

## I-235 - ANÁLISE COMPARATIVA DA DEGRADAÇÃO VIA FOTO-FENTON DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS DE ALTA MASSA MOLECULAR EM RECURSOS HÍDRICOS

**Danielle Pires de Souza<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE/DEQ). Doutoranda em Engenharia Química no DEQ/UFPE.

**Ana Maria Ribeiro Bastos da Silva**

Doutora em Engenharia Civil pela UFPE, Técnica de Laboratório no DEQ/UFPE.

**Renata Vitória de Lima Sales**

Engenheira Química pela Universidade Católica de Pernambuco. Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco (UFPE/DEQ). Doutoranda em Engenharia Química no DEQ/UFPE.

**Mohand Benachour**

Doutor em Génie Des Procédés pela Institut National Polytechnique de Lorraine. Pós-Doutor pela Université Henry Poincaré. Professor Associado 2 do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

**Valdinete Lins da Silva**

Doutora em Ciências pela Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP-SP, Professora Titular do Departamento de Engenharia Química da UFPE.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof. Moraes Rego s/n, Cidade Universitária, Recife, Pernambuco, Brasil, CEP: 50670-420- Brasil - Tel: (81) 9673-7388 / 2126-7290 - e-mail: [daniellepiress@hotmail.com](mailto:daniellepiress@hotmail.com)

### RESUMO

A contaminação ambiental, sobretudo das águas, é uma situação preocupante visto à importância da mesma para sobrevivência dos seres vivos. Os recursos hídricos encontram-se em uma crescente contaminação e a inexistência de uma legislação mais rigorosa contribui para esse aumento. Dentre diversos poluentes ambientais, os Contaminantes Emergentes (CE) têm se destacado devido à sua alta toxicidade apesar de serem encontrados em baixíssimas concentrações, até  $\text{pg.L}^{-1}$ . Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) são CE que apresentam caráter ubíquo, sendo os mesmos tóxicos, mutagênicos e/ou teratogênicos e carcinogênicos em animais e humanos. Para completa degradação desses compostos, vêm sendo utilizado uma técnica alternativa, os Processos Oxidativos Avançados (POA) já que a comumente utilizada, mostrou-se ineficiente para eliminação desses CE. Dentre os POA, o processo foto-Fenton apresenta simplicidade de aplicação, rapidez e eficiência na degradação de diversos compostos, pois ele apresenta uma significativa fonte de radicais hidroxilas a partir da mistura de sais de ferro, peróxido de hidrogênio e radiação UV/visível. O Riacho Algodoados localizado no complexo industrial de Suape, recebe efluentes industriais diversificados e efluentes domésticos sem um tratamento eficiente para degradação dos HPA. Foram coletadas amostras em pontos anteriormente identificados que apresentavam uma alta concentração de HPA, depois de extraídas e concentradas, as mesmas foram injetadas em um cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa (CG-EM). Cinco HPA de alta massa molecular foram detectados apresentando concentrações significativas em se tratando de CE. As concentrações de Benzo[a]pireno e Criseno apresentaram valores acima do permitido, sendo o primeiro um dos HPA de maior potência carcinogênica e mutagênica. Utilizou-se o processo degradativo foto-Fenton com radiação UV-A e UV-C. O tratamento realizado foi satisfatório, visto que todos os ensaios apresentaram degradação superior a 94% nos reatores com lâmpadas UV-A e UV-C. O pH foi ajustado naturalmente pelo ferro endógeno da amostra, o que minimiza a poluição. O POA apresenta-se como um tratamento adicional adequado visto o crescimento industrial da região e a ineficiência dos tratamentos convencionais para esse tipo de contaminante.

**PALAVRAS-CHAVE:** Foto-Fenton, HPA, Recursos Hídricos, Suape -PE.

## INTRODUÇÃO

Os seres vivos necessitam de água para sobrevivência e a contaminação crescente desses recursos hídricos é uma realidade preocupante. A poluição das águas pode ser proveniente de fontes naturais ou antropogênicas, onde temos as indústrias como grandes contribuintes para tal fim. A falta de uma legislação brasileira mais rigorosa, fiscalização ineficiente e escassa consciência ambiental colaboram para esse aumento.

O Riacho Algodoados é um exemplo de águas contaminadas. Localizado na zona industrial do Complexo de Suape-PE, esse riacho recebe efluentes industriais diversificados e efluentes domésticos, este último, na sua maioria, sem receberem tratamento adequado. A qualidade da água tem sofrido um impacto e a sua utilização pela população tem se tornado inviável, onde uma piora nas águas do Riacho Algodoados tem sido observada desde a instalação de indústrias próximas.

Contaminantes Emergentes (CE) são poluentes ambientais que devido à sua periculosidade, têm se tornado um problema. Mesmo em baixíssimas concentrações, na ordem de até  $\text{pg.L}^{-1}$ , esses poluentes provocam efeitos nocivos aos organismos vivos que entram em contato com ele. Estudos têm sido dirigido aos CE, a fim de se conhecer sua ocorrência, efeitos e degradação. Agências governamentais, como a United States Environmental Protection Agency (USEPA), têm se preocupado devido a sua potencial ameaça para a saúde humana e ao meio ambiente.

Dentre os CE, uma classe se faz notável: os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA). São compostos tóxicos, apresentando-se mutagênicos e/ou teratogênicos e carcinogênicos em animais e humanos, sendo encontrados em diversos compartimentos ambientais devido ao seu caráter ubíquo.

Os HPA podem ser classificados pela sua massa molecular, sendo eles de baixa massa molecular (BMM), 128-178  $\text{g. mol}^{-1}$ , aqueles que possuem de 2 a 3 anéis aromáticos e os de alta massa molecular (AMM), 202-276  $\text{g. mol}^{-1}$  apresentam de 4 a 6 anéis aromáticos. Essa massa molecular influencia diretamente em algumas propriedades físico-químicas; quanto maior a massa molecular maior o ponto de fusão e de ebulição e menor solubilidade em água dos HPA. A volatilidade e a pressão de vapor são maiores em HPA de BMM do que nos de AMM.

As fontes responsáveis pela emissão dos HPA são de dois tipos: natural ou antropogênica, sendo a segunda a de maior contribuição. Derramamento de petróleo, queima de combustíveis fósseis e processos industriais são alguns exemplos de fontes antropogênicas. Esse tipo de fonte pode ser classificada em pirogênica ou petrogênica. Os HPA oriundos de fontes pirogênicas são aqueles que apresentam AMM, menor volatilidade e uma maior hidrofobia que os de BMM. Combustão incompleta de madeira, óleo e carvão assim como emissões veiculares, são exemplos atribuídos a essa fonte.

Os métodos tradicionais para tratamento de efluentes não são capazes da completa destruição desses CE, pois esses tratamentos não são destrutivos, eles apenas removem os poluentes de fase. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm sendo empregados como técnicas alternativas para degradação desses poluentes, caracterizados pela degradação completa dos poluentes, através da geração de radicais hidroxilas oxidantes, capazes de reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos, transformando-os em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

O processo foto-Fenton é um tipo de POA tem-se apresentado satisfatoriamente no tratamento de CE, devido a sua simplicidade de aplicação, rapidez e eficiência na degradação de diversos compostos. Ele apresenta uma significativa fonte de radicais hidroxilas a partir da mistura de sais de ferro, peróxido de hidrogênio e radiação UV/visível.

Este trabalho tem por objetivo o estudo da degradação de CE do tipo HPA de alta massa molecular, encontrados em recursos hídricos, via processo oxidativo avançado (POA) do tipo foto-Fenton, utilizando radiação artificial UV-A e UV-C.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Baseados em estudos anteriores, foi escolhido um ponto do Riacho Algodoados, Suape-PE, que apresentasse alta concentração de HPA. As amostras coletadas foram acondicionadas em vidrarias âmbar, previamente lavadas com Extran a 2% e ác. nítrico a 15%, sob refrigeração adequada.

Extrações líquido-líquido (ELL) foram realizadas na proporção de 5:1, tendo o diclorometano p.a. (Merck) como solvente, onde o mesmo foi adicionado a um funil de separação contendo a amostra. Agitou-se vigorosamente para separação de fases, onde a fase orgânica foi coletada utilizando um funil de vidro com sulfato de sódio anidro para possível retenção de água. O extrato obtido foi concentrado em um rota-evaporador a  $40 \pm 1^\circ\text{C}$ , aferido em balões de 10 mL com o solvente utilizado anteriormente. A análise para verificação da presença dos HPA foi realizada via cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massa (CG-EM) da Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Plus, utilizando uma curva de calibração de um padrão de HPA em Diclorometano/Benzeno (AccuStandard), na faixa de concentração de 1 a  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ .

Após análise da amostra, o método de degradação escolhido foi o POA do tipo Foto-Fenton. Foram realizados ensaios baseado em um planejamento fatorial  $2^2$ , sendo as variáveis a concentração de peróxido e o tempo, sendo o mínimo de peróxido e tempo 0,5 mL e 1 hora respectivamente. Os níveis máximos foram de 1,0 mL para o peróxido e 3 horas para o tempo. Utilizaram-se reatores de bancada com emissão de fóton de 1,72 mW.  $\text{cm}^{-2}$  utilizando lâmpadas UV-A (G-Light, 20W) e UV-C (Philips, 15W). O ferro adicionado foi fixado em  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de modo a não ultrapassar o valor permitido da legislação que é de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ .

## RESULTADOS

Foram detectados, via CG-EM, cinco HPA de AMM apresentando concentrações significativas em se tratando de Contaminantes Emergentes (CE). Os CE apesar de baixos níveis de concentrações ( $\mu\text{g.L}^{-1}$  –  $\text{pg.L}^{-1}$ ), afetam negativamente os seres vivos em geral, apresentando incidência de vários tipos de cânceres em seres humanos e alterações no sistema endócrino e reprodutivo de animais como feminilização de peixes machos. A Environmental Protection Agency (EPA) classificou como poluente prioritário para monitoramento ambiental 16 HPA devido a sua toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade, onde os mesmos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: 16 HPA prioritários pela EPA

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

□ HPA de BMM      ■ HPA de BMM

Destes dezesseis HPA, dez são de AMM, o que ressalta a importância do estudo da degradação do mesmo. Os cinco HPA detectados no Riacho Algodoados são prioritários conforme a EPA. Suas concentrações são apresentadas na Figura 1.

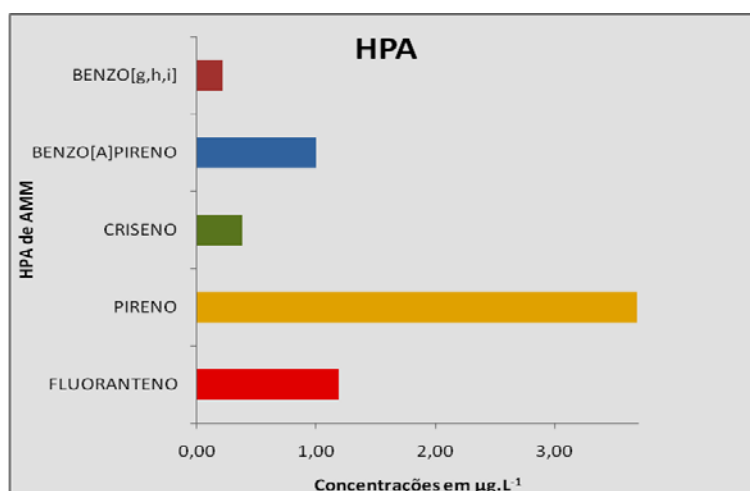


Figura1: Concentrações de HPA em cada ponto do Riacho Algodoads

Dentre os detectados, destaca-se o Benzo(a)pireno, considerado um HPA com alto potencial carcinogênico, sendo o único a possuir valor limite de  $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$  em águas potáveis para consumo humano na portaria 518/2004, do Ministério da Saúde. A Resolução CONAMA 357/05, apresenta valor limite de  $0,018 \mu\text{g.L}^{-1}$  para dois dos HPA detectados que são o Criseno e o Benzo[a]pireno.

Como tratamentos comumente utilizados não degradam esses contaminantes utilizou-se o POA. Esse tratamento tem como característica principal a formação de radicais hidroxilas capazes de reagir com diversos compostos orgânicos gerando produtos biodegradáveis como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . O POA utilizado foi o foto-Fenton, onde a degradação de ambos os reatores (luz artificial UV-A e UV-C) encontram-se em forma de gráfico na Figura 2.

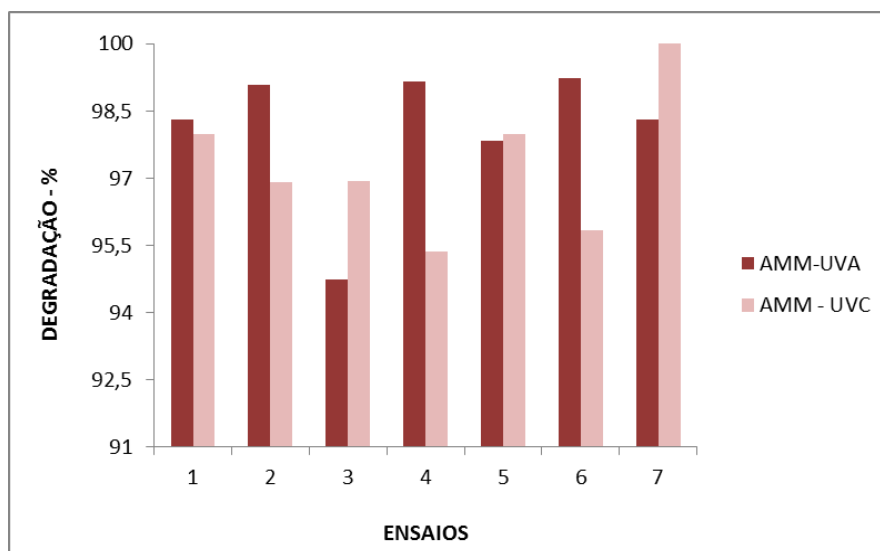
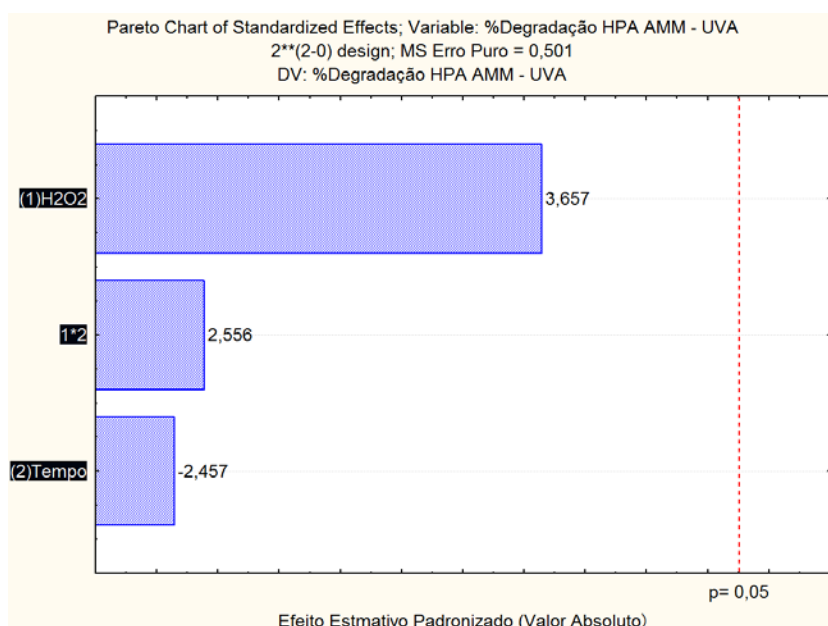


Figura 2: Degradação via foto-Fenton dos HPA total de AMM em sete ensaios

Todos os ensaios obtiveram degradação superior a 94% nos dois reatores, porém, o reator com lâmpada UV-A apresentou uma média de degradação levemente superior ao UV-C de 98,09 % e 97,29% respectivamente. Os dados obtidos foram colocados no programa Statistica 8.0, porém os mesmos não apresentaram efeitos estatisticamente significativos, conforme Carta de Pareto do reator de lâmpada UV-A apresentada na Figura 3.



**Figura 3: Carta de Pareto da degradação via foto-Fenton dos HPA total de AMM reator UV-A**

## CONCLUSÕES

Os HPA de AMM possuem baixa solubilidade e visto que os mesmos foram encontrados em valores significativos na água, sugere-se uma contaminação constante desses compostos, o que é preocupante visto a toxicidade dos mesmos. As concentrações de Benzo[a]pireno e Criseno encontram-se com valores bem acima do permitido pela legislação, sendo o Benzo[a]pireno um dos HPA de maior potência carcinogênica e mutagênica.

O tratamento realizado foi satisfatório, visto que todos os ensaios apresentaram degradação superior a 94% no dois reatores. A média geral de degradação do reator com lâmpada UV-A foi suavemente maior do que a do reator UV-C. Os valores escolhidos do peróxido e do tempo apresentaram-se hábeis. O pH foi ajustado naturalmente pelo ferro endógeno da amostra, o que minimiza a poluição.

Visto que a amostra analisada pertence a um recurso hídrico, onde várias indústrias lançam o seu efluente tratado de maneira convencional, pode-se concluir que esses tratamentos estão sendo ineficientes, pois não degradam de maneira satisfatória os HPA, tendo como necessidade a utilização de um POA como tratamento adicional.

O monitoramento deste Riacho faz-se necessário visto o crescimento industrial da região e o não tratamento adequado desses efluentes.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BLEDZKA, D., GMUREK, M., GRYGLIK, M., OLAK, M., LEDAKOWICZ, S. Photodegradation and advanced oxidation of endocrine disruptors in aqueous solutions. *Catalysis Today*, n° 151, p. 125-130, 2010.
2. BORBA, F.H., SOTTORIVA, P.R.S., MÓDENES, A. N. Tratamento de Efluente Madeireiro por Processo foto-Fenton - Treatment of timber effluent by photo-Fenton process. *Estudos Tecnológicos*, v.4, n°1, p.12-20, 2008.
3. 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.
4. CONAMA, Ministério do Meio Ambiente. Resolução n° 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2005.

5. LAWS, B.V., DICKENSON, E.R.V., JOHNSON, T.A., SNYDER, S.A., DREWES, J.E. Attenuation of contaminants of emerging concern during surface-spreading aquifer recharge. *Science of the Total Environment*, v. 409, p.1087-1094, 2011.
6. LEITE, N.F. hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) e Bifenilas Policloradas (PCB) em sedimentos: desenvolvimento analítico e diagnóstico ambiental. Tese de Doutorado. Curitiba, PR: UFPR, 2008.
7. MENICONI, M.F.G. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no Meio Ambiente: Diferenciação de Fontes em Sedimentos e Metábolitos em Biles de Peixes. Tese de Doutorado. Natal, RN: UFRN, 2007.
8. MOTA, A. L. N. Desenvolvimento de um Reator Fotoquímico Aplicável no Tratamento de Efluentes Fenólicos Presentes na Indústria do Petróleo. Dissertação de Mestrado. Natal, RN: UFRN, 2005.
9. NIKOLAOU, A., SKOSTOPOULOU, M., LOFRANO, G., MERIC, S. Determination of PAH in marine sediments: analytical methods and environmental concerns. *Global NEST Journal*, v.11, p. 339-405, 2009.
10. NETTO, A.D.P., MOREIRA, J.C., DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da Contaminação Humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus Derivados Nitrados(NHPAS): Uma Revisão Metodológica. *Química Nova*, v. 23, nº 6, 2000.
11. PAVEI, P.T. Caracterização e estudo do comportamento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em ecossistemas aquáticos contaminados pelas atividades de mineração de carvão. Dissertação de Mestrado. Criciúma- SC: Universidade do Extremo Sul Catarinense, 2007.
12. PEDROSA, D.C.D Proposição de um modelo de gestão ambiental para a microbacia do Algodão, Cabo de Santo Agostinho – PE. Dissertação de Mestrado. Recife-PE: Instituto de Tecnologia de Pernambuco, 2011.
13. PÉTROVIC, M., GONZALES, S., BARCELÓ,D. Analysis and Removal of Emerging Contaminants in Wastewater and Drinking Water. *Trends in Analytical Chemistry*, v.22, nº10, 2003.
14. SODRÉ, F.F., LOCATELLI, A.F., JARDIM, W.F. Sistema Limpo em Linha para Extração em Fase Sólida de Contaminantes Emergentes em Águas Naturais. *Química Nova*, v. 33, nº 1, p. 216/219, 2010.
15. SILVA, G.S. Avaliação do Estado de Degradação e Capacidade de Suporte da Bacia do Rio Atibaia- Região de Campinas/ Paulínia – SP. Tese de Doutorado. Campinas, SP: UNICAMP, 2004.
16. TIBURTIUS, E.R.L., PERALTA-ZAMORA, P., EMMEL, A. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-Fenton. *Química Nova*, v. 32, nº 8, p. 2058-2063, 2009.
17. TEIXEIRA, C.P.A.B., JARDIM, W.F. Processos Oxidativos Avançados, Caderno Temático. Campinas, SP: UNICAMP, v.03, 2004.
18. USEPA: Special Report on Environmental Endocrine Disruption:An Effects Assessment and Analysis, U.S. Environmental Protection Agency, Report No. EPA/630/R-96/012, Washington D. C., 1997.
19. ZAFRA-GÓMEZ, A., BALLESTEROS, O., NAVALÓN, A., AND VÍLCHEZ, J. L. Determination of some endocrine disrupter chemicals in urban wastewater samples using liquid chromatography-mass spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 88, p.87-94, 2008.
20. YAO, C., LI, T., TWU, P., PITNER, W.R., ANDERSON, J.L. Selective extraction of emerging contaminants from water samples by dispersive liquid-liquid microextraction using functionalized ionic liquids. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, p. 1556-1566, 2011.