



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**BTEX: DESENVOLVIMENTO DE BARRAS DE  
EXTRAÇÃO SORTIVA, DETERMINAÇÃO EM  
EFLUENTE HOSPITALAR E DEGRADAÇÃO POR  
MEIO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM  
TiO<sub>2</sub> SUPORTADO EM POLÍMEROS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Daiane Skupin da Silva**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2012**

**BTEX: DESENVOLVIMENTO DE BARRAS DE EXTRAÇÃO  
SORTIVA, DETERMINAÇÃO EM EFLUENTE HOSPITALAR  
E DEGRADAÇÃO POR MEIO DE FOTOCATÁLISE  
HETEROGÊNEA COM TiO<sub>2</sub> SUPORTADO EM POLÍMEROS**

**Daiane Skupin da Silva**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Química.**

**Orientador: Prof.Tit.Dr. Ayrton Figueiredo Martins**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2012**

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Química**

**A Comissão Examinadora, abaixo assinada aprova a Dissertação de  
Mestrado**

**BTEX: DESENVOLVIMENTO DE BARRAS DE EXTRAÇÃO SORTIVA,  
DETERMINAÇÃO EM EFLUENTE HOSPITALAR E DEGRADAÇÃO  
POR MEIO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO<sub>2</sub>  
SUPPORTADO EM POLÍMEROS**

elaborada por  
**Daiane Skupin da Silva**

como requisito parcial da obtenção do grau de  
**Mestre em Química**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

**Ayrton Figueiredo Martins, Prof. Dr.**  
(Orientador/Presidente)

---

**Edson Luiz Foletto, Prof. Dr. (UFSM)**

---

**Osmar Damian Prestes, Prof. Dr. (UNIPAMPA)**

Santa Maria, 24 de fevereiro de 2012.

**Dedico esta dissertação de mestrado aos meus pais  
Janir e Antonia e ao meu irmão Douglas.**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Ayrton Martins pela oportunidade e orientação ao longo deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, financiador desta dissertação.

Aos Professores Osmar Damian Prestes e Edson Luiz Foletto pela participação na banca examinadora e pelas sugestões.

Aos Professores Daniel Ricardo Arsand, Martha Bohrer Adaime e Marcelo Luís Wilde pela participação e sugestões no exame de qualificação.

Ao Prof. José Neri Paniz pela ajuda com as lâmpadas-UV.

Ao Prof. Aleir De Paris pela cessão do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao funcionário eletrotécnico Paulino pelas colaborações.

Aos funcionários do PPGQ.

Aos colegas e amigos do LATER: Carla Brenner, Francieli Mayer, Sheila Montipó, Daniel Arsand, Daiane Balconi, Marcelo Wilde, Giovanni Pedroso, Luciane Minetto e Carlos Almeida, pelo convívio, incentivo e colaboração durante o desenvolvimento desta dissertação.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

Aos meus pais, ao meu irmão e ao meu namorado pelo incentivo, amor, carinho e compreensão.

Aos demais familiares que sempre me incentivaram.

E a Deus por me dar coragem e força para superar momentos difíceis.

**"Aceitar o que não se pode mudar revela sabedoria. Confie na vida. Ela sempre sabe o que é melhor pra você." (Zibia Gasparetto)**

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Universidade Federal de Santa Maria

### **BTEX: DESENVOLVIMENTO DE BARRAS DE EXTRAÇÃO SORTIVA, DETERMINAÇÃO EM EFLUENTE HOSPITALAR E DEGRADAÇÃO POR MEIO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA COM TiO<sub>2</sub> SUPORTADO EM POLÍMEROS**

AUTORA: DAIANE SKUPIN DA SILVA  
ORIENTADOR: AYRTON FIGUEIREDO MARTINS  
Santa Maria, 24 de fevereiro de 2012.

Neste trabalho foram desenvolvidas barras de extração sortiva, de baixo custo, utilizando-se adesivo comercial à base de polidimetilsiloxano (PDMS), para pré-concentração e determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) no efluente do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM). Para investigar as variáveis independentes significativas na extração sortiva de BTEX aplicou-se planejamento fatorial fracionado ( $2^{6-2}$ ). As melhores condições obtidas, em solução aquosa e em efluente hospitalar foram: 25 °C e 15 minutos de adsorção; 35 °C e 30 minutos de dessorção; pH 9. Desta forma, obtiveram-se taxas de recuperação de BTEX em solução aquosa entre 72,2 – 74,0% com desvio padrão relativo (RSD) entre 5,5 – 6,5%. Já para o efluente hospitalar fortificado com os analitos, as taxas de recuperação variaram em torno de 71,9 – 74,8% (RSD 4,7 – 5,6%). As concentrações de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno encontradas no efluente do HUSM foram, respectivamente: 1,2 µg L<sup>-1</sup> (RSD 4,6%); 10,4 µg L<sup>-1</sup> (RSD 2,1%); 1,8 µg L<sup>-1</sup> (RSD 4,4%); 15,9 µg L<sup>-1</sup> (RSD 3,5%). O emprego de barras suspensas de PDMS dispensa a etapa morosa de filtração à vácuo do efluente e permitiu que compostos voláteis como BTEX pudessem ser determinados diretamente por HPLC-FLD, o que, no melhor de nosso conhecimento, não tem ainda registro na literatura. Como metodologia de remediação aplicou-se processos oxidativos, fotocatalise heterogênea e fotólise direta, empregando-se reator tanque agitado com jaqueta termostática. A radiação ultravioleta (UV) foi gerada por lâmpada de vapor de mercúrio de pressão média, 125 W e 401 W m<sup>-2</sup>. Barras poliméricas, com polidimetilsiloxano (PDMS) ou poliuretano (PU), e TiO<sub>2</sub> suportado foram preparadas a fim de avaliar a degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar por meio de fotocatalise heterogênea. As barras poliméricas foram testadas na ausência de radiação UV e os resultados demonstraram que os analitos não são adsorvidos de maneira irreversível, em ambos os tipos

de barras poliméricas, o que poderia mascarar a fotodegradação. A eficiência global do sistema com  $\text{TiO}_2$  imobilizado, para amostras de efluente, é maior que com  $\text{TiO}_2$  em suspensão (e, maior ainda que na fotólise simples). Para a solução aquosa, totalmente transparente, a fotólise direta apresentou maior eficiência na degradação de BTEX. As melhores condições, do planejamento fatorial ( $3^{3-1}$ ), para a degradação completa de BTEX em solução aquosa foram: 20 °C, pH 5 e fotólise direta (irradiação sem barras poliméricas com  $\text{TiO}_2$ ). Em efluente hospitalar fortificado com os analitos as melhores condições foram: 20 °C, pH 9 e irradiação com uso de barras de PDMS/ $\text{TiO}_2$ . Em 120 min de irradiação ocorre a degradação de 100%, para todos os analitos, porém a redução da DQO ficou em torno de 25%, em efluente hospitalar. Utilizando o reator tanque agitado e tendo benzeno como composto modelo, nos testes de toxicidade com o bioindicador *Artemia salina*, a redução da  $\text{LC}_{50}$  foi de 65% comparada com a  $\text{LC}_{50}$  do efluente sem tratamento.

**Palavras-chave:** BTEX. Efluente hospitalar. Barras de extração sortiva de baixo custo. Fotocatálise heterogênea.  $\text{TiO}_2$  suportado em polímeros.



## ABSTRACT

Master Dissertation  
Post-Graduation Course in Chemistry  
Federal University of Santa Maria, RS, Brazil

### **BTEX: DEVELOPMENT OF BARS SORPTIVE EXTRACTION, DETERMINATION IN HOSPITAL EFFLUENT AND DEGRADATION BY HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS WITH TiO<sub>2</sub> SUPPORTED IN POLYMERS.**

AUTHOR: DAIANE SKUPIN DA SILVA  
ADVISER: AYRTON FIGUEIREDO MARTINS  
Santa Maria, February 24, 2012.

In this work were developed low cost bars of sorptive extraction, using commercial adhesive based on polydimethylsiloxane (PDMS) for the preconcentration and determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) in effluent from the University Hospital of Santa Maria (HUSM). It was applied multivariate fractional factorial design ( $2^{6-2}$ ) to investigate the significance of the independent variables for the sorptive extraction of BTEX. The best conditions in aqueous solution and in hospital effluent were: 25 °C and 15 min of adsorption, 35 °C and 30 min of desorption, pH 9. Thus, in aqueous solution it was obtained recovery rates of BTEX between 72.2 –74.0%, with RSD between 5.4 and 6.4%, while, for hospital effluent spiked with the analytes, the recovery rates ranged around 72.0 – 74.8% with RSD between 4.68 and 5.62%. The concentrations of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene found in the effluent of HUSM were, respectively: 1.2  $\mu\text{g L}^{-1}$  (RSD 4.6%), 10.4  $\mu\text{g L}^{-1}$  (RSD 2.1%), 1.7  $\mu\text{g L}^{-1}$  (RSD 4.4%), 15.8  $\mu\text{g L}^{-1}$  (RSD 3.5%). The use of bars of sorptive extraction of PDMS have been eliminated the morose stage of vacuum filtration of the effluent and allowed the determination of volatile compounds as BTEX by HPLC-FLD, which to the best of our knowledge, there are not reported in the literature yet. As remediation methodology was applied oxidative processes, heterogeneous photocatalysis and direct photolysis, it was used a stirred tank reactor with thermostatic jacket. Ultraviolet radiation (UV) was generated by mercury vapor lamp medium pressure, 125 W and 401 W  $\text{m}^{-2}$ . Polymer bars were prepared with polydimethylsiloxane (PDMS) or polyurethane (PU) and TiO<sub>2</sub> supported in order to evaluate the degradation of BTEX in aqueous solution and in effluent hospital by heterogeneous photocatalysis. The polymer bars were tested in the absence of UV radiation and the results showed that the analytes do not adsorb themselves in a irreversible way, in both kinds of polymer bars, which could mask the photodegradation. The overall efficiency of the system with TiO<sub>2</sub> immobilized, for samples of effluent, is higher

than with TiO<sub>2</sub> in suspension (and for direct photolysis). To the aqueous solution, fully transparent, the direct photolysis showed better efficiency in the degradation of BTEX. The best conditions for the factorial design ( $3^{3-1}$ ) to the complete degradation of BTEX in aqueous solution were: 20 °C, pH 5 and photolysis (irradiation without TiO<sub>2</sub> polymer bars). For hospital effluent in wastewater spiked with the analytes the best conditions were: 20 °C, pH 9 and the use of irradiation with PDMS/TiO<sub>2</sub> bars. At 120 min of irradiation it happens the degradation of 100% for all analytes, but the reduction of Chemical Oxygen Demand (COD) was around 25% in hospital effluent. Using a stirred tank reactor, with benzene as a model compound, in toxicity tests with the bioindicator *Artemia salina*, the reduced of LC<sub>50</sub> was 65% compared with the LC<sub>50</sub> of the effluent without treatment.

**Keywords:** BTEX. Effluent hospital. Low cost sorptive extraction bars. Heterogeneous photocatalysis. TiO<sub>2</sub> immobilized in polymers.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema comparativo entre as técnicas convencionais de extração de compostos orgânicos.....	6
Figura 2 – Técnicas de microextração de compostos orgânicos. ....	7
Figura 3 – Estrutura molecular do oligômero de PDMS. ....	8
Figura 4 – Esquema da barra comercial de PDMS para SBSE: (a) haste de aço inox; (b) revestimento de vidro; (c) fase extratora de PDMS. ....	9
Figura 5 – PAOs que envolvem a geração de radicais HO <sup>•</sup> . ....	12
Figura 6 – Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador TiO <sub>2</sub> (e <sup>-</sup> : elétron fotogerado na banda de condução; h <sup>+</sup> : lacuna gerada na banda de valência; RX <sub>ads</sub> : substrato; RX <sup>+</sup> <sub>ads</sub> : substrato oxidado).....	15
Figura 7 – Representação esquemática do sistema de tratamento de efluentes adotado pelo HUSM: (a) fossa séptica conjugada a (b) filtro anaeróbio. ....	18
Figura 8 – Fluxograma experimental. ....	22
Figura 9 – Sistema de esgotos, sistema de tratamento de efluentes do HUSM e ponto de amostragem.....	23
Figura 10 – Materiais utilizados no preparo das barras extratoras de PDMS. ....	25
Figura 11 – (a) Esquema da mini-barra de PDMS para otimização da extração sortiva de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar; (b) foto das mini-barras de PDMS.....	26
Figura 12 – (a) Esquema da barra suspensa de PDMS para a extração sortiva de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar; (b) foto das barras suspensas de PDMS.....	26
Figura 13 – Representação esquemática da otimização da SBSE de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar utilizando mini-barras de PDMS (7 mm, φ 3,5 mm). (a) processo de adsorção dos analitos na fase extratora e (b) processo de dessorção em solvente. ....	28
Figura 14 – Esquema da etapa de pré-concentração de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar utilizando barras suspensas de PDMS. (a) procedimento de adsorção e (b) de dessorção dos analitos em solvente. ....	29
Figura 15 – Materiais utilizados no preparo das barras de TiO <sub>2</sub> imobilizado em polímeros. ...	30
Figura 16 – (a) Esquema da barra de TiO <sub>2</sub> imobilizado em polímeros produzida em laboratório para a aplicação de PAOs; (b) foto das barras de PDMS/TiO <sub>2</sub> .....	31
Figura 17 – (1) Reator tanque agitado <i>home made</i> utilizado na aplicação dos PAOs. (2) Barras poliméricas, com TiO <sub>2</sub> suportado, em volta do tubo de quartzo. (3) Esquema representativo do sistema fotocatalítico: (a) reator – vista interna; (b) barras poliméricas com TiO <sub>2</sub> suportado; (c) lâmpada UV com tubo protetor de quartzo; (d) termômetro digital; (e) bomba dosadora; (f) reservatório com água e gelo; (g) entrada e (h) saída de água; (i) agitador magnético; (j) orifício para coleta de amostras; (k) rolha de silicone.....	33
Figura 18 – Cromatogramas dos testes de estabilidade de solução-padrão de BTEX 1 mg L <sup>-1</sup> , no primeiro e no trigésimo dia nas condições avaliadas: temperatura ambiente; temperatura ambiente na ausência de luz e 4° C na ausência de luz. Picos correspondentes: (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno e (d) xileno. ....	39

Figura 19 – Curva de equilíbrio de adsorção de benzeno na fase extratora PDMS. Condições: solução aquosa (pH 7), adsorção: 25 °C e 15 min; dessorção: 25 °C e 15 min. ....	41
Figura 20 – Diagramas de Pareto para SBSE de BTEX em solução aquosa.....	43
Figura 21 – Diagramas de Pareto para SBSE de BTEX em efluente hospitalar. ....	45
Figura 22 – Efeito de variação do número de barras e tipo de disposição no processo de extração, na etapa de pré-concentração de BTEX (média entre experimentos em solução aquosa e em efluente hospitalar): (1) mini-barra de PDMS (7 mm, $\phi$ 3,5 mm); (2) barra de PDMS (50 mm, $\phi$ 5 mm); (3) duas barras de PDMS (50 mm, $\phi$ 5 mm); (4) duas barras suspensas de PDMS (50 mm, $\phi$ 5 mm). Condições de extração: adsorção (25 °C e 15 min); dessorção (35 °C e 30 min) em metanol; pH 9.....	51
Figura 23 – Concentrações de BTEX detectadas na canalização geral do efluente do HUSM. ....	53
Figura 24 – Micrografia eletrônica de varredura de TiO <sub>2</sub> suportado em (a) PDMS e (b) PU. Vista interna (corte vertical) das barras poliméricas com TiO <sub>2</sub> .....	56
Figura 25 – Desempenho dos PAOs na degradação de BTEX em solução aquosa. Condições: pH 5, 20 °C.....	57
Figura 26 – Desempenho dos PAOs na degradação de BTEX em efluente hospitalar. Condições: pH 9, 20 °C.....	58
Figura 27 – Diagramas de Pareto para a degradação de BTEX em solução aquosa por meio de PAOs.....	61
Figura 28 – Diagramas de Pareto para a degradação de BTEX em efluente hospitalar por meio de PAOs.....	63
Figura 29 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio usada na aplicação de POAs: (a) sem bulbo de proteção e (b) com o bulbo de proteção.....	65
Figura 30 – Cromatogramas da degradação de BTEX em solução aquosa. Condições: 20 °C, pH 5 e ausência de TiO <sub>2</sub> (Fotólise simples). ....	66
Figura 31 – Cromatogramas da degradação de BTEX em efluente hospitalar. Condições: 20 °C, pH 9 e barras de PDMS/TiO <sub>2</sub> + UV.....	67
Figura 32 – Formação de intermediários fenólicos no processo de degradação de benzeno. ..	68
Figura 33 – Intermediários hidroxilados majoritários na degradação de etilbenzeno por fotocatalise heterogênea usando TiO <sub>2</sub> em suspensão.....	69
Figura 34 – Estudo cinético da degradação de BTEX em solução aquosa nos 60 min iniciais de irradiação. ....	70
Figura 35 – Estudo cinético da degradação de BTEX em efluente hospitalar nos 60 min iniciais de irradiação.....	71
Figura 36 – Inibição da toxicidade aguda (LC <sub>50</sub> ) para o benzeno durante o tratamento do efluente hospitalar por processo de fotocatalise heterogênea.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – BTEX: estruturas moleculares e propriedades físico-químicas.....	3
Tabela 2 – Fontes naturais e utilização química do benzeno. ....	4
Tabela 3 – Potencial de redução (IUPAC) de alguns oxidantes em meio aquoso.....	11
Tabela 4 – Degradação de espécies químicas de interesse via fotocatalise heterogênea. ....	16
Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos médios do efluente do HUSM. ....	19
Tabela 6– Condições cromatográficas utilizadas na determinação de BTEX.....	24
Tabela 7 – Condições utilizadas na investigação de degradação de BTEX. ....	32
Tabela 8 – Comparação de LDs e LQs de determinações de BTEX por cromatografia a gás e a líquido.....	37
Tabela 9 – Figuras de mérito da metodologia de determinação de BTEX por HPLC-FLD. ...	38
Tabela 10 – Coeficientes de determinação do modelo para a degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.....	41
Tabela 11 – Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $2^{6-2}$ ) da SBSE, variáveis independentes e resultados da recuperação de BTEX em solução aquosa. ....	42
Tabela 12 – Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $2^{6-2}$ ) da SBSE, variáveis independentes e resultados da recuperação de BTEX em efluente hospitalar. ....	44
Tabela 13 – Variáveis independentes otimizadas para a SBSE de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.....	47
Tabela 14 – Validação da SBSE para BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar utilizando mini-barras de PDMS (7 mm, $\phi$ 3,5 mm): precisão inter-dias. ....	48
Tabela 15 – Validação da etapa de pré-concentração de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar fortificado utilizando barras suspensas de PDMS (50 mm, $\phi$ 5 mm): precisão inter-dias.....	50
Tabela 16 – Influência do $\log K_{ow}$ e as taxas de recuperação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.....	51
Tabela 17 – Recuperação de BTEX em efluente hospitalar (n=3), pré-concentrado 25 vezes.	52
Tabela 18 – Custo dos materiais utilizados na produção das barras extratoras a base de PDMS. ....	54
Tabela 19 – Coeficientes de determinação do modelo para a degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.....	59
Tabela 20 – Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $3^{3-1}$ ) para a otimização da degradação de BTEX por meio de PAOs, com variáveis investigadas e taxas de degradação em solução aquosa. ....	60
Tabela 21 – Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $3^{3-1}$ ) para a otimização da degradação de BTEX por meio de PAOs, com variáveis investigadas e taxas de degradação em efluente hospitalar.....	62
Tabela 22 – Condições ótimas para a degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar por meio de PAOs.....	65
Tabela 23 – Constantes cinéticas do estudo de degradação de BTEX em solução aquosa. ....	71

Tabela 24 – Constantes cinéticas aparentes da degradação fotocatalítica de BTEX em efluente hospitalar. ....	72
Tabela 25 – Coeficientes de regressão para a degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.....	72
Tabela 26 – Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $3^{3-1}$ ) para a otimização da degradação de BTEX por meio de PAOs, com variáveis investigadas e a redução de DQO – $\eta$ DQO (%) em efluente hospitalar. ....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $\phi$ : diâmetro.  
 ANOVA: análise de variância.  
 BC: banda de condução.  
 BTEX: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno.  
 BTXs: Benzeno, Tolueno e Xilenos.  
 BV: banda de valência.  
 $C_{PDMS}$ : concentração do analito na fase de PDMS.  
 $C_w$ : concentração do analito em água.  
 DQO: demanda química de oxigênio.  
 $E^\circ$ : Potencial de redução.  
 HPLC-FLD: Cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (do inglês *high performance liquid chromatography with fluorescence detection*).  
 $HO^\cdot$ : radical hidroxil.  
 HUSM: Hospital Universitário de Santa Maria.  
 $h\nu$ : quantum de radiação eletromagnética.  
 $k$ : número de fatores.  
 $K_{ow}$ : coeficiente de partição octanol/água.  
 $K_{PDMS/w}$ : coeficiente de partição do analito entre as fases PDMS e aquosa.  
 LATER: Laboratório de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Resíduos.  
 LD: limite de detecção.  
 LLE: extração em líquido-líquido (do inglês *liquid-liquid extraction*).  
 LPME: microextração em fase líquida (do inglês *liquid phase microextraction*).  
 LQ: Limite de quantificação.  
 MEV: microscopia eletrônica de varredura.  
 $m_{PDMS}$ : massa do soluto na fase PDMS.  
 $m_w$ : massa do soluto na fase aquosa .  
 P.A.: padrão analítico.  
 PAOs: processos avançados de oxidação.  
 PC: ponto central.  
 PDMS: polidimetilsiloxano.  
 PU: poliuretano.  
 $r^2$ : coeficiente de correlação.  
 RSD: desvio padrão relativo.  
 SBSE: extração sortiva em barra de agitação (do inglês *stir bar sorptive extraction*).  
 SDME: microextração em gota suspensa (do inglês *single drop microextraction*).  
 SPE: extração em fase sólida (do inglês *solid phase extraction*).  
 SPME: microextração em fase sólida (do inglês *solid phase microextraction*).  
 UFSM: Universidade Federal de Santa Maria.  
 UV: radiação eletromagnética ultravioleta.  
 $\beta$ : razão entre o volume da amostra e volume da fase extratora.  
 $\eta_{DQO}$ : eficiência de remoção da demanda química de oxigênio.  
 $\lambda_{em}$ : comprimento de onda de emissão.  
 $\lambda_{ex}$ : comprimento de onda de excitação.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Compostos orgânicos voláteis no meio ambiente.....	3
2.1.1	BTEX .....	4
2.2	Técnicas de extração de compostos orgânicos .....	5
2.2.1	Extração sortiva em barra de agitação (SBSE).....	7
2.2.2	Princípios da SBSE.....	10
2.3	Processos avançados de oxidação (PAOs).....	11
2.3.1	Fotólise.....	12
2.3.2	Fotocatálise heterogênea .....	14
2.4	Planejamento Fatorial .....	17
2.5	Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM) .....	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	21
3.1	Reagentes e soluções .....	21
3.2	Fluxograma experimental .....	21
3.3	Coleta de amostras de efluente hospitalar.....	22
3.4	Determinação de BTEX.....	23
3.4.1	Análise cromatográfica .....	23
3.5	Estabilidade BTEX .....	24
3.6	Extração sortiva de BTEX .....	24
3.6.1	Produção de barras para a extração de BTEX .....	24
3.6.2	Otimização do processo SBSE .....	27
3.6.3	Procedimento de otimização da SBSE de BTEX .....	27
3.6.4	Validação do processo de SBSE para BTEX.....	28
3.6.5	Etapas de pré-concentração de BTEX.....	28
3.7	Apliação de PAOs para a degradação de BTEX.....	30
3.7.1	Preparo de barras de TiO <sub>2</sub> imobilizada em polímeros .....	30
3.7.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	31
3.7.3	Reator fotocatalítico.....	32
3.7.4	Otimização dos PAOs.....	33
3.7.5	Avaliação da eficiência do tratamento.....	34
3.7.5.1	Demanda Química de Oxigênio .....	35
3.7.5.2	Avaliação da toxicidade aguda.....	35
3.8	Gerenciamento de resíduos .....	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	37
4.1	Método cromatográfico.....	37
4.1.1	Escolha da técnica cromatográfica.....	37
4.1.2	Otimização do método cromatográfico.....	38
4.2	Estabilidade BTEX .....	39
4.3	Extração sortiva de BTEX .....	40
4.3.1	Otimização do processo SBSE .....	40
4.3.1.1	Solução aquosa .....	42
4.3.1.2	Efluente hospitalar .....	44
4.3.2	Efeito das variáveis principais .....	46
4.3.2.1	Efeito da adição de NaCl.....	46
4.3.2.2	Efeito do pH.....	46



4.3.2.3	Efeito da temperatura.....	47
4.3.3	Condições ótimas para SBSE de BTEX .....	47
4.3.4	Validação da SBSE .....	48
4.3.5	Etapa de pré-concentração de BTEX.....	48
4.3.6	Eficiência da extração sortiva .....	51
4.3.7	Determinação de BTEX em efluente hospitalar .....	52
4.3.8	Vantagens do uso de barras de extração de PDMS.....	53
4.3.9	Avaliação de custos .....	54
4.4	Aplicação de PAOs para a degradação de BTEX.....	55
4.4.1	Preparo de barras de TiO <sub>2</sub> imobilizada em polímeros.....	55
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	55
4.4.3	Desempenho do catalisador .....	56
4.4.4	Otimização dos PAOs .....	58
4.4.4.1	Solução aquosa .....	59
4.4.4.2	Efluente hospitalar .....	61
4.4.5	Efeitos das variáveis .....	63
4.4.5.1	Efeito do pH.....	63
4.4.5.2	Efeito da temperatura.....	64
4.4.6	Espectro de emissão da lâmpada UV .....	64
4.4.7	Condições ótimas para a aplicação dos PAOs .....	65
4.4.8	Degradação de BTEX .....	66
4.4.9	Estudo cinético de degradação de BTEX .....	70
4.4.10	Vantagens do uso de TiO <sub>2</sub> imobilizado em polímeros .....	73
4.5	Testes de toxicidade.....	74
5	CONCLUSÕES.....	75
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	77
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79
8	APÊNDICE .....	91

# 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento populacional e o consequente aumento das atividades industriais vêm contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais, principalmente com respeito à preservação das águas superficiais e subterrâneas. Em função deste fato, a legislação vem se tornando cada vez mais restritiva e a fiscalização, mais presente. Entretanto, relatos de despejos de toneladas de resíduos em córregos, rios e mares são ainda bastante frequentes em todo o mundo (HELENO et al., 2010).

No Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), o tratamento das águas servidas geradas é feito através de sistema de fossas sépticas conjugada a filtros anaeróbios, sendo o efluente tratado descartado em um córrego que corta o campus da universidade (VASCONCELOS et al., 2009-a).

Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) são hidrocarbonetos monoaromáticos e sua ocorrência no ambiente é motivo de grande preocupação, representando um risco à saúde humana e animal, consequência da toxicidade e considerável solubilidade destas espécies (KUBINEC et al., 2005; FARHADI et al., 2009).

As principais fontes de emissão de BTEX para o meio ambiente são processos de combustão e o uso como solventes em tintas industriais, adesivos, aerossóis entre outros produtos químicos. Em matrizes complexas, como o efluente hospitalar (HUSM), a proveniência de BTEX pode estar relacionada ao uso de óleos desengraxantes e solventes utilizados na manutenção das máquinas do setor de lavanderia, e também, à prescrição de pomadas que contenham vaselina e óleos minerais. Desta forma, podem estar presentes no trinômio água-ar-solo (GILBERT-LÓPEZ et al., 2010).

A exposição humana à BTEX ocorre através da ingestão (água e/ou alimentos contaminados), inalação ou absorção cutânea, podendo causar danos à saúde como alterações no fígado e danos aos rins, coração, pulmões e sistema nervoso. Dentre eles, o benzeno é considerando o mais tóxico, reconhecido como potente agente cancerígeno (SARAFRAZ-YAZDI et al., 2009).

A determinação de BTEX em matrizes ambientais é realizada, normalmente, por meio de técnicas cromatográficas, envolvendo etapas preliminares de amostragem, extração e pré-concentração dos analitos (PÉREZ-CARRERA et al., 2007; FARHADI et al., 2009). A utilização de HPLC-FLD para a determinação de BTEX, portanto, foi escolhida pela melhor

sensibilidade que HPLC-DAD, consequência da fluorescência característica dos analitos BTEX e pela proximidade dos LDs e LQs aos dos GC-FID (KUBINEC et al., 2005).

O desenvolvimento e aprimoramento de técnicas de microextração, livres de solventes, ou que reduzem a quantidade de solventes, tornaram-se indispensáveis, representando uma tendência irreversível em termos de metodologia analítica, particularmente, na área ambiental (SARAFRAZ-YAZDI et al., 2008; BARCO-BONILLA et al., 2011; KRÜGER et al., 2011).

Nos últimos anos, o Laboratório de Pesquisa em Tratamento de Efluentes e Resíduos (LATER) vem realizando estudos voltados à determinação/degradação de microcontaminantes presentes no efluente do HUSM, promovendo o desenvolvimento de metodologias analíticas. Além disso, métodos miniaturizados e aplicação de Processos Avançados de Oxidação (PAOs) para a remoção de espécies recalcitrantes do efluente hospitalar, enfatizando áreas como Quimiometria e Química Analítica Ambiental (MARTINS et al., 2008, 2009, 2011; VASCONCELOS et al., 2009-a, 2009-b; BRENNER et al., 2011; HENRIQUES et al., 2012).

Neste contexto, o presente trabalho objetivou:

- Desenvolver, em laboratório, barras de extração sortiva de baixo custo, e aplicar à determinação analítica de hidrocarbonetos aromáticos mononucleares no efluente do HUSM.
- Detectar e quantificar o lançamento de BTEX na canalização do efluente geral do HUSM, em particular, por meio de HPLC-FLD.
- Avaliar os processos de fotólise direta e fotocatalise heterogênea (com  $\text{TiO}_2$  suportado em polímeros) para a degradação de BTEX em efluente hospitalar e para a remoção da carga orgânica utilizando reator tanque agitado *home made*.
- Avaliar a variação da toxicidade do efluente hospitalar, após tratamento, com processos de fotocatalise heterogênea, utilizando-se o bioindicador *Artemia salina*.


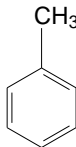
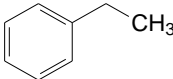
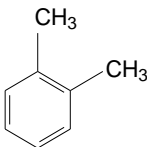
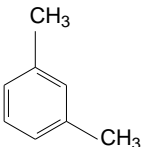
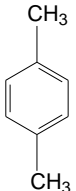
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Compostos orgânicos voláteis no meio ambiente

Compostos orgânicos voláteis (VOCs), dentre eles hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), estão entre os principais contaminantes das águas superficiais e subterrâneas (ARAMBARRI et al., 2004; HELENO et al., 2010).

Os hidrocarbonetos BTEX são largamente utilizados na indústria química (CAMPOS-CANDEL et al., 2009), principalmente como solvente. Além desta fonte de emissão, os processos de combustão também são responsáveis pela presença de BTEX no meio ambiente, proporcionando assim a contaminação das águas, do ar e do solo (SARAFRAZ-YAZDI et al., 2009; HELENO et al., 2010). Na Tabela 1 são apresentadas as estruturas moleculares e algumas propriedades físico-químicas de BTEX.

Tabela 1 – BTEX: estruturas moleculares e propriedades físico-químicas.

Propriedades	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	<i>o</i> -Xileno	<i>m</i> -Xileno	<i>p</i> -Xileno
Estrutura molecular						
CAS number	71-43-2	108-88-3	100-41-4	95-47-6	108-38-3	106-42-3
Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	78,11	92,14	106,17	106,17	106,17	106,17
Solubilidade (mg L <sup>-1</sup> ) a 25 °C	1785,5	532,6	161,5	171,5	161,5	181,6
Ponto de ebulição (°C)	80	110,6	136,1	144,5	139,1	138,3
Pressão de vapor (mm Hg) a 20 °C	95,19	28,4	4,53	6,6	8,3	3,15
Ponto de Fusão (°C)	5,5	- 94,9	- 94,9	- 25,2	- 47,8	13,2
log K <sub>ow</sub> a 25 °C	2,13	2,73	3,15	3,12	3,20	3,15

Fonte: (FARHADIAN et al., 2008).

A exposição humana à BTEX ocorre através da ingestão (água e/ou alimentos contaminados), inalação ou absorção cutânea, podendo causar danos a saúde como alterações no fígado e danos aos rins, coração, pulmões e sistema nervoso (SARAFRAZ-YAZDI et al.,

2009). O benzeno é considerado o mais danoso e reconhecido como potente agente cancerígeno pela Organização Mundial de Saúde (GAUJAC et al., 2008; GILBERT-LÓPEZ et al., 2010).

No Brasil, o Ministério da Saúde, através da Portaria 29/14, determina que os valores máximos permitidos (VMP) para benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em água para consumo humano são de 5, 170, 200 e 300  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente (BRASIL, 2011).

### 2.1.1 BTEX

O benzeno foi isolado do petróleo, por Faraday, em 1825 e é utilizado em várias aplicações comerciais, desde a sua produção industrial em meados do século XIX (KANE e NEWTON, 2010). Evapora para o ar rapidamente e se dissolve levemente na água. É altamente inflamável e pode ser formado a partir de processos naturais e atividades humanas (ATSDR, 2010). Nos Estados Unidos, o benzeno está entre os 20 produtos químicos mais utilizados, sendo que seu maior uso é como solvente (MEDINSKY e SCHLOSSER, 1995). Na Tabela 2 encontram-se as fontes naturais e a utilização química do benzeno.

Tabela 2 – Fontes naturais e utilização química do benzeno.

<b>Fontes naturais de benzeno</b>	<b>Utilização química do benzeno</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Petróleo bruto</li> <li>• Petróleo</li> <li>• Fumaça de cigarro</li> <li>• Incêndios florestais</li> <li>• Vulcões</li> <li>• Combustão da matéria orgânica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estirenos (plásticos sintéticos e produtos de borracha)</li> <li>• Fenóis (resinas)</li> <li>• Ciclohexanos (tecidos, tais como nylon)</li> <li>• Anidrido maleíco (resinas de poliéster)</li> <li>• Alquilbenzenos (detergentes)</li> <li>• Anilina</li> <li>• Clorobenzenos</li> <li>• Intermediários (drogas, corantes e pesticidas)</li> </ul>

Fonte: (ATKINSON, 2010).

O tolueno ocorre naturalmente no petróleo e é produzido no processo de fabricação de gasolina e outros combustíveis derivados do petróleo (ATSDR, 2010). É utilizado como solvente de extração em produtos farmacêuticos e cosméticos (ROBERTS et al., WILEY et al., 2003; GAUTHEREAU et al., 2005; WANIUSIOW et al., 2008).

A inalação do tolueno causa danos ao organismo e pode levar à dependência química. O tolueno pode afetar o sistema nervoso, pois é facilmente absorvido pelos pulmões (cerca de 40 a 60% do inalado). Níveis baixos ou moderados podem produzir cansaço, confusão mental, debilidade, perda da memória, náusea, perda do apetite e perda da visão e audição. Estes sintomas geralmente desaparecem quando a exposição termina. Inalar níveis altos de tolueno por um período pode produzir sonolência e até mesmo perda de consciência (ATSDR, 2010).

Etilbenzeno é um líquido incolor e inflamável encontrado em produtos naturais, como petróleo e, também, em produtos industrializados, tais como tintas e inseticidas. O etilbenzeno é usado principalmente para produzir produtos químicos, como solventes (estireno) e combustíveis (SAILLENFAIT et al., 2003; ATSDR, 2010).

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (do inglês *International Agency for Research on Cancer – IARC*), o etilbenzeno é classificado como Grupo 2B, possivelmente cancerígeno para os seres humanos, baseado em estudos de animais de laboratório (IARC, 2010).

O xileno é amplamente usado como matéria-prima na fabricação de produtos químicos, produtos farmacêuticos (cosméticos), plásticos e fibras sintéticas e tem uso extensivo como solvente e diluente. Consiste em uma mistura de três isômeros – *o*-, *m*-, e *p*-xileno (SAILLENFAIT et al., 2003). Pode ser absorvido pelo organismo através do contato com a pele ou por inalação. É tóxico para o fígado, rins e para o sistema nervoso central (ADAMS et al., 2005; JEONG et al., 2009).

## **2.2 Técnicas de extração de compostos orgânicos**

A determinação de BTEX em solução aquosa é normalmente realizada por técnicas cromatográficas e envolve etapas preliminares, como amostragem, extração e pré-concentração dos analitos (PÉREZ-CARRERA et al., 2007; FARHADI et al., 2009) geralmente presentes em nível de traços, fazendo-se necessário o uso de metodologias

analíticas com limites de detecção (LDs) mais baixos, na faixa de  $\mu\text{g L}^{-1}$  –  $\text{ng L}^{-1}$  (SILVA et al., 2008).

As técnicas convencionais mais utilizadas para a extração de compostos orgânicos em amostras complexas são a extração líquido-líquido (LLE, do inglês *liquid-liquid extraction*) e extração em fase sólida (SPE, do inglês *solid phase extraction*) (OLIVEIRA et al., 2008). O esquema da Figura 1 representa uma comparação entre LLE e SPE enfatizando as características principais de cada uma destas técnicas de extração.

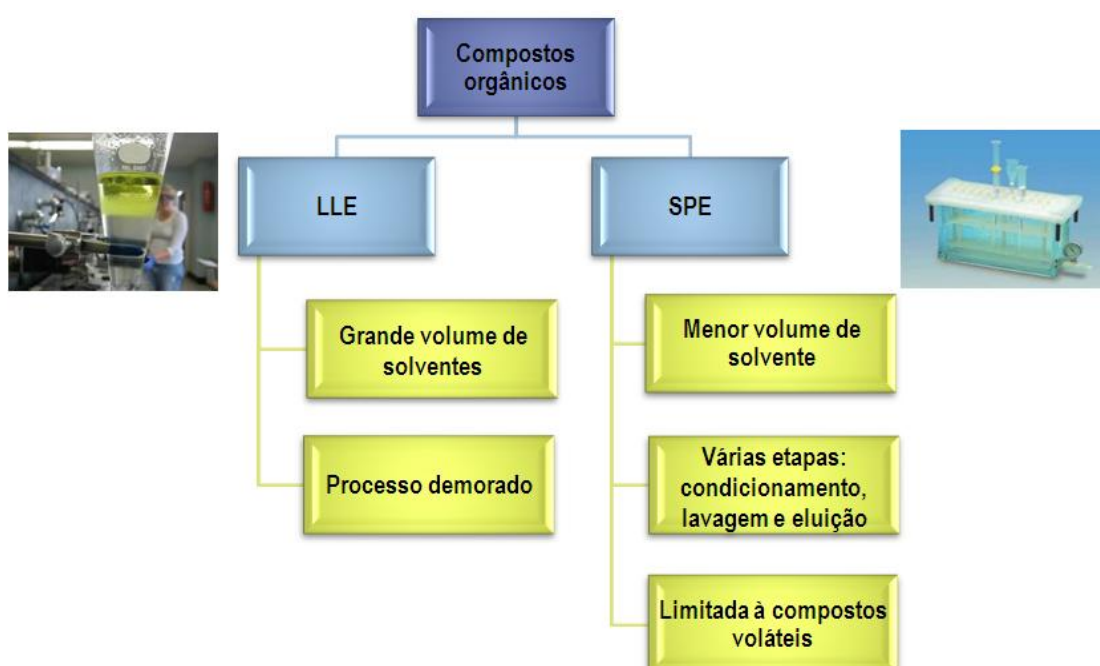


Figura 1 – Esquema comparativo entre as técnicas convencionais de extração de compostos orgânicos. (Fonte ROY et al., 2005).

Técnicas de microextração, livres de solventes, ou que fazem uso de menores quantidades de solventes, vêm sendo amplamente empregadas e tornaram-se indispensáveis, representando uma tendência irreversível em termos de metodologia analítica, particularmente, na área ambiental (BARCO-BONILLA et al., KRÜGER et al., 2011).

Entre as principais técnicas de microextração existentes destacam-se a microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid phase microextraction*) (GAUJAC et al., 2008), a microextração em gota suspensa (SDME, do inglês *single drop microextraction*) (SARAFRAZ-YAZDI et al., 2010), a microextração em fase líquida (LPME, do inglês *single*

*drop microextraction*) (OLIVEIRA et al., 2008; SARAFRAZ-YAZDI e AMIRI, 2010) e a extração sortiva em barra de agitação (SBSE, do inglês *stir bar sorptive extraction*) (CHAVES et al., 2007). Na Figura 2 estão ilustradas as técnicas de microextração mais empregadas na extração de compostos orgânicos.

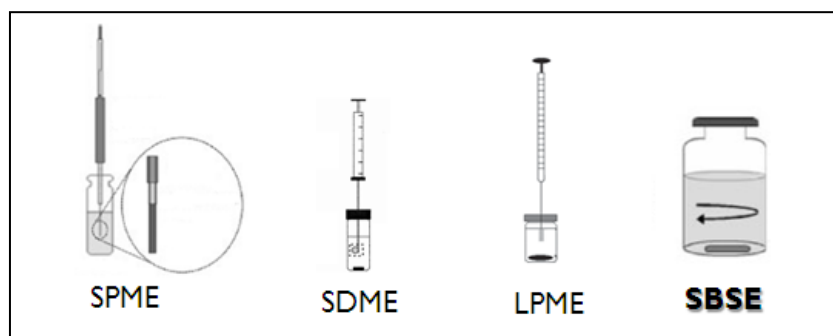


Figura 2 – Técnicas de microextração de compostos orgânicos.

### 2.2.1 Extração sortiva em barra de agitação (SBSE)

A SBSE é uma técnica de preparo de amostras desenvolvida por Baltussen e colaboradores, em 1999. Similar aos fundamentos da SPME, objetiva a extração de compostos orgânicos, entre eles voláteis e semi-voláteis, de matrizes aquosas para posterior análise cromatográfica (DAVID e SANDRA, 2007; UNCETA et al., 2010).

A extração sortiva baseia-se no equilíbrio de partição dos analitos entre a fase extratora e a amostra, da mesma forma que na LLE. Entretanto, a técnica SBSE não necessita de grandes volumes de solventes orgânicos e não gera grandes quantidades de resíduos (KRÜGER et al., 2011).

No processo de adsorção os analitos interagem com os sítios ativos presentes na superfície da fase extratora até atingir o equilíbrio de partição dos analitos entre a amostra e a fase extratora. A adsorção dos analitos na fase extratora depende de características químicas como coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ) e polaridade, a qual deve ser semelhante a da fase extratora para que se obtenham taxas de recuperação satisfatórias. As condições do meio, tais como, temperatura e concentração de cloreto de sódio adicionada à amostra podem influenciar no processo de adsorção dos analitos na fase extratora. Conseqüentemente, volume



e área superficial da fase extratora irão influenciar nas taxas de recuperação da técnica SBSE (KAWAGUCHI, 2006-a; CHAVES e QUEIROZ, 2008).

Os solutos podem ser desorvidos termicamente ou em solvente. Para a dessorção térmica dos analitos da fase extratora são comercializados dispositivos automatizados que podem ser acoplados a cromatógrafos a gás. O processo de dessorção em solvente consiste na solubilização direta dos analitos adsorvidos na fase extratora para posterior análise cromatográfica (CHAVES e QUEIROZ, 2008).

As fases sortivas empregadas em SBSE são materiais poliméricos, homogêneos, não porosos, os quais têm sido desenvolvidos em temperaturas acima do seu ponto de transição vítrea. Nesta faixa de temperatura, os polímeros adquirem aspecto de goma e apresentam propriedades semelhantes de solventes orgânicos no estado líquido. Polipirrol, divinilbenzeno, poliuretano e poldimetilsiloxano podem ser citados como fases extratoras empregadas em SBSE (DAVID e SANDRA, 2007).

Uma das fases de extração sortiva mais utilizada é o poldimetilsiloxano (PDMS), devido às suas propriedades de difusão e estabilidade térmica em ampla faixa de temperatura. O PDMS também é usado como fase estacionária na cromatografia gasosa (DAVID e SANDRA, 2007; CHAVES e QUEIROZ, 2008). Devido ao caráter apolar do PDMS, SBSE tem sido aplicado principalmente para extrair compostos apolares e fracamente polares (QUINTANA e RODRÍGUEZ, 2006; HUANG et al., 2009). A Figura 3 representa a estrutura do PDMS.

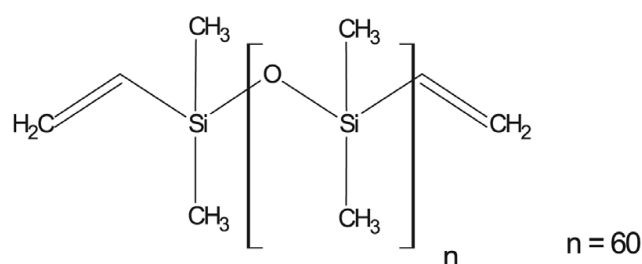


Figura 3 – Estrutura molecular do oligômero de PDMS.

Dentre as principais vantagens do emprego de fases extratoras de PDMS destacam-se altas taxas de extração, alta estabilidade química, baixa reatividade e rápida dessorção térmica

em temperaturas medianas (KAWAGUCHI et al., 2006-a; CHAVES e QUEIROZ, 2008). Comparada à fibra de SPME, a barra para extração sortiva apresenta no seu recobrimento cerca de 50–250 vezes mais PDMS, o que resulta em melhores recuperações (HUANG et al., 2009).

Estas características da fase extratora conferem à SBSE alta sensibilidade e diversidade de aplicações, geralmente, lançando-se mão de barras de extração comerciais e utilizando fases extradoras modificadas. Dentre estas aplicações estão à determinação de fármacos (CHAVES et al., 2007; MELO et al., 2009-b; UNCETA et al., 2010), pesticidas (OCHIAI et al., 2008), bifenilas policloradas (PÉREZ-CARRERA et al., 2007), solventes halogenados (KAWAGUCHI, et al., 2005), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) (ROY et al., 2005; PÉREZ-CARRERA et al., 2007, KRÜGER et al., 2011), fenóis (LIU et al., 2004), entre outros compostos de interesse ambiental.

As barras de agitação magnéticas revestidas com PDMS podem ser adquiridas comercialmente e são fabricadas exclusivamente por empresa estrangeira (CHAVES e QUEIROZ, 2008; HUANG et al., 2009). Estas barras apresentam três partes essenciais (Figura 4). A parte mais interna é composta por uma haste de aço inox para promover agitação magnética, necessária para o movimento rotacional da amostra líquida. Uma capa de vidro recobre a haste de agitação e a parte mais externa constitui a camada de PDMS, onde ocorre a adsorção dos analitos. A camada de vidro, por sua vez, previne a decomposição da fase polimérica (PDMS), a qual pode sofrer reações catalíticas em contato direto com a haste metálica (CHAVES e QUEIROZ, 2008).

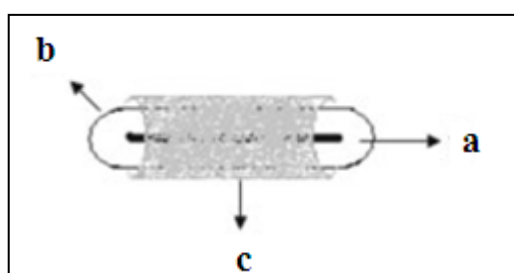


Figura 4 – Esquema da barra comercial de PDMS para SBSE: (a) haste de aço inox; (b) revestimento de vidro; (c) fase extratora de PDMS. Fonte: adaptado de CHAVES e QUEIROZ, 2008.

### 2.2.2 Princípios da SBSE

A extração do soluto, para amostras aquosas, baseia-se no coeficiente de partição dos solutos entre a fase extratora de silicone e a fase aquosa (KAWAGUCHI et al., 2006-b). Alguns autores correlacionam o coeficiente de partição da técnica SBSE com o coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ). O coeficiente de distribuição octanol/água de um analito específico dá um bom indicativo da eficiência da extração sortiva, quando utilizada a fase extratora PDMS.

O equilíbrio de sorção é dependente da razão entre as fases, sendo diretamente dependente da quantidade de PDMS contida na fase extratora (Equação 1) (CHAVES e QUEIROZ, 2008).

$$K_{ow} \approx K_{PDMSw} = \frac{C_{PDMS}}{C_w} = \frac{m_{PDMS}}{m_w} \cdot \frac{V_w}{V_{PDMS}} = \frac{m_{PDMS}}{m_w} \cdot \beta \quad (1)$$

O coeficiente de partição do analito entre as fases PDMS e aquosa ( $K_{PDMS/w}$ ) é definido como a razão entre a concentração do analito na fase de PDMS ( $C_{PDMS}$ ) e a concentração do analito em água ( $C_w$ ), no equilíbrio. Esta razão, por sua vez, é igual ao produto entre razão das massas do soluto na fase PDMS ( $m_{PDMS}$ ) e na fase aquosa ( $m_w$ ) e  $\beta$ , onde  $\beta$  é igual a razão entre o volume da amostra e volume da fase extratora ( $\beta = V_w / V_{PDMS}$ ).

O fator de recuperação é dado através da razão entre a quantidade de analito extraído ( $m_{PDMS}$ ) e a quantidade inicial de analito em água ( $m_o = m_{PDMS} + m_w$ ), que corresponde às correlações entre  $K_{PDMS/w}$  e  $\beta$  (Equação 2).

$$\frac{m_{PDMS}}{m_o} = \frac{K_{PDMS/w} / \beta}{1 + (K_{PDMS/w} / \beta)} \quad (2)$$

De acordo com a Equação 2, quanto maior a quantidade de PDMS e menor o  $\beta$ , maior será a eficiência de extração. Uma vez que o valor de  $K_{PDMS}$  é correlacionado ao valor de  $K_{ow}$ ,

a eficiência da extração em PDMS em geral diminui com o aumento da polaridade do analito (DAVID e SANDRA, 2007; CHAVES e QUEIROZ, 2008; PRIETO et al., 2010).

### 2.3 Processos avançados de oxidação (PAOs)

Compostos aromáticos, dentre eles BTEX, são considerados espécies recalcitrantes a tratamento convencionais de remediação de sítios contaminados (LIN et al, 2007; CHEN et al, 2008). Desta forma, os PAOs se apresentam como alternativa para o tratamento de matrizes complexas, neste caso, o efluente hospitalar, composta por uma gama de substâncias tóxicas e recalcitrantes.

Os PAOs caracterizam-se por converter a grande maioria dos compostos orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos através de processos físico-químicos que geram espécies radicalares em solução (BRITTO e RANGEL, 2008; MALATO et al., 2009; TIBURTIUS et al., 2009). Dentre estas, o radical hidroxil ( $\text{HO}^\bullet$ ), apresenta alto poder de redução (2,8 V), como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3 – Potencial de redução (IUPAC) de alguns oxidantes em meio aquoso.

Oxidante	$E^\circ$ (V, 25 °C)
$\text{HO}^\bullet$	2,80
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
$\text{HO}_2^\bullet$	1,70
$\text{MnO}_4^-$	1,67
HClO	1,48
$\text{ClO}_2$	1,50
$\text{Cl}_2$	1,36
$\text{O}_2$	1,23

Fonte: adaptado de MALATO et al., 2009.

O radical  $\text{HO}^\bullet$  é altamente reativo e pode ser gerado por reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio e peróxido de hidrogênio; semicondutores, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), combinados com radiação ultravioleta (UV) e, apenas por radiação UV (LAMSAL, et

al., 2011; OHTANI, 2011; RAZAVI et al., 2011; WANG e CHEN, 2011). Na Figura 5 é apresentado um esquema dos principais PAOs que geram o radical HO<sup>•</sup>.

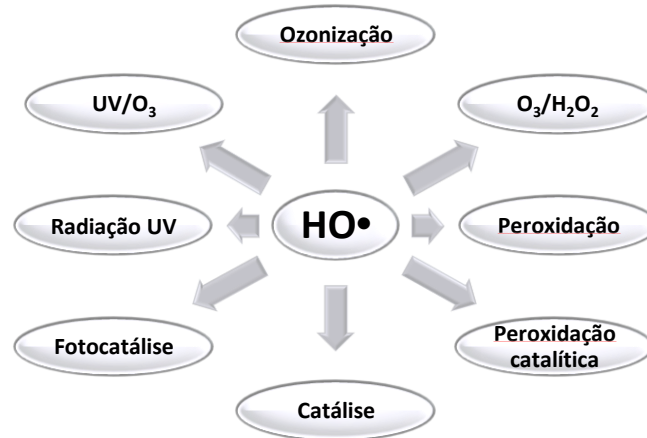


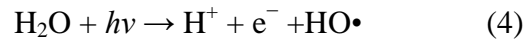
Figura 5 – PAOs que envolvem a geração de radicais HO<sup>•</sup>. Fonte: adaptado de MARTINS, 1998.

Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> em suspensão, Fenton, foto-Fenton, fotólise direta e fotólise assistida por peróxido de hidrogênio estão dentre os PAOs estudados para a degradação de BTEX em águas contaminadas (ZOU et al., 2006; TIBURTIUS et al., 2005, 2009).

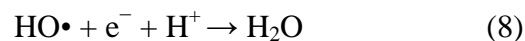
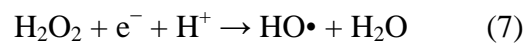
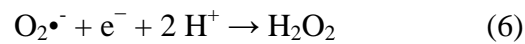
### 2.3.1 Fotólise

A eficiência da radiação ultravioleta tem sido avaliada na remediação de resíduos, visando a sua desinfecção. Em função da elevada eficiência da radiação UV na destruição de microorganismos, muitos equipamentos fundamentados na utilização de lâmpadas a vapor de mercúrio foram comercializados, principalmente para servirem de alternativa à desinfecção química (TIBURTIUS et al., 2004).

Na fotólise direta, moléculas orgânicas podem absorver fótons de radiação UV, gerando espécies eletronicamente excitadas que podem transferir elétrons para aceptores presentes no meio, formando radicais livres (Equações 3 e 4).



Estas espécies radicalares podem reagir com oxigênio molecular, gerando radicais peróxi (R-O-O-R') que tendem a se decompor naturalmente, formando intermediários parcialmente oxidados como o ânion radical superóxido ( $\text{O}_2\cdot^-$ ), o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e o radical hidroxil ( $\text{HO}\cdot$ ) (Equações 5-8) (GONZALEZ et al., 2004).



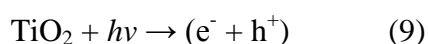
Estudos reportados na literatura enfatizam a aplicação da fotólise direta para o tratamento de compostos orgânicos voláteis, dentre eles BTEX (WANG e RAY, 2000; LU et al., 2007). A utilização da radiação solar para degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (WANG et al., 2005) também é reportada, uma vez que o processo de fotólise pode ocorrer naturalmente no meio ambiente em função da emissão de radiação solar em águas superficiais (CHEN et al., 2010).

### 2.3.2 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea baseia-se na oxidação química dos contaminantes mediada por um semicondutor inorgânico, tais como ZnO, CdS ou TiO<sub>2</sub>, o qual é ativado por radiação UV. Geralmente, utiliza-se TiO<sub>2</sub>, devido à sua alta fotoatividade, estabilidade e baixo custo, quando comparado com os demais semicondutores disponíveis (HASHIMOTO et al., 2005; MALATO et al., 2009; WANG et al., 2009).

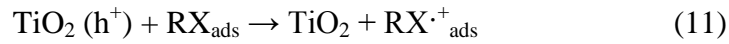
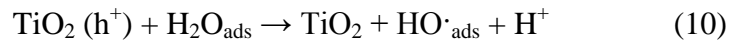
O TiO<sub>2</sub> possui três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookita. Anatase e brookita podem ser transformadas irreversivelmente em rutilo se submetidas a temperaturas acima de 700 °C. Tanto a forma anatase, como a rutila, são ativas em reações fotocatalíticas, mas, mesmo apresentando energias de “band gap” similares, a forma anatase apresenta uma maior atividade fotocatalítica, sendo o componente principal do TiO<sub>2</sub> P-25 da Degussa – constituído basicamente de 75% anatase e 25% rutilo – com partículas muito pequenas, de 21 nm, e área superficial elevada, cerca de 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (HASHIMOTO et al., 2005).

A irradiação do semicondutor promove-o a um estado eletronicamente excitado, no qual um elétron da banda de valência (BV) passa para a banda de condução (BC) gerando um par elétron-lacuna (e<sup>-</sup> + h<sup>+</sup>) (Equação 9) (MELO et al., 2009-a; KHAN et al., 2010; HERRMANN, 2010).



Para que ocorra a promoção dos elétrons da BV para a BC a radiação incidente deve ter fótons com energia suficiente para atingir a energia mínima necessária (“band-gap”). O “band-gap” do TiO<sub>2</sub> é de 3,2 eV ( $\lambda = 387,5$  nm).

O caráter oxidante da lacuna da BV gera radicais hidroxil pela oxidação de moléculas de H<sub>2</sub>O adsorvidas na superfície do semicondutor (mecanismo indireto) (Equação 10) e também, é capaz de oxidar diretamente moléculas orgânicas via lacuna fotogerada (Equação 11). No entanto, o mecanismo de oxidação indireta dos contaminantes predomina sobre o direto devido à alta concentração de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (YANG et al., 2008; MELO et al., 2009-a).



Na Figura 6 é representado o mecanismo para a fotoativação do catalisador  $\text{TiO}_2$ .

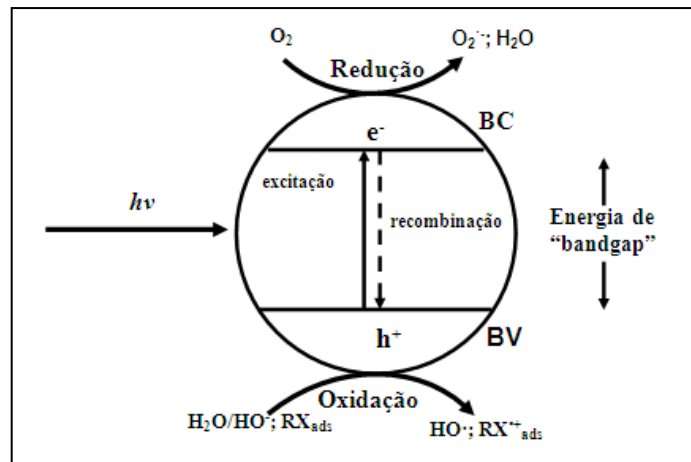


Figura 6 – Mecanismo simplificado para a fotoativação do catalisador  $\text{TiO}_2$  ( $e^-$ : elétron fotoexcitado na banda de condução;  $h^+$ : lacuna gerada na banda de valência;  $\text{RX}_{\text{ads}}$ : substrato;  $\text{RX}\cdot^+_{\text{ads}}$ : substrato oxidado). Fonte: adaptado de HERRMANN, 2010.

A eficiência dos processos de oxi-redução está ligada ao processo de recombinação do par elétron/lacuna, sendo que, quanto menor a recombinação, maior a eficiência do semicondutor. Este processo pode ser favorecido pela presença de doadores ou receptores de elétrons pré-adsorvidos ao catalisador. As lacunas ( $h^+$ ) formadas na superfície das partículas do semicondutor possuem alto poder oxidante devido a potenciais positivos (+2.0 a +3.5 V), reagindo com a água ou com grupos  $\text{OH}^-$  pré-adsorvidos na superfície do catalisador. Enquanto que os elétrons presentes na BC são responsáveis pela distribuição das cargas negativas e podem migrar para a superfície da partícula, sendo bons redutores com potenciais entre 0 e -1,0 V (HERRMANN, 2010).



A literatura apresenta diversos estudos sobre a aplicação do processo de fotocatalise heterogênea para a degradação de BTEX, utilizando como catalisador  $\text{TiO}_2$  suspenso, imobilizado ou modificado, como pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 4 – Degradação de espécies químicas de interesse via fotocatalise heterogênea.

<b>Espécie Química</b>	<b>Sistema utilizado</b>	<b>Fonte</b>
BTEX	$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	ZOU et al., 2006.
BTXs	$\text{TiO}_2$ em suspensão	TIBURTIUS et al., 2005.
BTXs	$\text{TiO}_2$ imobilizado em vidro	TSOUKLERIS et al., 2007.
Benzeno	$\text{TiO}_2$ em suspensão	DOUCET et al., 2007.
Benzeno	$\text{TiO}_2$ imobilizado em argila	SHIMIZU et al., 2002.
Benzeno	$\text{TiO}_2$ imobilizado em peneiras moleculares	HSIEN et al., 2001.
Benzeno	$\text{TiO}_2$ imobilizado em Alumínio	CHEN et al., 2006.
Benzeno	$\text{TiO}_2$ imobilizado em zeólitas	HISANAGA e TANAKA, 2002.
Benzeno e tolueno	$\text{TiO}_2$ em suspensão	BOUGHELOUM e MESSALHI, 2009.
Benzeno e tolueno	$\text{TiO}_2$ modificado	ZUO et al., 2006.
Derivados de benzeno	Nanotubos de carbono/ $\text{TiO}_2$	SILVA e FARIA, 2010.
Tolueno	$\text{TiO}_2$ em suspensão	MUGGLI e DING, 2001.
Tolueno	$\text{TiO}_2$ em suspensão	MARCI et al., 2003.
Tolueno	$\text{TiO}_2$ imobilizado em vidro	BOUZAZA e LAPLANCHE, 2002.
Tolueno	$\text{TiO}_2$ e Pt/ $\text{TiO}_2$	BLOUNT e FALCONER, 2002.
Tolueno	Ag/ $\text{TiO}_2$	LI et al., 2010.

Fonte: adaptado de TIBURTIUS et al., 2004.

Métodos utilizando  $\text{TiO}_2$  em suspensão orientados para a remediação de efluentes, ou pelo menos para substratos de interesse ambiental são abundantes. Entretanto, a aplicação destes procedimentos é bastante discutida, principalmente em função das desvantagens que derivam do seu caráter heterogêneo.

Neste sentido a dificuldade da penetração da radiação em um meio que contém uma fina suspensão de partículas opacas, a dificuldade na remoção dos fotocatalisadores, uma vez terminado o processo, e a rápida recombinação do par elétron-lacuna ( $10^{-12}$  s) constituem nas principais desvantagens destes métodos (TIBURTIUS et al., 2004). Com o intuito de contornar estes problemas, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos investigando a imobilização de semicondutores em suportes como zeólitas (HISANAGA e TANAKA, 2002.), vidros (BOUZAZA e LAPLANCHE, 2002; TSOUKLERIS et al., 2007), nanotubos de carbono (SILVA e FARIA, 2010) entre outros materiais.

## 2.4 Planejamento Fatorial

Nos últimos anos, ferramentas quimiométricas têm sido frequentemente aplicadas para a otimização de metodologias analíticas, considerando suas vantagens como a redução do número de experimentos, menor consumo de reagentes e melhora da qualidade da informação obtida através dos resultados (BEZERRA et al., 2007; FERREIRA et al., 2007). Isso significa uma sensível diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo e custo final do processo. Naturalmente, cabe ao pesquisador investir algum tempo no planejamento do processo e no estudo das variáveis envolvidas, coletando informações na literatura, para que a definição da estratégia de realização dos ensaios possa agregar melhor qualidade aos resultados obtidos (RODRIGUES e IEMMA, 2009).

A metodologia do planejamento fatorial é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro (análise univariada). O primeiro passo de otimização multivariada é a triagem dos fatores estudados, a fim de obter os efeitos significativos do sistema de análise (FERREIRA et al., 2007).

O planejamento fatorial completo de dois níveis ou fatorial  $2^k$  é o tipo de planejamento no qual se define para cada fator dois níveis de valores, nível alto e nível baixo, e testa-se cada combinação de fatores. Um aspecto a ser considerado neste tipo de planejamento é que, como há somente dois níveis de cada fator, tem-se que supor que a resposta é aproximadamente linear na faixa dos níveis dos fatores escolhidos (BEZERRA et al., 2008).

Outro aspecto importante é que para experimentos com um grande número de fatores sendo considerado, o fatorial completo resulta em um número extremamente grande de combinações para serem testadas. O número de ensaios necessários para se fazer um planejamento  $2^k$  completo aumenta rapidamente com  $k$ , número de fatores investigados. Quanto maior  $k$ , maior será o número de experimentos envolvidos no processo.

Considerando, por exemplo, seis variáveis independentes, a aplicação de um planejamento fatorial completo ( $2^6 = 64$  experimentos) proporciona uma quantidade de ensaios inviável, dependendo do processo, envolvendo material, mão-de-obra, tempo, uso de grandes volumes de reagentes e amostra. Desta forma, planejamentos fatoriais fracionários são amplamente utilizados na investigação experimental quando o objetivo do processo em questão é fazer uma triagem de variáveis.

Um planejamento fatorial fracionado é construído selecionando um subconjunto de tamanho  $2^{k-p}$  de todos os pontos possíveis de um planejamento  $2^k$  e executando a simulação somente para os pontos escolhidos.

Por outro lado, em muitas situações não se conhece a relação completa de todas as variáveis que afetam significativamente a resposta. Para não correr o risco de excluir fatores que podem vir a ser importantes, deve-se estudar, nesse estágio, o maior número possível de variáveis sem aumentar o número de ensaios, usando planejamentos fracionários (NETO et al., 2003).

## 2.5 Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM)

O Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM) é a mais importante instituição de saúde da região centro do Estado do Rio Grande do Sul. Dispõe de 302 leitos e a equipe de trabalho é composta por 166 docentes, 1355 funcionários em nível de apoio médio e superior, 443 funcionários terceirizados e 342 estagiários (<http://www.husm.ufsm.br>).

No HUSM, o tratamento das águas servidas geradas é feito através de sistema de fossas sépticas conjugada a filtros anaeróbios (Figura 7), sendo o efluente tratado descartado em um córrego que corta o campus da universidade (VASCONCELOS et al., 2009-a; WILDE, 2012).

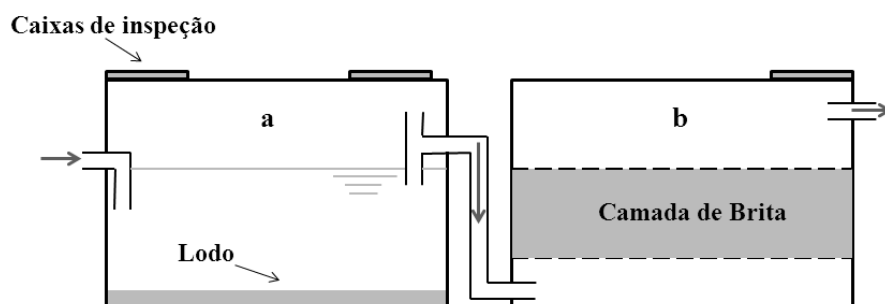


Figura 7 – Representação esquemática do sistema de tratamento de efluentes adotado pelo HUSM: (a) fossa séptica conjugada a (b) filtro anaeróbio. Fonte: WILDE, 2012.

As características físico-químicas do efluente do HUSM, após o tratamento, bem como os limites permitidos para estes parâmetros de acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros físico-químicos médios do efluente do HUSM.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Limites (CONAMA)</b>
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	303,7	≤ 120
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	200-612	≤ 200
A <sub>UV 254</sub>	1,254	-
Nitrogênio amoniacal (mg L <sup>-1</sup> )	52,0	20
Nitrogênio total (mg L <sup>-1</sup> )	59,1	10
Alcalinidade (mg L <sup>-1</sup> )	200	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µg L <sup>-1</sup> )	680	<10
Cl <sup>-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	132	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> total (mg L <sup>-1</sup> )	7,5	1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4,0	-
K <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	21,9	-
Na <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	150,5	-
Sólidos suspensos (mg L <sup>-1</sup> )	57,0	≤ 150
Sólidos totais a 105 °C (mg L <sup>-1</sup> )	484,0	-
pH	7-8	5-9
Temperatura média (°C)	23	< 40

Fonte: MARTINS et al., 2009; MINETTO, 2009; CONAMA, 2011; WILDE, 2012.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, o efluente do HUSM, mesmo após tratamento, apresenta alta carga orgânica variável e alguns parâmetros acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA.

Neste contexto, o LATER vem realizando estudos enfocando o lançamento de efluentes e abordando potenciais soluções para a problemática em questão (MARTINS et al., 2008, 2009, 2011; VASCONCELOS et al., 2009-a, 2009-b; BRENNER et al., 2011; HENRIQUES et al., 2012).



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes e soluções

Utilizaram-se reagentes de grau analítico e as soluções injetadas no cromatógrafo a líquido foram preparadas com água de alta pureza, 18 M $\Omega$  cm, de um aparelho Direct-Q 3 Ultrapure Water Systems da Millipore (<http://www.millipore.com>). Todos os reagentes usados nas análises cromatográficas foram de grau HPLC.

Os reagentes usados neste trabalho foram todos de grau analítico ou P.A.: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (mistura de isômeros – *o*-, *m*-, *p*-xileno) (Merck, Darmstadt, Alemanha); cloreto de sódio P.A. (Synth, Diadema-SP, Brasil); metanol grau HPLC, acetato de amônio P.A. e ácido acético glacial P.A. (J.T.Baker, Xalostoc, México).

#### 3.2 Fluxograma experimental

A Figura 8 apresenta um fluxograma com a parte experimental realizada neste trabalho, enfatizando a etapa de coleta de amostras do efluente do HUSM; o desenvolvimento de método cromatográfico para a determinação de BTEX; o desenvolvimento de barras de extração sortiva e aplicação na extração e determinação de BTEX em efluente hospitalar; e a aplicação de PAOs.

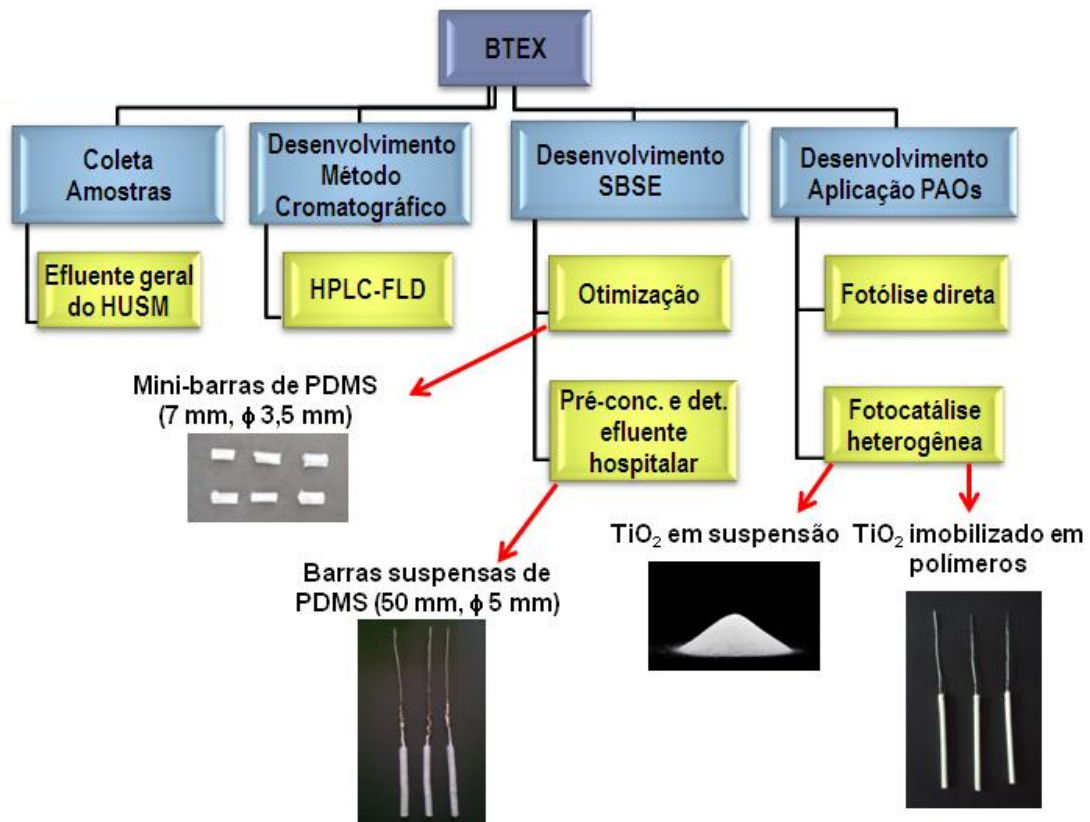


Figura 8 – Fluxograma experimental.

### 3.3 Coleta de amostras de efluente hospitalar

Antecedendo o período de coletas de amostra de efluente hospitalar, os alunos do LATER passaram por um processo de imunização contra tétano, hepatite A e B. Durante as coletas utilizaram-se permanentemente Equipamentos de Proteção Individual (EPIs), como aventais, luvas, máscaras, óculos de proteção e calçados fechados.

As amostras de efluente foram coletadas da canalização do efluente geral do HUSM (Figura 9) após o sistema de tratamento (fossa séptica e filtro anaeróbio) e filtradas apenas em filtro qualitativo (celulose, 26  $\mu\text{m}$ ), tanto para os experimentos de extração sortiva quanto para a aplicação de PAOs.

O procedimento de coleta de amostras adotado foi o de amostragem composta. Realizaram-se as coletas durante 8 dias seguidos, de hora em hora, das 08:00 até as 20:00 h. Após este horário, devido ao difícil acesso ao ponto de amostragem, não foram feitas coletas

de efluente hospitalar. As amostras coletadas foram acondicionadas em frascos de polietileno e mantidas sob refrigeração (4–8 °C).

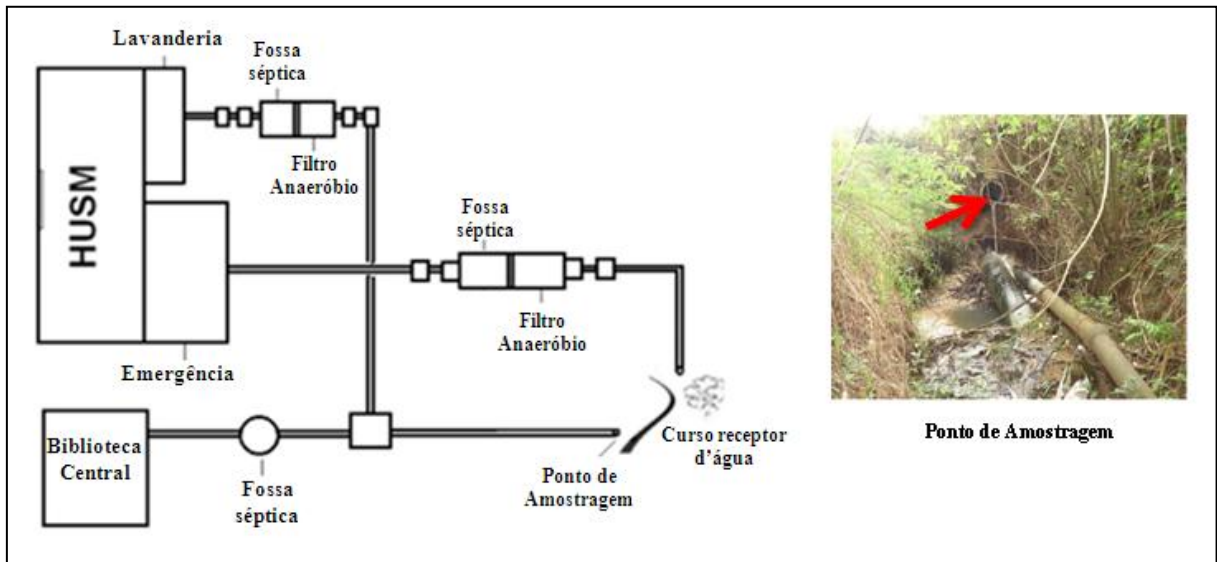


Figura 9 – Sistema de esgotos, sistema de tratamento de efluentes do HUSM e ponto de amostragem.

### 3.4 Determinação de BTEX

#### 3.4.1 Análise cromatográfica

Para a determinação de BTEX, o sistema de cromatografia a líquido utilizado foi um equipamento Shimadzu constituído por bomba quaternária (LC-20AT), desgaseificador (DGU-20A<sub>5</sub>), amostrador automático (SIL-20A), detector de fluorescência (RF-10A<sub>XL</sub>), módulo comunicador (CBM-20A) e Software LC Solution (<http://www.shimadzu.com>). Na Tabela 6 são apresentadas as condições cromatográficas para a determinação de BTEX.



Tabela 6– Condições cromatográficas utilizadas na determinação de BTEX.

<b>Condições cromatográficas</b>	
Coluna	Shim-pack CLC-ODS(M) (250 x 4,6 mm, 4 $\mu$ m)
Pré-coluna	Shimadzu G-ODS (4 mm)
Fase móvel	Fase orgânica: MeOH, contendo acetato de amônio (0,1 mol L <sup>-1</sup> ) e ácido acético (1%, m/v). Fase aquosa: tampão acetato de amônio (0,1 mol L <sup>-1</sup> ), contendo 1% de ácido acético. 80:20 (v/v)
Vazão da fase móvel	0,6 mL min <sup>-1</sup>
Eluição	Modo isocrático
$\lambda_{ex}$	250 nm
$\lambda_{em}$	280 nm
Volume de injeção	20 $\mu$ L
Tempo de retenção (min)	8,7 (Benzeno); 11,3 (Tolueno); 14,2 (Etilbenzeno); 15,5 (Xileno)
Corrida cromatográfica	20 min

### 3.5 Estabilidade BTEX

A estabilidade das soluções-estoque de BTEX foi verificada utilizando-se soluções-padrão estoque contendo 1 mg L<sup>-1</sup> dos analitos em MeOH. As amostras foram dispostas à temperatura ambiente, com e sem a incidência de luz, bem como sob refrigeração, a 4–8 °C, no período de um mês. A concentração de BTEX foi determinada a cada 5 dias, conforme procedimento da seção 3.4.1.

### 3.6 Extração sortiva de BTEX

#### 3.6.1 Produção de barras para a extração de BTEX

Para o preparo das barras de extração sortiva utilizou-se adesivo comercial à base de PDMS (Henkel Ltda., Itapevi, SP, Brasil), produto este à base de borracha de silicone (polidimetilsiloxano), fungicida e ácido acético.

Utilizou-se, ainda, para o preparo das barras de extração sortiva, canudos de polipropileno (Regina Ind. Com. SA, Presidente Prudente, SP, Brasil) como molde e haste de

aço galvanizado revestido com pintura epóxi (clipes metálicos) (Bacchi Ind. Com. Ltda., Embu, SP, Brasil). Todos os materiais foram adquiridos no comércio local.

Na Figura 10 é apresentado um esquema dos materiais utilizados no preparo das barras extratoras de PDMS produzidas em laboratório.



Figura 10 – Materiais utilizados no preparo das barras extratoras de PDMS.

Prepararam-se dois tipos de barras de extração de PDMS. A primeira com as seguintes dimensões: 7 mm de comprimento e 3,5 mm de diâmetro ( $\phi$ ), denominada mini-barra de PDMS, que foi preparada acondicionado, em canudos de polipropileno, 80 mg de adesivo PDMS (quantidade necessária pra preencher a área do canudo – 7 mm,  $\phi$  3,5 mm). No interior do adesivo de PDMS se inseriu haste de aço galvanizado (7 mm), revestido com pintura epóxi, para prevenir a ocorrência de reações catalíticas resultantes do contato direto da haste com o PDMS. Na Figura 11 é representada a mini-barra de PDMS utilizada para a otimização da extração sortiva de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.

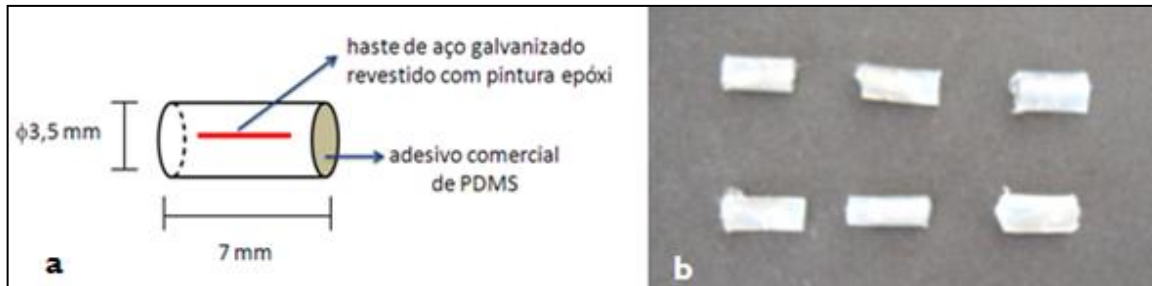


Figura 11 – (a) Esquema da mini-barra de PDMS para otimização da extração sortiva de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar; (b) foto das mini-barras de PDMS.

O segundo tipo de barra de extração (50 mm,  $\phi$  5 mm) foi preparado com 900 mg de adesivo de PDMS e com haste de aço galvanizado de 50 ou 200 mm de comprimento. O canudo de polipropileno foi mantido para dar forma às barras de PDMS até a cura completa do adesivo (5 a 7 dias, temperatura ambiente). As barras de PDMS contendo haste de aço galvanizado de 200 mm foram denominadas de barras suspensas de PDMS. Na Figura 12 é representada a barra suspensa de PDMS utilizada para a etapa de pré-concentração de BTEX, em solução aquosa e em efluente hospitalar, e posterior determinação de BTEX na matriz em questão.

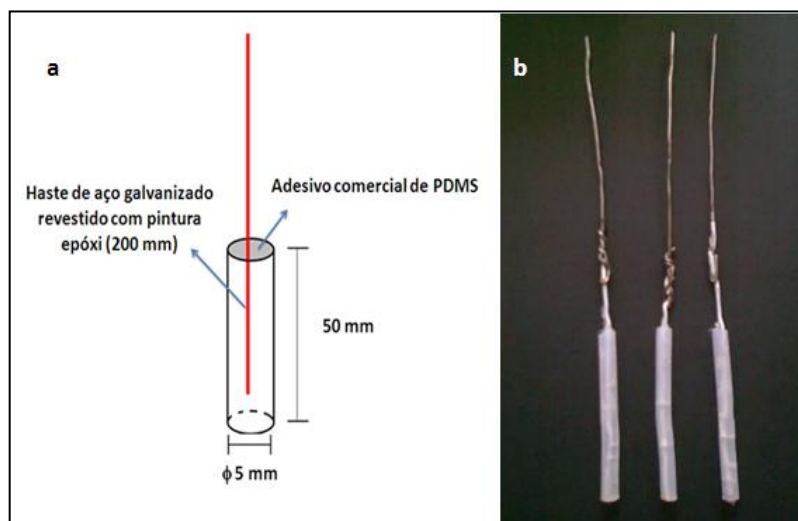


Figura 12 – (a) Esquema da barra suspensa de PDMS para a extração sortiva de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar; (b) foto das barras suspensas de PDMS.

Antes de serem utilizadas nos experimentos de extração sortiva de BTEX, ambos os tipos de barras extratoras de PDMS preparadas foram submetidas a um tratamento final (24 horas em metanol, sob agitação, a 50 °C). Este tratamento teve por finalidade a remoção de resíduos e possíveis interferentes presentes na composição do adesivo comercial de PDMS. Para o reuso das barras entre extrações sucessivas, estas foram lavadas em metanol, nas mesmas condições do tratamento final, porém, por apenas 30 minutos.

### 3.6.2 Otimização do processo SBSE

As condições para a extração de BTEX em solução e em efluente hospitalar foram otimizadas através de planejamento fatorial fracionado ( $2^{6-2}$ ) standard designs (Box, Hunter, & Hunter) com seis fatores (variáveis independentes) e dois níveis. A matriz experimental resultante é composta de 16 ensaios com três replicatas do ponto central (PC). Para assegurar a confiabilidade dos resultados os experimentos foram feitos em duplicata.

Os parâmetros de extração otimizados foram: concentração de cloreto de sódio (NaCl); pH; temperatura e tempo de adsorção; temperatura e tempo de dessorção. Para a otimização da SBSE de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar, utilizaram-se as mini-barras de PDMS (7 mm,  $\phi$  3,5 mm). Para solução aquosa (pH inicial 7) e efluente hospitalar (pH inicial 7-9), ajustou-se o pH com o uso de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.6.3 Procedimento de otimização da SBSE de BTEX

No processo de otimização da SBSE para a extração de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar (Figura 13), a mini-barra de PDMS (7 mm,  $\phi$  3,5 mm) foi inserida diretamente em um vial contendo 1 mL da amostra, previamente filtrada (filtro qualitativo – celulose, 26  $\mu$ m) e submetida a agitação magnética com controle de temperatura. A mini-barra com os analitos adsorvidos foi transferida para um novo vial contendo 1 mL de solvente de dessorção (MeOH) e submetida novamente a agitação com controle de temperatura. Após, a mini-barra de PDMS é removida do vial e a amostra pode ser analisada diretamente por

HPLC-FLD utilizando a metodologia de determinação de BTEX desenvolvida e validada. Utilizou-se a concentração intermediária compreendida na faixa linear de cada analito (Seção 4.1.2).

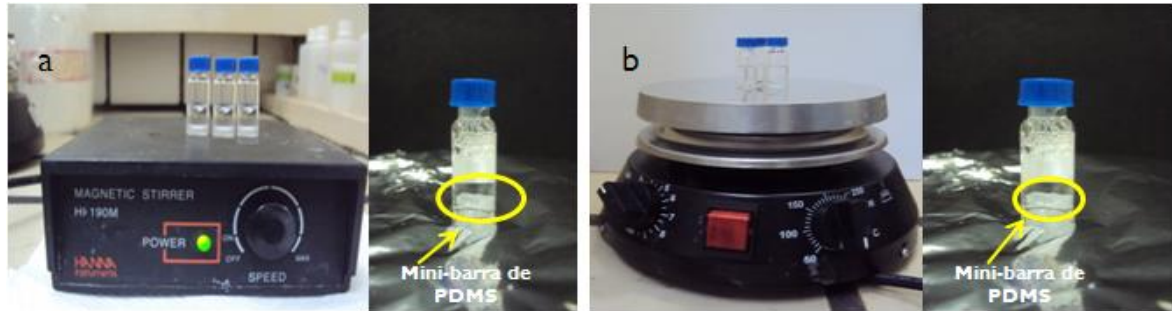


Figura 13 – Representação esquemática da otimização da SBSE de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar utilizando mini-barras de PDMS (7 mm,  $\phi$  3,5 mm). (a) processo de adsorção dos analitos na fase extratora e (b) processo de dessorção em solvente.

#### 3.6.4 Validação do processo de SBSE para BTEX

A validação do processo de extração sortiva de BTEX nas condições otimizadas a partir do planejamento fatorial foi feita em 3 níveis de concentração compreendidos na faixa linear de cada analito (iniciando pelo LQ) e com 6 replicatas ( $n = 6$ ). O procedimento foi repetido durante 3 dias, tanto para solução aquosa quanto para o efluente hospitalar fortificado com BTEX.

#### 3.6.5 Etapa de pré-concentração de BTEX

Para a posterior determinação de BTEX no efluente hospitalar foi necessária uma etapa de pré-concentração, uma vez que estes analitos, na matriz em questão, são encontrados em baixas concentrações ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Na etapa de pré-concentração de BTEX, utilizaram-se as barras suspensas de PDMS (50 mm,  $\phi$  5 mm) e as condições ótimas previamente definidas pela aplicação do planejamento fatorial fracionado.

Primeiramente, a etapa de pré-concentração foi validada (da mesma maneira citada na seção 3.6.4). Para esta etapa, duas barras suspensas de PDMS foram inseridas em balão volumétrico contendo 100 mL da amostra (efluente previamente filtrado em filtro qualitativo – celulose, 26  $\mu$ m). A agitação das alíquotas das amostras foi feita com auxílio de agitador magnético com controle de temperatura, variável otimizada por meio de planejamento fatorial fracionado. As barras suspensas de PDMS foram afixadas por meio da haste de aço galvanizado em rolha de silicone que fecha o balão volumétrico.

Após o processo de extração dos analitos, as barras suspensas de PDMS foram retiradas do balão volumétrico e transferidas para um tubo de ensaio (12 x 100 mm) contendo 4 mL do solvente para dessorção (MeOH, fator de pré-concentração: 25). O conjunto tubo de ensaio e barras suspensas de PDMS com os analitos adsorvidos foi, então, submetido ao mesmo processo de agitação com controle de temperatura do balão inicial. Após isto, as barras suspensas de PDMS foram removidas e o solvente contendo os analitos dessorvidos foi analisado diretamente por HPLC-FLD. A Figura 14 apresenta um esquema ilustrativo da etapa de pré-concentração.

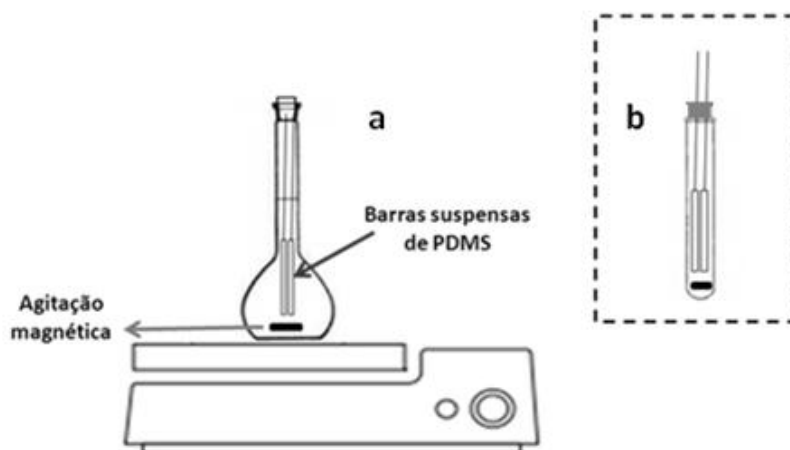


Figura 14 – Esquema da etapa de pré-concentração de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar utilizando barras suspensas de PDMS. (a) procedimento de adsorção e (b) de dessorção dos analitos em solvente.

Os balões volumétricos utilizados nos experimentos, cuja temperatura de adsorção foi controlada por aquecimento, foram submetidos a processo de calibração após o uso.

### 3.7 Aplicação de PAOs para a degradação de BTEX

#### 3.7.1 Preparo de barras de $\text{TiO}_2$ imobilizada em polímeros

Para o preparo das barras de  $\text{TiO}_2$  imobilizado em polímeros, utilizou-se adesivo comercial à base de PDMS (Henkel Ltda., Itapevi, SP, Brasil), cuja composição foi citada na seção 3.6.1; adesivo comercial à base de poliuretano (PU) (Brascola, Joenvile, SC, Brasil) constituído de adesivo selante monocomponente à base de polióis.

Utilizaram-se, ainda, para o preparo das barras de  $\text{TiO}_2$  imobilizado nos polímeros (PDMS ou PU), canudos de polipropileno (Regina Ind. Com. SA, Presidente Prudente, SP, Brasil) e haste de aço galvanizado revestido com pintura epóxi (clipes metálicos) (Bacchi Ind. Com. Ltda., Embu, SP, Brasil). Todos os materiais foram adquiridos no comércio local. Na Figura 15 é apresentado um esquema dos materiais utilizados no preparo das barras de  $\text{TiO}_2$  imobilizado em polímeros produzidas em laboratório.



Figura 15 – Materiais utilizados no preparo das barras de  $\text{TiO}_2$  imobilizado em polímeros.

Barras cilíndricas (90 mm x  $\phi$  5 mm) foram preparadas utilizando 0,750 g de  $\text{TiO}_2$  P-25 da Degussa. O catalisador foi misturado com 1,6 g de polidimetilsiloxano (PDMS) ou 4,5 g de poliuretano (PU), adesivos comerciais. As misturas foram acondicionadas no interior de canudos de polipropileno (90 mm;  $\phi$  5 mm), o qual serviu de molde. No interior do canudo contendo a mistura  $\text{TiO}_2$ +polímero inseriu-se uma haste de aço galvanizado (200 mm) revestido com pintura epóxi. O conjunto foi submetido a processo de cura (5 a 7 dias, temperatura ambiente) e posteriormente o canudo foi removido. Um esquema da barra de  $\text{TiO}_2$  imobilizado em polímeros é ilustrado na Figura 16.

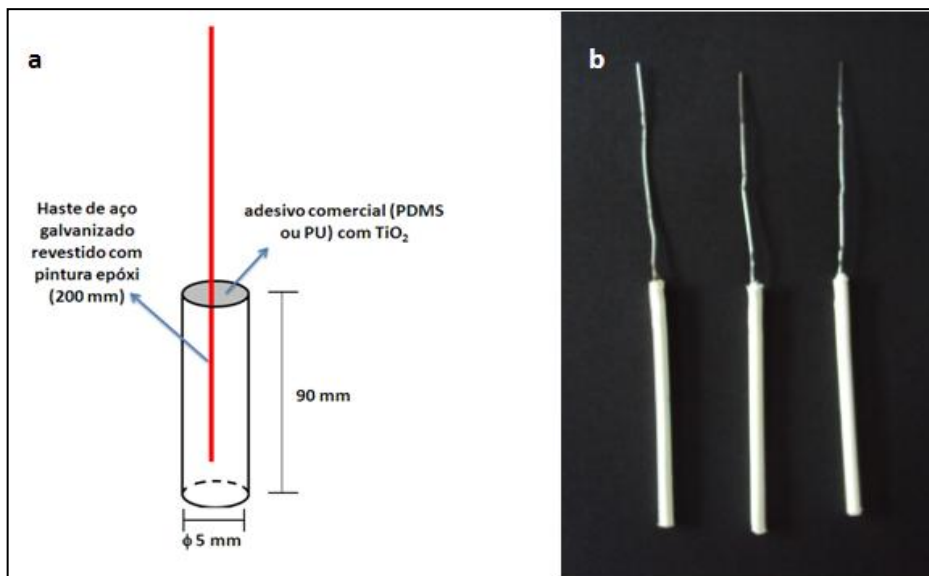


Figura 16 – (a) Esquema da barra de  $\text{TiO}_2$  imobilizado em polímeros produzida em laboratório para a aplicação de PAOs; (b) foto das barras de PDMS/ $\text{TiO}_2$ .

### 3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV foi utilizada para examinar a homogeneidade de distribuição do  $\text{TiO}_2$  suportado nos polímeros. A amostra de polímero com  $\text{TiO}_2$  imobilizado foi preparada através de metalização com ouro, usando aparelho Desk II modelo Denton Vacuum (<http://www.dentonvacuum.com>) e as imagens foram geradas em um microscópio eletrônico



de varredura JEOL modelo JSM-6360 (<http://www.jeol.com>). Este procedimento foi realizado no Laboratório de Soldagem e Materiais (Lasomet) na UFSM.

### 3.7.3 Reator fotocatalítico

Para a aplicação dos processos oxidativos de degradação, fotocatalise heterogênea e fotólise, empregou-se um reator tipo tanque agitado *home made* com jaqueta termostática. A radiação ultravioleta foi gerada por lâmpada de vapor de mercúrio de pressão média (Philips). O bulbo de proteção original da lâmpada foi substituído por um tubo de quartzo imerso nas amostras.

Uma fonte Intral (<http://www.intral.com.br>) foi usada como fonte para a lâmpada de vapor de mercúrio. A temperatura foi controlada por meio de arrefecimento com circulação de água com gelo; para a recirculação da água usou-se uma bomba dosadora pulsante ProMinent (<http://www.prominent.com.br>). A agitação da solução foi feita com o auxílio de um agitador magnético IKA C-MAG HS 7 (<http://www.ika.com>) com barra de agitação, colocada no fundo do reator. As condições empregadas na degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Condições utilizadas na investigação de degradação de BTEX.

<b>Condições experimentais</b>	
<b>Reator</b>	tanque agitado; cilíndrico; 800 mL; aço inox; 0,0349 m <sup>2</sup> área superficial interna reflexiva; jaqueta termostática
<b>Radiação UV</b>	lâmpada de vapor de mercúrio de pressão média, 125 W e 401 W m <sup>-2</sup>
<b>Fonte para lâmpada</b>	220 V e 60 Hz
<b>Bulbo de quartzo</b>	$\phi_e = 24$ mm; $\phi_i = 22$ mm; h = 200 mm

Durante os experimentos de fotocatalise heterogênea, as barras de TiO<sub>2</sub> imobilizado nos polímeros foram mantidas em volta do tubo de quartzo com lâmpada UV, fixadas em uma rolha de silicone que fecha o reator fotocatalítico. O monitoramento da temperatura da solução no interior do reator foi acompanhado com auxílio de um termômetro digital, também fixado na rolha de silicone, a qual contém um pequeno orifício para a coleta das amostras. O

reator fotocatalítico e o sistema completo utilizado na aplicação dos PAOs é representado no esquema da Figura 17.

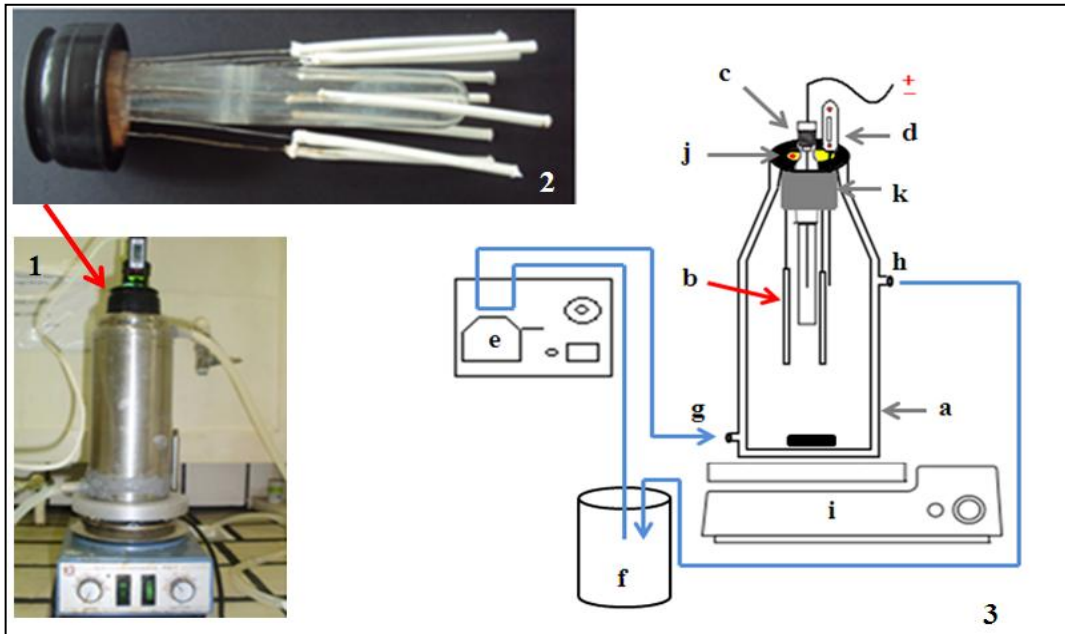


Figura 17 – (1) Reator tanque agitado *home made* utilizado na aplicação dos PAOs. (2) Barras poliméricas, com  $\text{TiO}_2$  suportado, em volta do tubo de quartzo. (3) Esquema representativo do sistema fotocatalítico: (a) reator – vista interna; (b) barras poliméricas com  $\text{TiO}_2$  suportado; (c) lâmpada UV com tubo protetor de quartzo; (d) termômetro digital; (e) bomba dosadora; (f) reservatório com água e gelo; (g) entrada e (h) saída de água; (i) agitador magnético; (j) orifício para coleta de amostras; (k) rolha de silicone.

### 3.7.4 Otimização dos PAOs

A otimização das variáveis para o processo de degradação de BTEX, em solução aquosa e em amostras de efluente hospitalar fortificado com BTEX, foi feita por meio de planejamento fatorial fracionado ( $3^{3-1}$ ), com três variáveis independentes e três níveis. A matriz experimental resultante é composta de 11 ensaios, dentre eles três replicatas do ponto central (PC). Para maior confiabilidade dos resultados, os experimentos foram feitos em duplicata.

As variáveis independentes investigadas no planejamento fatorial foram: temperatura, pH e catalisador (presença ou ausência de  $\text{TiO}_2$  suportado em polímeros – PDMS ou PU). O tempo de irradiação utilizado na degradação de BTEX foi de 120 min.

Testes prévios, em solução aquosa e efluente hospitalar fortificado com BTEX, foram feitos para avaliar o desempenho do sistema com catalisador  $\text{TiO}_2$  em suspensão (0,750 g – mesma quantidade utilizada no preparo das barras de  $\text{TiO}_2$  suportado) e imobilizado nos polímeros (PDMS e PU), utilizando o mesmo sistema fotocatalítico com o reator *home made* e as condições apresentadas anteriormente na Tabela 7.

A fim de investigar a ocorrência de possível adsorção dos analitos nas barras poliméricas (ao invés de fotodegradação), as barras de PDMS e PU com  $\text{TiO}_2$  suportado foram usadas na ausência de radiação UV por 120 min, retirando-se alíquotas da solução, de 10 em 10 min, para determinação da concentração de BTEX. Posteriormente, submeteu-se as barras a um processo de dessorção em MeOH (30 min, 35 °C) para garantir que os analitos não ficaram adsorvidos nos polímeros. Estas barras de  $\text{TiO}_2$  submetidas à dessorção em MeOH foram descartadas, uma vez que este solvente é um dos principais sequestrantes do radical hidroxil, além de contribuir como carga orgânica.

### 3.7.5 Avaliação da eficiência do tratamento

Para avaliar a eficiência dos PAOs aplicados no tratamento do efluente hospitalar foram usados os seguintes parâmetros:

- Degradação de BTEX presente no efluente hospitalar determinada por HPLC (nas condições citadas na seção 3.4.1).
- Eficiência de remoção da carga orgânica através do teste de DQO,  $\eta_{\text{DQO}}(\%)$ .
- Teste de toxicidade aguda ( $\text{LC}_{50}$ ).

### 3.7.5.1 Demanda Química de Oxigênio

A DQO foi medida, em triplicata, de acordo com o método padrão colorimétrico de refluxo em sistema fechado - *Standard Methods* 5220D (APHA, 1998), com auxílio de um bloco digestor Licit modelo Dry Block (<http://www.licit.com.br>).

A eficiência da fotodegradação foi calculada de acordo com a Equação 12:

$$\eta DQO(\%) = \frac{C_0 - C_F}{C_F} \cdot 100 \quad (12)$$

onde:  $\eta$  é a eficiência da fotodegradação,  $C_0$  a DQO inicial e  $C_F$  a DQO final após 120 minutos de tratamento.

### 3.7.5.2 Avaliação da toxicidade aguda

Para avaliar a toxicidade aguda ( $LC_{50}$ ) do efluente, antes e após o tratamento, usou-se o bioindicador *Artemia salina*, um microcrustáceo marinho. O efeito tóxico avaliado com este bioensaio consiste na perda da capacidade de movimentação dos microcrustáceos após 24 horas de incubação com as amostras a serem testadas. As determinações da toxicidade aguda foram feitas de acordo com a literatura (BROWNE e WANIGASEKERA, 2000).

Os cistos de *Artemia salina* foram colocados em solução salina (previamente aerada) na ausência de luz, em incubadora com controle de temperatura ( $\pm 25$  °C). Os cistos eclodidos em 24 h foram imediatamente transferidos para tubos com 2 mL de solução salina e, após, foi adicionado 2 mL de efluente hospitalar em diferentes concentrações (20%, 50% e 100%) ou 2 mL de solução aquosa de BTEX. Os testes de controle de toxicidade foram feitos em triplicata e com branco (0% de efluente). Cada tubo recebeu 10 microcrustáceos e, 24 h depois, foi contado o número de microorganismos mortos. A toxicidade aguda, em termos da  $LC_{50}$ , foi calculada no software Spearman usando o método Trimmed Spearman – Karber Method (<http://www.epa.gov>).

### **3.8 Gerenciamento de resíduos**

Os resíduos gerados no LATER são primeiramente segregados e após, encaminhados ao Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos da UFSM, o qual entrega os resíduos a uma empresa especializada em tratamento de resíduos químicos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Método cromatográfico

#### 4.1.1 Escolha da técnica cromatográfica

A influência do detector empregado na determinação de BTEX por cromatografia a líquido foi avaliada comparando-se o uso de detector de arranjo de diodos (DAD) e detector de fluorescência (FLD). Utilizando-se HPLC-FLD, nas condições apresentadas na seção 3.4.1, obteve-se LDs para BTEX na faixa de 29,1 a 71,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  e, LQs, entre 97,0 e 237,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Empregando-se HPLC-DAD, nas mesmas condições da seção 3.4.1 e fazendo-se as medidas no comprimento de onda de 254 nm, os LDs de BTEX variaram de 498,1 a 990,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  e, os LQs, de 1,6 a 3,3  $\text{mg L}^{-1}$ .

O detector de fluorescência apresentou, como esperado, maior sensibilidade, com menores LDs e LQs. Em 2005, Kubinec e colaboradores determinaram BTEX em amostras de água por cromatografia a gás com detector de ionização de chama (GC-FID), com LDs de 0,6 a 1,1  $\mu\text{g L}^{-1}$  e, LQs, de 2,0 a 3,6  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

A utilização de HPLC-FLD para a determinação de BTEX, portanto, foi escolhida pela melhor sensibilidade que HPLC-DAD, consequência da fluorescência característica dos analitos BTEX e pela proximidade dos LDs e LQs aos dos GC-FID (Tabela 8). O uso de HPLC-FLD para a determinação de BTEX representa uma novidade, uma vez que, no melhor de nosso conhecimento, não são relatados na literatura estudos utilizando cromatografia a líquido para a determinação de hidrocarbonetos voláteis em matrizes aquosas.

Tabela 8 – Comparação de LDs e LQs de determinações de BTEX por cromatografia a gás e a líquido.

Técnica	Detecção	LD	LQ
<b>Cromatografia a gás<sup>a</sup></b>	Ionização de chama	0,6 a 1,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	2,0 a 3,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ .
<b>Cromatografia a líquido<sup>b</sup></b>	Fluorescência	29,1 a 71,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	97,0 e 237,0 $\mu\text{g L}^{-1}$
	Ultravioleta (DAD)	498,1 a 990,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	1,6 a 3,3 $\text{mg L}^{-1}$

Fonte: (a) KUBINEC et al., 2005; (b) Este trabalho.

#### 4.1.2 Otimização do método cromatográfico

Antes dos experimentos de extração sortiva nas condições definidas pelo planejamento fatorial e para avaliar a degradação de BTEX por meio de PAOS, as condições cromatográficas foram otimizadas visando à melhor resolução dos analitos, no menor tempo de retenção, sem interferências de outros compostos presentes na matriz efluente hospitalar.

Para garantir o alto desempenho do método analítico escolhido, fornecendo informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra em questão, foram estabelecidos a faixa linear da curva de calibração, o coeficiente de correlação, os limites de detecção e de quantificação para cada um dos analitos estudados (Tabela 9).

Tabela 9 – Figuras de mérito da metodologia de determinação de BTEX por HPLC-FLD.

<b>Analito</b>	<b>Faixa linear (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Coefficiente de correlação (<math>r^2</math>)</b>	<b>LD<sup>a</sup> (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>LQ<sup>b</sup> (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>
Benzeno	250-950	0,9991	71,1	237,0
Tolueno	100-800	0,9993	29,1	97,0
Etilbenzeno	200-900	0,9995	57,0	190,0
Xileno	150-850	0,9994	42,9	143,0

<sup>a</sup> Limite de detecção para S/N = 3 ( $n=6$ ).

<sup>b</sup> Limite de quantificação para S/N = 10 ( $n=6$ ).

Para a determinação de BTEX por HPLC-FLD, os coeficientes de correlação ( $r^2$ ) variaram de 0,9991 a 0,9995. Os limites de detecção (LDs), baseados na relação sinal-ruído (S/N:3), variaram de 42,9 a 71,1  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os limites de quantificação (LQs), baseados na relação sinal-ruído (S/N:10), variaram de 97,0 a 237,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

## 4.2 Estabilidade BTEX

Para gerar resultados confiáveis e reprodutíveis, os padrões usados devem ser estáveis por um período razoável. Testes de estabilidade são realizados para identificar e avaliar degradações significativas do analito quando submetido ao armazenamento em condições adversas. A estabilidade é dependente de fatores como a temperatura, tempo de armazenamento e da presença ou ausência de luz (RIBANI et al., 2004). Devido a estes fatores, foram realizados testes relativos à estabilidade para BTEX.

Na Figura 18 pode-se observar que não há diminuição significativa da área dos picos de BTEX nos 30 dias em que se realizaram os testes de estabilidade nas condições aplicadas: temperatura ambiente ou 4° C (geladeira) e na presença ou na ausência de luz. Os cromatogramas correspondentes ao demais dias em que a solução-padrão foi avaliada quanto à estabilidade de BTEX apresentaram-se semelhantes aos mostrados na figura abaixo em ambas as condições investigadas.

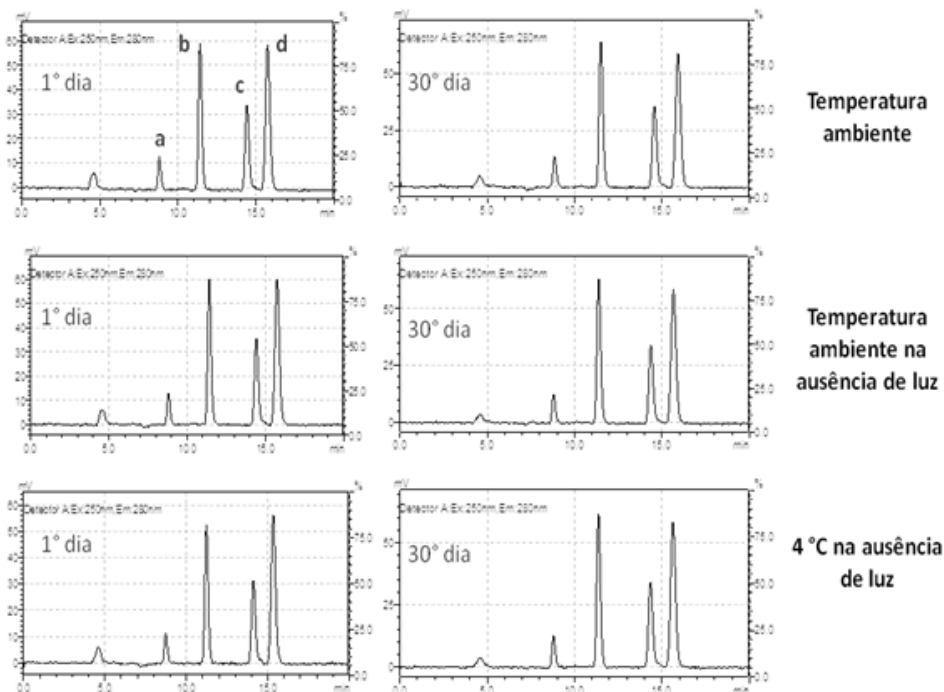


Figura 18 – Cromatogramas dos testes de estabilidade de solução-padrão de BTEX 1 mg L<sup>-1</sup>, no primeiro e no trigésimo dia nas condições avaliadas: temperatura ambiente; temperatura ambiente na ausência de luz e 4° C na ausência de luz. Picos correspondentes: (a) benzeno, (b) tolueno, (c) etilbenzeno e (d) xileno.



Com base nos resultados obtidos no teste de estabilidade da solução-padrão estoque de BTEX, optou-se por armazenar as soluções a 4° C na ausência de luz, e prepará-las a cada 30 dias devido à volatilidade característica dos analitos.

### **4.3 Extração sortiva de BTEX**

O presente trabalho representa uma importante contribuição para o campo de preparação de amostras e para a Química Analítica de traços uma vez que a literatura não registra trabalho anterior usando fase polimérica comercial PDMS de baixo custo no preparo de barras de extração sortiva para a determinação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar. As barras sortivas foram feitas com simples adesivo comercial, neste caso, à base de PDMS, a fase polimérica mais utilizada em SBSE comercial (CHAVES et al., 2007; CHAVES e QUEIROZ, 2008).

#### **4.3.1 Otimização do processo SBSE**

Os parâmetros otimizados na SBSE, em solução aquosa e em efluente hospitalar, utilizando mini-barras de PDMS, foram: concentração de NaCl; pH; temperatura e tempo de adsorção; temperatura e tempo de dessorção.

Primeiramente, fizeram-se testes prévios para definir o intervalo de tempo de adsorção que seria investigado no planejamento fatorial. Utilizando-se benzeno, como composto modelo, construiu-se uma curva de equilíbrio, relacionando a concentração adsorvida na fase extratora PDMS com o tempo (Figura 19). Desta forma, definiu-se o intervalo de 15 a 30 min para ser investigado na aplicação do planejamento fatorial fracionado e avaliar a interação da variável tempo de adsorção com as demais variáveis investigadas.

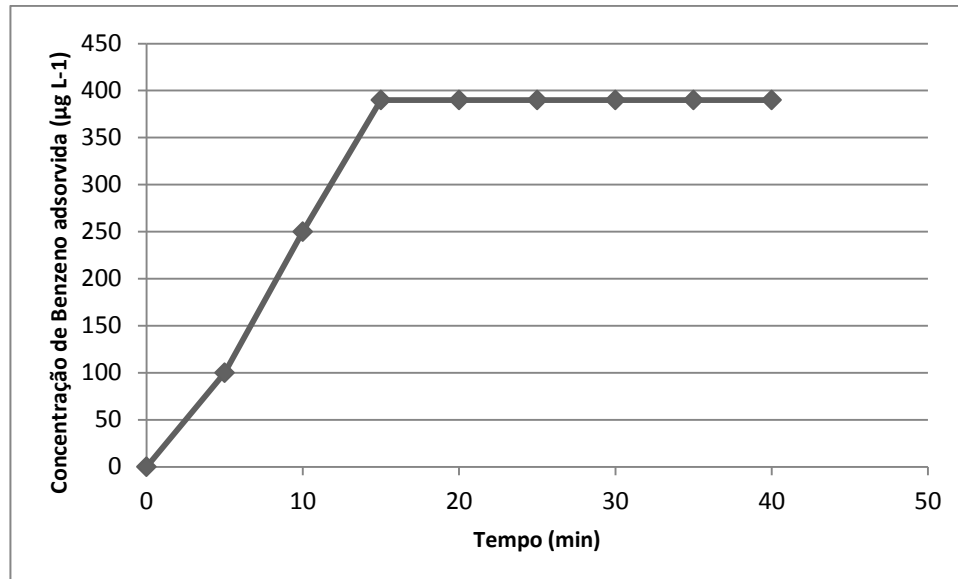


Figura 19 – Curva de equilíbrio de adsorção de benzeno na fase extratora PDMS. Condições: solução aquosa (pH 7), adsorção: 25 °C e 15 min; dessorção: 25 °C e 15 min.

Os parâmetros da ANOVA para o modelo foram utilizados na análise estatística. Para a extração de xileno, em solução aquosa, a verificação do modelo que melhor se ajusta aos resultados foi feita pela determinação do  $R^2$  (coeficiente de determinação do modelo), calculado em 0,84, podendo-se dizer que 84% da variação total em torno da média é explicada pela regressão. Já em efluente hospitalar, o  $R^2$  calculado foi de 0,88, podendo-se dizer que 88% da variação total em torno da média é explicada pela regressão (Tabela 10).

Tabela 10 – Coeficientes de determinação do modelo para a degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.

Analito	Coeficiente de determinação do modelo ( $R^2$ )	
	Solução aquosa	Efluente hospitalar
<b>Benzeno</b>	0,80	0,80
<b>Tolueno</b>	0,80	0,81
<b>Etilbenzeno</b>	0,82	0,84
<b>Xileno</b>	0,84	0,88

Com os resultados obtidos pela aplicação do planejamento fatorial fracionado na extração sortiva, foram gerados os diagramas de Pareto com auxílio do programa *Statistica*

6.0 (StatSoft Inc., USA). A variável dependente considerada foi o percentual de recuperação dos analitos em solução aquosa e em efluente hospitalar.

O intervalo de confiança de 90% foi utilizado, uma vez que o intervalo de 95% não permitiu avaliar as variáveis significantes para a extração sortiva de BTEX.

#### 4.3.1.1 Solução aquosa

A Tabela 11 apresenta a matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $2^{6-2}$ ), as variáveis independentes investigadas e as taxas de recuperação (%) de BTEX em solução aquosa.

Tabela 11 – Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $2^{6-2}$ ) da SBSE, variáveis independentes e resultados da recuperação de BTEX em solução aquosa.

Variáveis	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>		X <sub>4</sub>		X <sub>5</sub>		X <sub>6</sub>	
	[NaCl]	pH	Temperatura de adsorção (°C)		Tempo de adsorção (min)		Temperatura de dessorção (°C)		Tempo de dessorção (min)	
Níveis										
(-1)	0	7	25		15		25		15	
(0)	0,5	8	30		22,5		30		22,5	
(1)	1	9	35		30		35		30	
Exp.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	B	T	E	X
1	0 (-1)	7 (-1)	25 (-1)	15 (-1)	25 (-1)	15 (-1)	59	78	70	68
2	1 (1)	7 (-1)	25 (-1)	15 (-1)	35 (1)	15 (-1)	46	50	45	42
3	0 (-1)	9 (1)	25 (-1)	15 (-1)	35 (1)	30 (1)	72	95	96	90
4	1 (1)	9 (1)	25 (-1)	15 (-1)	25 (-1)	30 (1)	41	51	41	49
5	0 (-1)	7 (-1)	35 (1)	15 (-1)	35 (1)	30 (1)	53	68	64	64
6	1 (1)	7 (-1)	35 (1)	15 (-1)	25 (-1)	30 (1)	57	65	53	56
7	0 (-1)	9 (1)	35 (1)	15 (-1)	25 (-1)	15 (-1)	49	58	54	48
8	1 (1)	9 (1)	35 (1)	15 (-1)	35 (1)	15 (-1)	40	43	35	35
9	0 (-1)	7 (-1)	25 (-1)	30 (1)	25 (-1)	30 (1)	42	47	41	39
10	1 (1)	7 (-1)	25 (-1)	30 (1)	35 (1)	30 (1)	56	64	53	55
11	0 (-1)	9 (1)	25 (-1)	30 (1)	35 (1)	15 (-1)	43	54	48	48
12	1 (1)	9 (1)	25 (-1)	30 (1)	25 (-1)	15 (-1)	31	31	25	28
13	0 (-1)	7 (-1)	35 (1)	30 (1)	35 (1)	15 (-1)	44	59	55	57
14	1 (1)	7 (-1)	35 (1)	30 (1)	25 (-1)	15 (-1)	32	36	27	27
15	0 (-1)	9 (1)	35 (1)	30 (1)	25 (-1)	30 (1)	50	64	66	62
16	1 (1)	9 (1)	35 (1)	30 (1)	35 (1)	30 (1)	42	54	46	48
17 (PC)	0,5 (0)	8 (0)	30 (0)	22,5 (0)	30 (0)	22,5 (0)	50	47	46	50
18 (PC)	0,5 (0)	8 (0)	30 (0)	22,5 (0)	30 (0)	22,5 (0)	49	49	45	52
19 (PC)	0,5 (0)	8 (0)	30 (0)	22,5 (0)	30 (0)	22,5 (0)	47	46	44	51

De maneira geral, dentre as variáveis independentes estudadas, as temperaturas de adsorção e dessorção, e a concentração de NaCl, apresentaram efeitos estatisticamente significativos ( $p < 0,1$ ) para as taxas de recuperação BTEX em solução aquosa (Figura 20).

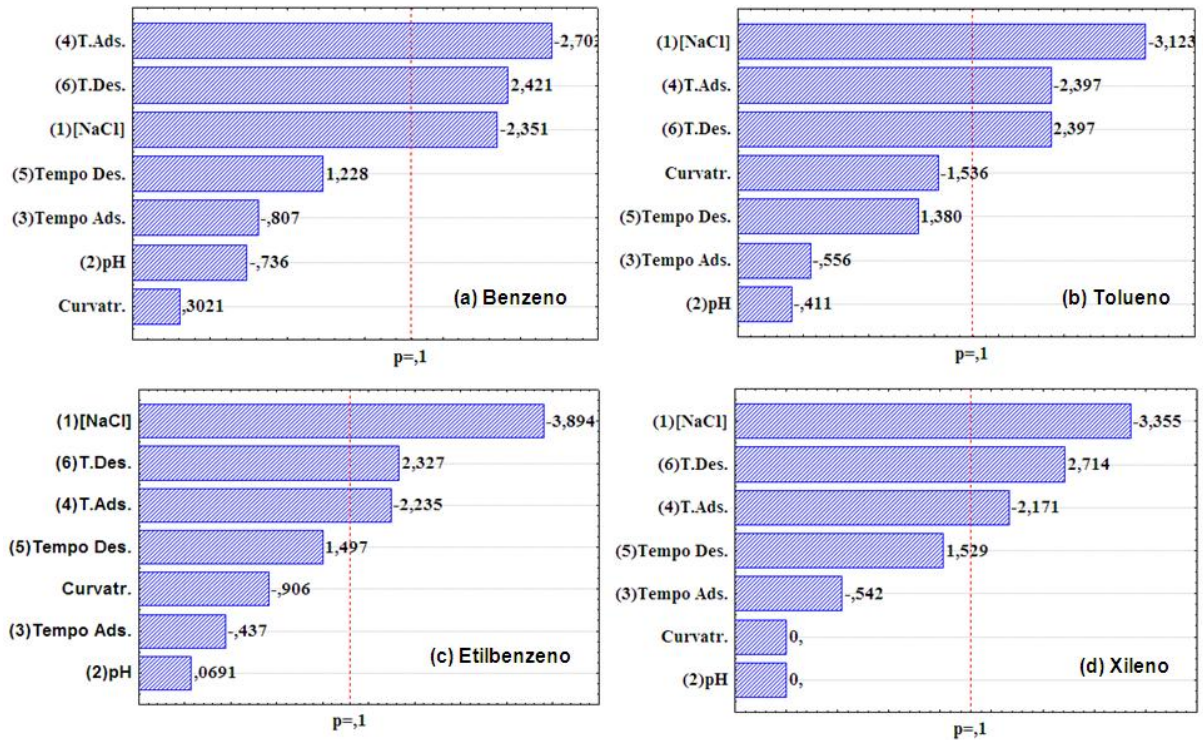


Figura 20 – Diagramas de Pareto para SBSE de BTEX em solução aquosa.

De acordo com os diagramas de Pareto para a extração sortiva de BTEX em solução aquosa, as variáveis independentes concentração de NaCl e temperatura de adsorção apresentaram efeitos negativos para a extração destes analitos, ou seja, a variação desses condições, do nível -1 para o nível +1, levou a redução das taxas de recuperação de BTEX.

A temperatura de dessorção apresentou efeito positivo para a extração de BTEX em solução aquosa, ou seja, o aumento da temperatura, do nível -1 para o nível +1, no processo de dessorção dos analitos, ocasionou o aumento das taxas de recuperação de BTEX em solução aquosa.

## 4.3.1.2 Efluente hospitalar

A Tabela 12 apresenta a matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $2^{6-2}$ ), as variáveis independentes investigadas e as taxas de recuperação (%) de BTEX em efluente hospitalar.

Tabela 12 – Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $2^{6-2}$ ) da SBSE, variáveis independentes e resultados da recuperação de BTEX em efluente hospitalar.

Variáveis	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>				
	[NaCl]	pH	Temperatura de adsorção (°C)	Tempo de adsorção (min)	Temperatura dessorção (°C)	Tempo de dessorção (min)				
Níveis										
(-1)	0	7	25	15	25	15				
(0)	0,5	8	30	22,5	30	22,5				
(1)	1	9	35	30	35	30				
Exp.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>	B	T	E	X
1	0 (-1)	7 (-1)	25 (-1)	15 (-1)	25 (-1)	15 (-1)	37	46	53	55
2	1 (1)	7 (-1)	25 (-1)	15 (-1)	35 (1)	15 (-1)	19	17	14	16
3	0 (-1)	9 (1)	25 (-1)	15 (-1)	35 (1)	30 (1)	82	82	98	98
4	1 (1)	9 (1)	25 (-1)	15 (-1)	25 (-1)	30 (1)	42	46	38	48
5	0 (-1)	7 (-1)	35 (1)	15 (-1)	35 (1)	30 (1)	34	31	28	31
6	1 (1)	7 (-1)	35 (1)	15 (-1)	25 (-1)	30 (1)	28	25	24	23
7	0 (-1)	9 (1)	35 (1)	15 (-1)	25 (-1)	15 (-1)	21	22	21	20
8	1 (1)	9 (1)	35 (1)	15 (-1)	35 (1)	15 (-1)	20	17	16	16
9	0 (-1)	7 (-1)	25 (-1)	30 (1)	25 (-1)	30 (1)	30	20	36	38
10	1 (1)	7 (-1)	25 (-1)	30 (1)	35 (1)	30 (1)	38	36	48	45
11	0 (-1)	9 (1)	25 (-1)	30 (1)	35 (1)	15 (-1)	17	24	16	15
12	1 (1)	9 (1)	25 (-1)	30 (1)	25 (-1)	15 (-1)	22	25	19	22
13	0 (-1)	7 (-1)	35 (1)	30 (1)	35 (1)	15 (-1)	29	34	24	26
14	1 (1)	7 (-1)	35 (1)	30 (1)	25 (-1)	15 (-1)	28	17	32	30
15	0 (-1)	9 (1)	35 (1)	30 (1)	25 (-1)	30 (1)	38	36	55	54
16	1 (1)	9 (1)	35 (1)	30 (1)	35 (1)	30 (1)	23	15	20	20
17 (PC)	0,5 (0)	8 (0)	30 (0)	22,5 (0)	30 (0)	22,5 (0)	31	32	33	35
18 (PC)	0,5 (0)	8 (0)	30 (0)	22,5 (0)	30 (0)	22,5 (0)	29	31	32	34
19 (PC)	0,5 (0)	8 (0)	30 (0)	22,5 (0)	30 (0)	22,5 (0)	30	33	31	33

Dentre as variáveis investigadas para a SBSE de BTEX em efluente hospitalar, a temperatura de dessorção foi significativa para a extração de benzeno, etilbenzeno e xileno. Para a extração de tolueno, o tempo de adsorção foi a variável significativa (Figura 21).

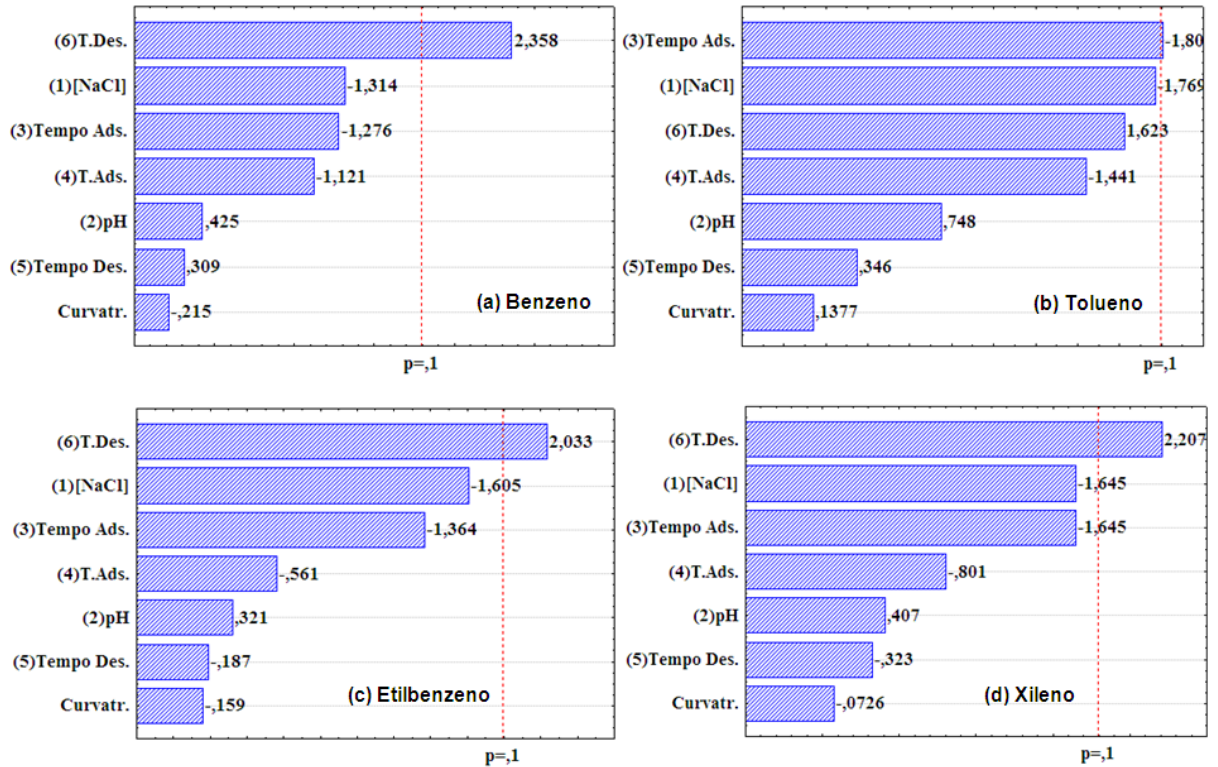


Figura 21 – Diagramas de Pareto para SBSE de BTEX em efluente hospitalar.

De acordo com os diagramas de Pareto para a extração sortiva de benzeno, etilbenzeno e xileno, a temperatura de dessorção apresentou efeito positivo na extração destes analitos em efluente hospitalar, ou seja, o aumento da temperatura de dessorção, do nível -1 para o nível +1, favoreceu a liberação destes analitos da fase extratora de PDMS, proporcionando o aumento das taxas de recuperação.

Para a extração de tolueno, o tempo de adsorção apresentou efeito negativo, e o aumento do tempo de adsorção, do nível -1 para o nível +1, ocasionou redução das taxas de recuperação deste analito em efluente hospitalar.

### 4.3.2 Efeito das variáveis principais

#### 4.3.2.1 Efeito da adição de NaCl

A influência da força iônica da matriz no processo sortivo foi avaliada, e tanto em solução aquosa quanto em efluente hospitalar, a adição de NaCl às alíquotas das amostras não favoreceu o procedimento de extração, apresentando efeito negativo e diminuindo as taxas de recuperação dos analitos.

Em solução aquosa, a adição de NaCl faz com que as moléculas de água tenham a tendência de formar uma esfera de hidratação ao redor dos íons do sal, reduzindo a disponibilidade de moléculas livres de água para dissolver os solutos. Sendo assim, a atividade ou concentração efetiva do soluto em solução aumenta a eficiência da extração (ALMEIDA e NOGUEIRA, 2006).

O efeito “*salting out*” é esperado para solutos que se encontram na forma não-dissociada. Em contrapartida, com o aumento da força iônica, os íons do sal podem interagir com o soluto em solução por meio de interações eletrostáticas, covalentes ou par-iônico, diminuindo a difusão do soluto para a fase extratora (CHAVES et al., 2007; HUANG et al, 2009).

Os íons do cloreto de sódio podem ser adsorvidos na superfície do polímero diminuindo a eficiência do processo de extração, o que foi observado na extração de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar. Altas concentrações de sal podem aumentar a viscosidade do meio, diminuindo assim, a velocidade de difusão do soluto para a fase extratora (ALMEIDA e NOGUEIRA, 2006).

#### 4.3.2.2 Efeito do pH

O valor do pH da amostra pode desempenhar um papel importante na eficiência da extração sortiva (HUANG et al., 2009). Porém, no presente estudo, de acordo com os diagramas de Pareto para a extração de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar, o pH não mostrou-se como variável significativa. A faixa de pH de 7 – 9 foi utilizada na

investigação da SBSE em solução aquosa e em efluente hospitalar, uma vez que as medidas de pH das amostras da matriz geralmente encontram-se nesta escala (MARTINS et al, 2009; HENRIQUES et al., 2012). O pH 9 foi mais eficiente para a extração de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.

#### 4.3.2.3 Efeito da temperatura

A menor temperatura de adsorção investigada no estudo e a temperatura de dessorção mais elevada proporcionaram as melhores taxas de recuperação de BTEX. Na técnica de SPME, o aumento da temperatura, em geral, não favorece o processo de adsorção dos analitos. A extração sortiva tem o mesmo fundamento que a SPME (BALTUSSEN et al., 1999; SARAFRAZ-YAZDI e AMIRI, 2010), portanto, observou-se a mesma tendência na extração de BTEX, tanto em solução aquosa quanto em efluente hospitalar. Já, a dessorção a uma temperatura mais elevada favoreceu a liberação dos analitos adsorvidos no PDMS (DAVID e SANDRA, 2007).

#### 4.3.3 Condições ótimas para SBSE de BTEX

As melhores condições obtidas para a extração sortiva de BTEX, em solução aquosa e em efluente hospitalar, pela aplicação do planejamento fatorial são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 – Variáveis independentes otimizadas para a SBSE de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.

<b>Variáveis independentes</b>	<b>Solução aquosa e efluente hospitalar</b>
Adição de NaCl	Não
pH	9
Temperatura de adsorção	25 °C
Tempo de adsorção	15 min
Temperatura de dessorção	35 °C
Tempo de dessorção	30 min



#### 4.3.4 Validação da SBSE

Após a otimização das variáveis, realizou-se a validação da metodologia de SBSE com as mini-barras de PDMS (7 mm,  $\phi$  3,5 mm), nas condições ótimas definidas pelo planejamento fatorial. Os resultados para os experimentos de validação em solução aquosa e em efluente hospitalar fortificado com BTEX são mostrados na Tabela 14, onde pode-se observar taxas de recuperação entre 92,7 – 94,9% para os analitos em solução aquosa, com RSD entre 2,4 – 3,2%. Já para amostras de efluente hospitalar, as taxas de recuperação de BTEX ficaram entre 92,0 – 94,2% com RSD entre 1,9 – 2,5%.

Tabela 14 – Validação da SBSE para BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar utilizando mini-barras de PDMS (7 mm,  $\phi$  3,5 mm): precisão inter-dias.

	Solução aquosa		Efluente hospitalar		
	Média <sup>a</sup> (%) (n = 6)	RSD <sup>b</sup> (%) (n = 6)	Média <sup>a</sup> (%) (n = 6)	RSD <sup>b</sup> (%) (n = 6)	
<b>Benzeno</b>	92,7 ± 2,4	2,6	<b>Benzeno</b>	92,0 ± 2,3	2,5
<b>Tolueno</b>	93,2 ± 2,2	2,4	<b>Tolueno</b>	92,9 ± 2,0	2,1
<b>Etilbenzeno</b>	93,6 ± 3,0	3,2	<b>Etilbenzeno</b>	94,2 ± 1,9	1,9
<b>Xileno</b>	94,9 ± 2,8	3,0	<b>Xileno</b>	93,8 ± 2,2	2,3

<sup>a</sup> recuperação média de 3 dias de validação em 3 três níveis de concentração.

<sup>b</sup> média do desvio padrão relativo de 3 dias de validação em 3 três níveis de concentração.

#### 4.3.5 Etapa de pré-concentração de BTEX

Como apresentado na Tabela 14, as mini-barras de PDMS (7 mm,  $\phi$  3,5 mm) mostraram-se adequadas para a extração de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar, obtendo-se recuperações superiores a 92% e RSD entre 1,9 – 3,2%. Porém,

poluentes orgânicos, geralmente, estão presentes em baixas concentrações em amostras de origem ambiental (PÉREZ-CARRERA et al., 2007), sendo assim, o uso de uma etapa de pré-concentração para a determinação de BTEX em efluente hospitalar é indispensável.

Com as mini-barras de PDMS, não foi possível pré-concentrar os analitos para posterior determinação no efluente hospitalar. Como a etapa de pré-concentração necessita-se de um volume de amostra maior (100 mL) as dimensões da barra de PDMS utilizada na otimização do processo não são favoráveis, uma vez que a quantidade e a área superficial da fase extratora influenciam nas taxas de recuperação da técnica SBSE (PRIETO et al., 2010).

Portanto, preparou-se barras de PDMS de maiores dimensões (50 mm,  $\phi$  5 mm) para a determinação de BTEX em efluente hospitalar, possibilitando assim o maior contato da fase extratora com a amostra devido à maior área superficial. Os resultados dos experimentos, feitos em triplicata, mostraram que utilizando uma barra de PDMS de maiores dimensões (50 mm e  $\phi$  5 mm), a recuperação obtida para BTEX ficou em torno de 35%, com RSD de 2,5%.

Durante o processo de extração, os solutos migram da amostra para a fase extratora (PDMS). A difusão dos solutos para a fase extratora deve ser controlada criticamente, sendo afetada principalmente pelas dimensões da barra de extração e pelo revestimento (BENANOU et al., 2003).

Segundo estudos realizados por Kawaguchi e colaboradores, as extrações realizadas com uma única barra de extração com grande volume de amostra, diminuem a quantidade de soluto extraído pela fase extratora (PDMS). Duas barras podem ser utilizadas simultaneamente na extração e dessorção dos analitos possibilitando maior contato da fase extratora com a amostra devido à maior área superficial, pois, a quantidade e a área superficial da fase extratora vão influenciar as taxas de recuperação da técnica de extração sortiva, aumentando a sensibilidade analítica (KAWAGUCHI et al., 2004).

Sendo assim, a etapa de pré-concentração de BTEX foi testada com o uso de duas barras de PDMS (50 mm,  $\phi$  5 mm), experimento no qual as recuperações ficaram na faixa de 50% com RSD de 3,9%. Observou-se que as duas barras utilizadas ficavam lado a lado uma da outra, bem no centro magnético do agitador, diminuindo a superfície de contato do PDMS, impedindo assim, uma maior adsorção dos analitos na fase polimérica.

Para resolver este problema, e evitar a aproximação das barras utilizadas nos experimentos de pré-concentração, preparou-se as barras suspensas de PDMS. Estas barras suspensas têm a mesma dimensão das anteriores (50 mm,  $\phi$  5 mm), porém a haste de aço

galvanizado revestido com pintura epóxi inserida no interior da barra é de 200 mm de comprimento.

Para a pré-concentração e posterior determinação de BTEX no efluente hospitalar, foram utilizadas duas barras suspensas de PDMS, afastadas aproximadamente 1 cm uma da outra. As taxas de recuperação foram cerca de 20% maiores comparadas às de duas barras não suspensas de PDMS com as mesmas dimensões. O uso das duas barras suspensas de PDMS, e separadas, para a extração de BTEX, permitiu que a área superficial de contato da fase extratora permanecesse totalmente livre para a adsorção dos analitos.

Desta forma, obtiveram-se taxas de recuperação de BTEX em solução aquosa entre 72,0 – 74,0%, com RSD entre 5,5 – 6,5%. Já, para o efluente hospitalar fortificado com os analitos, as taxas de recuperação variaram em torno de 71,9 – 74,8%, com RSD entre 4,7 – 5,6%. Os resultados da validação da etapa de pré-concentração de BTEX em solução aquosa e no efluente hospitalar são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 – Validação da etapa de pré-concentração de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar fortificado utilizando barras suspensas de PDMS (50 mm,  $\phi$  5 mm): precisão inter-dias.

	<b>Solução aquosa</b>		<b>Efluente hospitalar</b>	
	Média <sup>a</sup> (%) (n = 6)	RSD <sup>b</sup> (%) (n = 6)	Média <sup>a</sup> (%) (n = 6)	RSD <sup>b</sup> (%) (n = 6)
<b>Benzeno</b>	72,0 ± 4,5	6,3	<b>Benzeno</b>	71,9 ± 3,4 4,7
<b>Tolueno</b>	72,2 ± 4,0	5,5	<b>Tolueno</b>	72,0 ± 3,7 5,1
<b>Etilbenzeno</b>	74,0 ± 4,8	6,5	<b>Etilbenzeno</b>	73,6 ± 4,1 5,6
<b>Xileno</b>	73,7 ± 4,2	5,7	<b>Xileno</b>	74,8 ± 3,4 4,6

<sup>a</sup> recuperação média de 3 dias de validação, em 3 três níveis de concentração.

<sup>b</sup> média do desvio padrão relativo de 3 dias de validação em 3 três níveis de concentração.

O efeito de variação do número de barras e tipo de disposição no processo de extração, na etapa de pré-concentração de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar, pode ser observado na Figura 22.

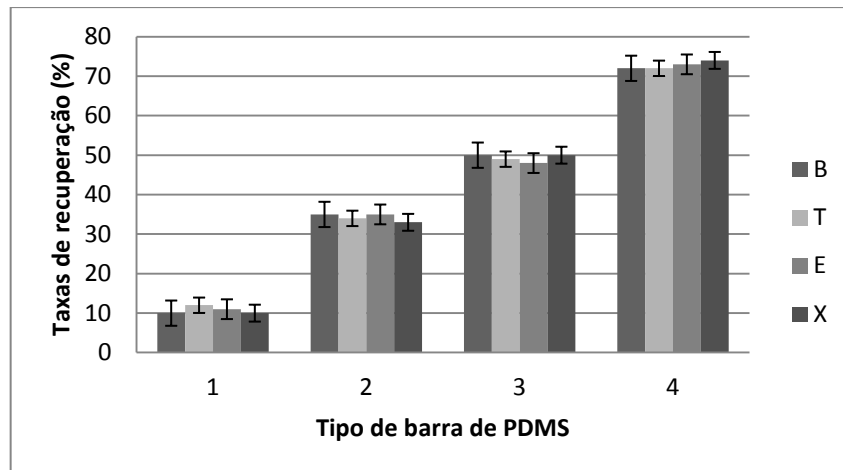


Figura 22 – Efeito de variação do número de barras e tipo de disposição no processo de extração, na etapa de pré-concentração de BTEX (média entre experimentos em solução aquosa e em efluente hospitalar): (1) mini-barra de PDMS (7 mm,  $\phi$  3,5 mm); (2) barra de PDMS (50 mm,  $\phi$  5 mm); (3) duas barras de PDMS (50 mm,  $\phi$  5 mm); (4) duas barras suspensas de PDMS (50 mm,  $\phi$  5 mm). Condições de extração: adsorção (25 °C e 15 min); dessorção (35 °C e 30 min) em metanol; pH 9.

#### 4.3.6 Eficiência da extração sortiva

Nas condições ótimas definidas pelo planejamento fatorial, benzeno apresentou as menores taxas de recuperação, tanto em solução aquosa quanto em efluente hospitalar, utilizando PDMS como fase extratora. Este fato pode ser explicado pelo menor  $\log K_{ow}$  do benzeno comparado com os demais analitos (Tabela 16).

Tabela 16 – Influência do  $\log K_{ow}$  e as taxas de recuperação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.

Analito	$\log K_{ow}$	Taxas de recuperação (%)			
		Otimização		Pré-concentração	
		Solução aquosa	Efluente hospitalar	Solução aquosa	Efluente hospitalar
Benzeno	2,13	92,7	92,0	72,0	71,9
Tolueno	2,73	93,2	92,9	72,2	72,0
Etilbenzeno	3,15	93,6	94,2	74,0	73,6
Mistura de xilenos	3,12-3,20	94,9	93,8	73,7	74,8

#### 4.3.7 Determinação de BTEX em efluente hospitalar

Barras suspensas de PDMS foram utilizadas para a determinação de BTEX em efluente hospitalar do HUSM, empregando metodologia de adição de padrão. As recuperações obtidas para BTEX em efluente hospitalar são mostradas na Tabela 17 e ficaram em torno de 71,8–76,7%, utilizando o fator de pré-concentração de 25 vezes.

Tabela 17 – Recuperação de BTEX em efluente hospitalar (n=3), pré-concentrado 25 vezes.

<b>Analito</b>	<b>Adição de padrão (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>	<b>Recuperação (%)</b>	<b>RSD (%)</b>
<b>Benzeno</b>	10	76,7	4,6
<b>Tolueno</b>	4	73,4	2,1
<b>Etilbenzeno</b>	8	74,6	4,4
<b>Xileno</b>	6	71,8	3,5

Benzeno foi detectado apenas no quarto dia de amostragem, na concentração de  $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$  (RSD de 4,6%). Tolueno foi detectado em sete dos oito dias de amostragens, encontrando-se a média de  $10,4 \mu\text{g L}^{-1}$  (RSD de 2,1%). Etilbenzeno foi detectado em apenas dois dias de amostragem, com média de  $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$  (RSD de 4,4%). Xileno foi detectado em cinco dias dos quais que se realizaram amostragem, na concentração média de  $15,9 \mu\text{g L}^{-1}$  (RSD de 3,5%). As concentrações de BTEX encontradas no efluente do HUSM são apresentadas na Figura 23.

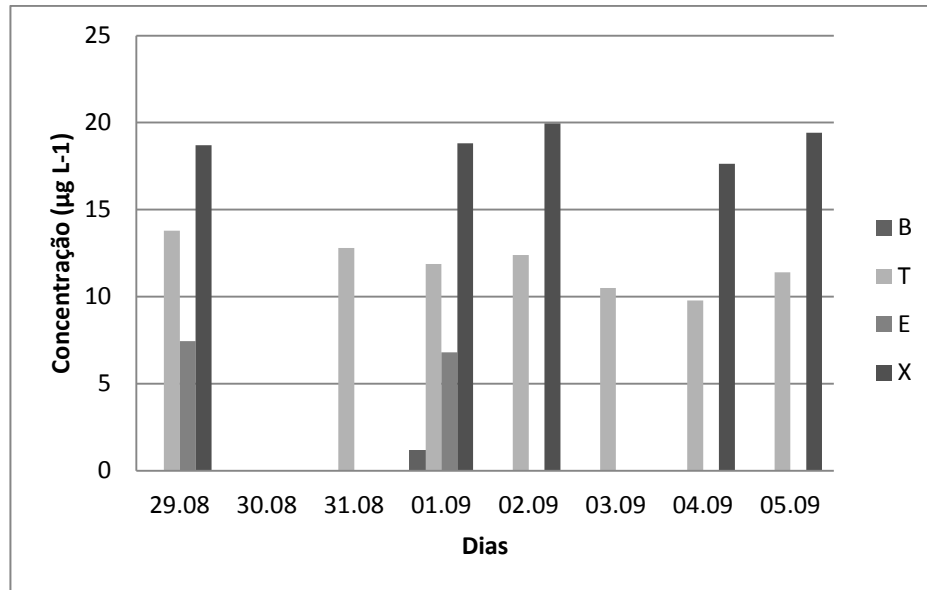


Figura 23 – Concentrações de BTEX detectadas na canalização geral do efluente do HUSM.

A proveniência de BTEX no efluente do HUSM pode estar relacionada ao uso de óleos desengraxantes e solventes utilizados na manutenção das máquinas do setor de lavanderia, e também, à prescrição de pomadas que contenham vaselina e óleos minerais.

#### 4.3.8 Vantagens do uso de barras de extração de PDMS

Dentre as vantagens do uso de barras de PDMS suspensas para a extração sortiva de BTEX, em solução aquosa e em efluente hospitalar, destaca-se o baixo custo da fase extratora e demais materiais utilizados na sua preparação. No processo de extração é necessária apenas uma filtração qualitativa (26 µm), dispensando demorados processos de filtração a vácuo em filtro 0,45 µm, inevitáveis quando do uso de técnicas de SPE.

Na grande maioria dos estudos relatados na literatura, compostos voláteis são determinados, em geral, por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama. Porém, o emprego das barras suspensas de PDMS possibilitou o uso da cromatografia líquida com detector de fluorescência para a determinação de BTEX, mantendo-se a alta qualidade dos resultados. As barras suspensas de PDMS permitiram a determinação de BTEX, com boas

taxas de recuperação, em efluente hospitalar – matriz complexa, na qual, geralmente, os contaminantes orgânicos estão presentes em baixas concentrações.

Esta metodologia ainda pode ser utilizada na etapa de *clean-up* apresentando-se como uma alternativa para LC-MS/MS, em GC-FID aplicando dessorção térmica dos analitos e pode ser aplicada a qualquer tipo de efluente.

#### 4.3.9 Avaliação de custos

Fez-se uma avaliação de custos para o preparo das barras de extração sortiva produzidas em laboratório, a fim de comparar com as disponíveis no comércio. Na Tabela 18 estão listados os materiais utilizados e seus respectivos preços no comércio local.

Tabela 18 – Custo dos materiais utilizados na produção das barras extratoras a base de PDMS.

<b>Material</b>	<b>Embalagem</b>	<b>Custo (R\$)</b>
Adesivo comercial à base de PDMS	50 g	3,20
Canudos de polipropileno	40 unidades	3,99
Haste de aço galvanizado (clipes metálicos)	100 unidades	1,69
<b>Total</b>		<b>8,88</b>

Com o valor total apresentado na Tabela 18, produziu-se em laboratório em média 50 barras suspensas de PDMS. Cada uma delas custando aproximadamente R\$ 0,17. No comércio estrangeiro, 10 unidades de barras de PDMS (10 mm,  $\phi$  1 mm), juntamente com o aparelho de dessorção térmica (o qual obrigatoriamente acompanha as barras de PDMS), custam € 325,00 (aproximadamente R\$ 730,00).

Além do mais, as barras suspensas de PDMS produzidas em laboratório foram utilizadas em aproximadamente 30 testes de extração, sem perda de eficiência.

#### 4.4 Aplicação de PAOs para a degradação de BTEX

O presente trabalho objetivou o desenvolvimento de barras poliméricas com  $\text{TiO}_2$  imobilizado em polímeros, dentre eles PDMS e PU, a fim de resolver a etapa problemática de remoção do catalisador do sistema quando se usa  $\text{TiO}_2$  em suspensão. A eficiência do catalisador  $\text{TiO}_2$  na degradação de BTEX em efluente hospitalar, por meio de fotocatalise heterogênea, foi avaliada comparando o uso de  $\text{TiO}_2$  suspenso e imobilizado em barras poliméricas.

##### 4.4.1 Preparo de barras de $\text{TiO}_2$ imobilizada em polímeros

A fotocatalise heterogênea aplicada ao tratamento de efluentes apresenta desvantagens quando faz uso de catalisadores em suspensão. A remoção do catalisador da solução que necessita de uma etapa de micro-filtração para posterior análise cromatográfica da degradação de BTEX. Além do mais, o catalisador em suspensão pode dificultar a penetração da radiação em meio turvo, que contém uma fina suspensão de partículas (TIBURTIUS et al., 2004), como a matriz efluente hospitalar. Por estes motivos, se faz necessário o estudo voltado para uso de catalisadores suportados em materiais poliméricos.

O estudo da degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar utilizando fotocatalise heterogênea enfatizou o preparo e a aplicação de barras poliméricas com  $\text{TiO}_2$  imobilizado. Os polímeros estudados nesta investigação foram PDMS e PU.

##### 4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Utilizou-se MEV para visualizar a superfície interna e a textura do filme de  $\text{TiO}_2$  suportado aos polímeros PDMS e PU (Figura 24).



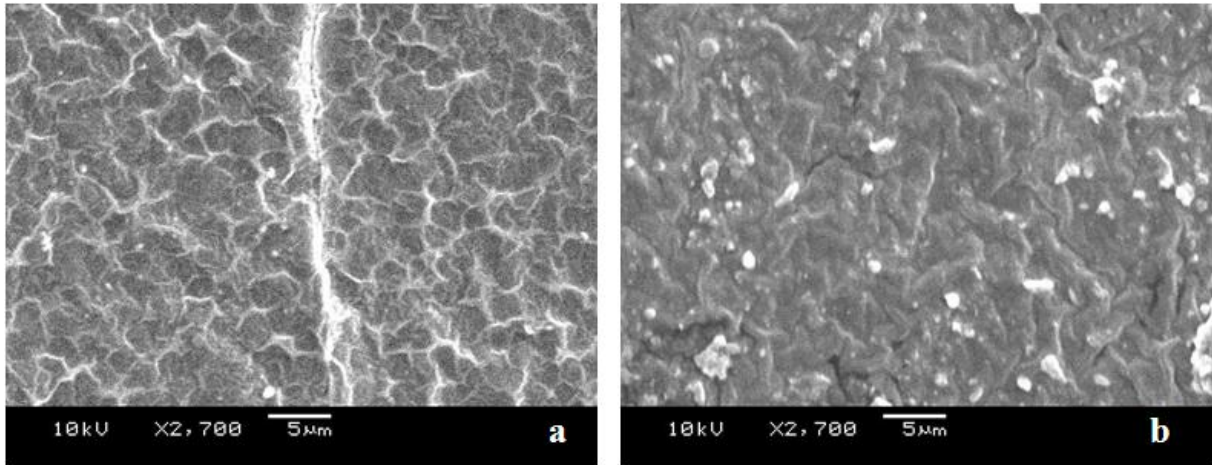


Figura 24 – Micrografia eletrônica de varredura de  $\text{TiO}_2$  suportado em (a) PDMS e (b) PU. Vista interna (corte vertical) das barras poliméricas com  $\text{TiO}_2$ .

Na micrografia eletrônica de varredura apresentada na Figura 24-a, para PDMS/ $\text{TiO}_2$ , observa-se a maior formação de ranhuras, as quais caracterizam o catalisador aderido ao polímero, comparado com PU/ $\text{TiO}_2$  (Figura 24-b). Nas barras de PDMS/ $\text{TiO}_2$ , pode-se observar a melhor distribuição do catalisador, ou seja, a menor área superficial das partículas proporciona uma maior superfície de contato e maior eficiência no tratamento de BTEX em efluente hospitalar. A deposição do  $\text{TiO}_2$  no PDMS apresentou-se de forma homogênea que no PU, onde as partículas de  $\text{TiO}_2$  formaram uma espécie de aglomerado, o que diminui a superfície de contato e consequentemente as taxas de degradação de BTEX em efluente hospitalar.

#### 4.4.3 Desempenho do catalisador

Os resultados dos testes de avaliação de desempenho do sistema com catalisador  $\text{TiO}_2$  (0,750 g) imobilizado nas barras poliméricas e em suspensão demonstraram que a eficiência global do sistema com  $\text{TiO}_2$  imobilizado (em PDMS ou PU), para amostras de efluente hospitalar, é maior que com  $\text{TiO}_2$  em suspensão (e, maior ainda, que na fotólise simples).

Na Figura 25 pode-se observar a eficiência dos PAOs para o tratamento de BTEX em solução aquosa, evidenciando que a fotólise direta apresentou maior eficiência na degradação e foi o único PAOs que levou a degradação completa de BTEX em 120 min de irradiação.

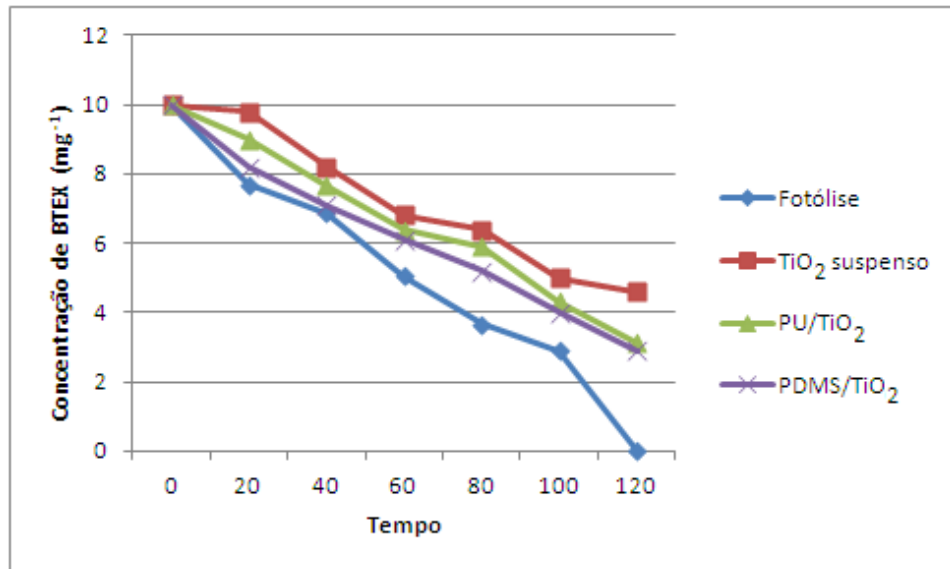


Figura 25 – Desempenho dos PAOs na degradação de BTEX em solução aquosa. Condições: pH 5, 20 °C.

O efluente hospitalar apresenta características como complexidade, turbidez e presença de outros compostos recalcitrantes. Sendo assim, a utilização de fotocatalise heterogênea com PDMS/TiO<sub>2</sub> favoreceu a remoção de BTEX do meio, promovendo completa degradação em 120 min de irradiação, devido a maior formação de radicais hidroxil na presença do catalisador. Na Figura 26 pode-se observar a eficiência dos PAOs na degradação de BTEX em efluente hospitalar.

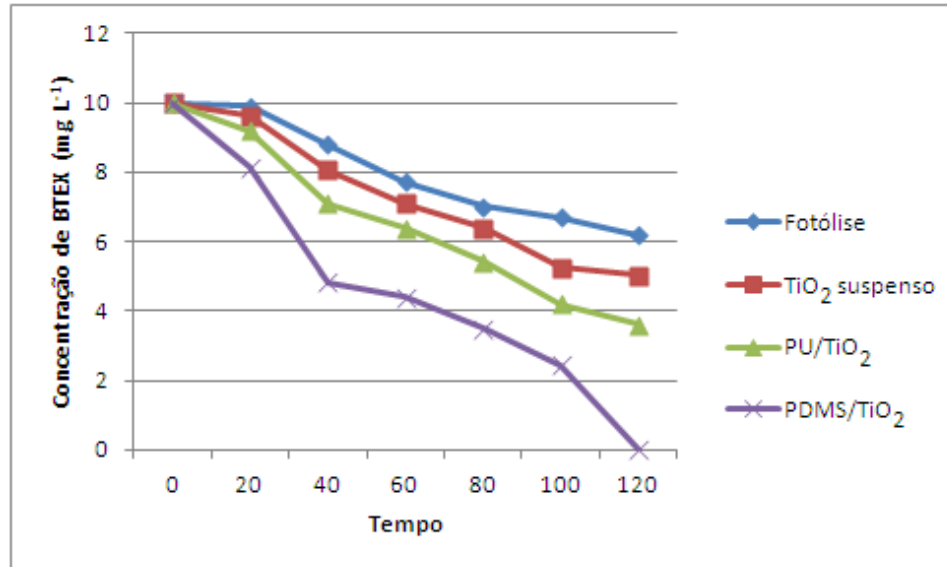


Figura 26 – Desempenho dos PAOs na degradação de BTEX em efluente hospitalar. Condições: pH 9, 20 °C.

Para investigar a ocorrência de adsorção dos analitos nas barras poliméricas (que poderia mascarar a fotodegradação), uma vez que o polímero PDMS foi utilizado para a extração e determinação de BTEX no efluente hospitalar, as barras com TiO<sub>2</sub> suportado foram testadas na ausência de radiação UV. Os resultados demonstraram que os analitos não se adsorvem de maneira irreversível, em ambos os tipos de barras poliméricas.

#### 4.4.4 Otimização dos PAOs

A otimização das variáveis para o processo de degradação de BTEX em solução aquosa e em amostras de efluente hospitalar foi feita por meio de planejamento fatorial fracionado ( $3^{3-1}$ ). As variáveis independentes investigadas foram: temperatura, pH e catalisador (presença ou ausência de TiO<sub>2</sub> suportado em barras poliméricas). O tempo de irradiação utilizado na degradação de BTEX foi de 120 minutos. As coletas de amostras foram feitas de 20 em 20 minutos para os experimentos de otimização.

Os parâmetros da ANOVA para o modelo foram utilizados na análise estatística. Para a degradação de xileno, em solução aquosa, a verificação do modelo que melhor se ajusta aos resultados foi feita pela determinação do  $R^2$  (coeficiente de determinação do modelo),

calculado em 0,84, podendo-se dizer que 84% da variação total em torno da média é explicada pela regressão. Já para tolueno, em efluente hospitalar, o  $R^2$  calculado foi de 0,95, podendo-se dizer que 95% da variação total em torno da média é explicada pela regressão (Tabela 19).

Tabela 19 – Coeficientes de determinação do modelo para a degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.

Analito	Coeficiente de determinação do modelo ( $R^2$ )	
	Solução aquosa	Efluente hospitalar
<b>Benzeno</b>	0,81	0,77
<b>Tolueno</b>	0,72	0,95
<b>Etilbenzeno</b>	0,73	0,74
<b>Xileno</b>	0,84	0,81

Com os resultados obtidos experimentalmente aplicando o planejamento fatorial fracionado, utilizou-se o programa *Statistica 6.0* (StatSoft, Inc. USA, 2004) no qual foram gerados os diagramas de Pareto, nos tempos de irradiação investigados em que se observou as maiores taxas de degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.

A variável dependente considerada foi o percentual de degradação dos analitos, uma vez que a redução da DQO (Tabela 26 - Apêndice) não foi superior a 25% em efluente hospitalar, nas condições ótimas do planejamento fatorial.

O intervalo de confiança de 90% foi utilizado, uma vez que o intervalo de 95% não permitiu avaliar as variáveis significantes para a degradação de BTEX.

#### 4.4.4.1 Solução aquosa

A matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $3^{3-1}$ ), com as variáveis e as taxas de degradação de BTEX em solução aquosa é apresentada na Tabela 20.

Tabela 20 – Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $3^{3-1}$ ) para a otimização da degradação de BTEX por meio de PAOs, com variáveis investigadas e taxas de degradação em solução aquosa.

Variáveis	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>				
	Temperatura (°C)	pH	Catalisador				
(-1)	20	5	Ausência de TiO <sub>2</sub> (Fotólise simples)				
(0)	30	7	TiO <sub>2</sub> imobilizado em PDMS				
(1)	40	9	TiO <sub>2</sub> imobilizado em PU				
Exp.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	B	T	E	X
1	20 (-1)	5 (-1)	Sem TiO <sub>2</sub> (-1)	100	100	100	100
2	20 (-1)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> /PU (1)	68	92	87	93
3	20 (-1)	9 (1)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	71	95	95	98
4	30 (0)	5 (-1)	TiO <sub>2</sub> /PU (1)	72	82	89	85
5 (PC)	30 (0)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	81	89	93	82
6	30 (0)	9 (1)	Sem TiO <sub>2</sub> (-1)	44	48	46	44
7	40 (1)	5 (-1)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	74	82	92	90
8	40 (1)	7 (0)	Sem TiO <sub>2</sub> (-1)	71	87	84	77
9	40 (1)	9 (1)	TiO <sub>2</sub> /PU (1)	67	92	96	90
10 (PC)	30 (0)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	79	80	90	80
11 (PC)	30 (0)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	78	79	91	78

De maneira geral, dentre as variáveis independentes investigadas, o pH apresenta efeitos estatisticamente significativos ( $p < 0,1$ ) e negativos nas taxas de degradação de benzeno em solução aquosa, ou seja, aumentando o pH, do nível -1 par o nível +1, ocorreu a diminuição das taxas de degradação deste analito (Figura 27-a).

Para a degradação de tolueno (Figura 27-b) e etilbenzeno (Figura 27-c), em solução aquosa, nenhuma das variáveis investigadas pelo planejamento fatorial mostraram-se significativas, mesmo no tempo de irradiação com maiores taxas de degradação.

No processo de degradação de xileno em solução aquosa, a temperatura foi a variável de maior significância, apresentando efeito negativo, ou seja, o aumento da temperatura, do nível -1 par o nível +1, levou a diminuição das taxas de degradação deste analito em solução aquosa (Figura 27-d).

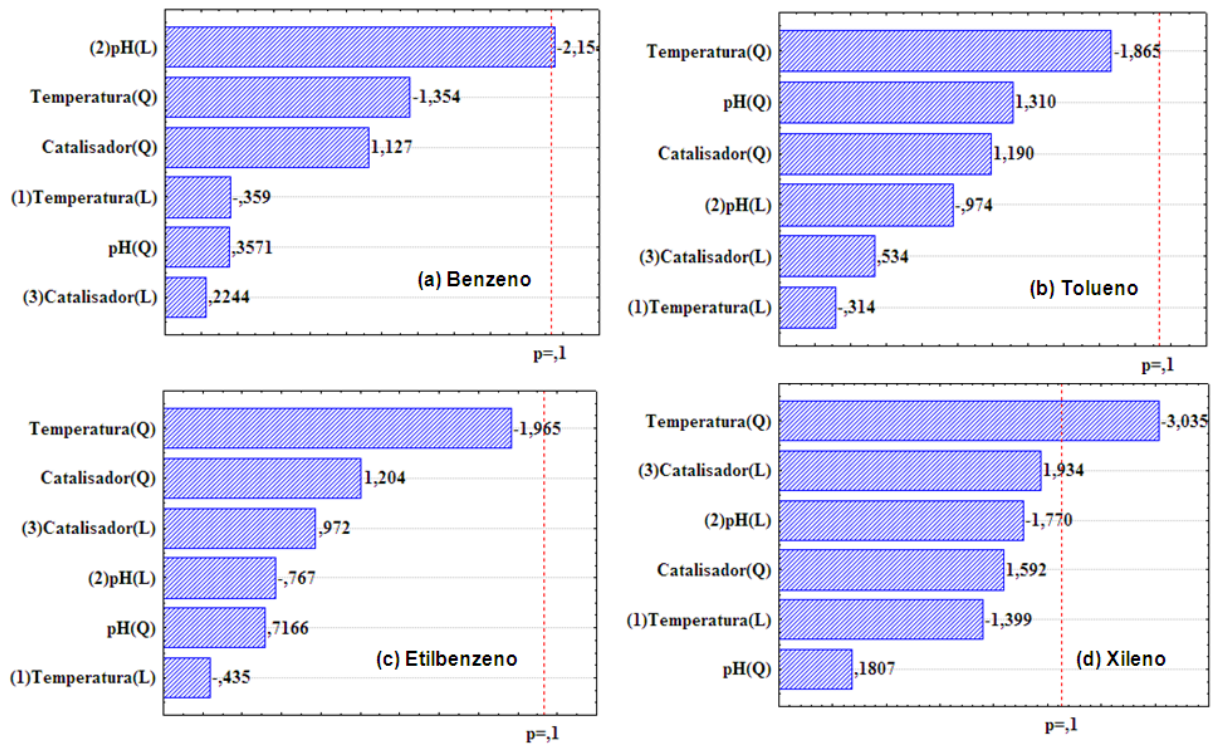


Figura 27 – Diagramas de Pareto para a degradação de BTEX em solução aquosa por meio de PAOs.

#### 4.4.4.2 Efluente hospitalar

A matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $3^{3-1}$ ), com as variáveis e as taxas de degradação de BTEX em efluente hospitalar (120 min de irradiação) é apresentada na Tabela 21.

Tabela 21 – Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $3^{3-1}$ ) para a otimização da degradação de BTEX por meio de PAOs, com variáveis investigadas e taxas de degradação em efluente hospitalar.

Variáveis Níveis	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>				
	Temperatura (°C)	pH	Catalisador				
	20	5	Ausência de TiO <sub>2</sub> (Fotólise simples)				
	30	7	TiO <sub>2</sub> imobilizado em PDMS				
	40	9	TiO <sub>2</sub> imobilizado em PU				
Exp.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	B	T	E	X
1	20 (-1)	5 (-1)	Sem TiO <sub>2</sub> (-1)	67	57	58	67
2	20 (-1)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> /PU (1)	75	62	76	75
3	20 (-1)	9 (1)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	100	100	100	100
4	30 (0)	5 (-1)	TiO <sub>2</sub> /PU (1)	43	50	78	71
5 (PC)	30 (0)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	55	47	52	71
6	30 (0)	9 (1)	Sem TiO <sub>2</sub> (-1)	50	73	88	81
7	40 (1)	5 (-1)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	68	60	64	61
8	40 (1)	7 (0)	Sem TiO <sub>2</sub> (-1)	62	74	74	65
9	40 (1)	9 (1)	TiO <sub>2</sub> /PU (1)	66	96	75	90
10 (PC)	30 (0)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	54	49	50	69
11 (PC)	30 (0)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	53	46	50	68

Os diagramas de Pareto para a degradação de benzeno (Figura 28-a) e etilbenzeno (Figura 28-c), em efluente hospitalar, mostraram que a variável significativa foi o catalisador (presença/ausência de barras poliméricas com TiO<sub>2</sub> suportado). O efeito apresentado por esse fator foi negativo, ou seja, variando do nível -1 ao nível +1, ocorreu a redução nas taxas de degradação destes analitos.

No processo de degradação de tolueno (Figura 28-b), em efluente hospitalar, todas as variáveis independentes investigadas foram significativas. Dentre elas, o pH tanto pelo modelo quadrático como pelo linear.

Para a degradação de xileno em efluente hospitalar, as variáveis independentes investigadas pH e catalisador (presença/ausência de barras poliméricas com TiO<sub>2</sub> suportado) foram significativas para a degradação deste analito (Figura 28-d).

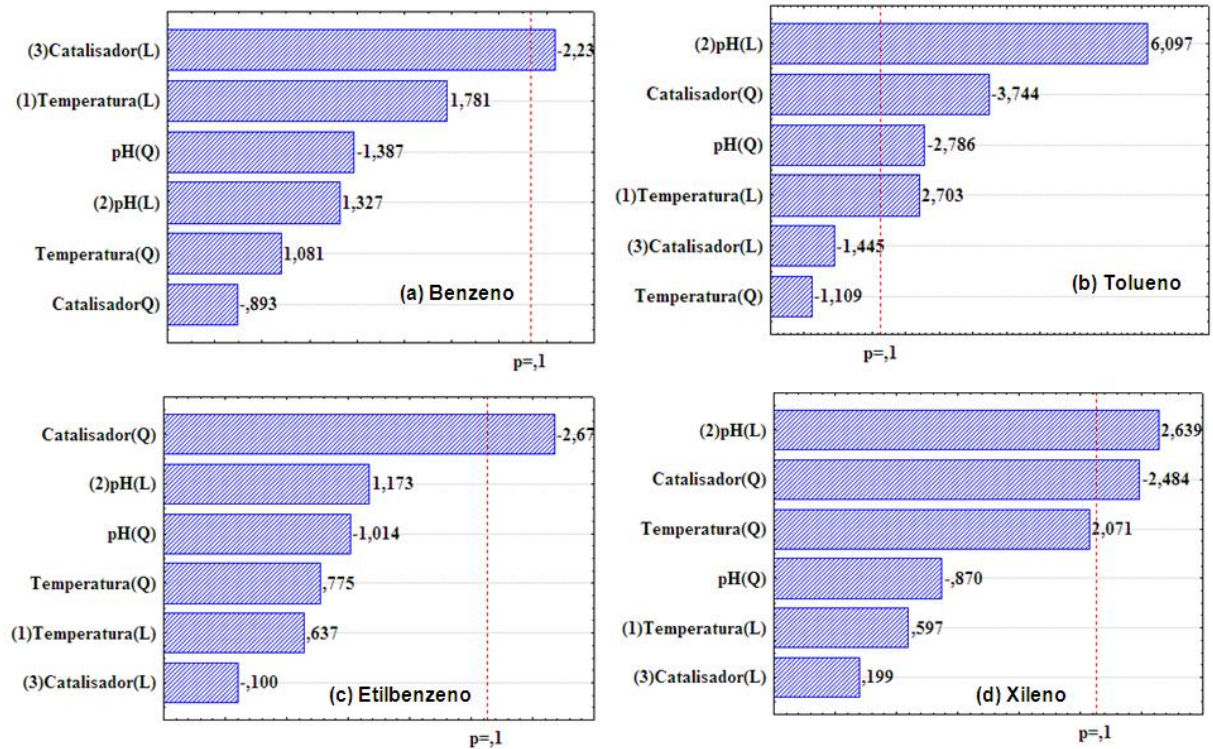


Figura 28 – Diagramas de Pareto para a degradação de BTEX em efluente hospitalar por meio de PAOs.

#### 4.4.5 Efeitos das variáveis

Vários parâmetros operacionais podem provocar mudanças nas taxas de degradação entre dois ou mais contaminantes, fatores como temperatura, pH, presença de íons, concentração do catalisador, irradiação UV, entre outros (PAZ, 2006). Por este motivo, avaliou-se o efeito do pH, da temperatura e do catalisador (presença/ausência de barras poliméricas com  $\text{TiO}_2$  suportado em PDMS ou PU).

##### 4.4.5.1 Efeito do pH

A interpretação do efeito do pH na eficiência do processo UV+PDMS/ $\text{TiO}_2$  do efluente hospitalar não é tarefa fácil, primeiramente por se tratar de um efluente de matriz



bastante complexa e, também, devido à possibilidade de três mecanismos de reação de degradação da matéria orgânica: ataque do radical HO<sup>•</sup> gerado no processo pela fotocatalise, oxidação direta pela lacuna positiva fotogerada na superfície do TiO<sub>2</sub> e redução direta por elétrons fotogerados na banda de condução (MOLINARI et al., 2006).

O efeito do pH nos tratamentos onde se aplica o processo de fotocatalise heterogênea está intimamente relacionado com o processo de adsorção. O pH do meio tem influência na capacidade de adsorção dos compostos presentes no efluente pelas partículas de TiO<sub>2</sub> e, quanto maior o número de compostos adsorvidos, mais rapidamente ocorrerão as oxirreduções (HAQUE e MUNEEER, 2007).

#### 4.4.5.2 Efeito da temperatura

A temperatura é outro fator que influencia na degradação de BTEX em efluente hospitalar por meio de fotocatalise heterogênea. Temperaturas elevadas podem ocasionar a volatilização dos analitos e/ou da amostra em questão, desfavorecendo a adsorção dos contaminantes (MALATO et al., 2009).

#### 4.4.6 Espectro de emissão da lâmpada UV

Na Figura 29 é apresentado o espectro de emissão da lâmpada UV 125 W, e pode se observar a emissão em 254 nm. Para este procedimento, utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica colocando-se a lâmpada de vapor de mercúrio no local destinado às lâmpadas do aparelho (WILDE, 2006).

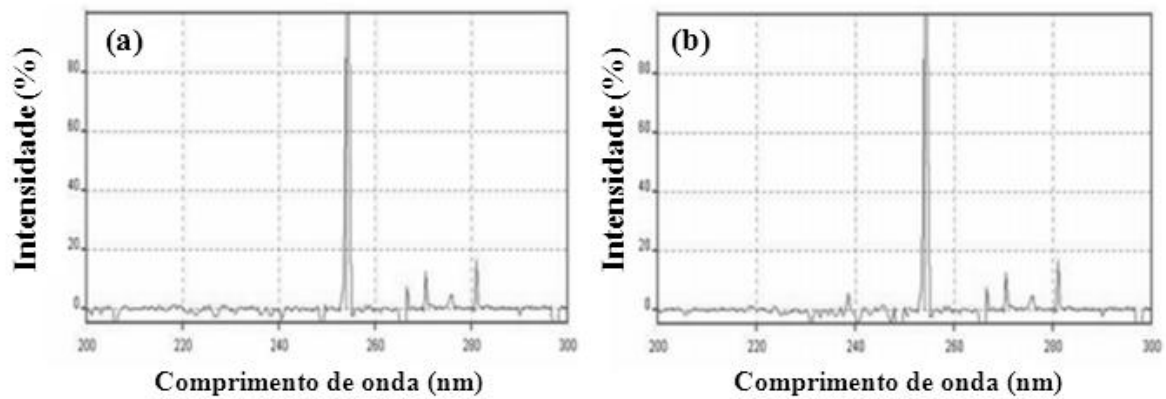


Figura 29 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio usada na aplicação de POAs: (a) sem bulbo de proteção e (b) com o bulbo de proteção. Fonte: WILDE, 2006.

#### 4.4.7 Condições ótimas para a aplicação dos POAs

As melhores condições do planejamento fatorial para a degradação completa de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar aplicando POAs são apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 – Condições ótimas para a degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar por meio de POAs.

Variáveis independentes	Solução aquosa	Efluente hospitalar
Temperatura	20 °C	20 °C
pH	5	9
Catalisador	Ausência de TiO <sub>2</sub> (Fotólise simples)	PDMS/TiO <sub>2</sub> + UV

Para a solução aquosa, transparente, contendo os analitos, a fotólise apresentou maior eficiência. Evidenciou-se, portanto, a influência negativa da matriz complexa do efluente hospitalar no fenômeno de fotólise simples. Já na fotocatalise heterogênea, a ação das barras poliméricas com TiO<sub>2</sub> suportado induzem maior formação de radicais (hidroxil), proporcionando a completa fotodegradação de BTEX em efluente hospitalar.

#### 4.4.8 Degradação de BTEX

Nas condições ótimas definidas pelo planejamento fatorial fracionado, benzeno e tolueno, em solução aquosa, foram completamente degradados em 120 min; etilbenzeno, em 80 min; e xileno, em 60 min de irradiação. Os cromatogramas da degradação de BTEX em solução aquosa são apresentados na Figura 30.

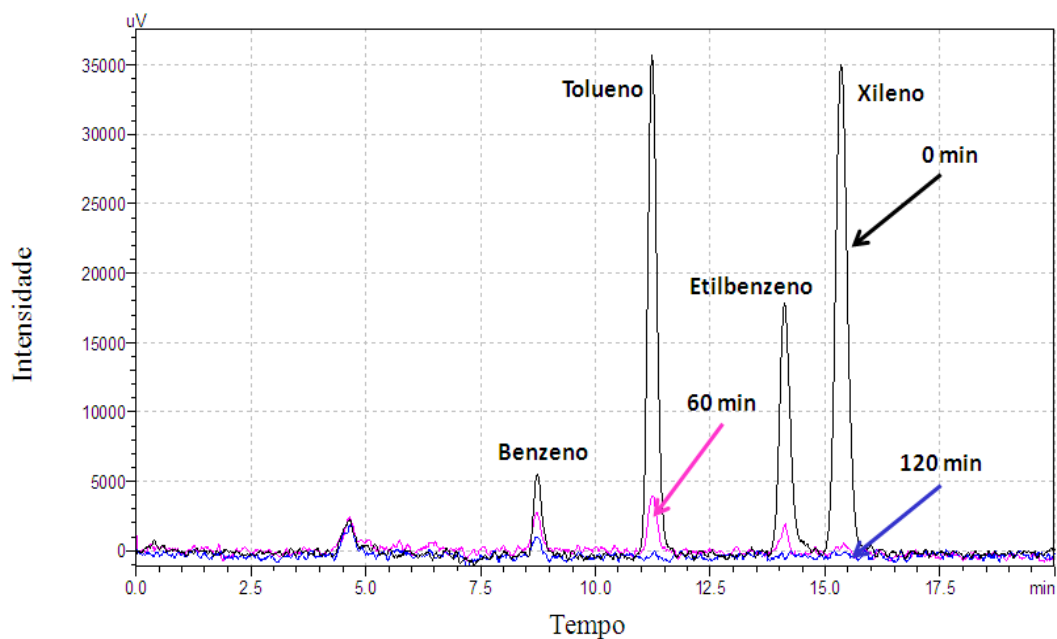


Figura 30 – Cromatogramas da degradação de BTEX em solução aquosa. Condições: 20 °C, pH 5 e ausência de TiO<sub>2</sub> (Fotólise simples).

Em efluente hospitalar, todos os analitos são completamente degradados em 120 min de irradiação, como mostra a Figura 31.

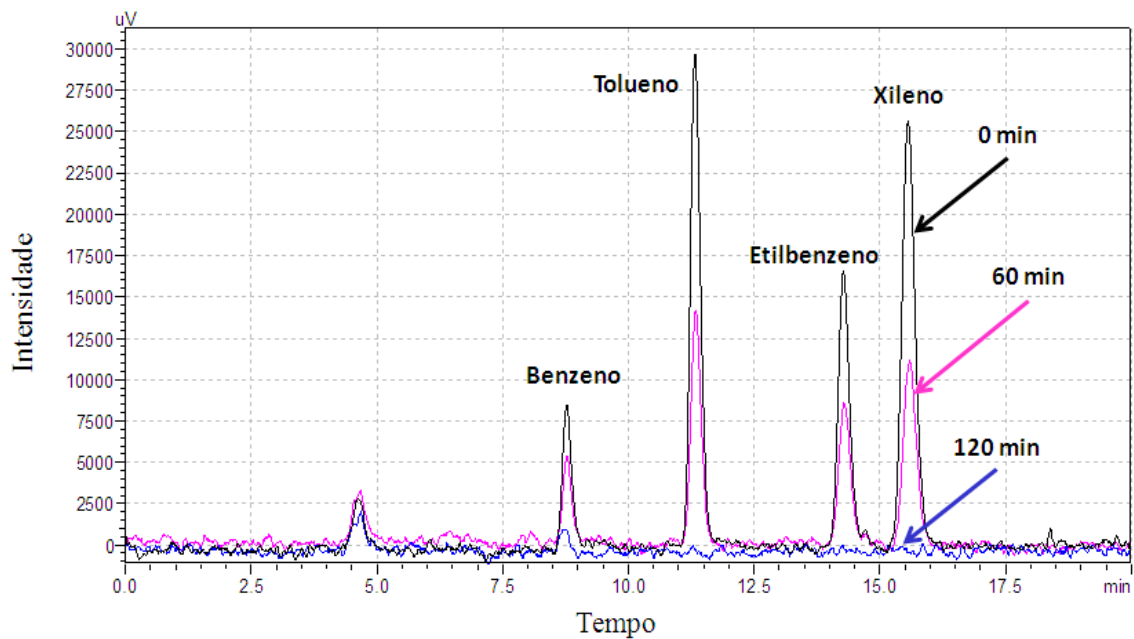


Figura 31 – Cromatogramas da degradação de BTEX em efluente hospitalar. Condições: 20 °C, pH 9 e barras de PDMS/TiO<sub>2</sub> + UV.

Em 2005, TIBURTIUS et al. avaliaram a potencialidade de alguns PAOs (TiO<sub>2</sub>/UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton) em relação a degradação de soluções aquosas contendo BTXs. Dentre as três espécies em estudo, o benzeno costuma ser considerado o mais resistente frente aos PAOs, fato este confirmado nos experimentos de degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar, uma vez que a degradação completa deste analito só é observada em 120 min de irradiação.

Compostos orgânicos que contém ligações  $\pi$  (insaturados e aromáticos) reagem preferencialmente por adição eletrofílica, formando radicais orgânicos (NOGUEIRA, et al., 2007; MELO et al., 2009-a). O processo de degradação fotoquímica do benzeno inicia-se pela adição do radical HO $\cdot$  à dupla ligação do anel aromático, gerando intermediários de natureza fenólica (radical hidroxiclohexadienil). Dependendo das condições do meio, este radical pode sofrer uma série de transformações, incluindo a sua oxidação a fenol (Figura 32) (TIBURTIUS et al., 2005).

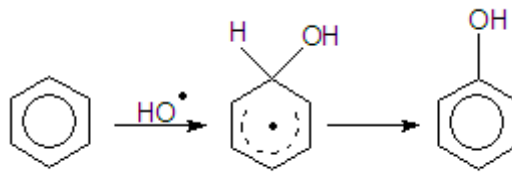


Figura 32 – Formação de intermediários fenólicos no processo de degradação de benzeno.

A degradação completa de etilbenzeno em solução aquosa foi observada em 80 min de irradiação e é favorecida, se comparada ao benzeno, pois o etilbenzeno oferece dois sítios ativos para o ataque do radical HO•, o anel aromático e a cadeia lateral. Essas reações envolvem a substituição eletrofílica do anel aromático ou a substituição da cadeia lateral alifática.

Em 1994, Vidal e colaboradores investigaram a degradação fotocatalítica de etilbenzeno utilizando TiO<sub>2</sub> suspenso. De acordo com este estudo, os intermediários formados foram: 4-etilfenol, acetofenona, 2-metilbenzilálcool, 2-etilfenol, 3-etilfenol, fenilacetaldeído e 1-feniletanol. Dentre estes, 4-etilfenol, 2-etilfenol e acetofenona foram os produtos majoritários (Figura 33).

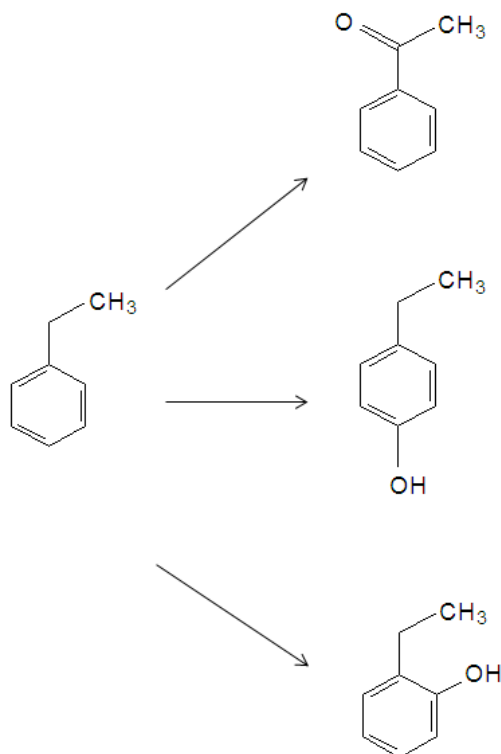


Figura 33 – Intermediários hidroxilados majoritários na degradação de etilbenzeno por fotocatalise heterogênea usando  $\text{TiO}_2$  em suspensão. Fonte: VIDAL et al., 1994.

Por causa de seu efeito de doação de elétron, o grupo etil (do etilbenzeno) ativa o anel benzênico, o qual é atacado e produz os compostos eletrofílicos *orto* e *para*, como 2-etilfenol e 4-etilfenol. O ataque de um radical  $\text{HO}^\bullet$  é menos provável na posição meta. Por outro lado, a cadeia lateral pode passar por uma reação de substituição radicalar. A orientação das reações de hidroxilação mostra que o radical  $\text{HO}^\bullet$  reage preferencialmente com os átomos de hidrogênio benzílico. A razão para a hidroxilação benzílica é que o radical benzil é estabilizado por ressonância. Portanto, derivados benzílicos como acetofenona e 2-metilbenzilálcool foram encontrados em maior quantidade que 1-feniletanol ou 1-fenilacetaldeído (VIDAL et al., 1994).

#### 4.4.9 Estudo cinético de degradação de BTEX

O mesmo procedimento utilizado nos experimentos de otimização foi aplicado para o estudo cinético de degradação de BTEX, utilizando as condições ótimas resultantes da aplicação do planejamento fatorial fracionado para solução aquosa e efluente hospitalar. Estes experimentos foram feitos em triplicata e as amostras foram coletadas de 10 em 10 min.

Na Figura 34 são apresentados os gráficos com as respectivas constantes cinéticas da degradação de BTEX em solução aquosa.

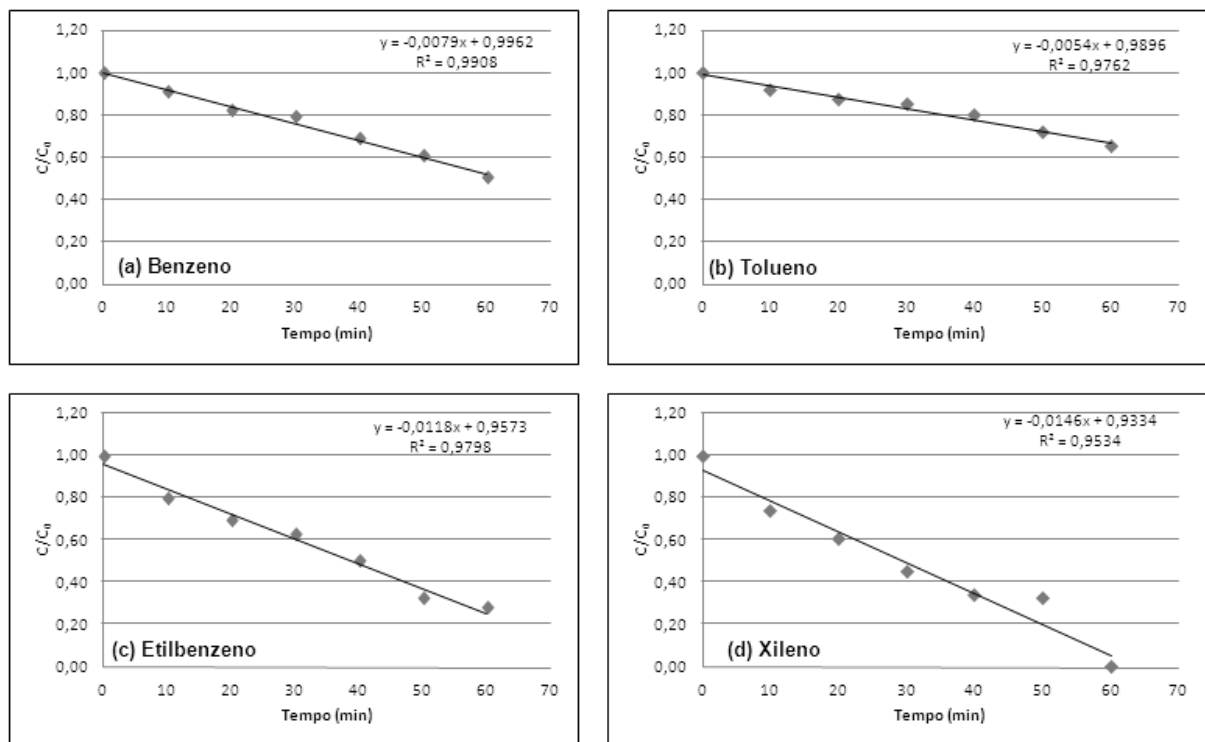


Figura 34 – Estudo cinético da degradação de BTEX em solução aquosa nos 60 min iniciais de irradiação.

Analisando-se as constantes cinéticas ( $k$ ) (Tabela 23), do estudo de degradação de BTEX por meio de PAOs, pode-se observar que xileno, em solução aquosa, apresenta maior valor de  $k$ , sendo assim sua degradação completa ocorre em um tempo menor se comparado com os demais analitos.

Tabela 23 – Constantes cinéticas do estudo de degradação de BTEX em solução aquosa.

Analito	Constante cinética (k) ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	Degradação completa (min)
<b>Benzeno</b>	$0,79 \times 10^{-2}$	120
<b>Tolueno</b>	$0,54 \times 10^{-2}$	120
<b>Etilbenzeno</b>	$1,18 \times 10^{-2}$	80
<b>Xileno</b>	$1,48 \times 10^{-2}$	60

Na Figura 35 são apresentados os gráficos do estudo cinético de BTEX em efluente hospitalar e suas respectivas constantes cinéticas aparentes.

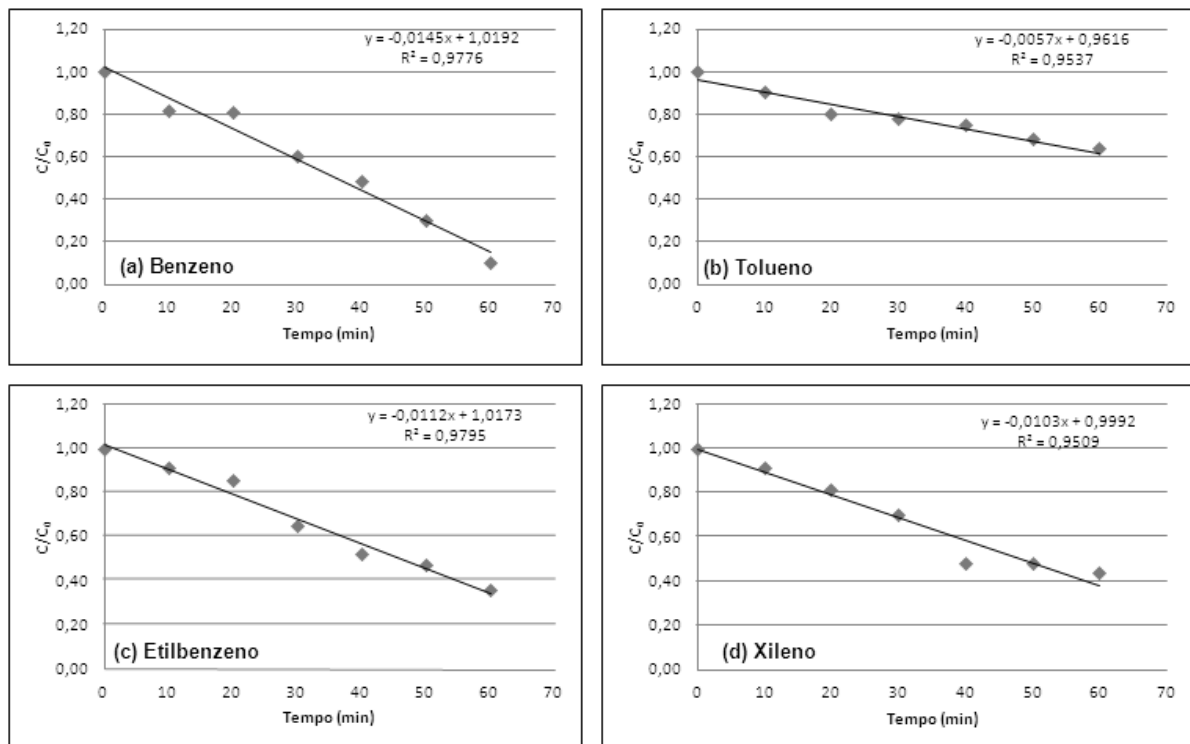


Figura 35 – Estudo cinético da degradação de BTEX em efluente hospitalar nos 60 min iniciais de irradiação.



Na Tabela 24, são apresentadas as constantes cinéticas aparentes da degradação fotocatalítica de BTEX em efluente hospitalar, obtidas a partir do coeficiente angular.

Tabela 24 – Constantes cinéticas aparentes da degradação fotocatalítica de BTEX em efluente hospitalar.

<b>Analito</b>	<b>Constante cinética aparente (<math>k_{ap}</math>) (<math>\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}</math>)</b>	<b>Degradação completa (min)</b>
<b>Benzeno</b>	$1,45 \times 10^{-2}$	120
<b>Tolueno</b>	$0,57 \times 10^{-2}$	120
<b>Etilbenzeno</b>	$1,12 \times 10^{-2}$	120
<b>Xileno</b>	$1,03 \times 10^{-2}$	120

Todos os analitos do efluente hospitalar foram degradados completamente em 120 min. Os intervalos de medida foram de 10 min e pequenas diferenças não foram detectadas. A degradação completa foi considerada, pois, em 120 min, devido à alta complexidade da matriz efluente hospitalar, para a qual se pode apenas determinar uma constante cinética aparente ( $k_{ap}$ ). Contudo, pode-se ainda verificar que o  $k_{ap}$  do tolueno é quase 3 vezes inferior ao do benzeno.

Para determinar a ordem de reação, primeiramente avaliou-se os coeficientes de regressão das curvas  $C/C_0$  versus tempo (para cinética de ordem zero) e curvas  $\ln C/C_0$  versus tempo (para cinética de primeira ordem). Na Tabela 25 são apresentados os coeficientes de regressão para solução aquosa e efluente hospitalar.

Tabela 25 – Coeficientes de regressão para a degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar.

<b>Analito</b>	<b>R<sup>2</sup> (Solução aquosa)</b>		<b>R<sup>2</sup> (Efluente hospitalar)</b>	
	Ordem zero	Primeira ordem	Ordem zero	Primeira ordem
<b>Benzeno</b>	0,9908	0,9694	0,9776	0,9418
<b>Tolueno</b>	0,9762	0,9671	0,9537	0,9506
<b>Etilbenzeno</b>	0,9798	0,9589	0,9795	0,9564
<b>Xileno</b>	0,9534	0,9495	0,9509	0,9408

Comparando os coeficientes de regressão, melhores valores são obtidos aplicando  $C/C_0$  versus tempo. Sendo assim, a cinética de reação de ordem zero (Equação 13) é observada para a degradação de BTEX em solução aquosa e em efluente hospitalar devido à relação linear da concentração normalizada ( $C/C_0$ ) versus o tempo de irradiação.

$$C/C_0 = k \cdot t \quad (13)$$

onde:  $C_0$  é concentração inicial do analito,  $C$  é a concentração em determinado tempo (tempo de coleta das amostras), e  $k$  é a constante de velocidade reacional (dado pelo coeficiente angular da curva).

Este tipo de cinética de ordem zero tem sido observada em estudos reportados na literatura voltados para a degradação de compostos orgânicos por ação fotocatalítica de  $TiO_2$ . O comportamento cinético de ordem zero, onde a velocidade de degradação dos analitos é constante ao longo do tempo, normalmente é atribuído à completa cobertura dos sítios do fotocatalisador pelo composto orgânico (MINABE et al., 2000; MILLS et al., 2003; ILIEV et al., 2007).

#### 4.4.10 Vantagens do uso de $TiO_2$ imobilizado em polímeros

Apesar da metodologia empregada utilizando  $TiO_2$  suportado em polímeros não ser completamente satisfatória para a redução da DQO (25%), essa mostrou-se muito eficiente para a degradação de BTEX em efluente hospitalar, uma vez que todos os analitos foram completamente degradados em 120 min de irradiação. Além do mais, a aplicação da fotocatalise heterogênea utilizando barras de PDMS/ $TiO_2$  elimina a etapa morosa de filtração (0,45  $\mu m$ ) indispensável quando se faz uso de catalisador em suspensão. Além do baixo custo no tratamento de efluente hospitalar, este procedimento ainda proporcionou o reuso das barras poliméricas com  $TiO_2$  durante diversos ensaios de degradação (aproximadamente 20 ensaios) sem perda de eficiência.

#### 4.5 Testes de toxicidade

Para determinar a variação de toxicidade aguda ( $LC_{50}$ ) do efluente hospitalar, realizou-se bioensaios com *Artemia salina*, utilizando as condições ótimas propostas pelo planejamento fatorial. Utilizando o reator tanque agitado, tendo o benzeno como composto modelo, pode-se observar, na Figura 36, que a redução  $LC_{50}$  foi de 65% comparada com a  $LC_{50}$  do efluente sem tratamento.

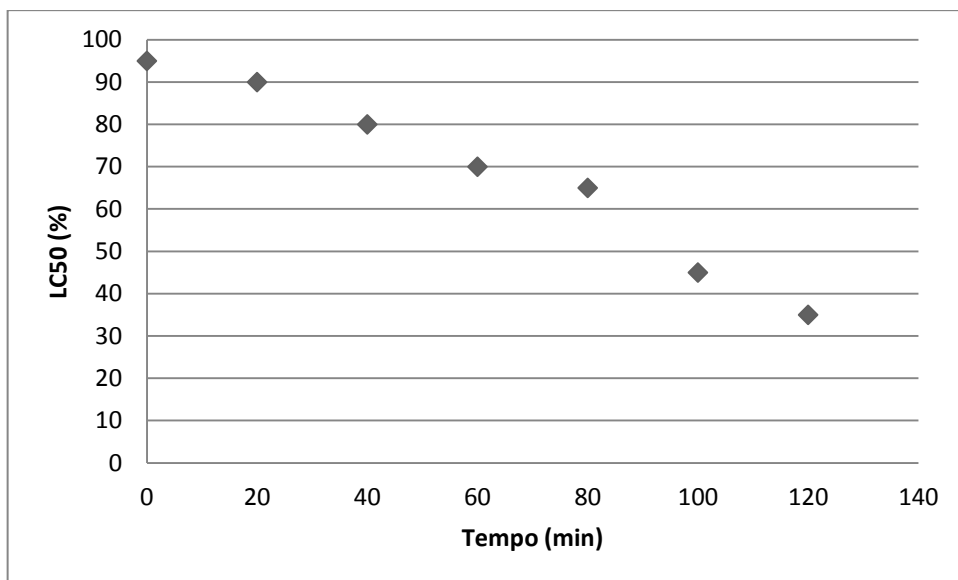


Figura 36 – Inibição da toxicidade aguda ( $LC_{50}$ ) para o benzeno durante o tratamento do efluente hospitalar por processo de fotocatalise heterogênea.

Os ensaios de toxicidade foram realizados também com soluções contendo apenas BTEX, investigando-se cada analito em separado, nas concentrações de 10, 50, 100 e 200 mg  $L^{-1}$ , entretanto, não ocorreu mortalidade, podendo-se dizer que BTEX não apresentam toxicidade aguda para esse bioindicador.

## 5 CONCLUSÕES

A metodologia de extração empregando barras suspensas de PDMS (50 mm,  $\phi$  5 mm) mostrou-se adequada para a pré-concentração dos analitos e posterior determinação de BTEX em amostras de efluente hospitalar, matriz extremamente complexa, na qual estes analitos, em geral, ocorrem em concentrações muito baixas. As concentrações médias de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno encontradas no efluente do HUSM foram, respectivamente:  $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$  (RSD 4,6%);  $10,4 \mu\text{g L}^{-1}$  (RSD 2,1%);  $1,8 \mu\text{g L}^{-1}$  (RSD 4,4%);  $15,9 \mu\text{g L}^{-1}$  (RSD 3,5%).

As melhores condições obtidas para a extração sortiva de BTEX, em solução aquosa e em efluente hospitalar, pela aplicação do planejamento fatorial foram: 25 °C e 15 minutos de adsorção; 35 °C e 30 minutos de dessorção; pH 9.

As barras extratoras de PDMS produzidas em laboratório são de baixo custo em virtude do uso de adesivo comercial e materiais baratos. O uso de barras suspensas de PDMS dispensa a etapa morosa de micro-filtração a vácuo do efluente, necessária para a SPE, técnica esta limitante para a extração de compostos semi-voláteis.

O emprego das barras suspensas de PDMS, no qual a dessorção dos analitos foi feita em MeOH, permitiu que compostos voláteis como BTEX pudessem ser determinados diretamente por HPLC-FLD, o que, no melhor de nosso conhecimento, não tem ainda relatos na literatura. Esta metodologia ainda pode ser utilizada na etapa de *clean-up* apresentando-se como uma alternativa para LC-MS/MS, em GC-FID empregando procedimento de dessorção térmica dos analitos e pode ser aplicada a qualquer tipo de efluente.

Nos PAOs, a fim de resolver a etapa problemática micro-filtração para remoção do catalisador do sistema (quando se usa  $\text{TiO}_2$  em suspensão), avaliou-se a eficiência do catalisador  $\text{TiO}_2$  na degradação de BTEX em efluente hospitalar por meio fotocatalise heterogênea. Para isso, utilizou-se  $\text{TiO}_2$  suspenso e imobilizado em polímeros (PDMS ou PU).

Os resultados dos testes de desempenho do sistema com catalisador  $\text{TiO}_2$  imobilizado nas barras poliméricas é maior do que com  $\text{TiO}_2$  em suspensão (e, maior ainda que na fotólise simples). Dentre os PAOs investigados, a fotocatalise heterogênea aplicando barras de PDMS/ $\text{TiO}_2$  foi o único processo que promoveu a degradação completa de BTEX em efluente hospitalar em 120 min de irradiação. Para a solução aquosa, totalmente transparente, a fotólise direta apresentou maior eficiência na degradação de BTEX.

Para investigar a ocorrência de adsorção dos analitos nas barras poliméricas (que mascara a fotodegradação), uma vez que o polímero PDMS foi utilizado para a extração e determinação de BTEX no efluente hospitalar, as barras com  $\text{TiO}_2$  suportado foram testadas na ausência de radiação UV. Os resultados demonstraram que os analitos não se adsorvem de maneira irreversível, em ambos os tipos de barras poliméricas.

A influência negativa da matriz complexa do efluente do HUSM ficou evidenciada na menor eficiência da fotólise simples; na fotocatalise, as barras poliméricas com  $\text{TiO}_2$  suportado induzem maior formação de radicais (hidroxil), com completa fotodegradação de BTEX em 120 min.

As melhores condições do planejamento fatorial para a degradação completa de BTEX em solução aquosa foram: 20 °C, pH 5 e fotólise (irradiação sem barras poliméricas com  $\text{TiO}_2$ ). E em efluente hospitalar fortificado com os analitos: 20 °C, pH 9 e irradiação com uso de barras de PDMS/ $\text{TiO}_2$ .

Apesar da metodologia empregada utilizando  $\text{TiO}_2$  suportado em polímeros reduzir apenas 25% da DQO mostrou-se muito eficiente para a degradação de BTEX em efluente hospitalar, uma vez que todos os analitos foram completamente degradados no tempo de irradiação investigado. A aplicação da fotocatalise heterogênea utilizando barras de PDMS/ $\text{TiO}_2$  elimina a morosa etapa de filtração (0,45  $\mu\text{m}$ ) indispensável quando se faz uso de catalisador em suspensão. Além do baixo custo no tratamento de efluente hospitalar, este procedimento ainda proporcionou o reuso das barras poliméricas com  $\text{TiO}_2$  durante diversos ensaios de degradação (aproximadamente 20 ensaios) sem perda de eficiência.

A cinética de degradação de BTEX, em solução aquosa e em efluente hospitalar, foi de ordem zero, em função da velocidade de degradação dos analitos ser constante com o tempo de reação.

Utilizando o reator tanque agitado, tendo o benzeno como composto modelo, a Redução da  $\text{LC}_{50}$  foi de 65% comparada com a  $\text{LC}_{50}$  do efluente sem tratamento. O bioindicador *Artemia salina* não se mostrou sensível quando testes de toxicidade aguda foram ensaiados apenas com soluções de BTEX.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Preparo de barras de extração sortiva utilizando PDMS como recobrimento de materiais de suporte como vidro, plásticos pré-moldados.
- Preparo de barras de extração sortiva com diferentes tamanhos e formas.
- Preparo de barras de extração sortiva de BTEX com outros materiais poliméricos além do PDMS.
- Comparar a metodologia de determinação de BTEX por HPLC-FLD com GC-FID.
- Preparo de barras com  $\text{TiO}_2$  suportado em outros polímeros não investigados neste trabalho.
- Utilização de diferentes catalisadores suportados em polímeros para a avaliação da degradação de BTEX em efluente hospitalar por meio de fotocatalise heterogênea.
- Aplicação de diferentes PAOs e radiação solar para a degradação de BTEX e remoção da carga orgânica do efluente hospitalar.
- Comparar o uso de outros reatores para investigação da degradação de BTEX.
- Avaliação da toxicidade de BTEX utilizando outros bioindicadores como camundongos, peixes e bactérias.
- Acompanhar a formação de produtos de degradação de BTEX, por LC-MS/MS, aplicando PAOs.
- Avaliação da toxicidade dos subprodutos de degradação de BTEX.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, J. C. et al. A physiologically based toxicokinetic model of inhalation exposure to xylenes in Caucasian men. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, 43, 203-214, 2005.

ALMEIDA, C.; NOGUEIRA, J.M.F. Determination of steroid sex hormones in water and urine matrices by stir bar sorptive extraction and liquid chromatography with diode array detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41, 1303–1311, 2006.

APHA-AWWA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 20th ed., American Public Health Association, USA, 1998.

ARAMBARRI, I. et al. Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–flame ionization detection. **Journal of Chromatography A**, 1033, 193-203, 2004.

ATKINSON, T. J. A review of the role of benzene metabolites and mechanisms in malignant transformation: Summative evidence for a lack of research in nonmyelogenous cancer types. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, 212, 1-10, 2009.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov>>. Acesso em: 30 set. 2010.

BALTUSSEN, E. et al. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles. **J. Microcolumn Separations**, 11, 737-747, 1999.

BARCO-BONILLA, N. et al. Comprehensive analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater using stir bar sorptive extraction and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 693, 62-71, 2011.

BENANOU et al. Analysis of off-flavors in the aquatic environment by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-capillary GC/MS/olfactometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 376, 69-77, 2003.

BEZERRA, M. A. et al. Response Surface Methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, 76, 965-977, 2008.



BLOUNT, M. C.; FALCONER, J. L. Steady-state surface species during toluene photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, 39, 39-50, 2002.

BOUGHELOUM, C.; MESSALHI, A. Photocatalytic Degradation of Benzene Derivatives on TiO<sub>2</sub> Catalyst. **Physics Procedia**, 2, 1055-1058, 2009.

BOUZAZA, A.; LAPLANCHE, A. Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO<sub>2</sub> supports. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 150, 207-212, 2002.

BRASIL; *Portaria n° 29/14*, Ministério da Saúde: Brasília, 2011.

BRENNER, C. G. B. et al. Determination of Sulfamethoxazole and Trimethoprim and Their Metabolites in Hospital Effluent. **Clean-Soil Air Water**, 39, 28-34, 2011.

BRITTO, J. M.; RANGEL, M. C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114-122, 2008.

BROWNE, R. A.; WANIGASEKERA, G. Combined effects of salinity and temperature on survival and reproduction of five species of *Artemia*. **J. Exp. Mar. Biol. Eco.**, 244, 29-44, 2000.

CAMPOS-CANDEL, A.; LLOBAT-ESTELLÉS, M.; MAURI-AUCEJO, A. Comparative evaluation of liquid chromatography versus gas chromatography using a  $\beta$ -cyclodextrin stationary phase for the determination of BTEX in occupational environments. **Talanta**, 78, 1286-1292, 2009.

CHAVES, A. R.; QUEIROZ, M. E. Extração sortiva em barra de agitação para análise de fármacos em fluidos biológicos. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1814-1819, 2008.

CHAVES, A. R. et al. Stir bar sorptive extraction and liquid chromatography with UV detection for determination of antidepressants in plasma samples. **Journal of Chromatography B**, 850, 295-302, 2007.

CHEN, B. et al. Solar photolysis kinetics of disinfection byproducts. **Water Research**, 44, 3401-3409, 2010.

CHEN, H. et al. Photocatalytic decomposition of benzene with plasma sprayed TiO<sub>2</sub>-based coatings on foamed aluminum. **Journal of the European Ceramic Society**, 26, 2231-2239, 2006.

CHEN, Y. D.; BARKER, J. F.; GUI, L. A strategy for aromatic hydrocarbon bioremediation under anaerobic conditions and the impacts of ethanol: A microcosm study. **Journal of Contaminant Hydrology**, 96, 17–31, 2008.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N° 430, de 12 de maio de 2011.

DAVID, F.; SANDRA, P. Stir bar sorptive extraction for trace analysis. **Journal of Chromatography A**, 1152, 54-69, 2007.

DOUCET, N.; ZAHRAA, O.; BOUCHY, M. Kinetics of the photocatalytic degradation of benzene. **Catalysis Today**, 122, 168-177, 2007.

FARHADI, K.; TAHMASEBI, R.; MALEKI, R. Preparation and application of the titania sol-gel coated anodized aluminum fibers for headspace solid phase microextraction of aromatic hydrocarbons from water samples. **Talanta**, 77, 1285-1289, 2009.

FARHADIAN, M. et al. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors - A review. **Water Research**, 42, 1325-1341, 2008.

FERREIRA, S. L. C. et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**, 597, 179–186, 2007.

GAUJAC, A. et al. Multivariate optimization of a solid phase microextraction-headspace procedure for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in effluent samples from a waste treatment plant. **Journal of Chromatography A**, 1203, 99-104, 2008.

GAUTHEREAU, M. Y.; SALINAS-STEFANON, E. M.; CRUZ, S. L. A mutation in the local anaesthetic binding site abolishes toluene effects in sodium channels. **European Journal of Pharmacology**, 528, 17-26, 2005.

GILBERT-LÓPEZ, B. et al. Rapid determination of BTEXS in olives and olive oil by headspace-gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC-MS). **Talanta**, 83, 391-399, 2010.

GONZALEZ, M. G. et al. Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, 5, 225-246, 2004.

HAQUE, M.M.; MUNEER, M. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide. **J. Hazard. Mater.**, 145, 51-57, 2007.

HASHIMOTO, K.; IRIE, H.; FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: a historical overview and future perspectives. **Journal of Applied Physics**, 44, 8269-8285, 2005.

HELENO, F. F. et al. Otimização e validação de métodos analíticos para determinação de BTEX em água utilizando extração por *headspace* e microextração em fase sólida. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 329-336, 2010.

HENRIQUES, D. M. et al. Nonylphenol polyethoxylate in hospital wastewater: A study of the subproducts of electrocoagulation. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, 47, 1-9, 2012.

HERRMANN, J. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. **Applied Catalysis B: Environmental**, 99, 461-468, 2010.

HISANAGA, T.; TANAKA, K. Photocatalytic degradation of benzene on zeolite-incorporated TiO<sub>2</sub> film. **Journal of Hazardous Materials**, 93, 331-337, 2002.

HSIEN, Y.-H. et al. Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO<sub>2</sub> supported on molecular sieves. **Applied Catalysis B: Environmental**, 31, 241-249, 2001.

HUANG, X. J.; QIU, N. N.; YUAN, D. Development and validation of stir bar sorptive extraction of polar phenols in water followed by HPLC separation in poly(vinylpyrrolidone-divinylbenzene) monolith. **Journal of Separation Science**, 32, 1407-1414, 2009.

IARC (International Agency for Research on Cancer). Disponível em: <<http://www.iarc.fr>>. Acesso em: 15 jul. 2010.

ILIEV, V. et al. Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO<sub>2</sub> upon the photocatalytic destruction of oxalic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 263, 32-38, 2007.

JEONG, E.; HIRAI, M.; SHODA, M. Removal of xylene by a mixed culture of *Pseudomonas* sp. NBM21 and *Rhodococcus* sp. BTO62 in biofilter. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 108, n. 2, 136-141, 2009.

KANE, E. V.; NEWTON, R. Benzene and the risk of non-Hodgkin lymphoma: A review and meta-analysis of the literature. **Cancer Epidemiology**, 34, 7-12, 2010.

KHAN, U. et al. UV and solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis of brevetoxins (PbTx<sub>s</sub>). **Toxicon**, 55, 1008-1016, 2010.

a-KAWAGUCHI, M. et al. Stir bar sorptive extraction and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for trace analysis of benzophenone and its derivatives in water sample. **Analytica Chimica Acta**, 557, 272-277, 2006.

b-KAWAGUCHI, M. et al. Novel stir bar sorptive methods for environmental and biomedical analysis. **J. Pharm. Biomed. Anal.**, 40, 500-508, 2006.

KAWAGUCHI, M. et al. Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption - gas chromatography – mass spectrometry for determination of chlorophenols in water and body fluid samples. **Analytica Chimica Acta**, 533, 57-65, 2005.

KRÜGER, O. et al. Comparison of stir bar sorptive extraction (SBSE) and liquid-liquid extraction (LLE) for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in complex aqueous matrices. **Talanta**, 85, 1428-1434, 2011.

KUBINEC, R. et al. Gas chromatographic determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes using flame ionization detector in water samples with direct aqueous injection up to 250 µl. **Journal of Chromatography A**, 1084, 90-94, 2005.

LAMSAL, R.; WALSH, M. E.; GAGNON, G. A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. **Water Research**, 45, 3263-3269, 2011.

LI, X.; WANG, L.; LU, X. Preparation of silver-modified TiO<sub>2</sub> via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for toluene degradation. **Journal of Hazardous Materials**, 177, 639-647, 2010.

LIN, C.-W.; CHENG, Y.-W.; TSAI, S.-L. Multi-substrate biodegradation kinetics of MTBE and BTEX mixtures by *Pseudomonas aeruginosa*. **Process Biochemistry**, 42, 1211-1217, 2007.

LIU, W.; WANG, H.; GUAN, Y. Preparation of stir bars for sorptive extraction using sol-gel technology. **Journal of Chromatography A**, 1045, 15-22, 2004.

LU, G.-N. et al. Modeling and prediction of photolysis half-lives of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols by quantum chemical descriptors. **Science of the Total Environment**, 373, 289-296, 2007.

MALATO, S. et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. **Catalysis Today**, 147, 1-59, 2009.

MARCI, G. et al. Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO<sub>2</sub>: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 160, 105-114, 2003.

MARTINS, A. F. Advanced oxidation processes applied to effluent streams from an agrochemical industry. **Pure & Appl. Chem.**, Vol. 70, No. 12, p. 2271-2279, 1998.

MARTINS, A. F. et al. Occurrence of the Antimicrobials Sulfamethoxazole and Trimethoprim in Hospital Effluent and Study of Their Degradation Products after Electrocoagulation. **Clean-Soil Air Water**, 39, 21-27, 2011.

MARTINS, A.F. et al. A Study of Photocatalytic Processes Involving the Degradation of the Organic Load and Amoxicillin in Hospital Wastewater. **Clean-Soil Air Water**, 37, 365-371, 2009.

MARTINS, A.F. et al. Concentration of Ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary environmental risk assessment: A Case Study. **Clean-Soil Air Water**, 36, 264-269, 2008.

MEDINSKY, M. A.; SCHLOSSER, P. M. Benzene: a case study in parent chemical and metabolite interactions. **Toxicology**, 105, 225-233, 1995.

a-MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

b-MELO, L. P. et al. Polydimethylsiloxane/polypyrrole stir bar sorptive extraction and liquid chromatography (SBSE/LC-UV) analysis of antidepressants in plasma samples. **Analytica Chimica Acta**, 633, 57-64, 2009.

MILLS, A. et al. Thick titanium dioxide films for semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 160, 185–194, 2003.

MINABE, T. et al. TiO<sub>2</sub>-mediated photodegradation of liquid and solid organic compounds. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 137, 53–62, 2000.

MINETTO, L. 2009. **Reatores de discos rotativos e tubular helicoidal na degradação fotocatalítica de diclofenaco e carga orgânica em efluente hospitalar**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, RS.

MOLINARI, R. et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO<sub>2</sub> and a nanofiltration membrane reactor. **Catal. Today**, 118, 205–213, 2006.

MUGGLI, D. S.; DING, L. Photocatalytic performance of sulfated TiO<sub>2</sub> and Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> during oxidation of organics. **Applied Catalysis B: Environmental**, 32, 181–194, 2001.

NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, E. D. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Unicamp, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400–408, 2007.

OCHIAI, N. et al. Sequential stir bar sorptive extraction for uniform enrichment of trace amounts of organic pollutants in water samples. **Journal of Chromatography A**, 1200, 72–79, 2008.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry and Photobiology C**, 11, 157–178, 2011.

OLIVEIRA, A. R. M. et al. Microextração em fase líquida (LPME): fundamentos da técnica e aplicações na análise de fármacos em fluidos biológicos. **Química Nova**, v. 31, n. 3, p. 637–644, 2008.

PAZ, Y. Preferential photodegradation – why and how? **C. R. Chimie**, 9, 774–787, 2006.

PÉREZ-CARRERA, E. et al. Simultaneous determination of pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in seawater and interstitial marine water samples, using stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 1170, 82-90, 2007.

PRIETO, A. et al. Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. **Journal of Chromatography A**, 1217, 2642-2666, 2010.

QUINTANA, J. B.; RODRÍGUEZ, I. Strategies for the microextraction of polar organic contaminants in water samples. **Anal. Bioanal. Chem.**, 384, 1447-1461, 2006.

RAZAVI, B. et al. Treatment of statin compounds by advanced oxidation processes: Kinetic considerations and destruction mechanisms. **Radiation Physics and Chemistry**, 80, 453-461, 2011.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, 27, 771-780, 2004.

ROBERTS, L. G.; BEVANS, A. C.; SCHREINER, C. A. Developmental and reproductive toxicity evaluation of toluene vapor in the rat. I. Reproductive toxicity. **Reproductive Toxicology**, 17, 649-658, 2003.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. Campinas: Casa do Espírito Amigo Fraternidade Fé e Amor, 2009.

ROY, G; VUILLEMIN, R.; GUYOMARCH, J. On-site determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GC–MS. **Talanta**, 66, 540-546, 2005.

SAILLENFAIT, A. M. et al. Developmental toxicities of ethylbenzene, *ortho*-, *meta*-, *para*-xylene and technical xylene in rats following inhalation exposure. **Food and Chemical Toxicology**, 41, 415-429, 2003.

SARAFRAZ-YAZDI, A.; KHALEGHI-MIRAN, S-H; ES'HAGHI, Z. Comparative study of direct immersion and headspace single drop microextraction techniques for BTEX determination in water samples using GC-FID. **Intern. J. Environ. Anal. Chem.**, 90, 1036-1047, 2010.

SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A. H. Liquid-phase microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, 29, 1-14, 2010.

SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A. H.; ES'HAGHI, Z. BTEX determination in water matrices using HF-LPME with gas chromatography-flame ionization detector. **Chemosphere**, 71, 671-676, 2008.

SARAFRAZ-YAZDI, A.; AMIRI, A. H.; ES'HAGHI, Z. Separation and determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene compounds in water using directly suspended droplet microextraction coupled with gas chromatography-flame ionization detector. **Talanta**, 78, 936-941, 2009.

SHIMIZU, K.-I. et al. Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO<sub>2</sub> pillared clays. **Applied Catalysis A: General**, 225, 185-191, 2002.

SILVA, A. R. M.; PORTUGAL, F. C. M.; NOGUEIRA, J. M. F. Advances in stir bar sorptive extraction for the determination of acid pharmaceuticals in environmental water matrices: Comparison between polyurethane and polydimethylsiloxane polymeric phases. **Journal of Chromatography A**, 1209, 10-18, 2008.

SILVA, C. G.; FARIA, J. L. Photocatalytic oxidation of benzene derivatives in aqueous suspensions: Synergic effect induced by the introduction of carbon nanotubes in a TiO<sub>2</sub> matrix. **Applied Catalysis B: Environmental**, 101, 81-89, 2010.

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. **Quím. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2058-2063, 2009.

TIBURTIUS, E. R. L. et al. Degradação de BTXs *via* processos oxidativos avançados. **Quím. Nova**, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E. S. Contaminação de águas por BTXs e processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quím. Nova**, v. 27, n. 3, 441-446, 2004.

TSOUKLERIS, D. S. et al. Photocatalytic degradation of volatile organics on TiO<sub>2</sub> embedded glass spherules. **Catalysis Today**, 129, 96-101, 2007.



UNCETA, N. et al. Development of a stir bar extraction based HPLC-FLD method for the quantification of serotonin reuptake inhibitors in plasma, urine and brain tissue samples. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 51, 178-185, 2010.

a-VASCONCELOS, T. G. et al. Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses. **Journal of Hazardous Materials**, 169, 1154-1158, 2009.

b-VASCONCELOS, T. G. et al. Photo-degradation of the antimicrobial ciprofloxacin at high pH: Identification and biodegradability assessment of the primary by-products. **Chemosphere** 76, 487-493, 2009.

VIDAL, A. et al. Heterogeneous photocatalysis: degradation of ethylbenzene in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, 79, 213-219, 1994.

WANG, D. et al. Disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on surfaces of pine [*Pinus thunbergii*] needles under irradiation of sunlight: Volatilization and photolysis. **Atmospheric Environment**, 39, 4583–4591, 2005.

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

WANG, H. et al. Analysis of TiO<sub>2</sub> photocatalysis in pulsed discharge system for phenol degradation. **Journal of Electrostatics**, 67, 886-889, 2009.

WANG, J. H.; RAY, M. B. Application of ultraviolet photooxidation to remove organic pollutants in the gas phase. **Separation and Purification Technology**, 19, 11-20, 2000.

WANIUSIOW, D. et al. Toluene-induced hearing loss in acivicin-treated rats. **Neurotoxicology and Teratology**, 30, 154-160, 2008.

WILDE, M. L. 2006. **Tratamento de efluente da produção de trifluralina por oxidação-coagulação com ferrato de potássio e processos Fenton combinados**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, RS.

WILDE, M. L. 2012. **Beta-bloqueadores em efluente hospitalar: ocorrência, degradação por processos avançados de oxidação e identificação de subprodutos**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, RS.

WILEY, J. L.; BALE, A. S.; BALSTER, R. L. Evaluation of toluene dependence and cross-sensitization to diazepam. **Life Sciences**, 72, 3023-3033, 2003.

YANG, L.; YU, L. E.; RAY, M. B. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. **Water research**, 42, 3480-3488, 2008.

ZOU, L. et al. Removal of VOCs by photocatalysis process using adsorption enhanced TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalyst. **Chemical Engineering and Processing**, 45, 959-964, 2006.

ZUO, G.-M. et al. Study on photocatalytic degradation of several volatile organic compounds. **Journal of Hazardous Materials B**, 128, 158-163, 2006.



## 8 APÊNDICE

Tabela 26 – Matriz experimental do planejamento fatorial fracionado ( $3^{3-1}$ ) para a otimização da degradação de BTEX por meio de PAOs, com variáveis investigadas e a redução de DQO –  $\eta$ DQO (%) em efluente hospitalar.

Variáveis Níveis	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	
	Temperatura (°C)	pH	Catalisador	
	20	5	Ausência de TiO <sub>2</sub> (Fotólise simples)	
	30	7	TiO <sub>2</sub> imobilizado em PDMS	
	40	9	TiO <sub>2</sub> imobilizado em PU	
Exp.	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	$\eta$ DQO (%)
<b>1</b>	20 (-1)	5 (-1)	Sem TiO <sub>2</sub> (-1)	16
<b>2</b>	20 (-1)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> /PU (1)	15
<b>3</b>	20 (-1)	9 (1)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	25
<b>4</b>	30 (0)	5 (-1)	TiO <sub>2</sub> /PU (1)	8
<b>5 (PC)</b>	30 (0)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	14
<b>6</b>	30 (0)	9 (1)	Sem TiO <sub>2</sub> (-1)	7
<b>7</b>	40 (1)	5 (-1)	TiO <sub>2</sub> /PDMS (0)	17
<b>8</b>	40 (1)	7 (0)	Sem TiO <sub>2</sub> (-1)	7
<b>9</b>	40 (1)	9 (1)	TiO <sub>2</sub> /PU (1)	4
<b>10 (PC)</b>	30 (0)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> / PDMS (0)	12
<b>11 (PC)</b>	30 (0)	7 (0)	TiO <sub>2</sub> / PDMS (0)	12

$\eta$ DQO (%): calculada de acordo com a Equação 12.

DQO inicial do efluente:  $364,01 \pm 5,08 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$  (para n=3).