresceu e ao combinar os três fatores, obteve-se o maior valor percentual da mineralização, seguida a do ensaio com os níveis maiores do TiO₂ e tempo.

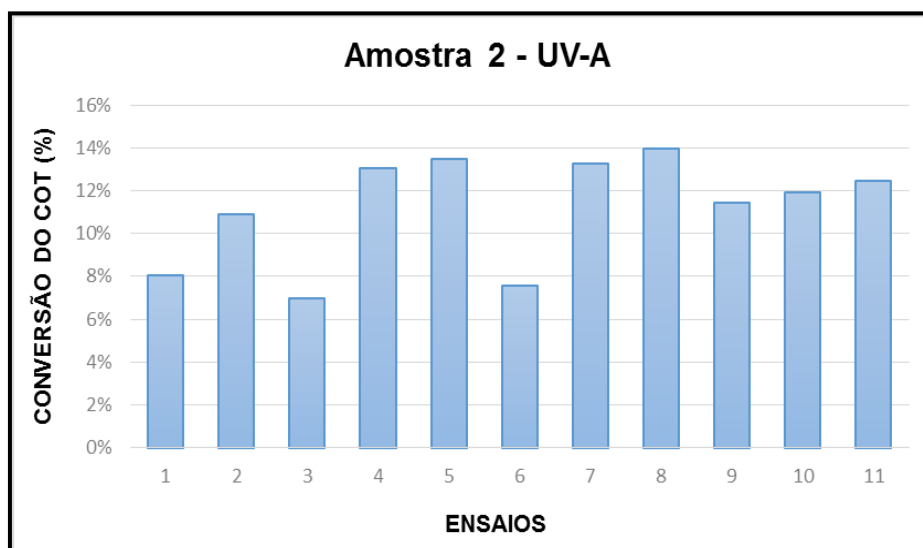
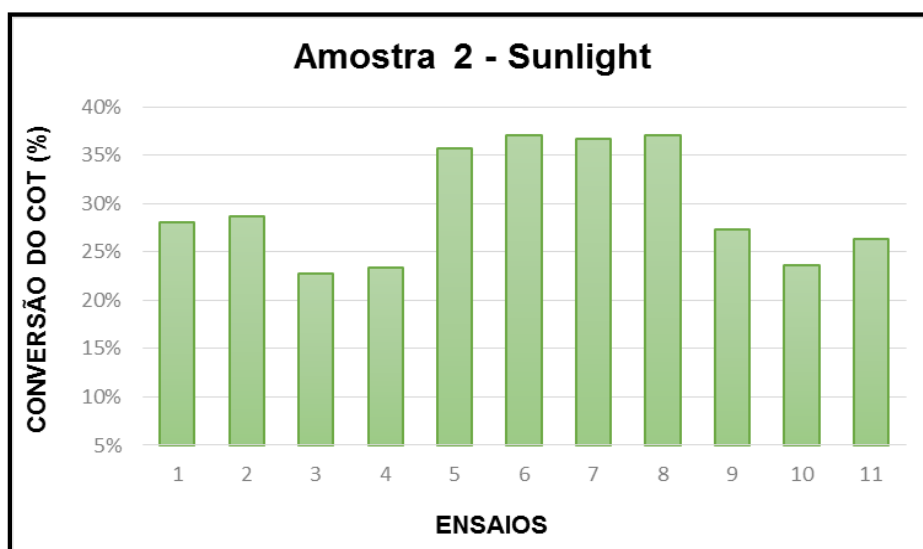
Não houve peróxido de hidrogênio residual no ensaio com os maiores níveis das três variáveis. Para o estudo com essa radiação, o H₂O₂ foi rapidamente consumido, gerando radicais hidroxilas que reagiram com os compostos orgânicos presentes na amostra, restando assim os radicais hidroxilas gerados pela ativação do TiO₂. Segundo estudos de Nogueira *et al.* (2004) da degradação de 4-clorofenol e o ácido dicloroacético usando radiação solar, foi observado que a presença do TiO₂ possibilita a melhora da remoção do COT a partir do momento que o H₂O₂ é consumido por completo.

Estudos, como Tiburtius *et al.* (2009), sugerem a reposição do peróxido de hidrogênio para aumento na eficiência na conversão do COT, em tratamento Foto-Fenton. Na Amostra 1, foi realizado um teste onde o peróxido de hidrogênio foi repostado. Conforme descrito anteriormente, o teste foi realizado adicionando 22,85 mmol de H₂O₂ e a cada 30 minutos adicionou-se 11,43 mmol do peróxido de hidrogênio até 90 minutos do ensaio. Após esse tempo, adicionou-se a cada 60 minutos 5,71 mmol de H₂O₂ até 210 minutos e o ensaio terminou totalizando 240 minutos. A radiação utilizada foi a *Sunlight* e os maiores níveis das variáveis foram escolhidos. O resultado obtido com a reposição do peróxido de hidrogênio, não apresentou uma variação significativa, obtendo maior conversão no ensaio sem a reposição. Kong *et al.* (1998) *apud* Nogueira *et al.* (2007), relatam resultados de experimentos que ao se adicionar de uma só vez, volumes iguais de peróxido de hidrogênio de 1% e 15%, a maior concentração mostrou-se mais eficiente na degradação. Entretanto, ao se adicionar sequencialmente o H₂O₂ a

1%, foram obtidos resultados semelhantes ao da aplicação unitária de peróxido de hidrogênio a 15%.

Para a Amostra 1, temos duas situações distintas, devido às duas radiações a qual foi submetida. Após observações, concluiu-se que o tratamento com a radiação *Sunlight* apresentou uma maior eficiência na conversão do COT. Esse percentual de mineralização poderia ser aumentado, caso as concentrações das variáveis do experimento fossem ajustadas em valores maiores, além de um tratamento auxiliar que reduziria a carga orgânica (NAGEL-HASSEMER *et al.*, 2012). Com a radiação UV-A, o tratamento na Amostra 1 não apresentou falta de H_2O_2 , pois foram encontrados peróxido de hidrogênio residual, onde possivelmente, é atribuído a dificuldade de ativação do mesmo, em comprimentos de ondas maiores que 280 nm, conforme já citado. Ao longo de todo o tratamento, o peróxido de hidrogênio foi sendo consumido, consequentemente, gerando radicais hidroxilas e estes atacando os compostos orgânicos da amostra. A fotocatalise heterogênea acoplada ao H_2O_2 , apresentou-se mais eficiente na redução da carga orgânica do que o processo Foto-Fenton-Like, na utilização de ambas radiações. Ao adicionarmos o H_2O_2 ao TiO_2 /UV, temos um aumento na mineralização. Silva(b) (2007) afirma que ao combinar-se os processos oxidativos, há uma contribuição na retirada da matéria orgânica. O estudo ainda apresenta algumas vantagens de se combinar o H_2O_2 com a fotocatalise heterogênea, como a oxidação direta de alguns compostos, produção de dois radicais hidroxila por molécula de H_2O_2 fotolisada e possibilidade de produzir radicais hidroxila com as lacunas e com os elétrons.

Na Amostra 2, o valor máximo da concentração do COT sem tratamento é de 13650 mgC.L^{-1} , demonstrando alto índice de carbono orgânico. Os resultados das análises de conversão do COT para Amostra 2 tratada nos reatores com lâmpadas UV-A e *Sunlight*, encontram-se na Figura 33 e 34, respectivamente.

FIGURA 33 - Conversão do COT (%), Amostra 2 – UV-A.**FIGURA 34 - Conversão do COT (%), Amostra 2 – Sunlight.**

O ensaio com os maiores níveis dos reagentes, proporcionou maior conversão do COT da Amostra 2 em ambas radiações.

A Tabela com os resultados da conversão do COT da Amostra 2 em termos percentuais, de ambas as radiações, encontra-se no Apêndice C (Tabela C-2).

A maior mineralização foi a do ensaio 8, onde foram combinados os maiores níveis de H_2O_2 , TiO_2 e tempo, que são, respectivamente, 6 mL, 2000 mg.L^{-1} g e 4 horas. O valor máximo obtido nesse experimento foi de 13,99% e 37,05% de conversão para as radiações UV-A e *Sunlight*, respectivamente.

A Amostra 2, submetida ao tratamento com a radiação *Sunlight*, apresentou melhor mineralização no ensaio obtido com os níveis máximos das variáveis anteriormente citadas. É possível observar que nesse experimento, o principal efeito significativo foi o tempo. Chong *et al.* (2010) afirmam que “para a fotocatalise heterogênea, os compostos orgânicos da fase líquida são degradados aos seus intermediários correspondentes e ainda mineralizados ao dióxido de carbono e à água, se o tempo de irradiação for prolongado.”

Esta mesma amostra (Amostra 2) é caracterizada pela alta carga orgânica, 13650 mgC.L⁻¹, alto teor de Ferro de 38,97 mg.L⁻¹ e pH 3,5. Quando submetida às radiações UV-A e *Sunlight*, no planejamento proposto, apresentaram baixos percentuais de conversão do COT. Apesar do COT muito alto, os reagentes foram calculados para quantidade de HPA e não do COT. Vários fatores podem justificar esse comportamento, são estes:

- Concentração do poluente: conforme Suave (2013), um alto índice de concentração inicial do poluente, possibilita a uma alta concentração de compostos intermediários adsorvidos, aumentando o tempo de irradiação que é preciso para a mineralização total, graças à competição pelo fotocatalisador não seletivo. Em concordância, Teixeira e Jardim (2004) afirmam que “a taxa de degradação fotocatalítica varia com a concentração inicial do contaminante orgânico.” A cinética da mineralização, segundo Teixeira e Jardim (2004), “depende da facilidade com a qual o composto é oxidado” e de quanto este adsorve na superfície do catalisador, o dióxido de titânio. Chong e colaboradores (2010), apresentam pesquisas em que é sugerida dependência da taxa de reação fotocatalítica do dióxido de titânio sobre a concentração de contaminantes presentes na água. Os autores relatam que ao variar a concentração inicial dos contaminantes da água, nas mesmas condições de ensaios, derivará em tempos distintos de irradiação necessários para obter a mineralização completa ou a desinfecção. A concentração demasiadamente elevada de substratos orgânicos, satura a superfície do catalisador, TiO₂, além de reduzir a eficiência fotônica, ocasionando a inativação do fotocatalisador.
- Presença de sais inorgânicos: segundo Teixeira e Jardim (2004), algumas substâncias “podem interferir na eficiência dos processos fotocatalíticos”, seja essa interferência inibição ou aceleração da velocidade degradativa dos

contaminantes. Os cloretos, sulfatos e fosfatos são ânions inorgânicos, no qual os autores afirmam que os mesmos inibem o processo, havendo a possibilidade de “reduzir a taxa de fotomineralização de 20-70%”, visto à adsorção dos íons no catalisador, concorrendo pela adsorção do contaminante. Íons inorgânicos como cloretos, sulfatos, carbonatos, fosfatos e bicarbonatos, de acordo com Suave (2013), podem raptar radicais hidroxilas, adsorver sobre o fotocatalisador ou absorver radiação UV, afetando, conseqüentemente, a reação de oxidação. As Amostras 1 e 2, apresentam compostos derivados do petróleo, logo apresentam sais inorgânicos, pois os mesmos estão presentes após o refino do óleo cru, conforme citado neste trabalho na seção 2.1.

Em se tratando dos íons de ferro, Villa *et al.* (2007) ao estudar a utilização do processo Foto-Fenton com irradiação solar para efluentes de laticínios, observaram que realizando experimentos onde a concentração do Fe^{2+} foi variada, obtiveram um aumento no percentual de degradação do COT à medida que se aumentava a concentração do Fe^{2+} . No entanto, estes autores notaram que a diferença entre a remoção do COT dos experimentos (onde se variou o íon do Ferro) foi reduzida ao aumentar-se o tempo de irradiação do ensaio. Eles concluem que a influência da concentração do Fe^{2+} é maior na velocidade da reação que “sobre a porcentagem final de degradação”, isto é, do que na redução do COT.

Suave (2013) assegura que os íons de ferro, Fe^{2+} e Fe^{3+} , quando na presença do peróxido de hidrogênio, “podem catalisar as reações de Fenton e Foto-Fenton”. No processo Fenton, os íons ferrosos atuam como catalisadores na “quebra” do peróxido de hidrogênio, em meio com pH ácido, produzindo assim radicais hidroxilas com alta reatividade, capazes de reagir oxidando a maioria dos compostos orgânicos, ou matéria orgânica, que estão presentes nos efluentes (BRITO e SILVA, 2012).

No tratamento dos efluentes da indústria de papel e celulose, Silva(b) (2007) afirma que o pH, no POA com H_2O_2 e TiO_2 , apresenta pouca influência na eliminação da matéria orgânica.

Sendo assim, para a Amostra 2, faz-se necessário o aumento da concentração dos reagentes, ou um pré-tratamento de modo que a carga orgânica, bem como os demais compostos presentes na amostra, sejam reduzidos.

A fotocatalise heterogênea com TiO_2 e com adição de H_2O_2 , utilizando radiação *Sunlight*, em ambas as amostras, apresentou maior eficiência na mineralização do COT. Quando as concentrações dos reagentes forem ajustadas, esse tratamento é eficaz na remoção do carbono orgânico total, para amostras contendo derivados de petróleo e com alto teor de carga orgânica.

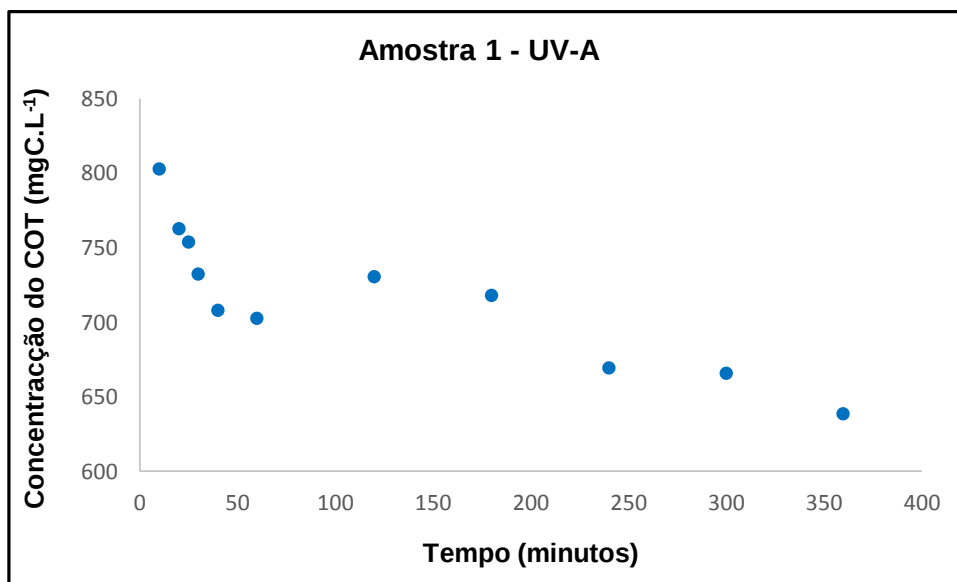
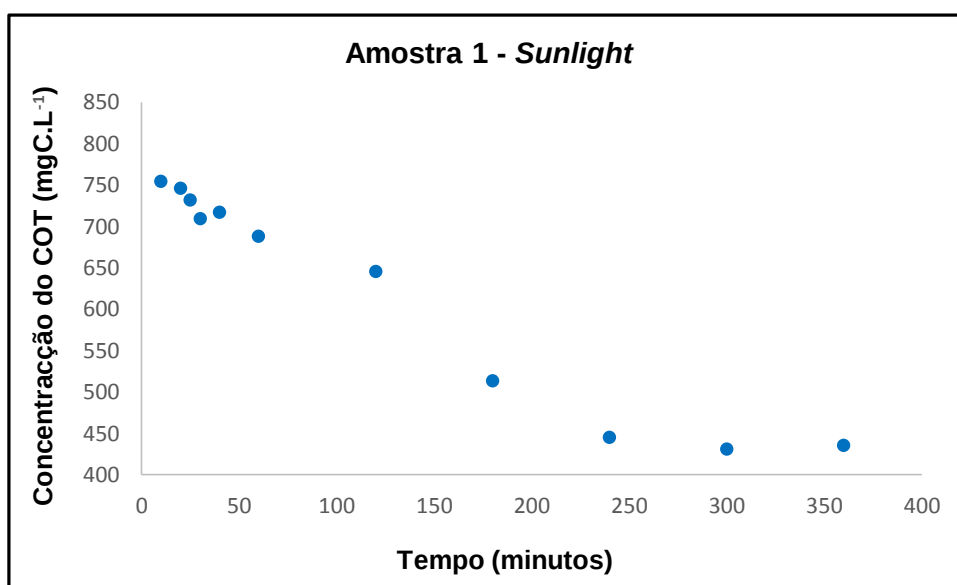
A degradação dos HPA, nas mesmas condições experimentais, apresentaram valores percentuais mais altos e foram mais eficazes que a mineralização do COT, na Amostra 1 e na Amostra 2. Além dos motivos supracitados, os compostos aromáticos são mais facilmente oxidados que os compostos alifáticos, quando submetidos às mesmas condições (SUAVE, 2013). Conforme Luan *et al.* (2017), a oxidação completa de contaminantes orgânicos em CO_2 e H_2O é difícil visto a formação de compostos intermediários mais refratários.

Flotron e associados (2005), ao estudarem o POA do tipo Fenton na degradação de HPA, constataram que deve existir uma otimização nos valores dos reagentes adicionados, visto que ficou comprovado a concorrência entre o HPA e a matéria orgânica natural para reagirem com as hidroxilas, além da concorrência entre os HPA.

5.6 MODELAGEM CINÉTICA

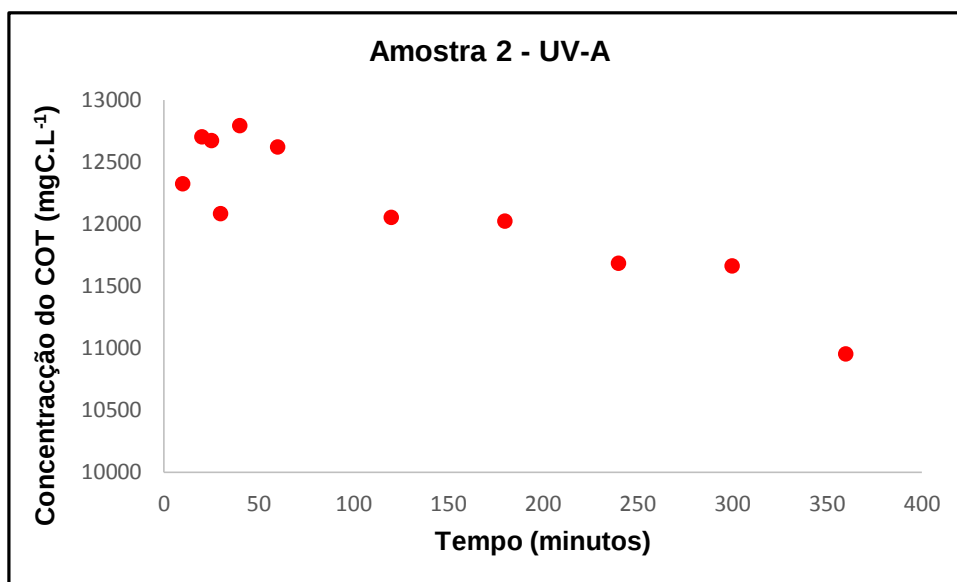
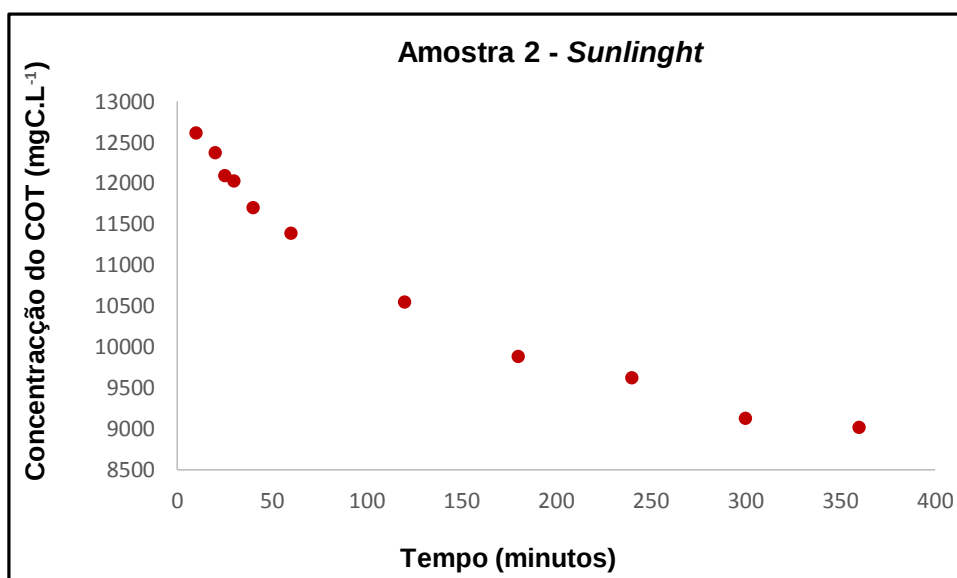
Para realização do estudo cinético das amostras, foram utilizadas as melhores condições operacionais de conversão do COT, ou seja, o maior nível de peróxido de hidrogênio (68,56 mmol) e de dióxido de titânio (2000 mg.L^{-1}). O tempo de reação foi extrapolado até 360 minutos de reação e o resultado obtido dessa conversão está apresentado graficamente.

As Figuras 35 e 36 apresentam o gráfico da conversão do COT da Amostra 1 do reator UV-A e do reator *Sunlight* respectivamente.

FIGURA 35 - Concentração do COT x Tempo, Amostra 1, radiação UV-A.**FIGURA 36** - Concentração do COT x Tempo, Amostra 1, radiação *Sunlight*.

As Figuras 35 e 36 apresentaram gráficos onde foi possível observar uma mineralização parcial dos compostos, onde a concentração do COT ao passar do tempo foi reduzindo. A máxima conversão do COT nesse estudo cinético foi de 22,33% no reator UV-A e 51,07% no reator *Sunlight*.

Para a Amostra 2, as Figuras 37 e 38 apresentam o gráfico da conversão do COT do reator UV-A e do reator *Sunlight* respectivamente.

FIGURA 37 - Concentração do COT x Tempo, Amostra 2, radiação UV-A.**FIGURA 38** - Concentração do COT x Tempo, Amostra 2, radiação *Sunlight*.

Na Amostra 2, também houve uma mineralização parcial dos compostos, onde a concentração do COT ao passar do tempo foi reduzindo. A máxima conversão do COT nesse estudo cinético foi de 35,87% no reator UV-A e 17,17% no reator *Sunlight*.

No processo Foto-Fenton, a formação de produtos intermediários desconhecidos são as possíveis causas para uma baixa mineralização (SOUZA, 2012). Apesar da literatura aconselhar a reposição do peróxido de hidrogênio

para aumento na mineralização, foi verificado e não houve uma variação significativa nessa mineralização, conforme mencionado anteriormente.

O estudo cinético baseado no planejamento realizado, atendeu ao processo Foto-Fenton e a Fotocatálise Heterogênea, a cinética do tipo *Lumped Kinetic Model* foi adotada, e o esquema reacional está descrito na Figura 12. As constantes de velocidade considerada são de primeira ordem, onde k_1 , é referente à constante de velocidade da formação dos produtos intermediários, k_2 é referente à mineralização dos produtos intermediários e k_3 é a constante de velocidade referente à formação dos produtos finais, CO_2 e H_2O .

Em se tratando da Amostra 1, dos ensaios no reator UV-A, as constantes de velocidade foram obtidas realizando regressões não lineares a partir da Equação 19, utilizando dados experimentais da Tabela 24. Os valores do COT/COT_0 experimentais e teórico conforme o modelo cinético proposto utilizado, estão dispostos na Tabela 24. Os resultados dos valores das constantes estão apresentados na Tabela 25.

TABELA 24 - Valores experimentais e teóricos do COT/COT_0 , Amostra 1, UV-A.

t (min.)	COT	COT/COT_0	COT/COT_0	e
	(mgC.L⁻¹)	(exper.)	(modelo - teórico)	
0	822,2	1,00	1,00	0,0000
10	802,9	0,98	0,92	0,0578
20	763	0,93	0,91	0,0136
25	754	0,92	0,91	0,0047
30	732,4	0,89	0,91	-0,0194
40	708,3	0,86	0,91	-0,0445
60	702,6	0,85	0,90	-0,0431
120	730,8	0,89	0,87	0,0159
180	718	0,87	0,85	0,0243
240	669,4	0,81	0,83	-0,0114
300	665,7	0,81	0,80	0,0067
360	638,6	0,78	0,78	-0,0041

Sendo $e = (\text{COT}/\text{COT}_0 \text{ exp.} - \text{COT}/\text{COT}_0 \text{ modelo} - \text{teórico})$.

TABELA 25 - Constantes de velocidade da Amostra 1 no ensaio com a radiação UV-A.

Constantes de Velocidade (min ⁻¹)		Equação
k ₁	0,722	y = 0,8186x + 0,1601 R ² = 0,8186
k ₂	4,6 x 10 ⁻⁴	
k ₃	0,061	

A constante de velocidade (k₁) na formação dos produtos intermediários é a maior constante. A constante de velocidade (k₃) na formação dos produtos finais biodegradáveis, apresenta-se uma velocidade maior que a mineralização dos produtos intermediários, porém abaixo da formação dos produtos intermediários.

A Figura 39 apresenta o ajuste do modelo cinético aos dados experimentais da conversão do COT/COT₀ versus tempo. A Figura 40 apresenta COT/COT₀ experimental versus o COT/COT₀ teórico, ambas referentes à Amostra 1 tratada no reator com lâmpada UV-A.

FIGURA 39 - Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo processo UV/H₂O₂/TiO₂, com as variáveis H₂O₂= 68,56 mmol, TiO₂=2000mg.L⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 1, radiação UV-A.

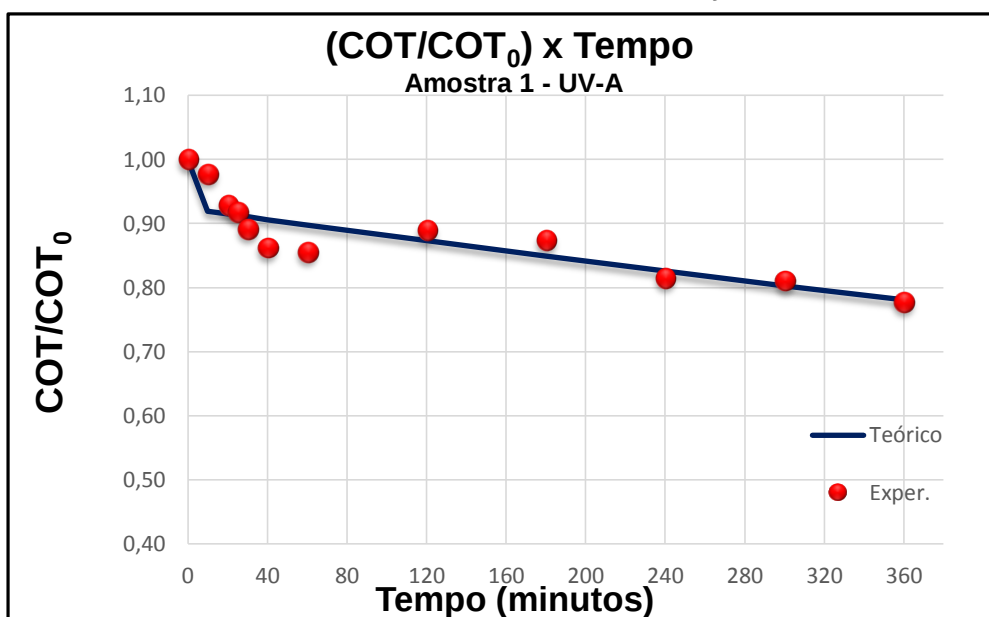
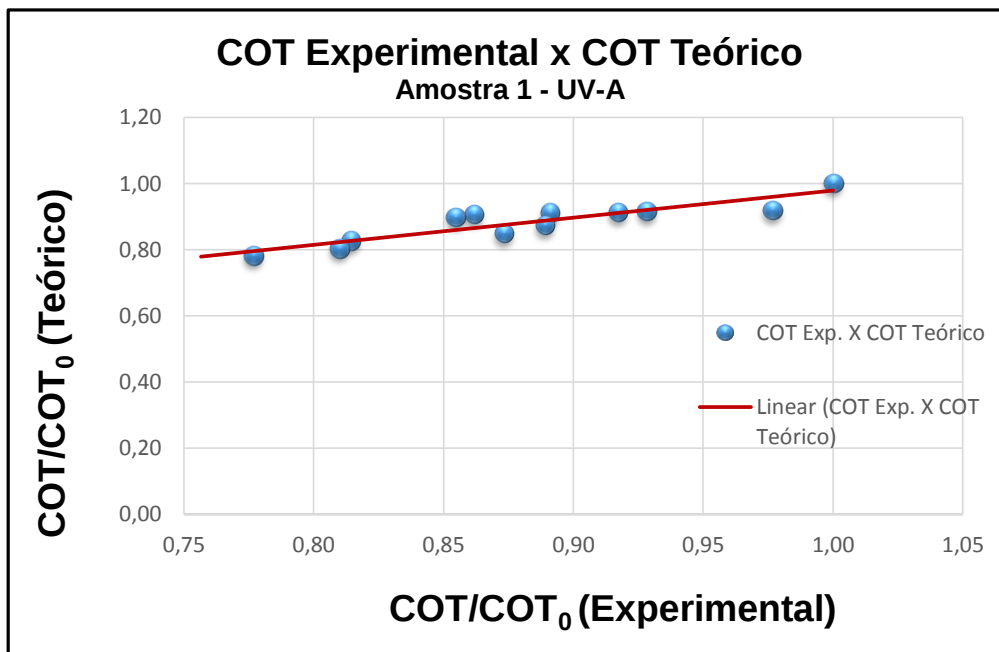


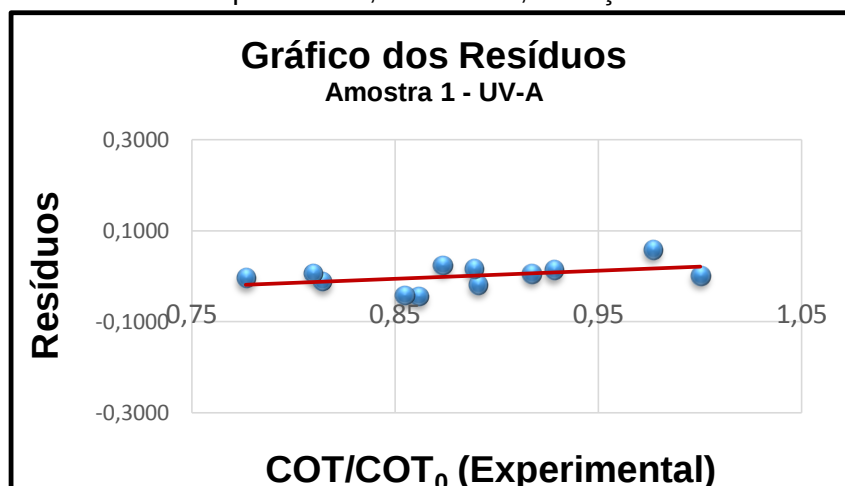
FIGURA 40 - Comparação dos valores do COT residual experimental e o teórico previsto pelo modelo cinético agrupado pelo processo UV/H₂O₂/TiO₂, com as variáveis, = 68,56 mmol, TiO₂=2000mg.L⁻¹ e tempo máximo= 6 horas, Amostra 1 radiação UV-A.



Levando em consideração que a amostra estudada é um amostra real, os pontos experimentais encontram-se próximos aos valores teóricos, considerando assim um bom ajuste para os dados calculados, observado também a partir do ajuste do modelo cinético (Fig. 39).

Foi calculado o erro residual e apresentado graficamente na Figura 41. A diferença entre os valores teóricos e os experimentais não foi significativa, concluindo assim que o modelo cinético representa satisfatoriamente a conversão do COT.

FIGURA 41- Desvio relativo do COT em função do valor do COT experimental, Amostra 1, radiação UV-A.



Em se tratando da Amostra 1, ensaios no reator *Sunlight*, obtiveram as seguintes constantes de velocidade, apresentadas na Tabela 27.

Para Amostra 1, dos ensaios no reator *Sunlight*, as constantes de velocidade foram obtidas realizando regressões não lineares a partir da Equação 19, utilizando dados experimentais da Tabela 26. Os valores do COT/COT_0 experimentais e teórico conforme o modelo cinético proposto utilizado, estão dispostos na Tabela 26: Os resultados obtidos das constantes de velocidade estão apresentados na Tabela 27.

TABELA 26 - Valores experimentais e teóricos do COT/COT_0 , Amostra 1, *Sunlight*.

t (min.)	COT (mg.C.L ⁻¹)	COT/COT_0 (exper.)	COT/COT_0 (modelo - teórico)	e
0	879,8	1,00	1,00	0,0000
10	753,9	0,86	0,85	0,0022
20	745,9	0,85	0,84	0,0091
25	731,4	0,83	0,83	0,0004
30	709,2	0,81	0,82	-0,0170
40	716,6	0,81	0,81	0,0067
60	687,6	0,78	0,78	0,0036
120	645,5	0,73	0,70	0,0387
180	512,9	0,58	0,62	-0,0379
240	445	0,51	0,55	-0,0489
300	430,5	0,49	0,50	-0,0062
360	435,2	0,49	0,44	0,0520

Sendo $e = (COT/COT_0 \text{ exp.} - COT/COT_0 \text{ modelo - teórico})$.

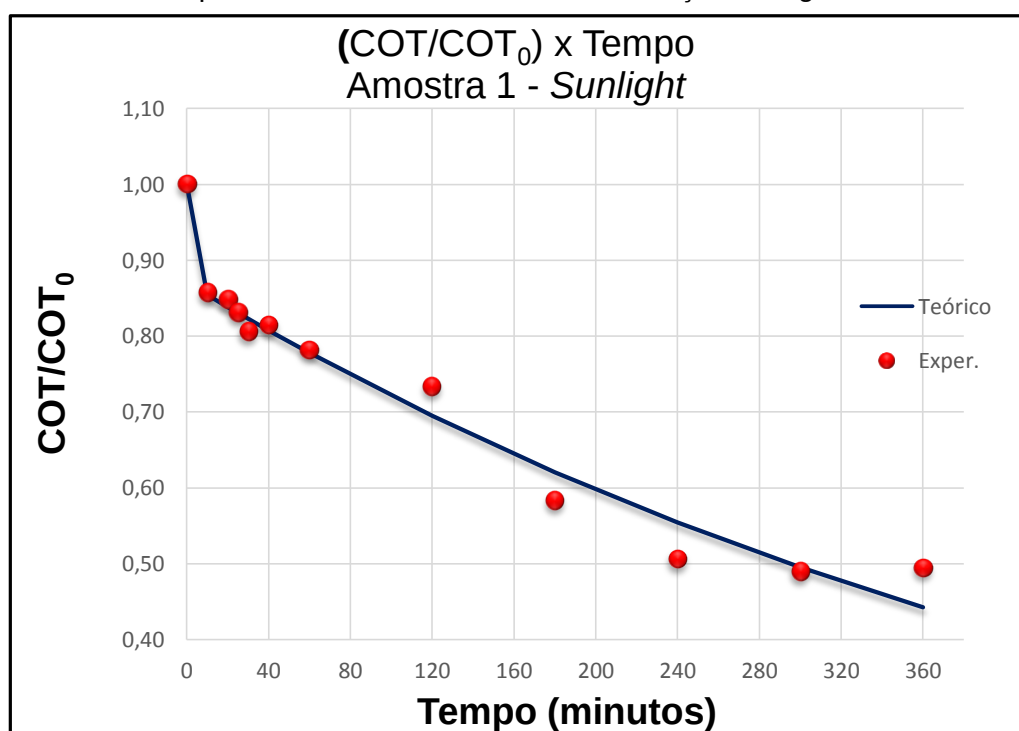
TABELA 27 - Constantes de velocidade da Amostra 1 no ensaio com radiação *Sunlight*.

Constantes de velocidade (min ⁻¹)		Equação
k ₁	0,724	
k ₂	0,002	$y = 0,9785x + 0,0155$ $R^2 = 0,973$
k ₃	0,109	

As constantes de velocidade da reação com a lâmpada *Sunlight* se comportaram de forma semelhante às constantes de velocidade com a lâmpada UV-A da Amostra 1. Apenas na constante relativa à mineralização dos compostos intermediários (k₂), houve uma pequena variação positiva. O k₃, que é a constante de mineralização da amostra, formação dos produtos CO₂ e H₂O apresentou-se mais alto que o do reator UV-A.

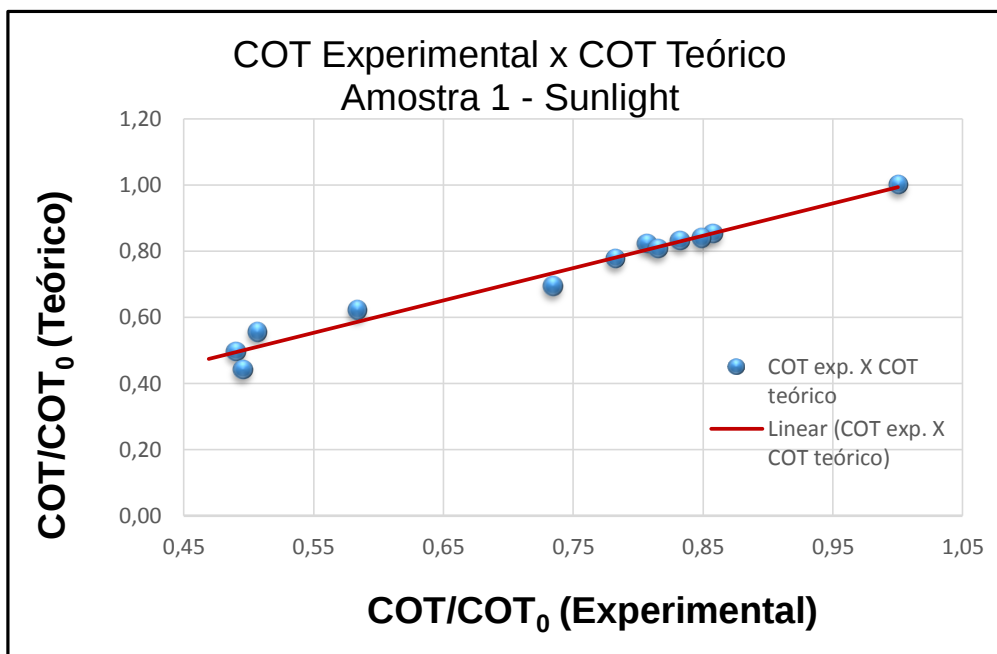
A Figura 42 apresenta o ajuste do modelo cinético aos dados experimentais da conversão do COT/COT₀ versus tempo.

FIGURA 42 - Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo processo UV/H₂O₂/TiO₂, com as variáveis, H₂O₂= 68,56 mmol, TiO₂=2000 mg.L⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 1, radiação *Sunlight*.



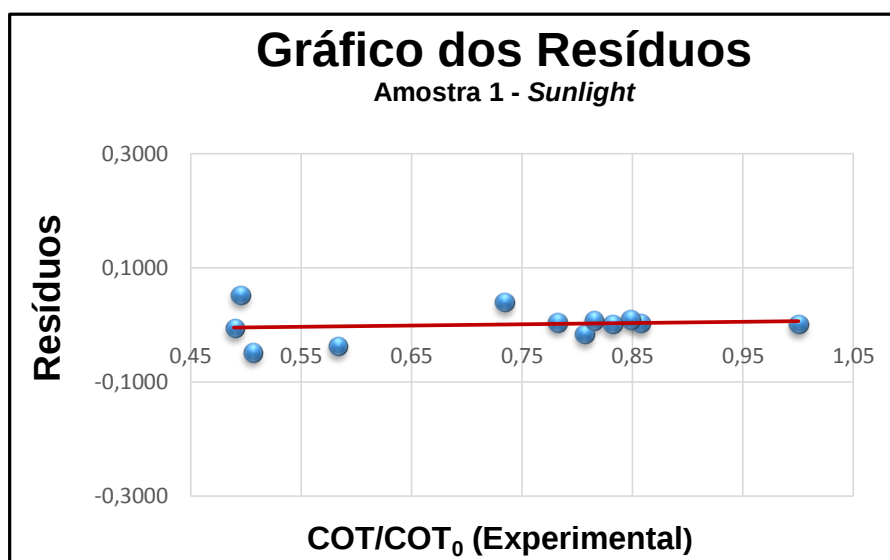
A Figura 43 apresenta COT experimental versus o COT teórico, ambos resultados do ensaio no reator *Sunlight* da Amostra 1.

FIGURA 43 - Comparação dos valores do COT residual experimental e o teórico previsto pelo modelo cinético agrupado pelo processo UV/H₂O₂/TiO₂, com as variáveis, H₂O₂= 68,56 mmol, TiO₂=2000mg.L⁻¹ e tempo máximo= 6 horas, Amostra 1, radiação *Sunlight*.



Pode ser observado um bom ajuste cinético para o ensaio. O gráfico do erro residual *versus* o valor experimental do COT/COT₀ apresenta-se na Figura 44.

FIGURA 44 - Desvio relativo do COT em função do valor do COT experimental, Amostra 1, radiação *Sunlight*.



A diferença entre os valores teóricos e os experimentais não é significativa, concluindo assim que o modelo cinético representa satisfatoriamente a conversão do COT.

No estudo cinético da Amostra 1, em ambos os reatores de radiações UV-A e *Sunlight*, as constantes de velocidade demonstraram que k_1 , correspondente a formação dos compostos intermediários, é muito mais rápida que k_3 , velocidade de mineralização da amostra em CO_2 e H_2O . A constante de velocidade de mineralização dos compostos intermediários, k_2 , foi a menor velocidade observada.

Conforme já mencionado, a intensidade da luz afeta na cinética da degradação. Foi possível constatar no presente estudo, um aumento significativo em k_2 e k_3 , que são as constantes de velocidade da mineralização dos produtos intermediários e dos contaminantes, respectivamente, nos ensaios com a radiação *Sunlight*, que apresenta uma intensidade maior que a UV-A.

Na Amostra 1, as constantes de mineralização da amostra (k_3) foram de $0,061\text{min}^{-1}$ e $0,109\text{ min}^{-1}$ para a radiação UV-A e *Sunlight*, respectivamente, gerando um aumento de aproximadamente 78,7%. Suave (2013) afirma que o aumento da potência da lâmpada ocasiona em um aumento na velocidade da reação. Neste mesmo estudo, Suave (2013), obteve uma constante de $0,33.10^{-2}\text{ min}^{-1}$ utilizando uma lâmpada de 80W e $0,52.10^{-2}\text{ min}^{-1}$, ao utilizar uma lâmpada de 125 W, obtendo um aumento de aproximadamente 58%.

Os valores do COT/COT_0 experimentais e teóricos conforme o modelo cinético proposto, para o ensaio com o reator UV-A, encontram-se na Tabela 28.

Na Amostra 2, dos ensaios no reator com radiação UV-A, as constantes de velocidade foram obtidas realizando regressões não lineares a partir da Equação 19, utilizando dados experimentais da Tabela 28.

Nesta (Tab. 28), é possível observar que os valores experimentais ficaram próximos aos valores teóricos. Os erros apresentados foram baixos.

TABELA 28 - Valores experimentais e teóricos do COT/COT₀, Amostra 2, UV-A.

t (min.)	COT (mgC.L ⁻¹)	COT/COT ₀ (exper.)	COT/COT ₀ (modelo - teórico)	e
0	13220	1,00	1,00	0,000
10	12320	0,93	0,95	-0,02215
20	12700	0,96	0,95	0,00981
25	12670	0,96	0,95	0,00914
30	12080	0,91	0,95	-0,03389
40	12790	0,97	0,94	0,02300
60	12620	0,95	0,94	0,01648
120	12050	0,91	0,92	-0,00786
180	12020	0,91	0,90	0,00826
240	11680	0,88	0,88	0,00057
300	11660	0,88	0,87	0,01673
360	10950	0,83	0,85	-0,01967

Sendo e= COT/COT₀ exp.- COT/COT₀ modelo-teórico.

A Tabela 29 apresenta as constantes de velocidade obtidas: k₁, constante de velocidade de formação dos produtos intermediários; k₂, constante de velocidade referente a mineralização dos produtos intermediários; e k₃, constante de velocidade referente à formação dos produtos finais, CO₂ e H₂O.

TABELA 29 - Constantes de velocidade da Amostra 2 no ensaio com radiação UV-A.

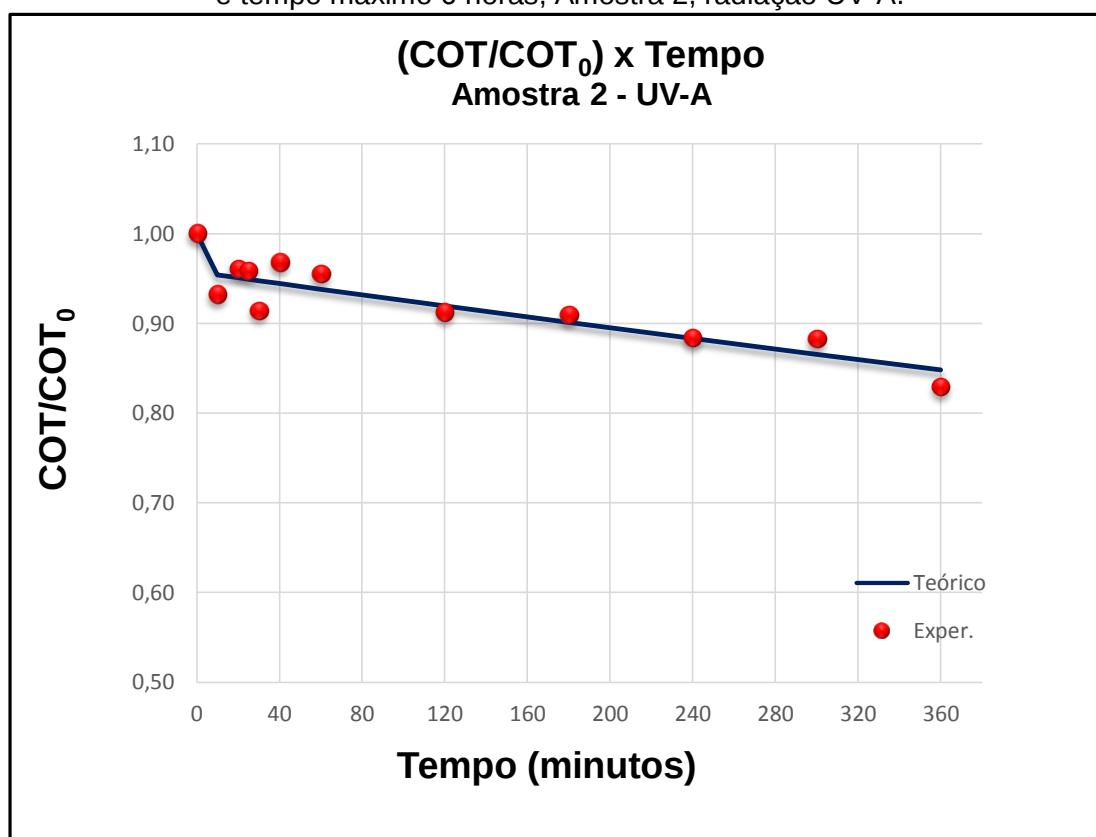
Constantes de Velocidade (min ⁻¹)		Equação
k ₁	0,958	y = 0,8562x + 0,133 R ² = 0,859
k ₂	3,37 x10 ⁻⁴	
k ₃	0,043	

A constante de velocidade k₁, apresentou um valor alto, maior que a do reator com lâmpada UV-A da Amostra 1. As constantes, porém, da mineralização

da amostra, k_3 , e k_2 , da mineralização dos produtos intermediários, apresentaram valores mais baixos, porém aproximados ou semelhantes ao da Amostra 1.

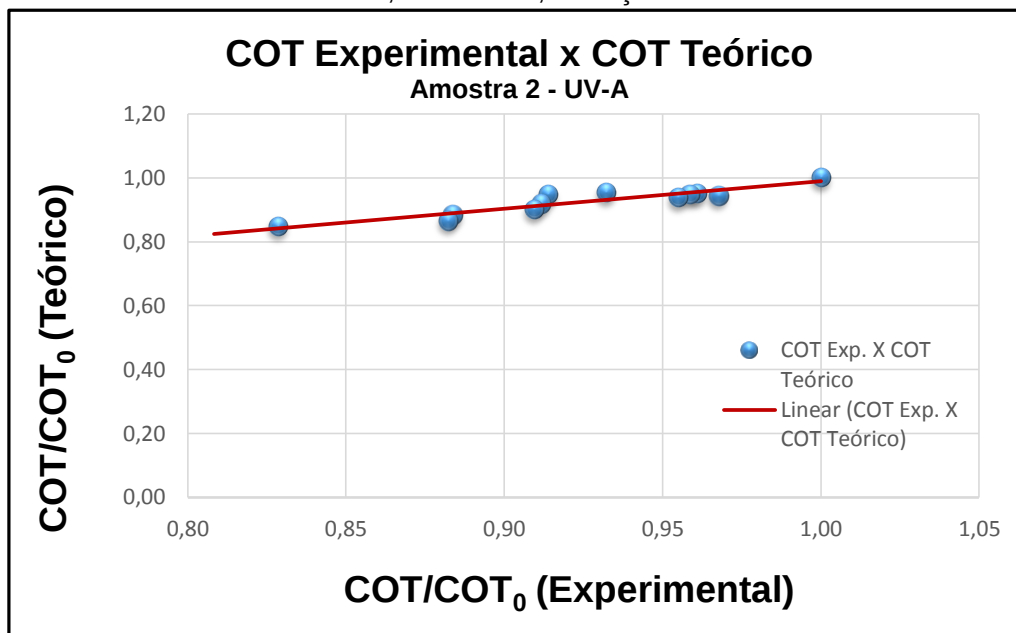
A Figura 45 apresenta o ajuste do modelo cinético aos dados experimentais da conversão do COT/COT_0 versus tempo.

FIGURA 45 - Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo processo UV/H₂O₂/TiO₂, com as variáveis, H₂O₂= 68,56 mmol, TiO₂=2000mg.L⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 2, radiação UV-A.



Na Figura 46, é apresentado o COT experimental versus o COT teórico da Amostra 2, obtidos no ensaio com o reator utilizando radiação UV-A.

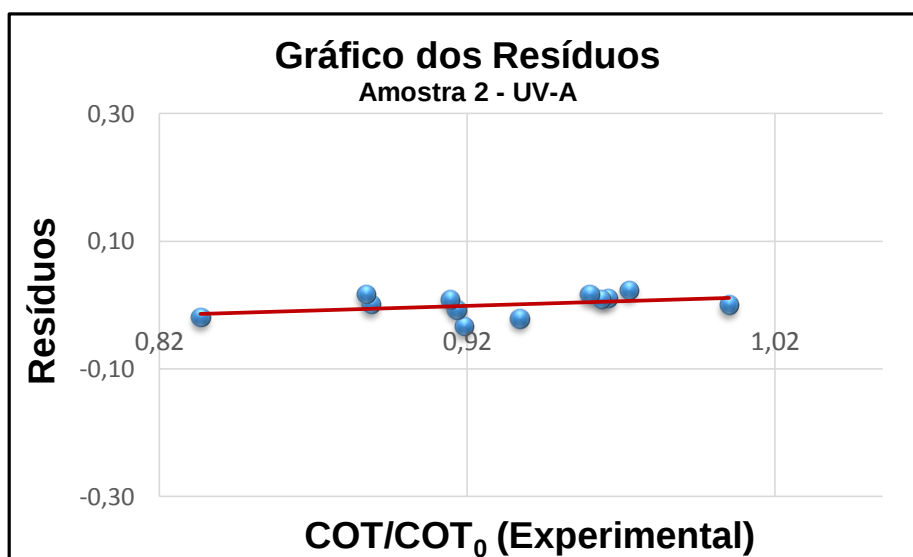
FIGURA 46 - Comparação dos valores do COT residual experimental e o teórico previsto pelo modelo cinético agrupado pelo processo UV/H₂O₂/TiO₂, com as variáveis, H₂O₂= 68,56 mmol, TiO₂=2000mg.L⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 2, radiação UV-A.



A Figura 46 permite a visualização da aproximação dos valores experimentais com os valores teóricos

O gráfico do erro residual *versus* o valor experimental do COT/COT₀ apresenta-se na Figura 47.

FIGURA 47 - Desvio relativo do COT em função do valor do COT experimental, Amostra 2, radiação UV-A.



Através do gráfico foi possível identificarmos a variação do erro apresentada, que é mínima.

Nos ensaios da Amostra 2 no reator com radiação *Sunlight*, as constantes de velocidade foram obtidas realizando regressões não lineares a partir da Equação 19, utilizando dados experimentais da Tabela 30. Os resultados estão apresentados na Tabela 31. Os valores do COT/COT_0 experimentais e teóricos conforme o modelo cinético proposto utilizado, estão dispostos na Tabela 30:

TABELA 30 - Valores experimentais e teóricos do COT/COT_0 , Amostra 2, *Sunlight*.

t (min.)	COT (mgC.L ⁻¹)	COT/COT ₀ (exper.)	COT/COT ₀ (modelo - teórico)	e
0	14060	1,00	1,00	0,00000
10	12610	0,90	0,87	0,02758
20	12370	0,88	0,86	0,01930
25	12090	0,86	0,86	0,00374
30	12030	0,86	0,85	0,00381
40	11700	0,83	0,84	0,01106
60	11390	0,81	0,83	0,01616
120	10550	0,75	0,78	0,02708
180	9882	0,70	0,73	0,02864
240	9626	0,68	0,69	0,00362
300	9126	0,65	0,65	0,00149
360	9016	0,64	0,61	0,03193

Sendo $e = COT/COT_0 \text{ exp.} - COT/COT_0 \text{ modelo - teórico}$.

TABELA 31 - Constantes de velocidade da Amostra 2 no ensaio com lâmpada *Sunlight*.

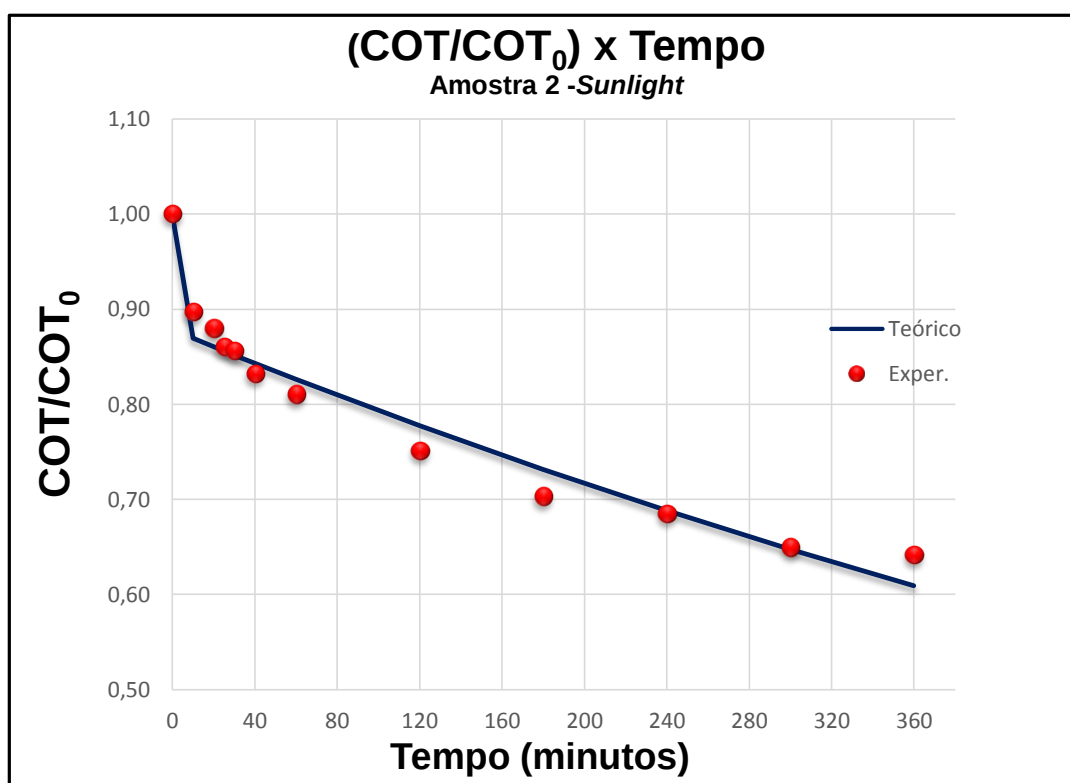
Constantes de Velocidade (min ⁻¹)		Equação
k ₁	0,915	y = 0,9752x + 0,0196 R ² = 0,9698
k ₂	0,001	
k ₃	0,128	

As constantes de velocidade apresentaram valores diferentes do experimento da Amostra 1, neste mesmo reator, porém se comportaram de maneira semelhante as do ensaio no reator de lâmpada UV-A da Amostra 2.

Em mais um estudo cinético, foi possível observar que os valores experimentais ficaram próximos aos valores teóricos, apresentando pequenas variações.

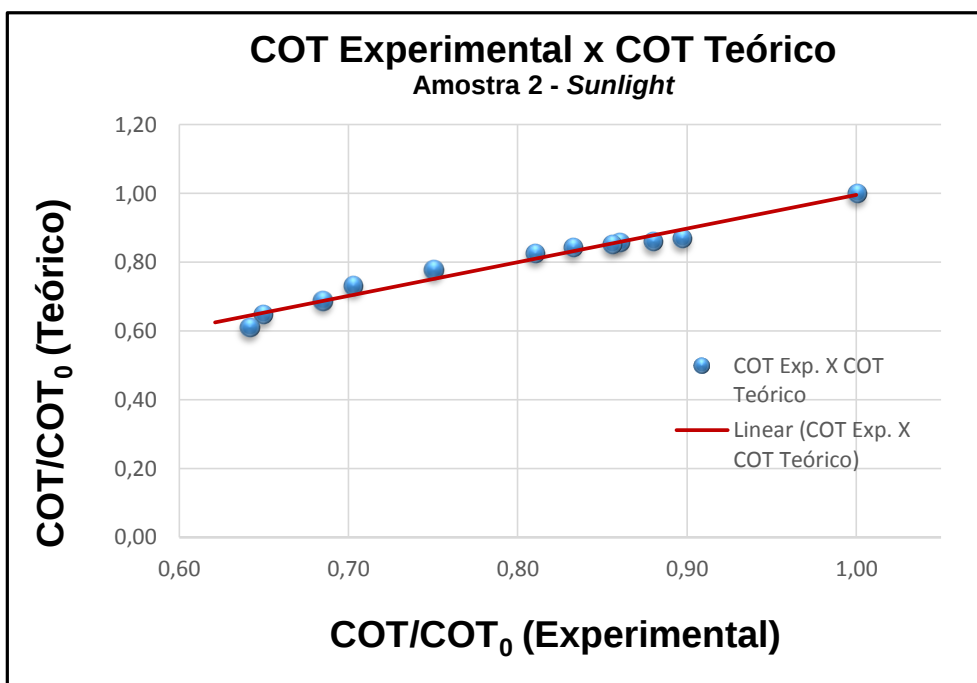
A Figura 48 apresenta o ajuste do modelo cinético aos dados experimentais da conversão do COT/COT₀ versus tempo.

FIGURA 48 - Ajuste do modelo cinético agrupado aos dados experimentais da conversão do COT pelo processo UV/H₂O₂/TiO₂, com as variáveis, H₂O₂= 68,56 mmol, TiO₂=2000 mg.L⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 2, radiação *Sunlight*.



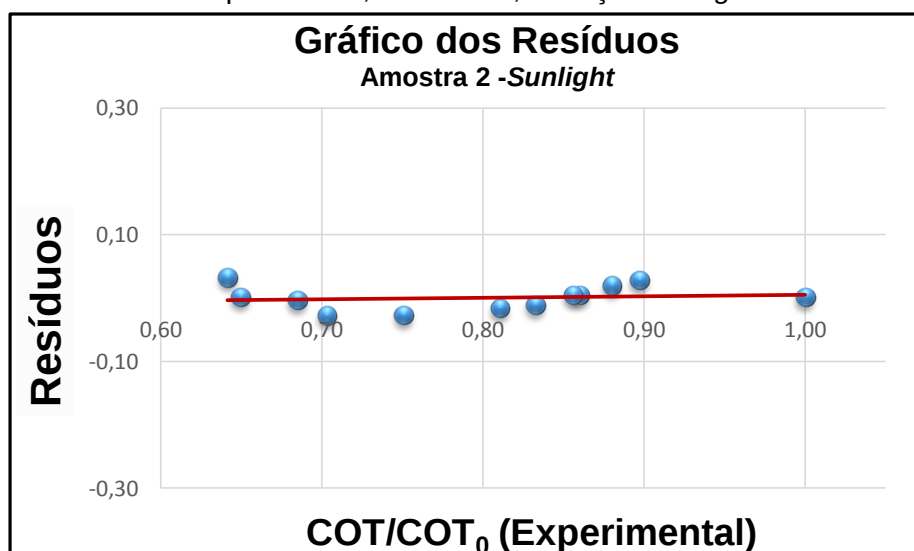
A Figura 49 apresenta o resultado do COT experimental versus o COT teórico do ensaio da Amostra 2 no reator com radiação *Sunlight*.

FIGURA 49 - Comparação dos valores do COT residual experimental e o teórico previsto pelo modelo cinético agrupado pelo processo UV/H₂O₂/TiO₂, com as variáveis, H₂O₂= 68,56 mmol, TiO₂=2000mg.L⁻¹ e tempo máximo 6 horas, Amostra 2, radiação *Sunlight*.



O modelo teórico ajustou-se satisfatoriamente nesse estudo, apresentando pequeno desvio do valor experimental. O gráfico do erro, na Figura 50, demonstra claramente esses desvios.

FIGURA 50 - Desvio relativo do COT em função do valor do COT experimental, Amostra 2, radiação *Sunlight*.



Na Amostra 2, os estudos cinéticos apresentaram semelhança comportamental entre si e com a Amostra 1. As velocidades de formação dos compostos intermediários (k_1), no reator UV-A e reator *Sunlight* foi bem maior que k_3 , que é a constante da mineralização da amostra; e a constante da mineralização dos compostos intermediários, apresentou um valor muito baixo (reator UV-A: $k_2=0,000337 \text{ min}^{-1}$; reator *Sunlight*: $k_2 = 0,001 \text{ min}^{-1}$).

Nas Amostras 1 e 2, através do estudo cinético, foi possível observar que ambas apresentam altas constantes de velocidade para formação dos compostos intermediários, porém a, mineralização de tais compostos ocorrem com uma velocidade baixa, sendo menores ainda nos reatores UV-A. A mineralização dos compostos orgânicos em CO_2 e H_2O , apresentam uma velocidade intermediária. A dificuldade na oxidação total dos contaminantes orgânicos em CO_2 e H_2O pode ser atribuída à formação dos produtos intermediários mais refratários, o que no presente estudo apresentou uma constante de velocidade elevada (LUAN *et al.*, 2017; ZAIDAN, 2015). Semelhantemente a este estudo, em Souza (2012), a constante da velocidade de mineralização do composto orgânico em composto biodegradável, k_3 , apresentou-se menor que a constante de velocidade da formação de produtos intermediários refratários. Mais uma vez, foi corroborado o que mencionou Suave (2013), em se tratando da intensidade da radiação e seu efeito sobre a cinética da degradação, pois os valores de mineralização, k_2 e k_3 , na radiação *Sunlight*, foram maiores que na radiação UV-A, em ambas amostras.

5.7 ENSAIO DA TOXICIDADE

Os bioensaios de toxicidade foram realizados com as amostras antes e após o tratamento, nas condições onde foram obtidos os maiores percentuais de degradação dos HPA. Utilizou-se quatro tipos de sementes de hortaliças e 1 semente de grão, foram estas:

➤ Hortaliças:

- Agrião Seco de Folha Larga (*Upland Cress*);
- Rúcula *Apresiasi* Folha Larga (*Rocket Apresiasi Large Leaf*);
- Chicória Lisa Escarola Coração Cheio (*Endive Green Full Heart*);

- Alface Mimosa Roxa Salad Bowl (*Lettuce Red Salad Bowl*).

➤ Grão

- Trigo (*Americano Hard*).

No controle positivo, foi utilizado como agente estressor o ácido bórico a 3%, não houve germinação em nenhuma semente, comprovando assim a inibição do crescimento das raízes.

A Tabela 32 apresenta o resultado do teste de toxicidade, onde as sementes em estudos foram testadas nas concentrações específicas da Amostra 1 submetida ao tratamento no melhor ensaio obtido do POA estudado, isto é, nos maiores níveis das variáveis H_2O_2 , TiO_2 e tempo.

Todas as sementes germinaram na água, que é o controle negativo e em nenhuma semente houve germinação no controle positivo, que é a solução de ácido bórico. Através dos dados apresentados, foi possível observar que apenas nos ensaios realizados com o Trigo houve germinação em todas as concentrações, seguido do Agrião que germinou até 70%. As sementes, em geral, apresentaram uma maior germinação nas amostras mais diluídas, semelhante resultado foi constatado no estudo de Zaidan (2015), onde sementes foram testadas após tratamento com POA de efluentes contendo fenol. Estudos da toxicidade após tratamento de contaminantes do tipo HPA, são escassos.

O Trigo e a Alface roxa apresentaram em algumas concentrações, valores de IG (%) maiores que o do controle negativo, apresentando assim um crescimento mais efetivo do que na água. Esse resultado não indica que o composto esteja isento de toxicidade, porém que para essas duas sementes, nas concentrações observadas, o efluente não se apresentou como tóxico, inibindo o seu desenvolvimento. Resultados semelhantes foram observados por Gomes (2009), estudando o corante azorubina, onde no teste de fitotoxicidade, as sementes de Alface apresentaram valores do índice de germinação superior ao valor da solução controle, indicando assim a possibilidade da utilização do corante como nutriente para as sementes.

Todas as sementes, com exceção do Trigo, não apresentaram germinação quando testadas na APT 100%, comprovando assim a sensibilidade dessas espécies frente à este efluente e sua toxicidade.

TABELA 32 - Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração da Amostra 1 variando de 1% a 100% e antes do tratamento, em seu estado bruto. Tratamento com H₂O₂/UV/TiO₂, radiação UV-A.

ENSAIO																
TESTE	CHICÓRIA			TRIGO			RÚCULA			ALFACE			AGRIÃO			
	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)	
ÁGUA	5,61±1,56	1	100	1,82± 3,16	1	100	0,87± 0,96	1	100	2,06±0,27	1	100	4,28±1,34	1	100	
AAT	NG			1,35± 1,03	0,74	52,92	NG			NG			NG			
APT 1%	3,00±0,66	0,54	40,14	3,56± 1,72	1,95	251,26	NG			2,80 ± 0,28	1,36	218,12	2,30±0,17	2,00	53,77	
APT 5%	4,97±0,79	0,89	55,38	1,05± 1,82	0,58	24,70	0,6± 0,52	0,69	86,54	1,45 ± 1,27	0,13	8,93	2,25±2,14	0,53	59,17	
APT 10%	3,77±1,49	0,67	42,06	2,33± 1,03	1,28	218,99	0,38± 0,33	0,44	16,59	1,52 ± 0,57	0,46	68,50	1,20±1,32	0,27	30,39	
APT 50%	NG			1,32± 0,20	0,32	41,46	0,07± 0,12	0,08	1,92	0,26 ± 0,22	0,08	5,37	0,12±0,13	0,03	1,79	
APT 70%	NG			0,80± 0,07	0,44	113,32	NG			NG			0,03±0,06	0,01	0,29	
APT 100%	NG			0,38± 0,07	0,21	23,69	NG			NG			NG			

*AAT = Amostra antes do tratamento; APT =Amostra pós-tratamento; CR= Comprimento médio das raízes em centímetros; DP=Desvio Padrão.
NG=Não germinaram.

A sensibilidade dessas sementes foram expressas de maneira significativa nas concentrações mais altas, é importante salientar que ao despejar o efluente tratado no rio, o mesmo sofre mais diluição, diminuindo assim a carga tóxica.

As Figuras 51, 52 e 53 apresentam algumas placas com as sementes nesse ensaio. A Tabela 33 apresenta o resultado do teste de toxicidade, onde as sementes em estudos foram testadas nas concentrações específicas da Amostra 1 submetida ao tratamento de $H_2O_2/UV/TiO_2$, no ponto ótimo outrora citado, com lâmpada *Sunlight*.

FIGURA 51 - Germinação da Alface.
Detalhe ampliado.



FIGURA 52 - Ensaios de ecotoxicidade, Trigo.



FIGURA 53 - Ensaios de ecotoxicidade, Agrião, sem germinação.

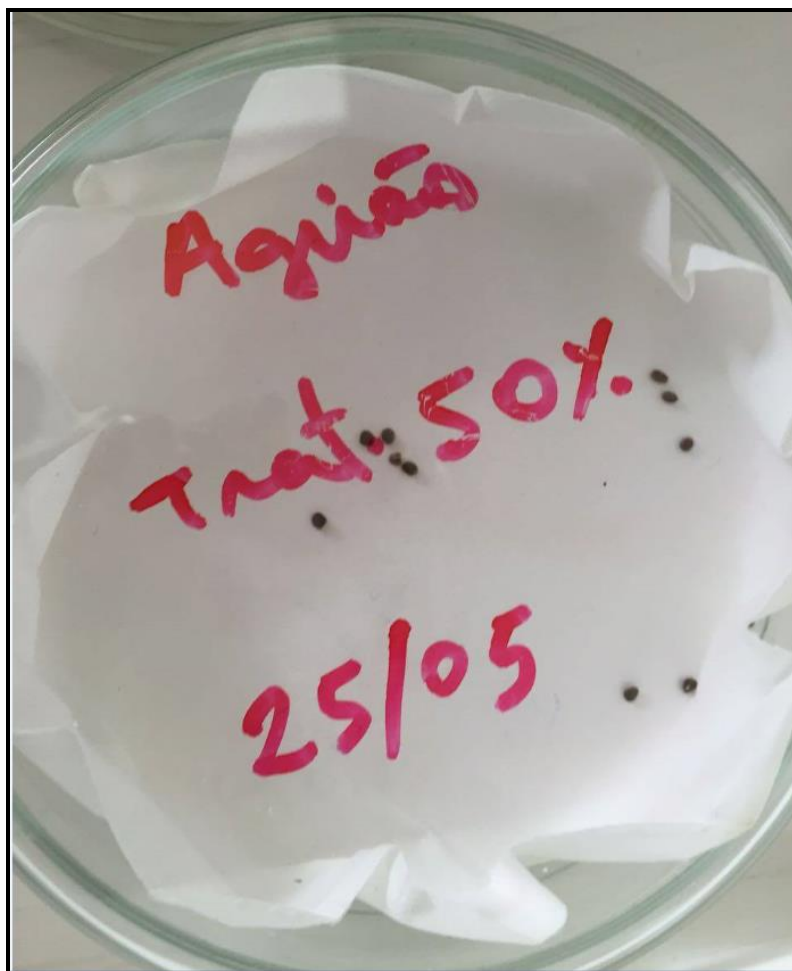


TABELA 33 - Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração da Amostra 1 variando de 1% a 100% e antes do tratamento, em seu estado bruto. Tratamento com H₂O₂/UV/TiO₂, radiação *Sunlight*.

ENSAIO															
TESTE	CHICÓRIA			TRIGO			RÚCULA			ALFACE			AGRIÃO		
	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)
ÁGUA	4,87±0,21	1	100	4,07± 3,54	1	100	0,87± 0,96	1	100	2,71±0,51	1	100	0,82±0,17	1	100
AAT		NG		2,62 ± 1,22	0,64	100,3		NG			NG			NG	
APT 1%	4,09±0,78	0,84	99,40	3,88±1,92	0,95	254,64	0,62 ± 1,07	0,71	35,58	3,43 ± 3,04	1,27	97,80	2,30±1,35	2,82	256,03
APT 5%	3,82±2,97	0,78	64,17	2,73 ± 2,89	0,67	89,44	0,44 ± 0,77	0,51	38,46	3,24 ± 0,20	1,20	92,57	0,34±0,31	0,42	26,84
APT 10%	3,51±1,27	0,72	65,48		NG		0,40 ± 0,69	0,46	11,54	2,35 ± 0,61	0,87	90,71	0,47±0,32	0,57	41,56
APT 50%	0,85± 0,30	0,17	17,47	1,23 ± 1,43	0,30	47,18	0,08 ± 0,14	0,10	4,81	0,54 ± 0,39	0,20	11,88		NG	
APT 70%	0,60± 0,34	0,12	10,09	0,60 ± 1,04	0,15	6,56		NG		0,67 ± 0,48	0,25	10,15		NG	
APT 100%	1,40± 0,58	0,29	34,00	1,30 ± 1,20	0,32	113,30		NG		1,48 ± 0,50	0,55	24,90		NG	

*AAT = Amostra antes do tratamento; APT =Amostra pós-tratamento; CR= Comprimento médio das raízes em centímetros; DP=Desvio Padrão.
NG=Não germinaram.

Neste ensaio, com o reator *Sunlight*, é possível observar que mais sementes germinaram, inclusive no APT 100%, diferentemente do ensaio do tratamento com radiação UV-A. Sugerindo assim, uma diminuição na toxicidade, visto o aumento no IG(%). Na AAT 100%, com exceção do Trigo, nenhuma semente germinou, comprovando a alta carga tóxica dessa amostra, corroborando com a concentração encontrada do COT. Na APT 100%, o Trigo, a Chicória e a Alface Roxa germinaram, com IG de 113,30%, 34,00% e 24,90% respectivamente, onde a Chicória e a Alface Roxa não haviam germinadas no ensaio de toxicidade da amostra tratada com o POA utilizando a radiação UV-A.

O Trigo e o Agrião apresentaram no ensaio com a APT1% índices de germinação maior que o do controle negativo, resultados mais uma vez semelhantes ao de Gomes (2009), no estudo de sementes de Alface, sugerindo uma leve influência positiva, ao crescimento da espécie, da amostra pós-tratamento.

Para a Amostra 1, o maior percentual de mineralização do COT, ocorreu com os maiores níveis dos reagentes e na radiação *Sunlight*, apresentando uma redução de 66% da carga orgânica, sendo refletido no ensaio de toxicidade, que no geral, apresentou um acréscimo nas germinações das sementes estudadas. Em concentrações mais altas do efluente tratado, algumas sementes apresentaram um aumento no percentual do IG, como o Trigo. Essa semente, para concentrações de APT 5% e APT 100%, apresentou respectivamente, IG(%) 3,62 e 4,78 vezes maior que o ensaio da Amostra 1 tratada com a radiação UV-A. No teste com a amostra tratada na radiação *Sunlight*, a Chicória apresentou germinação em concentrações que outrora, no teste com a radiação UV-A, não haviam sido detectadas. Os valores dos IG(%), apresentaram, em sua maioria, aumento nas concentrações do ensaio e a Alface roxa também respondeu positivamente a esse teste, apresentando na maior parte das concentrações estudadas, um elevação do seu IG(%).

Conforme Garcia *et al.* (2009), “os resíduos quimicamente degradados podem ser tóxicos devido à presença de produtos gerados durante a fotodegradação”, porém, para a Amostra 1, concluiu-se com os testes de toxicidade, que a amostra tratada com fotocatalise heterogênea com a radiação *Sunlight*, nos maiores níveis dos reagentes anteriormente citados, ao produzir compostos após seu tratamento e ao ser relocada ao meio ambiente, não compromete a germinação. O ICR foi baixo, na maioria dos ensaios, em

concentrações altas do efluente das seguintes sementes estudadas: Trigo, Chicória e Alface Roxa. Foi possível observar que ainda que haja a produção de compostos intermediários, estes são menos tóxicos para as espécies do que o composto original, já que houve germinação na APT 100% em três das espécies estudadas e não houve germinação na AAT 100% em quatro delas. Segundo Zaidan (2015), em resultados semelhantes, a autora chegou à conclusão de que mesmo com a geração de produtos intermediários resultantes do tratamento, estes ainda são menos tóxicos do que o composto original. Pelegrini *et al.* (2009) *apud* Zaidan (2015), também encontraram resultados análogos, quando foi possível detectar uma toxicidade inferior do resíduo totalmente tratado em relação à do efluente sem tratamento.

A Rúcula e o Agrião apresentaram-se mais sensíveis nos ensaios de toxicidade, porém, é possível que o efluente ao ser diluído no corpo hídrico, reduza ou até mesmo elimine esse efeito inibitório.

Nas Figura 54 à 56, ensaios de toxicidade da Amostra 2, reator UV-A, condição ótima do ensaio degradativo.

FIGURA 54 - Germinação da Chicória, Amostra 2, radiação UV-A. Detalhe ampliado.

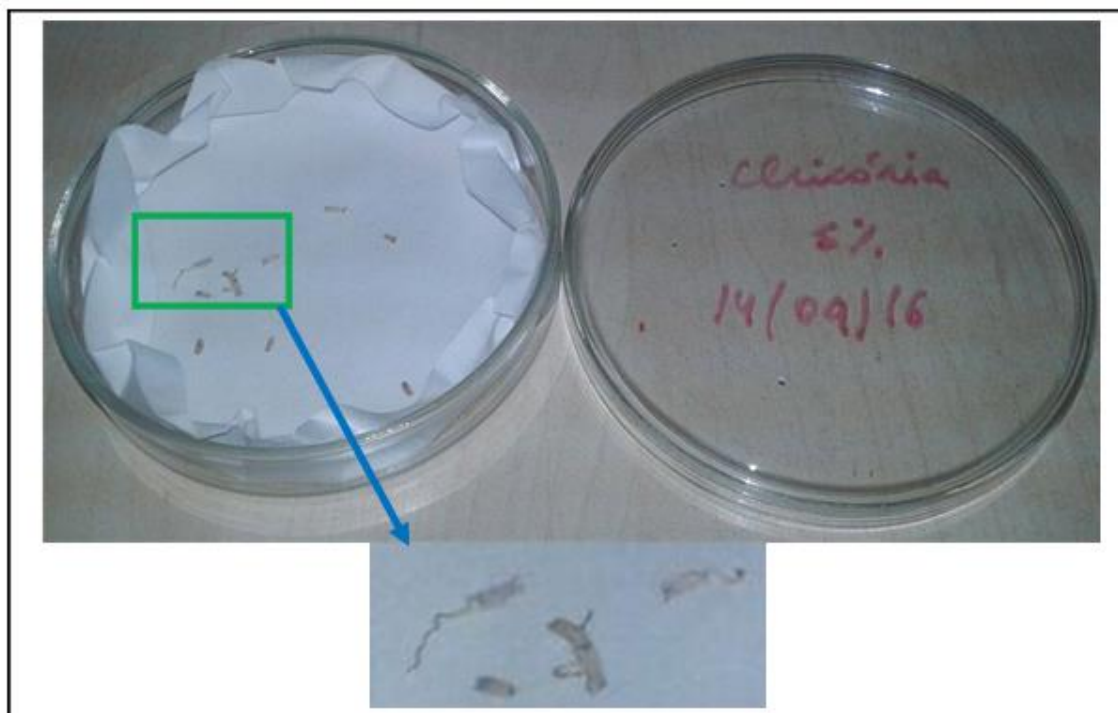


FIGURA 55 - Rúcula não germinada, Amostra 2, radiação UV-A. Detalhe ampliado.

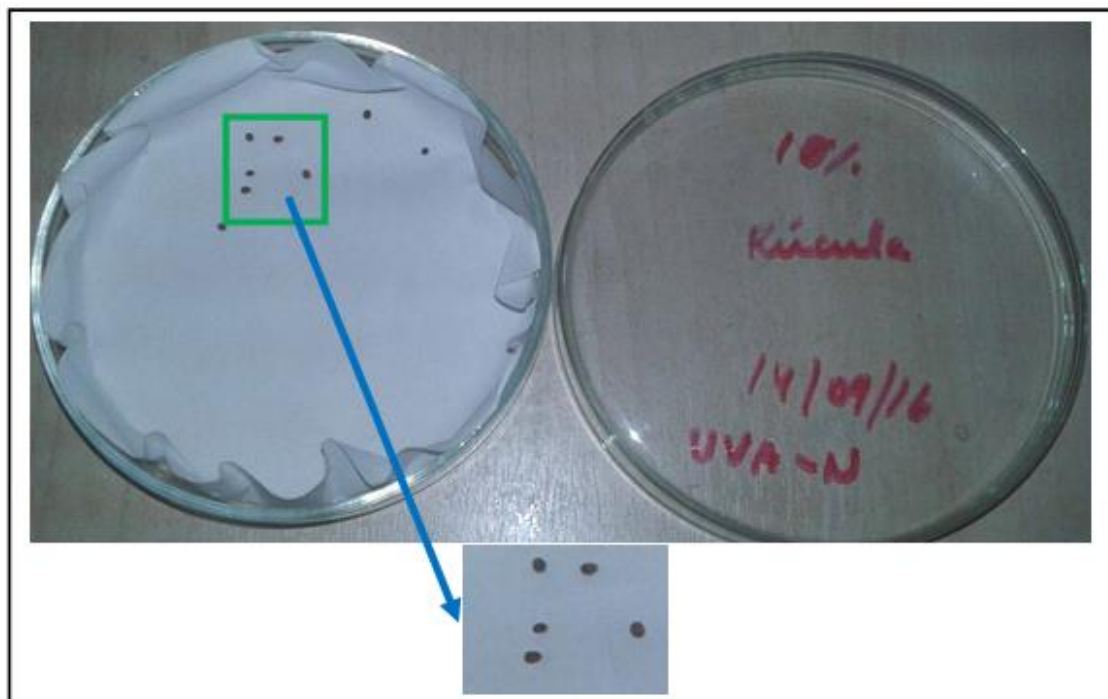
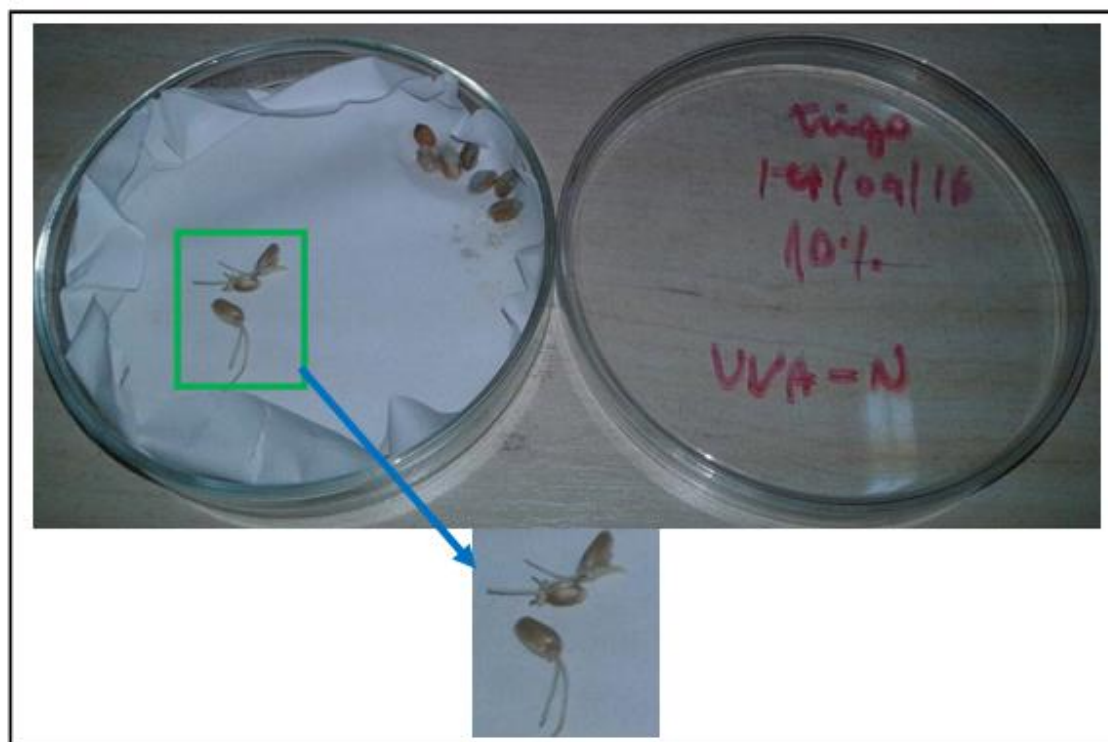


FIGURA 56 - Trigo germinado, Amostra 2, radiação UV-A. Detalhe ampliado.



A Tabela 34 apresenta o resultado do teste de toxicidade, onde as sementes em estudos foram testadas nas concentrações específicas da Amostra 2 submetida ao tratamento de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$, no ponto ótimo outrora citado, no reator com lâmpada UV-A.

TABELA 34 - Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração da Amostra 2 variando de 1% a 100% e antes do tratamento, em seu estado bruto. Tratamento com H₂O₂/UV/TiO₂, radiação UV-A.

ENSAIO															
TESTE	CHICÓRIA			TRIGO			RÚCULA			ALFACE			AGRIÃO		
	CR+DP	ICR	IG (%)	CR+DP	ICR	IG (%)	CR+DP	ICR	IG (%)	CR+DP	ICR	IG (%)	CR+DP	ICR	IG (%)
ÁGUA	3,70±1,53	1	100	4,23± 0,08	1	100	0,7± 1,21	1	100	1,61± 0,88	1	100	2,23±0,15	1	100
AAT	NG			NG			NG			NG			NG		
APT 1%	3,67±1,21	0,99	72,78	0,65±1,13	0,15	9,21	NG			0,38 ± 0,28	0,24	11,90	0,87±0,17	0,39	31,24
APT 5%	0,57±0,20	0,15	9,19	1,52 ± 2,64	0,36	21,57	0,067± 0,12	0,10	9,52	0,21 ± 0,06	0,13	8,93	1,37±1,19	0,61	42,84
APT 10%	0,017±0,01	0,005	0,030	0,78 ± 0,71	0,2	11,1	NG			NG			NG		
APT 50%	NG			NG			NG			NG			NG		
APT 70%	NG			NG			NG			NG			NG		
APT 100%	NG			NG			NG			NG			NG		

*AAT = Amostra antes do tratamento; APT =Amostra pós-tratamento; CR= Comprimento médio das raízes em centímetros; DP=Desvio Padrão.
NG-Não Germinaram.

As sementes estudadas germinaram no controle negativo, água e não germinaram no controle positivo. A carga orgânica dessa Amostra 2, é bastante elevada, cerca de doze vezes maior que a Amostra 1. No efluente bruto, AAT, nenhuma das sementes germinou, indicando assim uma elevada toxicidade, pois todas as espécies tiveram seu crescimento inibido. A Chicória e Trigo apresentaram germinação nas concentrações 1%, 5% e 10%. O Alface e o Agrião nas concentrações de 5% e 10% e Rúcula apenas na de 5%. A Rúcula, assim como na Amostra 1, apresentou uma alta sensibilidade aos compostos presentes nas amostras, apresentando um crescimento irrisório. O comprimento médio das sementes neste ensaio, apresentou valores baixos, com exceção da Chicória no APT 1%.

Esse desenvolvimento incompleto das sementes é atribuído a efeitos letais e sub-letais, sendo estes, inibição da germinação e inibição do desenvolvimento das raízes e das radículas, respectivamente. Após o tratamento, a amostra ainda se manteve com grande toxicidade, ocasionando ambos os efeitos acima citados (PALÁCIO *et al.*, 2012; ZAIDAN, 2015).

As Figuras 57 à 59 apresentam os ensaios de toxicidade da Amostra 2, reator *Sunlight*, na condição ótima do ensaio degradativo.

FIGURA 57: Germinação Chicória, Amostra 2, radiação Sunlight. Detalhe ampliado.

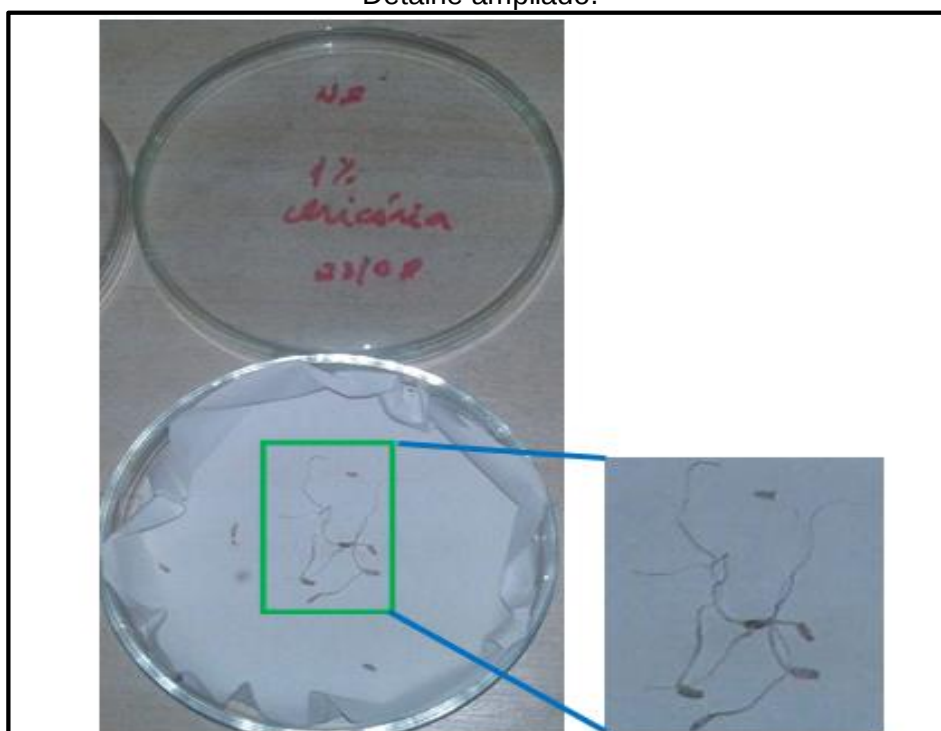


FIGURA 58 - Trigo e Rúcula sem germinação, Amostra 2, reator *Sunlight*.

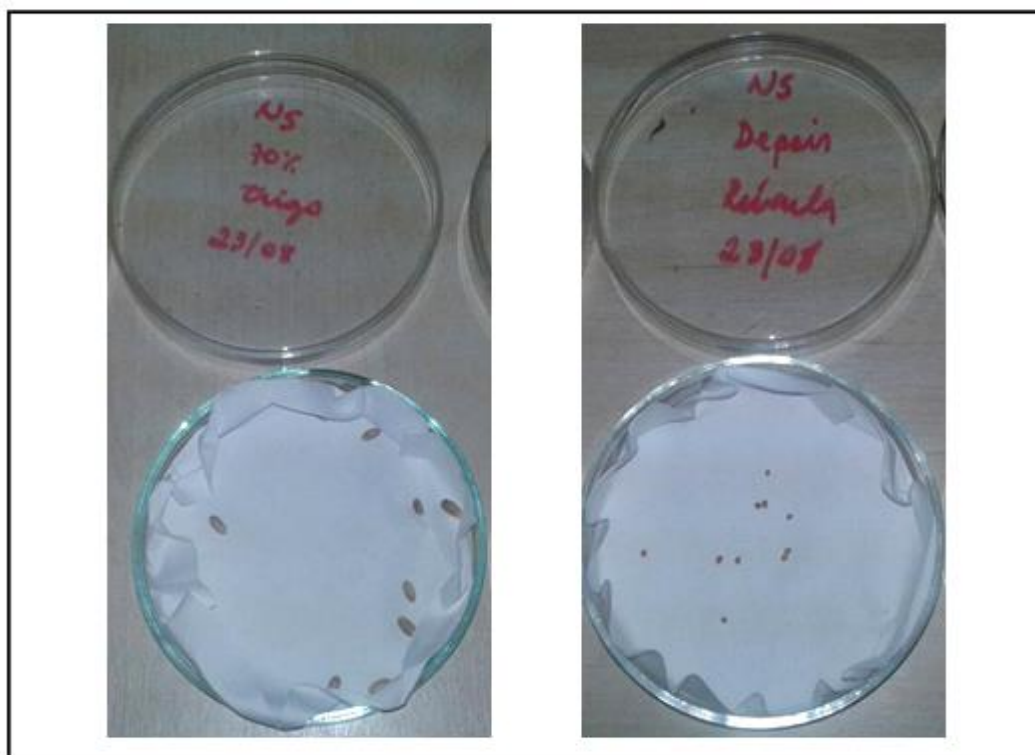
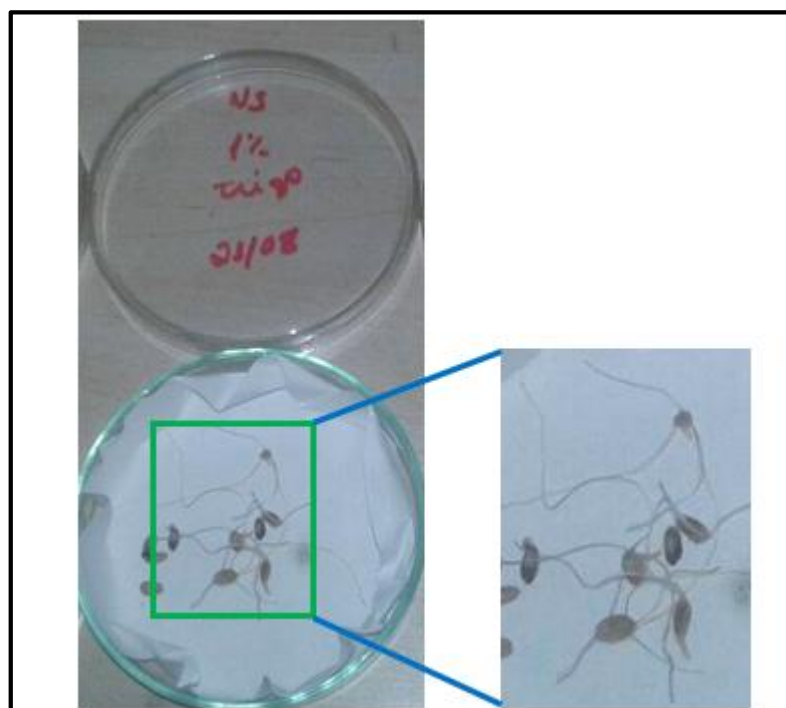


FIGURA 59 - Germinação do Trigo, Amostra 2, radiação *Sunlight*. Detalhe ampliado



A Tabela 35 apresenta o resultado do teste de toxicidade, da Amostra 2 submetida ao tratamento de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$, no ponto ótimo outrora citado, no reator com lâmpada *Sunlight*.

TABELA 35 - Comprimento médio das raízes, Índice de Crescimento Relativo (ICR) e Índice de Germinação (IG) das sementes em função da concentração da Amostra 2 variando de 1% a 100% e antes do tratamento, em seu estado bruto. Tratamento com H₂O₂/UV/TiO₂, radiação *Sunlight*.

ENSAIO																
TESTE	CHICÓRIA			TRIGO			RÚCULA			ALFACE			AGRIÃO			
	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)	CR±DP	ICR	IG (%)	
ÁGUA	3,39 ±0,22	1	100	3,13±2,83	1	100	0,7±1,21	1	100	2,19 ±0,54	1	100	3,38±1,66	1	100	
AAT	NG			NG			NG			NG			NG			
APT 1%	2,86±1,27	0,84	62,20	2,00 ±1,85	0,64	91,58	0,32±0,55	0,45	90,48	0,72 ±0,43	0,33	13,66	0,98±1,49	0,29	10,26	
APT 5%	0,08±0,13	0,02	0,36	1,95±0,94	0,62	97,92	NG			0,38 ±0,24	0,17	5,74	NG			
APT 10%	NG			NG			NG			NG			NG			
APT 50%	NG			NG			NG			NG			NG			
APT 70%	NG			NG			NG			NG			NG			
APT 100%	NG			NG			NG			NG			NG			

*AAT = Amostra antes do tratamento; APT =Amostra pós-tratamento; CR= Comprimento médio das raízes em centímetros; DP=Desvio Padrão.

NG=Não germinaram.

Semelhantemente aos outros ensaios, todas as sementes germinaram no controle negativo e não germinaram na solução do ácido bórico a 3%. Foi possível observar que apenas as sementes da Chicória, Trigo e Alface roxa, germinaram nas concentrações de 1% e 5%. Quanto mais diluída a amostra, maior a germinação, visto a redução da quantidade das substâncias tóxicas (ZAIDAN, 2015). As sementes de Rúcula e Agrião, exibiram germinação apenas na concentração de 1%, apresentando nessa Amostra 2, uma inibição no desenvolvimento e crescimento frente à compostos derivados de petróleo, mesmo após tratamento. No efluente bruto, nenhuma das sementes germinou, indicando assim uma elevada toxicidade, pois todas as sementes tiveram seu crescimento inibido. Após o tratamento, a amostra além de se manter com uma elevada toxicidade, pois a mineralização foi de apenas 37,05%, adicionou-se compostos intermediários formados após tratamento com o POA, apresentando assim inibição da germinação e inibição do desenvolvimento das raízes (PALÁCIO *et al.*, 2012; ZAIDAN, 2015). Quando os efluentes são tratados e lançados no rio, sofrem diluição, assemelhando-se assim as baixas concentrações de efluentes dos ensaios.

A mineralização da Amostra 2 foi de 13,99% e 37,05% na radiação UV-A e *Sunlight*, respectivamente, valores baixos, visto a carga orgânica dessa amostra ser elevadíssima. Devido à baixa conversão do COT e os compostos intermediários formados, as sementes no ensaio de toxicidade para a Amostra 2, mostraram-se sensíveis ao efluente antes e após tratamento. Novack e colaboradores (2013), encontraram resultados semelhantes no estudo da toxicidade dos efluentes de uma indústria de tinta com as sementes de Alface, onde as mesmas sofreram efeitos letais e subletais, ocasionando desenvolvimento parcial quando em meio tóxico. No tratamento com as radiação UV-A e *Sunlight*, a Amostra 2, assim como no estudo de Novack e autores (2013), apresentaram índice percentual de crescimento das raízes, maior nas menores concentrações.

Ao submetermos as amostras aos POA, compostos intermediários são formados. Esses compostos podem ou não interferir na germinação e causarem danos no desenvolvimento das sementes. A Amostra 1, apresentou nos dois tratamentos com as radiações diferentes, germinação na maioria das concentrações. Os ICR das sementes, não foram elevados, as mesmas podem ter sofridos danos no seu desenvolvimento. A Amostra 2, entretanto, obteve mais

sementes não germinadas e um menor comprimento médio das raízes, comprovando assim a toxicidade dessa amostra mesmo após o tratamento, podendo ser atribuída, não só a sua elevada carga orgânica e pouca redução do COT, como também aos compostos intermediários formados (SALES, 2015).

Para a Amostra 1, com o tratamento da radiação UV-A, as sementes mais sensíveis foram a Rúcula e a Chicória, sendo estas as ideais para esse tipo de teste de toxicidade em relação à sensibilidade de HPA. Com a radiação *Sunlight*, nesta mesma amostra, a Rúcula e o Agrião foram os mais sensíveis e portanto as sementes mais favoráveis para esses testes de HPA.

Para a Amostra 2, as mais sensíveis e portanto as ideais para o teste de toxicidade, onde os HPA se mostram mais sensíveis, foram para a radiação UV-A a Rúcula, a Alface Roxa e o Agrião. Com a radiação *Sunlight*, as sementes ideais são Rúcula e o Agrião.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSÕES

Os estudos realizados no presente trabalho levaram às seguintes conclusões:

- A análise das amostras de efluentes apresentando derivados de petróleo constataram a presença de quinze dos dezesseis HPA prioritários pela EPA. A concentração total desses HPA foi de 127,04 $\mu\text{g.L}^{-1}$ da Amostra 1 e 80,57 $\mu\text{g.L}^{-1}$ da Amostra 2. O Naftaleno apresentou a maior concentração, nas Amostras 1 e 2, 34,12 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e 24,22 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente;
- As fontes dos HPA das Amostras 1 e 2, são predominantemente, de origem petrogênicas, originárias dentre outras, de fontes como efluentes industriais contendo óleos e graxas;
- O maior percentual de degradação de HPA encontrado nas Amostras 1 e 2, em ambas radiações, foi o do ensaio utilizando o processo $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ nos maiores níveis de H_2O_2 , TiO_2 e tempo;
- Os percentuais degradativos dos HPA total foram, para Amostra 1, 84,6% e 80,44%, na radiação UV-A e *Sunlight* respectivamente, visto os valores serem próximos, ambas as radiações são satisfatórias no tratamento da amostra. Os percentuais de degradação dos HPA total foram, para Amostra 2, 70,7% e 92,31%, na radiação UV-A e *Sunlight* respectivamente, logo a radiação *Sunlight* é a opção mais viável, para o tratamento dessa amostra, podendo utilizar a radiação solar, visto a abundância na região do estudo;
- Foi comprovada a eficiência do tratamento $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ para degradação de HPA em amostras com resíduos de derivados de petróleo;
- O ferro endógeno e o pH das amostras, têm os valores de 21,51 mg.L^{-1} e 38,97 mg.L^{-1} pra as Amostras 1 e 2 respectivamente e pH para Amostra 1 e 2 respectivamente, de 4,1 e 3,5;
- O valor inicial da concentração do COT na Amostra 1 foi de 1074 mgC.L^{-1} e na Amostra 2 foi de 13650 mgC.L^{-1} ;
- As conversões do COT obtiveram melhores resultados no ensaio com os maiores níveis dos reagentes e do tempo submetidos ao POA do tipo $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, sendo estas 34,94% e 66,02% para Amostra 1 na radiação UV-A e *Sunlight* respectivamente e na Amostra 2 de 13,99% e 37,05% para radiação UV-A e *Sunlight* respectivamente. Os valores dos reagentes para a

mineralização de ambas amostras devem ser ajustados, principalmente para a Amostra 2;

- A modelagem cinética proposta foi considerada satisfatória para os ensaios das duas amostras nos reatores com radiação UV-A e *Sunlight*. O gráfico de resíduos apresentou um erro pequeno em relação ao valor experimental em todos os ensaios realizados;
- A constante de velocidade da formação de produtos intermediários (k_1) apresentou valor mais alto, em todos os experimentos. A mineralização desses produtos ocorreu com uma constante de velocidade (k_2) muito baixa. A formação dos produtos intermediários mais refratários, pode ter sido a causa da dificuldade na oxidação total dos compostos orgânicos em CO_2 e H_2O ;
- Na Amostra 1, em ambas radiações, as espécies germinaram, em sua maioria, nas concentrações mais baixas. Na Amostra 2, o número de espécies que germinaram foi menor, em ambas as radiações, que a Amostra 1. Na radiação *Sunlight*, da Amostra 1, o ensaio de toxicidade, apresentou mais IG nas concentrações propostas do que os outros ensaios, incluindo o da Amostra 2. As sementes ideais para esse tipo de teste em se tratando de amostras com HPA semelhantes a estudada, foram para Amostra 1 com as radiações UV-A, Rúcula e Chicória e radiação *Sunlight*, Rúcula e Agrião. Na Amostra 2, radiação UV-A: Rúcula, Alface e Agrião e radiação *Sunlight*: Rúcula e Agrião.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dentre as sugestões a serem consideradas para trabalhos futuros, cita-se:

- Avaliar outras radiações nos POA, como a luz solar natural;
- Utilização de TiO_2 dopado, para verificar aumento da sua eficiência;
- Estudo da recuperação do catalisador utilizado no tratamento.
- Propor uma cinética da degradação dos HPA acompanhando suas diferentes concentrações, usando a CG-EM, em função do tempo.

REFERÊNCIAS

AARESTRUP, J.R.; SOUZA E SOUZA, A.; ARTMANN, M.; LEITZKE, R.C. Z. Análise comparativa da sensibilidade de sementes de *Lactuca sativa* L. E *Lycopersicon esculentum* Mill. submetidas aos tratamentos com plantas medicinais. **Revista de Biologia e Farmácia (BloFaR)**, v. 09, nº 4, 2013.

ABDEL-SHAIFY, H.I.; MANSOUR, M.S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Petroleum Institute**, v.25, p., 107-123, 2016.

ALALM, M.G.; TAWFIK, A.; OOKAWARA, S. Comparison of solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater: Operational conditions, kinetics, and costs. **Journal of Water Process Engineering**, v. 8, p.55-63, 2015.

ALBUQUERQUE, A.R.; SANTOS, I.M.G.; SAMBRANO, J.R. Propriedades estruturais e eletrônicas de nanofilmes de TiO₂ Anatase: cálculos B3LYP-D* em sistemas periódicos bidimensionais. **Química Nova**, v.37, n.8, p.1318-1323, 2014.

ALJUBOURY, D. A.; PALANIANDY, P.; AZIZ, H.B. A.; FERROZ, S. Treatment of petroleum wastewater using combination of solar photo-two catalyst TiO₂ and photo-Fenton process. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.3, p.1117–1124, 2015.

ALONSO, S.G.; ESTEBÁN-HERNÁNDEZ, J.; RIVERA, Y.V.; HERNÁNDEZ-BARRERA, V.; MIGUEL, A.G. Contaminación del Agua em Fuentes Cercanas a Campos Petrolíferos de Bolivia. **Revista Panam Salud Publica**, v. 28, nº4, 2010.

ANDRADE, J.A.; AUGUSTO, F.; JARDIM, I.C.S.F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química**, v. 35, nº 3, p. 17-43, 2010.

ANTONOPOLLOU, M.; EVGENIDOU, E.; LAMBROPOULOU, D.; KONSTANTINOOU, I. A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. **Water Research**, v. 53, p. 215 - 234, 2014.

APHA, *American Public Health Association*. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. 21^a ed., New York, (2005).

ARAUJO, T. S.; SOUZA, S.O. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Scientia Plena**, v.4, nº 11, 2008.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.C.; MALPASS, G.R.P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Rev. Ambient. Água**, v. 11, nº 2, 2016.

ASTDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Case Studies in Environmental Medicine Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). **Course: WB 1519**, 2009.

AVISAR, D., HOROVITZ, I., LOZZI, L., RUGGIERI, BAKER, M., ABEL, M., MAMANE, H. Impact of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by N-doped TiO₂ photo-catalytic thin film surfaces. **Journal of Hazardous Materials**, 244-245, p. 463-471, 2013.

AYODELE, O.B.; LIM, J.K.; HAMEED, B.H. Degradation of phenol in photo-Fenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: Optimization and kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v.197, p. 181-192, 2012.

AZNAR, M.; MADURO, R.M. Otimização da extração líquido-líquido de nicotina em sistemas ternários no equilíbrio utilizando metodologia de superfície de resposta. **Ciência e Engenharia**, v.17, p.51-55, 2008.

AZEVEDO, J.A.H.; ARAÚJO, R.S.; SILVA, G.M.M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos de fontes automotivas: uma breve revisão. **HOLOS**, v.1, 2013.

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

BAKKER, M. I.; CASADO, B.; KOERSELMAN, J.W.; TOLLS, J., KOLLÖFFEL, C. Polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and plant samples from the vicinity of an oil refinery. **The Science of the Total Environment**, 263, 91-100, 2000.

BENEDETTI, S. **AVALIAÇÃO DO TEOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL NA QUALIDADE DA ÁGUA: APLICAÇÃO NA RADIOFARMÁCIA**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2012.

BETTIN, S.M.; FRANCO, D.W. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) em Aguardentes. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, SP, v. 25, nº.2, p. 234-238, 2005.

BEYER, J.; JONSSON, G.; PORTE, C.; KRAHN, M.M.; ARIESE, F. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 30, p. 224-244, 2010.

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente: Efeitos e Consequência - Endocrine disrupters in the enviroment: part 1 - effects and consequences. **Química Nova**, v.30, nº 3, 651-666, 2007.

BISINOTI, M.C.; JARDIM, W.F. **O emprego de Técnicas Analíticas na Especificação de Metais Pesados e a sua importância para o Meio Ambiente**. Caderno Temático, Campinas, SP: UNICAMP, v.2, 2004.

BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, 275, p. 121-135, 2014.

BORBA, F.H., SOTTORIVA, P.R.S., MÓDENES, A. N. Tratamento de Efluente Madeireiro por Processo foto-Fenton - Treatment of timber effluente by photo-Fenton process. **Estudos Tecnológicos**, v.4, nº1, p.12-20, 2008.

BORTEY-SAM, N.; IKENAKA, Y.; NAKAYAMA, S.M.M.; AKOTO, O.; YOHANNES, Y.B.; BAIDOO, E.; MIZUKAWA, H.; ISHIZUKA, M. Occurrence, distribution, sources and toxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils from the Kumasi Metropolis, Ghana. **Science of the Total Environment**, v. 496, p.471-478, 2014.

BRITO-PELEGRINI, N.N.; PATERNIANI, J.E.S.; BROTA, G. A.; SANTOS, E.M.; SILVA, N.B.; PELEGRINI, R.T. Ensaio biológicos com sementes para avaliar a redução da toxicidade do chorume tratado por processo fotoquímico. **Minerva**, 6(3), p. 219-228, 2006.

BRITO, N.N.; SILVA, V.B.M. Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, nº 3, v.1, p.36-47, 2012.

CABEZA, Y.; CANDELA, L.; RONEN, D.; TEIJON, G. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). **Journal of Hazardous Materials**, v.239-240, p.32-39, 2012.

CARVALHO, M.V.F. **Avaliação Química e toxicológica de solo contaminado por HPAs submetido à biodegradação pelo fungo Basidiomiceto Pycnoporus sanguineus**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, BA, 2010.

CELINO, J.J.; CORSEUIL, H.X.; FERNANDES, M.; GARCIA, K.S. Distribution and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment:

a Multivariate Analysis. **Revista Escola Minas**, Ouro Preto, v.63, nº2, p. 211-218, 2010.

CETESB, Environmental Agency of São Paulo State. **Environmental Management on POPs**. São Paulo State Government- Environment Secretariat, p. 16, 2011.

CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v.284, p.582-598, 2016.

CHIARADIA, M.C.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I.C.S.F. O estado da arte da Cromatografia associada à Espectrometria de Massa acoplada à Espectrometria de Massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**, v.31, nº.3, p.623-636, 2008.

CHIU, T.R.; NANYAN, N.F.M.; ALI, M.M. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of Kapas Island, Terengganu, Malaysia. **Procedia Environmental Sciences**, v.30, p. 162-167, 2015.

CHONG, M.N.; JIN, B.; CHOW, C.W.K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, p. 2997 – 3027, 2010.

CLÉMENT, N.; MURESAN, B.; HEDDE, M.; FRANÇOIS, D. PAH dynamics in roadside environments: Influence on the consistency of diagnostic ratio values and ecosystem contamination assessments. *Science of the Total Environment*, v.538, p. 997-1009, 2015.

CLEMENTINO, M.R.A.; NETO, P.J.R.; ALENCAR, J.R.B. Carbono Orgânico Total: metodologia analítica e aplicações para indústria farmacêutica. **Rev. Bras. Farm.**, v. 89, nº1, p. 74-80, 2008.

CLIMATE LITERACY LABS, Solar Spectrum. Disponível em: <<http://sites.gsu.edu/geog1112/files/2012/10/SolarSpectrum.png>>. Acesso em: 11/06/2017.

COMUNIDADE EUROPÉIA, SCIENTIFIC COMMITTEE ON FOOD. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – Occurrence in foods, dietary exposure and health effects, 2002.

CONAMA, Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**, Brasília, DF, 2005.

CORDEIRO, L.H. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nos sedimentos do estuário da Laguna dos Patos – RS**. Dissertação de Mestrado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE RIO GRANDE, Rio Grande, RS, 2003.

CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M.R.R. Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico. **Eclética Química**, v. 33, nº4, 2008.

CUCHIARA, C.C.; BORGES, C.S.; BOBROWSKI, V.L. Sensibilidade de sementes de hortaliças na avaliação da qualidade da água em bioensaios. **Biotemas**, v. 25 (3), p.19-27, 2012.

DIAS, F.F.S. **Aplicação De Processos Oxidativos Avançados Em Diferentes Reatores No Tratamento De Efluente Contaminado Com Corante Remazol Preto B Com Otimização E Análise De Custos**. Tese de Doutorado do curso de Engenharia Química. Recife, PE: UFPE, 2013.

DÜSMAN, E.; BERTI, A.P.; SOARES, L.C.; VICENTINI, V.E.P. Principais Agentes Mutagênicos e Carcinogênicos de Exposição Humana. **SaBios:Ver.Saúde e Biol.**, v.7, nº 2, p.66-81, mai./ago., 2012.

Disponível em: <<http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&id=1&busca=1&idnoticia=2304>>. Acesso em: 11/04/2013.

DIYA'UDDEEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A.R.A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 89,P. 95-105, 2011.

EFSA, EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question Nº EFSA-Q-2007-136). **The EFSA Journal**, v.724, p. 1-114, 2008.

ESPLUGAS, S.; BILA, D.M.; KRAUSE, L.G.T.; DEZOTTI, M. Ozonation and Advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water Effluents. **Journal of Hazardous Materials**, v.149, p. 631-642, 2007.

FACCHIN, I.; PASQUINI, C. Extração Líquido-Líquido em Sistemas de Fluxo **Química Nova**, v.21, nº1, p.60-68, 1998.

FANTIN, A.C.M.; FREITAS, D.P.C.; FAGNANI, G.F.; LAPA, T.C.M.A **Teste de sensibilidade em sementes de Rúcula (*Eruca sativa*) e Alface (*Lactuca sp.*) em contanto com diferentes concentrações do pesticida Glifosato**. UNICAMP. Disponível em: <http://www.ambiente-augm.ufscar.br/uploads/A3-050.pdf>. Acesso em: 15 mar. 2017.

FAPESP, 2016. Disponível em: <<http://agencia.fapesp.br/12846>>. Acesso em: 18/07/2016.

FERNANDES, T.C.C. **Investigação dos efeitos tóxicos mutagênicos e genotóxicos do herbicidada Trifluralina, utilizando Allium cepa e Oreochromis niloticus como sistemas-testes**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências - Rio Claro, São Paulo, SP, 2005.

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

GABARRÓN, S.; GERNJAK, W.; VALERO, F.; BARCELÓ, A.; PETROVIC, M.; RODRÍGUES-RODA, I. Evaluation of emerging contaminants in a drinking water treatment plant using electrodialysis reversal technology. **Journal of Hazardous Materials**, v.309, p. 192-201, 2016.

GARCIA, J.C.; OLIVEIRA, J.L.; SILVA, A.E.C.; OLIVEIRA, C.C.; NOZAKI, J.; SOUZA, N.E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ systems. **Journal of Hazardous Materials**, 147 p. 105–110, 2007.

GARCIA, J.C.; SIMIONATO, J. I.; ALMEIDA, V.C.; PALÁCIO, S. M.; ROSSI, F.L.; SCHNEIDER, M.V.; SOUZA, N.E. Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real Textile Effluents in TiO₂ and TiO₂/H₂O₂ Systems and their Toxic Effects on *Lactuca sativa* Seedlings. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, nº. 9, p. 1589-1597, 2009.

GHAFOORI, S.; MEHRVAR, M.; CHAN, P.K. A statical experimental design approach for photochemical degradation of aqueous polyacrylic acid using photo-Fenton-like process. *Polymer Degradation and Stability*, v.110, p. 492-497, 2014.

GHISELLI, G.; JARDIM, W.F. Interferentes Endócrinos no Ambiente. **Química Nova**, v. 30, nº 3, 695-706, 2007.

GMUREK, M.; OLAK-KUCHARCZYK, M.; LEDAKOWICZ, S. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds - A review. **Chemical Engineering Journal**, v.310, p. 437-456, 2017.

GOMES, L.M. **Estudo da otimização do processo Fenton para o descolorimento de corante Azo**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, SP, 2009.

GRABOWSKA, E.; RESZCZYNSKA, J.; ZALESKA, A. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review. **Water Research**, v.46, 5453 e 5471, 2012.

GREEN RHINO ENERGY. Disponível em: <<http://www.greenrhinoenergy.com/solar/radiation/characteristics.php>>. Acesso em: 11/06/2017.

GRIFFITHS, A.J.F.; MILLER, J.H.; SUZUKI, D.T. Relation between mutagens and carcinogens. **An Introduction to Genetic Analysis**. 7^a Edição, 2000.

HAMADA, N. **Ensaio de toxicidade empregados na avaliação de efeitos no sistema de tratamento de esgotos e efluentes, ETE Suzano, e seu entorno, utilizando organismos aquáticos**. Dissertação de Mestrado. São Paulo. SP: IPEN-SP, 2008.

HASAN, D. B.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A.R.A. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. **Chemical Engineering Research and Design**, v.90, P. 298-307, 2012.

HEINTZMAN, L.J.; ANDERSON, T.A.; CARR, D.L.; McINTYRE, N.E. Local and landscape influences on PAH contamination in urban stormwater. **Landscape and Urban Planning**, v. 142, p.29-37, 2015.

HOFFMAN, D.J.; RATTNER, B.A.; JR BURTON, G.A.; JR CAIRNS, J. **Handbook of Ecotoxicology**. Lewis Publishers, 2002.

HU, T.; ZHANG, J.; YE, C.; ZHANG, L.; XING, X.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; SUN, W.; QI, S.; ZHANG, Q. Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil from the water-level-fluctuation zone of the Three Gorges Reservoir, China. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 172, p.20-28, 2017.

HUANG, D.; HU, C.; ZENG, G.; CHENG, M.; XU, P.; GONG, X.; WANG, R.; XUE, W. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation. **Science of the Total Environment**, v. 574, p. 1599–1610, 2017.

IURASCU, B.; SIMINICEANU, I.; VIONE, D.; VICENTE, M.A.; GIL, A. Phenol Degradation in Water Through a Heterogeneous Photo-Fenton Process Catalyzed by Fe-Treated Laponite. **Water Research**, v.43, p.1313-1322, 2009.

JARDIM, W.F.; CANELA, M.C. Fundamentos da oxidação química no tratamento de efluentes e remediação de solos. **Caderno Temático**, v.01, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, SP, 2004.

KLAMERTH, N., RIZZO, L., MALATO, S., MALDONADO, M.I., AGUERA, A., FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Degradation of Fifteen Emerging Contaminants At μg . L-1 Initial Concentrations By Mild Solar Photo-Fenton In MWTP Effluents. **Water Research**, v. 44, p. 545-554, 2010.

LAU, E.V.; GAN, S.; NG, H.K.; POH, P.E. Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies. **Environmental Pollution**, v.184, p.640-649, 2014.

LAWS, B.V.; DICKENSON, E.R.V.; JOHNSON, T.A.; SNYDER, S.A.; DREWES, J.E. Attenuation of contaminants of emerging concern during surface-spreading aquifer recharge. **Science of the Total Environment**, v. 409, p.1087-1094, 2011.

LEITE, N.F. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e Bifenilas Policloradas (PCB) em sedimentos: desenvolvimento analítico e diagnóstico ambiental**. Tese de Doutorado. Curitiba, PR: UFPR, 2008.

LE MOS, J.L.S.; OLIVEIRA, S.D.; BARROS, C.A.; SCHLITTLER, L.A.F.S. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP), propriedade e fatores que

afetam sua degradação. **Diálogo & Ciência – Revista da rede de ensino FTC**, ano III, nº.11, 2009.

LI, F.; ZENG, X.; YANG, J.; ZHOU, K.; ZAN, Q.; LEI, A.; TAM, N.F.Y. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments and plants of mangrove swamps in Shenzhen, China. *Marine Pollution Bulletin*, v.85, p.590-596, 2014.

LIMA, R.O. **Pirólise térmica e catalítica de resíduos de vácuo gerados no refino de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2012.

LIN, M.; NING, X.; AN, T.; ZHANG, J.; CHEN, C.; KE, Y.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; SUN, J.; LIU, J. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in textile dyeing sludge with ultrasound and Fenton processes: Effect of system parameters and synergistic effect study. **Journal of Hazardous Materials**, v.307, p. 7-16, 2016.

LIU, A.; MA, Y.; DEILAMI, K.; EGODAWATTA, P.; GOONETILLEKE, A. Ranking the factors influencing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) build-up on urban roads. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 139, p.416-422, 2017.

LIU, S.; LIU, X.; LIU, M.; YANG, B.; CHENG, L.; LI, Y.; QADEER, A. Levels, sources and risk assessment of PAHs in multi-phases from urbanized river network system in Shanghai. **Environmental Pollution**, v. 219, p.555-567, 2016.

LOCATELLI, M.A.F. **Investigação sobre a emissão e caracterização dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) na bacia do rio Atibaia**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, SP, 2006.

LUAN, M.; JING, G.; PIAO, Y.; LIU, D.; JIN, L. Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation. **Arabian Journal of Chemistry**, v.10, p.S769-S776, 2017.

LV, K.; LI, J.; QING, X.; LI, W.; CHEN, Q. Synthesis and photo-degradation application of WO₃/ TiO₂ hollow spheres. **Journal of Hazardous Materials**, v.189, p. 329–335, 2011.

MACHADO, C.R.A. **Avaliação de Processo de Lodos Ativados combinado com Carvão Ativado em pó no tratamento de efluente de refinaria de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2010.

MARIANO, J.B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2001.

MARQUES, L.F.C.S.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S.L.; MACHADO, M.C.S. Particle-Associated Polycycl Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Region of Rio de Janeiro, Brazil, with Industrial and Traffic Emissions. **J. Brazil Chem. Soc.**, v.30, nº3, p. 518-529, 2009.

MATAMOROS, V.; RODRÍGUEZ, Y.; ALBAIGÉS, J. A Comparative assessment of intensive and extensive wastewater treatment technologies for removing emerging contaminants in small communities. **Water Research**, v.88, p.777-785, 2016.

MEIRE, R.O.; AZEREDO, A.; TORRES, J.P.M. Aspectos ecotoxicológicos de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11 (2), p. 188-201, 2007.

MENICONI, M.F.G. **Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Meio Ambiente: Diferenciação de Fontes em Sedimentos e Metábolitos em Biles de Peixes**. Tese de Doutorado. Natal, RN: UFRN, 2007.

MIRANDA-GARCÍA, N., SUÁREZ, S., SÁNCHEZ, B., CORONADO, J.M., MALATO, S., MALDONADO, M. I. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents immobilized

TiO₂ in a solar pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, p. 294-301, 2011.

MISITI, T.; TEZEL, U.; PAVLOSTATHIS, S.G. Fate and effect of naphthenic acids on oil refinery activated sludge wastewater treatment systems. **Water Research**, v. 47, p.449 – 460, 2013.

MOREIRA, L.L. **Avaliação ecotoxicológica preliminar de efluentes contendo Brometo de Etídeo**. Monografia do curso de Ciências Biológicas. Pelotas, RS: UFPel, 2010.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um Sistema Foto-Oxidativo visando aplicação no Tratamento de Águas Produzidas em Campo de Petróleo**. Tese de Doutorado. Natal, RN: UFRN, 2010.

MOTA, A. L. N.; ALBUQUERQUE, L. F.; BELTRAME, L. T. C.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK JR., A.; NASCIMENTO, C. A. O. Advanced Oxidation Processes and their Application in the Petroleum Industry: A Review. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v.2, n.3, p. 122-142, 2008.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um Reator Fotoquímico Aplicável no Tratamento de Efluentes Fenólicos Presentes na Indústria do Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Natal, RN, UFRN, 2005.

MURNYAK, G.; VANDENBERG, J.; YAROSCHAK, P.J.; WILLIAMS, L.; PRABHAKARAN, K.; HINZ, J. Emerging Contaminants: Presentations at the 2009 Toxicology and Risk Assessment Conference. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v.254, nº2, p. 167-169, 2011.

NAGEL-HASSEMER, M.E.; CORAL, L. A.; LAPOLLI, F.R.; AMORIM, M.T.S.P. Processo UV/H₂O₂ como pós-tratamento para remoção de cor e polimento final em efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 35, nº. 5, p. 900-904, 2012.

NAIDU, R.; ESPANA, V.A.A.; LIU, Y.; JIT, J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. **Chemosphere**, v.154, p.350-357, 2016.

NAPOLEÃO, D.C. **Avaliação e tratamento de fármacos oriundos de diferentes estações de tratamento de efluentes empregando processos oxidativos avançados**. Tese de Doutorado. Recife, PE, UFPE, 2015.

NAPOLEÃO, D.C.; PINHEIRO, R.B.; ZAIDAN, L.E.M.C.; SALES, R.V.; BENACHOUR, M; SILVA, V.L. Avaliação de Toxicidade após submissão de efluente oriundo de ETE ao processo Foto-Fenton-Like frente à semente de *Lactuca Sativa* e ao grão *Americano Hard*. **XX COBEQ**, 2014.

NIKOLAOU, A.; SKOSTOPOULOU, M.; LOFRANO, G.; MERIC, S. Determination of PAH in marine sediments: analytical methods and environmental concerns. **Global NEST Journal**, v.11, nº4, p. 391-405, 2009.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R. A.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, nº. 2, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; PATERLINI, W.C. Evaluation of the combined solar TiO₂/photo-Fenton process using multivariate analysis. **UNESP**, 2004. Disponível: <<https://repositorio.unesp.br/handle/11449/67711>>.

NWAICHI, E.O.; NTORGBO, S.A. Assessment of PAHs levels in some fish and seafood from different costal waters in the Niger Delta. **Toxicology Reports**, v.3, p.167-172, 2016.

NOAA, Screening Quick Reference Tables. Disponível em: <http://response.restoration.noaa.gov/bookshelf/122_NEW-SQuiRTs.pdf>.

NOVACK, A.M.; MATTIELLO, E.R. TETERICZ, A. M.; MANENTI, D.R.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; MÓDENES, A.N. **Estudo da toxicidade em efluentes de indústrias de tintas tratado por Eletrofloculação**. III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência, Toledo, PR, 2013.

OLLER, I., MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of the Total Environment**, v.409, 4141–4166, 2011.

PALÁCIO, S.M.; NOGUEIRA, D.A.; MANENTI, D.R.; MÓDENE, A.N.; QUIÑONES, F.R.E.; BORBA, F.H. Estudo da toxicidade de efluente têxtil tratado por foto-fenton artificial utilizando as espécies *Lactuca Sativa* e *Artemia Salina*. **ENGEVISTA**, v.14, nº.2, p. 127-134, agosto 2012.

PAVEI, P.T. **Caracterização e estudo do comportamento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em ecossistemas aquáticos contaminados pelas atividades de mineração de carvão**. Dissertação de Mestrado. Criciúma- SC: Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2007.

PENG, N.; LI, Y.; LIU, Z.; LIU, T.; GAI, C. Emission, distribution and toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during municipal solid waste (MSW) and coal co-combustion. **Science of the Total Environment**, v.565, p.1201-1207, 2016.

PEREIRA NETTO, A.D.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus Derivados Nitrados(NHPAS): Uma Revisão Metodológica. **Química Nova**, v. 23, nº 6, 2000.

PERERA, F.; TANG, D.; WHYATT, R.; LEDERMAN, S.A.; JEDRYCHOWSKI, W. DNA Damage from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Measured by Benzo[a]pyrene-DNA Adducts in Mothers and Newborns from Northern Manhattan, The World Trade Center Area, Poland, and China. **Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention**, v. 14(3), p. 709-714, 2005.

PÉTROVIC, M.; GONZALES, S.; BARCELÓ, D. Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water. **Trends in Analytical Chemistry**, v.22, nº10, 2003.

PINHATI, F.R. **Caracterização Molecular da População Microbiana do lodo de Refinaria de Petróleo por PCR-DGGE e RAPD**. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro. RJ: UFRJ, 2008.

POLAKIEWICZ, L. **Estudo de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nos estuários de Santos e São Vicente – SP utilizando diatomito como material adsorvente**. Tese de Mestrado. São Paulo, SP: IPEN, 2008.

REBESSI, A. C.; MEDINA, A.F.; PEREIRA, B.; FRANÇA, D.; SANTOS, D.F.; MENDES, F.; RODRIGUES, G.; NASCIMENTO E SILVA, J.H.; GREVE, L.F.; CIRIBELLO, L.; LIMA, L.F.; MARCHINI, L.; FELIX, M.; NAVARRO, M.; CHINELATTO, M.R.; OVÍDIO, T.T.; BRITO, N.N. Estudo da toxicidade crônica do herbicida glifosato em sementes de milho, de quiabo e rucúla. **Engenharia Ambiental - Espírito Santo do Pinhal**, v. 8, nº 2, p.17- 27, abr. /jun. 2011.

REDDY, K.R. e CHANDHURI, K.S. Fenton-like oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soils using electrokinetics. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, p. 1429, 2009.

REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL, Contaminantes Emergentes. Ano 81, nº 738, p.4-13, 1º trimestre de 2013.

RQI, ABQ, 2017. Disponível em: <[http://www.abq.org.br/rqi/2011/733/RQI-733-pagina8-Conta minantes-Emergentes.pdf](http://www.abq.org.br/rqi/2011/733/RQI-733-pagina8-Conta%20minantes-Emergentes.pdf)>. Acesso em: 10/06/2017.

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

ROCHA, O.R.S. **Avaliação de diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de resíduos de petróleo**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN: UFRN, 2010.

RODIL, R.; SCHELLIN, M.; POPP, P. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in water and beverages using membrane- assisted solvent extraction in combination with large volume injection-gas chromatography – mass spectrometric detection. **Journal of Chromatography A**, v. 1163, p. 288-297, 2007.

ROSE, M.; HOLLAND, J.; DOWDING, A., PETCH, S.R.G.; WHITE S.; FERNANDES, A.; MORTIMER, D. Investigation into the formation of PAHs in foods prepared in the home to determine the effects of frying, grilling, barbecuing, toasting and roasting. **Food and Chemical Toxicology**, v. 78, p. 1-9, 2015.

RUAS, D.C. **Aplicação do processo oxidativo avançado H_2O_2 /UV como pós-tratamento de reator anaeróbico em efluentes de indústrias de celulose kraft branqueada**. Dissertação de mestrado, São Carlos-SP, Universidade de São Paulo, 2008.

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

RUIZ-FERNÁNDEZ, A.C.; SPROVIERI, M.; PIAZZA, R.; FRIGNANI, M.; SANCHEZ-CABEZA, J.A.; FEO, M.L.; BELLUCCI, L.G.; VECCHIATO, M.; PE´REZ-BERNAL, L.H.; PA´EZ-OSUNA, F. 210 Pb-derived history of PAH and PCB accumulation in sediments of a tropical inner lagoon (Las Matas, Gulf of Mexico) near a major oil refinery. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.82, p.136 – 153, 2012.

SALES, R.V.L. **Avaliação e tratamento de bisfenol a (bfa) em efluente industrial empregando processos oxidativos avançados**. Dissertação de Mestrado, Recife, PE, UFPE, 2015.

SANTOS, F. V.; AZEVEDO, E. B.; SANT'ANNA JR., G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalysis as a tertiary treatment for petroleum refinery wastewaters. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, nº 4, p. 451 - 460, 2006.

SÁNCHEZ, N.E.; SALAFRANCA, J.; CALLEJAS, A.; MILLERA, A.; BILBAO, R.; ALZUETA, M.U. Quantification of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS). **Fuel**, v. 107, p. 246-253, 2013.

SARRIA-VILLA, R.; OCAMPO-DUQUE, W.; PÁEZ, M.; SCHUHMACHER, M.; Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. **Science of the Total Environment**, v.540, p. 455-465, 2016.

SANTAELLA, S.T.; SILVA JÚNIOR, F.C.G.; GADELHA, D.A.C.; COSTA, K.O.; AGUIAR, R.; ARTHAUD, I.D.B.; LEITÃO, R.C. Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. **Eng. Sanit. Ambient.**, v.14, nº 1, jan/mar, p.139-148, 2009.

SANTOS, M.A.P.F.; VINCENSOTTI, J.; MONTEIRO, R.T.R. Sensitivity of four test organism (*Chironomus xanthus*, *Daphnia magna*, *Hydra attenuate* and *Pseudokirchneriella subcapitata*) to NaCl: an Alternative Reference Toxicant. **J.Braz. Soc.Ecotoxicol.**, v.2, nº 3, 2007.

SHAHREZAEI, F.; MANSOURI, Y.; ZINATIZADEH, A.A.L.; AKHBARI, A. Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO₂ nanoparticles. **Powder Technology**, 221, p. 203–212, 2012.

SILVA, J.N.; MATTIOLO, S.R. **Estudo da germinação e crescimento de sementes de Alface (*Lactuca Sativa*) na presença de Rotenat**. Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo, CTMSP. Disponível em: http://pelicano.ipen.br/pibic/cd-virtual/2010%20-20AUGUSTO%20RUSCHI/pdf/ctmsp_06_resumo.pdf. Acesso em: 14 mar.2017.

SILVA, G.S. **Avaliação do Estado de Degradação e Capacidade de Suporte da Bacia do Rio Atibaia- Região de Campinas/ Paulínia – SP.** Tese de Doutorado. Campinas, SP: UNICAMP, 2004.

SILVA, P.T.S. (a) **Estudo dos Processos Oxidativos Avançados para o Tratamento dos Solos Contaminados por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.** Tese de Doutorado. Recife, PE: UFPE, 2007.

SILVA.T.C.F. (b) **Processos Oxidativos Avançados para tratamento de efluentes de indústria de celulose kraft branqueada.** Dissertação de Mestrado. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2007.

SILVA, P.T.S.; LOCATELLI, M.A.F.; JARDIM, W.F.; NETO, B.B.; MOTTA, M.; CASTRO, G.R.; SILVA, V.L. Endogenous Iron as a Photo-Fenton Reaction Catalyst for the Degradation of Pah's in Soils. **J. Braz. Chem. Soc.**,v. 19, nº 2, p. 329-336, 2008.

SILVEIRA, M.A.K.; CALDAS, S.S.; ESCARRONE, A.L.V.; CERQUEIRA, M.B.R.; PRIMEL, A.G. Otimização de método para determinação simultânea de produtos farmacêuticos e de higiene pessoal em água empregando SPE e LC-ESI-MS/MS. IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry, 2011, Salvador, BA. **Resumos.** Salvador, BA, 2011.

SIRTORI, C. **Estudo da potencialidade do processo fotoeletroquímico para remediação de águas contaminadas por cianobactérias.** Dissertação de Mestrado. Curitiba, PR: UFPR, 2006.

SOARES, V.R.B.; ROCHA, F.R.P.; REIS, B.F.; TEIXEIRA, L.S.G. Dispositivo para extração líquido-líquido em sistemas de análise em fluxo. **Química Nova**, v.38, nº 7, p.992-994, 2015.

SÖDERSTRÖM, H.; LINDBERG, R.H.; FICK, J. Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 623-630, 2009.

SODRÉ, F.F.; LOCATELLI, A.F.; JARDIM, W.F. Sistema Limpo Em Linha Para Extração Em Fase Sólida De Contaminantes Emergentes Em Águas Naturais. **Química Nova**, v. 33, nº 1, p. 216 - 219, 2010.

SOUZA, B.M. **Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reuso de Efluentes de Refinaria de Petróleo**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2010.

SOUZA, K.R. **Degradação foto-Fenton de Carbono Orgânico Total em efluentes da indústria de beneficiamento de Castanha de Caju**. Dissertação de Mestrado. Natal, RN: UFRN, 2005.

SOUZA, D.P. **Avaliação de Contaminantes Emergentes do tipo HPA no Riacho Algodoados, Suape-PE e tratamento via Processo Oxidativo Avançado**. Dissertação de Mestrado. Recife, PE, 2012.

SUAVE, J. **Degradação fotocatalítica heterogênea de polivinilpirrolidona dissolvida em água**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.

SUMAN, S.; SINHA, A.; TARAFDAR, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentration levels, pattern, source identification and soil toxicity assessment in urban traffic soil of Dhanbad, India. **Science of the Total Environment**, v. 545-546, p. 353-360, 2016.

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 103–108, 2008.

TALIB, A.; RANDHIR, T.O. Managing emerging contaminants in watersheds: Need for comprehensive, systems-based strategies. **Sustainability of Water Quality and Ecology**, 2016.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. **Processos Oxidativos Avançados**. Caderno Temático, v.03, 2004.

TENNANT, R.W. **Cellular and Genetic Toxicology Branch**, Department of Health and Human Resources, National Institutes of Health, National Institute of Environmental Health Sciences, Research Triangle Park, North Carolina, 2014.

THOMAIDIS, N.S.; ASIMAKOPOULOS, A.G.; BLETSSOU, A.A. Emerging Contaminants: A Tutorial Mini-Review. **Global Nest Journal**, v.14, p.72-79, 2012.

TESSARO, E.P. **Avaliação de Processos Oxidativos para o tratamento ambientalmente adequado de fluidos de corte**. Dissertação de Mestrado. São Carlos. SP: USP, 2008.

TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. **Química Nova**, v. 32, nº 8, p. 2058-2063, 2009.

TIWARI, M.; SAHU, S.K.; PANDIT, G.G. Distribution of PAHs in different compartment of creek ecosystem: Ecotoxicological concern and human health risk. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v.50, p. 58-66, 2017.

TOMINAGA, M.Y. Programa de Monitoramento Global de POPs – Região da América Latina e Caribe. IX Latin American Symposium on Environmental and Sanitary Analytical Chemistry, 2011, Salvador, BA. **Resumos**. Salvador, BA, 2011.

TONGO, I.; OGBEIDE, O.; EZEMONYE, L. Human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in smoked fish species from markets in Southern Nigeria. **Toxicology Reports**, v.4, p. 55-61, 2017.

TONY, M. A.; ZHAO, Y. Q.; PURCELL, P. J.; EL-SHERBINY, M. F. Evaluating the photo-catalytic application of Fenton's reagent augmented with TiO_2 and ZnO for the mineralization of an oil-water emulsion. **Journal of Environmental Science and Health Part A**, v.44, p. 488–493, 2009.

TORRES, M.A.; CHEMINSKI, T. Avaliação da Degradação de Corante Têxtil por Processos Fenton e Foto-Fenton. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2013.

TRISCIANI, A.; PERRA, G.; CARUSO, T.; FOCARDI, S.; CORSI, I. Phase I and II biotransformation enzymes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the Mediterranean mussel (*Mytilus galloprovincialis*, Lamarck, 1819) collected in front of an oil refinery. **Marine Environmental Research**, 79, p. 29 -36, 2012.

VANDERMEERSCH, G.; LOURENÇO, H.M.; ALVAREZ-MUÑOZ, D.; CUNHA, S.; DIOGÈNE, J.; CANO-SANCHO, GERMAN.; SLOTH, J.J.; KWADIJK, C.; BARCELO, D.; ALLEGAERT, W.; BEKAERT, K.; FERNANDES, J.O.; MARQUES, A.; ROBBENS, J. Environmental contaminants of emerging concern in seafood - European database on contaminant levels. **Environmental Research**, v.143, p.29-45, 2015.

VEIGA, I.G. **Avaliação da Origem dos Hidrocarbonetos em Sedimentos Superficiais de Manguezais da Região Norte da Baía de Todos os Santos/Bahia**. Dissertação de Mestrado. Macaé, RJ: UENF, 2003.

VERONESE, G. **Diagnósticos dos resíduos sólidos e líquidos gerados na refinaria Alberto Pasqualini REFAP S.A.** Monografia do curso de Engenharia Química. Rio Grande do Sul, RS: UFRS, 2010.

VILLA, R.D.; SILVA, M.R. A.; NOGUEIRA, R.F.P. Potencial de aplicação do processo Foto-Fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. **Química Nova**, v. 30, nº 8, p. 1799-1803, 2007.

VISCO, G.; CAMPANELLE, L.; NOBILI, V. Organic Carbonic and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. **Microchemical Journal**, v. 79, p.185– 191, 2005.

WANG, N.; ZHENG, T.; ZHANG, G.; WANG, P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 762-787, 2016.

WU, J.; HOU, H.; RITZ, B.; CHEN, Y. Exposure ti Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and missed abortion in early pregnancy in a Chinese population. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 2312-2318, 2010.

WU, X.; SHAO, Y. Study of Kinetics Mechnism of PAHs Photodegradation in Solution. **Procedia Earth and Planetary Science**, v.17, p. 348-351, 2017.

YAO, C.; LI, T.; TWU, P.; PITNER, W.R.; ANDERSON, J.L. Selective extraction of emerging contaminants from water samples by dispersive liquid-liquid microextraction usng funcionalized ionic liquids. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 1556-1566, 2011.

YAP, C.L.; GAN. S.; NG, H.K. Fenton Based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons – contaminated soils. **Chemosphere**, v.83, p.1414-1430, 2011.

YERUSHALMI, L.; ROCHELEAU, S.; CIMPOIA, R.; SARRAZIN, M.; SUNAHARA, G.; PEISAJOVICH, A.; LECLAIR, G.; GUIOT, S.R. Enhanced Biodegradation of Petroleum Hydrocarbons in Contaminated Soil. **Bioremediation Journal**, 7(1), p.37–51, 2003.

YOUNG, B.J.; RIERA, N.I.; BEILLY, M.E.; BRES, P.A.; CRESPO, D.C.; RONCO, A.E. Toxicity of the effluent from na anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicological and Environmental Safety**, v.76, p.182-186, 2012.

ZAIDAN, L.E.M.C. **Análise do fenol e seus derivados via cromatografia líquida de alta eficiência e tratamento do poluente orgânico empregando processos oxidativos avançados.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, UFPE, 2015.

ZHANG, Y., XIN, Q., CONG, Y., WANG, Q., JIANG, B. Application of TiO₂ nanotubes with pulsed plasma for phenol degradation. **Chemical Engineering Journal**, 215–216, 261–268, 2013.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Balanço de Massa.

Balanço de Massa sobre A:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_3 + k_1)C_A \quad (\text{A-1})$$

Balanço de Massa sobre B:

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1C_A - k_2C_B \quad (\text{A-2})$$

Sabendo-se que em $t = 0$,

$$C_A = C_{A0} = 1 \text{ e que } C_B = C_{B0} = 0. \quad (\text{A-3})$$

Com base nas condições descritas em A-3, a equação A-1 fica:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_3 + k_1)dt \rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A} = (k_3 + k_1) \int_0^t dt \quad (\text{A-4})$$

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = (k_3 + k_1)t \rightarrow \frac{C_A}{C_{A0}} = e^{-(k_3 + k_1)t} \quad (\text{A-5})$$

$$C_A = e^{-(k_3 + k_1)t} \quad (\text{A-6})$$

Substituindo as condições de A-3 na equação A-2, temos:

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2C_B = k_1C_A = k_2e^{-(k_3 + k_1)t} \quad (\text{A-7})$$

Têm-se então:

$$\frac{dC_B}{dt} + k_2C_B = 0 \quad (\text{A-8})$$

E C_B :

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_2dt \rightarrow \ln C_B = -k_2t + k \quad (\text{A-9})$$

$$C_B = C_1e^{-k_2t} \quad (\text{A-10})$$

Logo:

$$-k_2 C_1 e^{-k_2 t} + C_1' e^{-k_2 t} + k_2 C_1 e^{k_2 t} = k_1 e^{-(k_3+k_1)t} \quad (\text{A-11})$$

$$C_1' e^{-k_2 t} = k_1 e^{-(k_3+k_1)t} \rightarrow C_1' = k_1 e^{-(k_3+k_1-k_2)t} = k_1 e^{-(k_3+k_1)t} + C \quad (\text{A-12})$$

Reescrevendo a equação:

$$C_B = C_1 e^{-k_2 t} = \left(-\frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3+k_1-k_2)t} + C \right) e^{-k_2 t} \quad (\text{A-13})$$

$$C_B = C e^{-k_2 t} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3+k_1)t} \quad (\text{A-14})$$

Substituindo as condições de A-3 na equação A-14, teremos o valor de C:

$$0 = C - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} \rightarrow C = \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} \quad (\text{A-15})$$

Logo, a expressão de C_B :

$$C_B = \left(\frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3+k_1-k_2)t} \right) e^{-k_2 t} \quad (\text{A-16})$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_2 t} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3+k_1)t} \quad (\text{A-17})$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-(k_3+k_1)t}) \quad (\text{A-18})$$

Como:

$$C_r = C_A + C_B$$

$$C_r = e^{-(k_3+k_1)t} + \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_3 t} - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3+k_1)t} \quad (\text{A-19})$$

$$C_r = \left(1 - \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2}\right) e^{-(k_3 + k_1)t} + \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_2 t} \quad (\text{A-20})$$

Expressão final para C_r é:

$$C_r = \frac{k_3 - k_2}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-(k_3 + k_1)t} + \frac{k_1}{k_3 + k_1 - k_2} e^{-k_2 t} = \frac{[COT]}{[COT_0]} \quad (\text{A-21})$$

$$\frac{C_A + C_B}{C_A^0} = \frac{COT}{COT^0} = \frac{k_1}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_3 - k_2}{k_1 + k_3 - k_2} e^{-(k_1 + k_3)t} \quad (\text{A-22})$$

k_3 pode ser muito menor do que k_1 ou k_2 :

$$\frac{C_A + C_B}{C_A^0} = \frac{COT}{COT^0} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t} \quad (\text{A-23})$$

APÊNDICE B - Concentrações das Amostras 1 e 2.

TABELA B-1: Valor médio da concentração dos HPA encontrados nas Amostras 1 e 2.

HPA	Concentração ($\mu\text{g. L}^{-1}$)	
	Amostra 1	Amostra 2
Naftaleno	34,12	24,22
Acenaftileno	2,64	6,20
Acenafteno	8,30	1,03
Fluoreno	6,64	2,32
Fenantreno	22,40	9,94
Antraceno	4,57	5,49
Fluoranteno	15,43	8,61
Pireno	8,57	5,00
Benzo[a]antraceno	3,44	2,27
Criseno	5,81	4,74
Benzo[b]fluoranteno	1,27	1,07
Benzo[k]fluoranteno	9,17	5,67
Benzo[a]pireno	2,00	1,46
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,92	1,14
Dibenzo[a,h]antraceno	0	0
Benzo[g,h,i]perileno	0,74	1,40
Σ HPA	127,04	80,57

APÊNDICE C - Conversão do COT (%) das Amostras 1 e 2.

TABELA C-1: Conversão do COT (%) da Amostra 1 nos reatores UV-A e *Sunlight*.

Conversão do COT (%) – Amostra 1		
Ensaio	Reator UV-A (%)	Reator <i>Sunlight</i> (%)
1	19,90	31,88
2	32,05	31,18
3	30,48	39,88
4	30,53	28,33
5	23,20	59,06
6	26,12	59,42
7	22,14	61,15
8	34,94	66,02
9	17,90	41,20
10	16,59	35,82
11	18,40	35,31

TABELA C-2: Conversão do COT (%) da Amostra 2, radiações UV-A e *Sunlight*.

Conversão do COT (%) – Amostra 2		
Ensaio	Reator UV-A (%)	Reator <i>Sunlight</i>
1	8,06	28,09
2	10,92	28,71
3	6,96	22,71
4	13,04	23,37
5	13,48	35,71
6	7,55	37,03
7	13,26	36,67
8	13,99	37,05
9	11,43	27,32
10	11,94	23,66
11	12,45	26,37