



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Renato Cesar Susin

**ESTUDO SOBRE A FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS VOLÁTEIS POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE
SÓLIDA**

Florianópolis - SC

2010

Renato Cesar Susin

**ESTUDO SOBRE A FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS VOLÁTEIS POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE
SÓLIDA**

Dissertação de Mestrado submetida
no Programa de Pós-Graduação em
Química do Centro de Ciências
Físicas e Matemáticas da
Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito à
obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador:
Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos
Madureira

Florianópolis – SC

Fevereiro de 2010.

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

S964e Susin, Renato Cesar

Estudo sobre a fotodegradação de compostos orgânicos voláteis por microextração em fase sólida [dissertação] / Renato Cesar Susin ; orientador, Luiz Augusto dos Santos Madureira. - Florianópolis, SC, 2010.

92 p.: il., tabs., grafs., +; esquema

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Compostos orgânicos voláteis. 3. Fotodegradação. I. Madureira, Luiz Augusto Santos. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

Renato Cesar Susin

**ESTUDO SOBRE A FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS
ORGÂNICOS VOLÁTEIS POR MICROEXTRAÇÃO EM FASE
SÓLIDA**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Química** no Programa de **Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 18 de fevereiro de 2010.

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz A. S. Madureira
Orientador

Prof. Dr. Daniel L. G. Borges

Prof. Dr. Gustavo A. Micke

Prof. Dra. Vilma E. F. Heinzen

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pela oportunidade de realizar um sonho.

A minha mãe, Lucilde, em acreditar e apoiar o sonho de um filho, com muitos esforços e sacrifícios em todas as etapas.

Ao meu pai, Celso (*in memoriam*), que guia meus passos.

A minha Família pelo incondicional carinho e incentivo.

A Magda Lunelli, pelo companheirismo, amizade e amor.

Ao Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira, pela oportunidade, orientação e amizade.

Aos professores da banca examinadora Daniel L. Gallindo Borges (UFSC), Gustavo Amadeu Micke (UFSC), Vilma Edite Fonseca Heinzen (UFSC).

Ao Cesar, Edmar, Martinho e a Silvane pela indiscutível colaboração no presente trabalho.

Aos amigos dos laboratórios 209, 214, 211 e 216 pela amizade e importantes momentos de trocas de conhecimentos e experiências.

A todos os meus amigos pelo carinho e amizade.

Ao Eng^o. José R.R Filho, juntamente com todos os funcionários da empresa IGUATEMI S&A pela colaboração na coleta das amostras.

A todos os professores do departamento de Química que foram muito importantes na minha formação.

A secretaria da Pós-Graduação, em especial, Graça e Jadir.

A Universidade Federal de Santa Catarina.

A CAPES pela bolsa concedida.

Dedico esse trabalho à minha querida mãe, Lucilde, pelo carinho, confiança e incentivo durante toda a minha trajetória.

RESUMO

Neste trabalho foi inicialmente realizada uma análise qualitativa dos compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis (BTEX) presentes no ar do túnel Antonieta de Barros em Florianópolis. Posteriormente foi desenvolvido um estudo sobre a influência de solventes (alcoóis) na fotodegradação de BTEX e naftaleno. Os resultados obtidos por meio da técnica de microextração em fase sólida, com separação e detecção por cromatografia a gás com detector por ionização em chama (SPME-GC-FID), mostraram que o composto naftaleno apresentou maior degradação na presença de isopropanol.

Além da otimização dos parâmetros que afetam a eficiência de extração dos analitos, um planejamento fatorial em dois níveis com inclusão de um ponto central foi realizado para a verificação das interações das variáveis sobre a resposta analítica. Esse planejamento foi realizado para o estudo sobre a fotodegradação dos compostos orgânicos na presença de H_2O_2 (sistema homogêneo) e TiO_2 (sistema heterogêneo). As variáveis concentração de H_2O_2 , massa de TiO_2 , tempo de radiação da lâmpada de UV, pH, concentração de benzeno, tolueno, etilbenzeno e naftaleno foram avaliadas. As condições ótimas para os processos oxidativos avançados foram: sistema homogêneo ausência de NaCl , $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de BTEX e 300mmol L^{-1} de H_2O_2 e para o sistema heterogêneo ausência de NaCl , $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de BTEX e $0,010 \text{g}$ de TiO_2 . A degradação otimizada para os processos oxidativos avançados com H_2O_2 e TiO_2 foram aproximadamente de 80 % e 100%, respectivamente.

Após o estudo sobre degradação dos compostos por diferentes processos oxidativos avançados, foi realizada a quantificação de BTEX no túnel e no estacionamento de um Shopping. Os valores encontrados estão em níveis recomendados por trabalhos e normas vigentes (NIOSH/OSHA), e compreendidos até a concentração de $40,12 \mu\text{g m}^{-3}$, valor máximo encontrado para o benzeno.

Palavras-chave: BTEX, SPME-GC-FID, Fotodegradação.

ABSTRACT

In this work it was initially developed a qualitative analysis of volatile and semi-volatile organic compounds (BTEX) in air samples taken from the Antonieta de Barros tunnel, in Florianópolis. The second aim was to carry out a study on the influence of solvents (alcohols) on the photodegradation of BTEX and naphthalene. The results obtained using the technique of solid phase microextraction with separation and detection by gas chromatography with flame ionization detector (SPME-GC-FID) indicated that naphthalene was the most degraded compound in the presence of isopropanol.

Besides the optimization of the parameters affecting the extraction efficiency of the analytes, a factorial planning at two levels including a central point was performed to verify the interactions between variables on the analytical response. This planning was performed for the study of the photodegradation of organic compounds (BTEX and naphthalene) in the presence of H_2O_2 (homogeneous system) and TiO_2 (heterogeneous system). The variables concentration of H_2O_2 , mass of TiO_2 , time radiation UV light, pH, concentration of benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene and naphthalene were evaluated. The optimum condition for the advanced oxidation processes were without NaCl, 300 mg L^{-1} for BTEX, $300 \text{ mmol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ and without NaCl, 300 mg L^{-1} , BTEX 0.010 g , for homogeneous and heterogeneous systems, respectively). The efficiency of degradation with the optimized advanced oxidation processes using H_2O_2 and TiO_2 were approximately 80% and 100%, respectively.

After studying the degradation of compounds by different advanced oxidation processes, it was performed the quantification of BTEX in the tunnel air sample and at a car parking place in a Mall. The values found here are below the levels recommended by the literature and regulations (NIOSH/OSHA). The highest concentration (40.12 mg m^{-3}) was found for benzene.

Keywords: BTEX, SPME-GC-FID, Photodegradation.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz energética mundial em 2006 (fontes primárias). Fonte [3].	1
Figura 2 - Uso do amostrador (holder) de SPME para o processo de extração e de dessorção do material extraído para análise por GC.	11
Figura 3 - (a) Amostragem com headspace em SPME com agita- ção. (b) Amostragem passiva diretamente no saco de coleta.	12
Figura 4 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor. Fonte [62].	15
Figura 5 - Local de coleta das amostras no interior do túnel (T1 e T2).	23
Figura 6 - Locais de coleta (P1 e P2) no interior do estaciona- mento do Shopping.	24
Figura 7 - (a) Aparato de SPME. (b) Cromatógrafo GC 2014	27
Figura 8 - Adsorção dos componentes orgânicos na fibra pelo fluxo de ar proveniente do saco.	28
Figura 9 - Teste do “escuro” realizado com BTEX ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) em presença de NaCl para avaliar possível perda de sinal (os frascos isolados com folha de alumínio) em relação aos ensaios com UV por SPME-GC-FID.	32
Figura 10 - Comparação na degradação de BTEX ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) natural e induzida por lâmpada de 8 W.	33
Figura 11 - Degradação de BTEX ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) em frascos de quartzo e vidro.	34
Figura 12- Degradação de benzeno a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em luz UV (lâmpada 8 W) na presença de vários solventes.	35
Figura 13 - Degradação de tolueno a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em luz UV (lâmpada 8 W), em vários solventes.	36
Figura 14 - Degradação de etilbenzeno a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em luz UV (lâmpada 8 W), em vários solventes.	37
Figura 15 - Degradação de o-xileno a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em luz UV (lâmpada 8 W), em vários solventes.	37
Figura 16 - Degradação de naftaleno a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em luz UV (lâmpada 8 W), em vários solventes.	38
Figura 17 – Avaliação da influência dos fatores na degradação de BTEX, através do gráfico de pareto para sistema homogêneo com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.	42

Figura 18 - Representação das médias marginais para o sistema H_2O_2 , pH e BTEX. (A) Benzeno, (B) Tolueno, (C) Etilbenzeno, (D) o-Xileno.	43
Figura 19 - Correlação entre os valores preditos pelo modelo versus valores experimentais.	45
Figura 20 - Avaliação da influência dos fatores na degradação de BTEX, através do gráfico de pareto para sistema heterogêneo com TiO_2/UV	48
Figura 21 - Representação das médias marginais para o sistema TiO_2 , tempo UV e BTEX. (A) Benzeno, (B) Tolueno, (C) Etilbenzeno, (D) o-Xileno.	49
Figura 22 - Correlação entre os valores preditos pelo modelo teórico (linha contínua) versus valores dos pontos experimentais (azuis).	51
Figura 23 - Comparação do sinal gerado pela influência das variáveis H_2O , BTEX, UV (25min), 1,25 g NaCl e H_2O_2	53
Figura 24 - Degradação de BTEX ($300 \mu g L^{-1}$) sem adição de NaCl para o sistema H_2O_2 ($300 mmol L^{-1}$).	54
Figura 25 - Degradação de BTEX ($300 \mu g L^{-1}$) sem adição de NaCl para o sistema TiO_2	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos poluentes orgânicos em locais fechados.....	2
Tabela 2 - Algumas espécies orgânicas presentes na atmosfera. Fonte [5].	3
Tabela 3 - Propriedades químicas dos compostos BTEX.....	5
Tabela 4 - Padrões de certificação de águas e limites de exposições em ambientes internos e externos	6
Tabela 5 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados	14
Tabela 6 - Níveis estudados de cada variável para o sistema TiO ₂ /UV	29
Tabela 7 - Níveis estudados de cada variável para o sistema H ₂ O ₂ /UV.....	29
Tabela 8 – Compostos encontrados nas amostras gasosas do túnel, tentativamente identificados a partir análise qualitativa no GC-MS	31
Tabela 9 – Figuras de mérito para a quantificação dos BTEX nos ensaios de fotodegradação	35
Tabela 10 - Parâmetros cinéticos de fotodegradação para BTEX	39
Tabela 11 - Condições para otimização fatorial de H ₂ O ₂ , pH e BTEX	40
Tabela 12 - Matriz do planejamento fatorial completo (2 ³ com adição de um ponto central) para o sistema H ₂ O ₂	40
Tabela 13 - Condições para otimização fatorial de BTEX, TiO ₂ e tempo de exposição UV.....	46
Tabela 14 - Matriz do planejamento fatorial completo (2 ³ com adição de um ponto central) para o sistema heterogêneo com TiO ₂	46
Tabela 15 - Situações hipotéticas na interferência direta da degradação.....	52
Tabela 16 - Parâmetros de degradação cinéticos para BTEX.....	55
Tabela 17 - Conversão das unidades (µg L ⁻¹) para (µg m ⁻³) tomando em conta a volatilidade dos analitos	55
Tabela 18 - Figuras de mérito para a quantificação dos BTEX em ambientes fechados.....	56
Tabela 19 - Concentrações de BTEX presentes na garagem do Shopping e do túnel.....	56

INDICE DE ABREVIACOES E SIGLAS

AOP	processos oxidativos avançados (do inglês <i>Advanced Oxidation Process</i>)
BTEX	benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno
CAR-PDMS	carboxen-poli(dimetil siloxano)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
EPA	agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (do inglês <i>Environmental Protection Agency</i>)
FID	detetor de ionização de chama (do inglês <i>Flame Ionization Detector</i>)
GC	cromatografia gasosa (do inglês <i>Gas Chromatography</i>)
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês <i>High-performance liquid chromatography</i>)
HS-SPME	microextração em fase sólida no headspace
IDLHs	concentrações imediatamente perigosas a vida e a saúde (do inglês <i>Immediately Dangerous to Life or Health concentrations</i>)
IEA	agência de energia internacional (do inglês <i>International Energy Agency</i>)
LQ	limite de quantificação (do inglês <i>Limit Quantification</i>)
LD	limite de detecção (do inglês <i>Limit Detection</i>)
NIOSH	manual de perigos químicos (do inglês <i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>)
OSHA	guia de saúde ocupacional para perigos químicos (do inglês <i>Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards</i>)
PDMS	poli(dimetilsiloxano)
POM	compostos orgânicos associados com partículas (do inglês <i>Particulate Organic Matter</i>)
PTFE	politetrafluoretileno
R	coeficiente de correlação
RSD	desvio padrão relativo (do inglês <i>Relative Standard Deviation</i>)

SBS	síndrome do edifício doente (do inglês <i>Sick Building Syndrome</i>)
SBSE	extração sortiva em barra de agitação (do inglês <i>Stir Bar Sorptive Extraction</i>)
SPE	extração em fase sólida (do inglês <i>Solid Phase Extraction</i>)
SPME	microextração em fase sólida (do inglês <i>Solid Phase Microextraction</i>)
SVOC	compostos orgânicos semi-voláteis (do inglês <i>Semi-Volatile Organic Compounds</i>)
US	ultrasom
UV	ultravioleta (do inglês <i>Ultraviolet</i>)
VOC	compostos orgânicos voláteis (do inglês <i>Volatile Organic Compounds</i>)
VVOC	compostos orgânicos muito voláteis (do inglês <i>Very Volatile Organic Compounds</i>)
WHO	organização mundial da saúde (do inglês <i>World Health Organization</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Meio Ambiente.....	1
1.1.1 Histórico Energético	1
1.1.2 Poluição Atmosférica.....	2
1.2. Composição do Petróleo.....	3
1.3 BTEX	5
1.3.1 Características	5
1.3.2 Legislação Ambiental.....	5
1.3.3 Outros Contaminantes Presentes na Atmosfera.....	7
1.3.4 Pré-Concentração em Ambientes com Dissipação Insuficiente.....	7
1.4 Fotodegradação Natural	8
1.4.1 Fatores que Afetam a Intensidade da Radiação UV-A e UV-B Natural	8
1.5 Cromatografia Gasosa (GC).....	9
1.6 Microextração em Fase Sólida (SPME)	10
1.6.1 Procedimento de Extração e Dessorção.....	10
1.6.2 Tipos de Amostragem	11
1.6.3 Fibras.....	12
1.7 Processos Oxidativos Avançados	13
1.8 Cinética de Degradação.....	17
1.9 Otimização Fatorial	18
1.9.1 Otimização Multivariada	18
1.9.2 Planejamento Fatorial Completo	18
2. OBJETIVOS.....	21
2.1 Objetivo Geral	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.1 Local e Coleta das Amostras	23
3.1.1 Amostragem no Túnel.....	23
3.1.2 Amostra em Estacionamento de Shopping	24
3.1.3 Amostra Exposta à Radiação Solar	24
3.2 Reagentes, Padrões e Solventes Utilizados	24
3.3 Equipamentos e Condições de Análises	25
3.4 Limpeza de Materiais	26

3.5 Metodologia de Preparo das Amostras	26
3.5.1 Ensaios de fotodegradação	26
3.5.2 Quantificação de BTEX em amostras gasosas	28
3.6 Otimização Multivariada	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1 Investigação dos Compostos Presentes em Túneis	31
4.2 Testes Secundários	32
4.3 Presença de Solventes no Ambiente e a Diminuição da Degradação dos BTEX	35
4.4 Degradação por Processos Oxidativos Avançados (POA)	40
4.4.1 Otimização Fatorial para o Sistema Homogêneo H ₂ O ₂ /UV	40
4.4.2 Otimização Fatorial para o Sistema Heterogêneo com TiO ₂	46
4.5 Cinética de Degradação Otimizada com Catalisadores	53
4.6 Resultados Obtidos na Determinação dos BTEX no túnel e no shopping	55
5. CONCLUSÕES	57
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1. INTRODUÇÃO

1.1 Meio Ambiente

1.1.1 Histórico Energético

Com o avanço tecnológico iniciado efetivamente, em meados do século XVIII, com a Revolução Industrial e expansão pelo mundo a partir do século XIX, os seres humanos gradativamente mudaram a maneira de viver e relacionar-se com outros indivíduos. Entre essas mudanças, os meios de comunicação (telefone, em 1860 pelo italiano Antonio Meucci [1]) e transporte (automóvel, em 1913 com a montagem em linha de produção, movidos a combustão interna, por Henry Ford [2]) possuem significativa importância na sociedade.

A demanda energética foi muito intensa para suprir o avanço tecnológico que inúmeros produtos e serviços trouxeram à humanidade, seja na manufatura ou no seu uso. Dados recentes da Agência de Energia Internacional (do inglês Internacional Energy Agency, IEA), publicados em 2008, como mostra a Figura 1, mostram o percentual majoritário que o petróleo representa na fonte de energia primária de consumo [3].

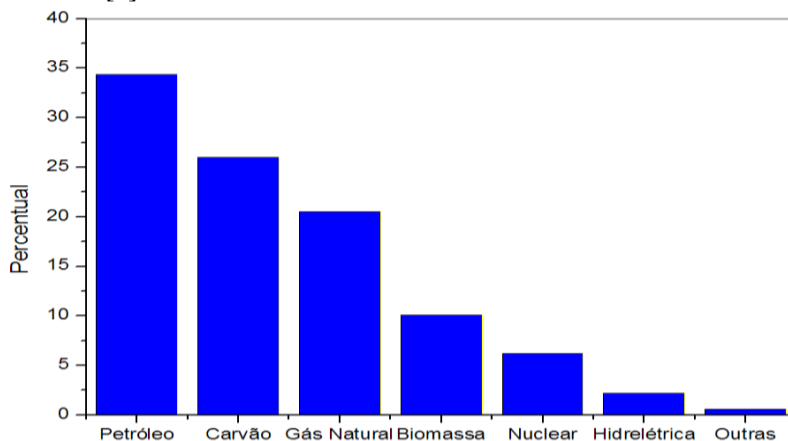


Figura 1 - Matriz energética mundial em 2006 (fontes primárias). Fonte [3].

Além disso, a produção de petróleo aumentou aproximadamente 10,8% no período compreendido entre 1998 e 2007, o que representa de 73.588 para 81.533 milhões de barris por dia.

1.1.2 Poluição Atmosférica

Lars Møhave [4] organizou os poluentes orgânicos no ar quanto à volatilidade, baseando-se inicialmente na faixa de ebulição para discriminar uma classificação, representada na Tabela 1. Além disso, cada categoria é identificada pelos típicos métodos de amostragem já utilizados.

Tabela 1 - Classificação dos poluentes orgânicos em locais fechados

Categoria	Descrição	Abreviação	Faixa de ponto de ebulição (°C)	Amostragem típica usada em trabalhos
1	Compostos orgânicos muito voláteis (gases)	VVOC	< 0 até 50-100	Adsorção em carvão
2	Compostos orgânicos voláteis	VOC	50-100 até 240-260	Adsorção em Tenax, grafitizado em carbono ou carvão
3	Compostos orgânicos semi-voláteis	SVOC	240-260 até 380-400	Adsorção em espuma de poliuretano ou XAD-2
4	Compostos orgânicos associados com partículas ou partículas orgânicas	POM	> 380	Coleção em filtros

As emissões de compostos orgânicos voláteis (Volatile Organic Compounds, VOCs) são resultantes principalmente da combustão incompleta de combustíveis e pela sua vaporização. Estas contribuições são geralmente categorizadas e reportadas como emissões de exaustão e

evaporação. Na categoria emissão por exaustão, estão incluídos os combustíveis queimados, parcialmente queimados, óleos lubrificantes exauridos e gases provenientes do motor. Na segunda categoria, a vaporização proveniente do aquecimento de combustíveis nos tanques de armazenamento, transporte e sistemas abertos de decantação de petróleo [5]. Muitos compostos presentes na atmosfera não são necessariamente provenientes da exaustão de veículos. Entre esses compostos destacam-se alguns hidrocarbonetos presentes na Tabela 2.

Tabela 2 - Algumas espécies orgânicas presentes na atmosfera. Fonte [5].

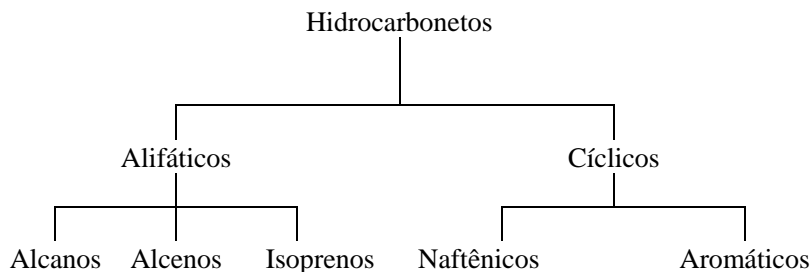
Classe	Compostos	Fórmula	Fonte Típica
Alcanos	Metano	CH ₄	Processos Microbianos, gás natural
	Etano	C ₂ H ₆	Motor de veículos
	Hexano	C ₆ H ₁₄	Motor de veículos
Alcenos	Eteno	C ₂ H ₄	Processos Microbianos, gás natural
	Propeno	C ₃ H ₆	Motor de veículos
	Isopreno	C ₅ H ₈	Vegetação
Alcino	Acetileno	C ₂ H ₂	Motor de veículos
Aromáticos	Benzeno	C ₆ H ₆	Motor de veículos
	Tolueno	C ₇ H ₈	Motor de veículos
Aldeídos	Formaldeído	HCHO	Motor de veículos
	Acetaldeído	CH ₃ CHO	Motor de veículos
	Acroleína	CH ₂ CHCHO	-
Cetonas	Acetona	CH ₃ C(O)CH ₃	Queima de biomassa ou biogênicos
Ácidos	Fórmico	HCOOH	-
	Acético	CH ₃ COOH	-
Alcoóis	Metanol	CH ₃ OH	-

1.2. Composição do Petróleo

A construção da refinaria, bem como a manufatura dos derivados do petróleo depende da predominância dos hidrocarbonetos encontrados no petróleo cru [6]. O petróleo cru é classificado em parafínicos, naftênicos, mistos e aromáticos. Na classe dos parafínicos predomina a formação de subprodutos com as seguintes propriedades:

Gasolina de baixo índice de octanagem, diesel com boas características de combustão, óleos lubrificantes de alto índice de viscosidade, elevada estabilidade química e alto ponto de fluidez, e resíduos de refinação com elevada percentagem de parafina. Na classe dos naftênicos existem majoritariamente hidrocarbonetos naftênicos. Produz subprodutos com as seguintes propriedades principais: Gasolina de alto índice de octanagem, óleos lubrificantes de baixo resíduo de carbono e resíduos asfálticos na refinação. Os mistos possuem misturas de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos, com propriedades intermediárias, de acordo com maior ou menor percentagem de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos. Aromáticos é um tipo de petróleo raro, onde se predomina hidrocarbonetos aromáticos. Produz solventes de excelente qualidade e gasolina de alto índice de octanagem.

O petróleo cru é uma mistura de diversas classes de compostos, na qual os hidrocarbonetos representam cerca de 90%. Bento et.al [7] classificou as classes normalmente encontradas de hidrocarbonetos presentes nos diversos tipos de petróleo, de acordo com o Esquema 1. Segundo a ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica) [3], os derivados de petróleo após o refino, em média apresentam 35% de óleo diesel, 20% de gasolina, 14% óleo combustível, 11% GLP, 4% outros e 16% não energéticos.



Esquema 1- Principais classes de hidrocarbonetos de petróleo.

1.3 BTEX

1.3.1 Características

Compostos monoaromáticos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos como BTEX, estão presentes nas diversas frações destiladas do petróleo. São comumente encontrados em ambientes urbanos, áreas industriais e são grandes responsáveis por diversos males à saúde. A exposição pode ocorrer por: ingestão pelo consumo de água contaminada ou pela inalação, devido à exposição ao ar contaminado. A irritação na pele e problemas sensoriais, depressão de atividade do sistema nervoso central e efeitos no sistema respiratório têm sido retratados pela exposição aguda. Sistema sanguíneo, fígado e rins podem sofrer problemas devido à exposição em ambientes ocupacionais por tempo prolongado. De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency, EPA) existem fortes indícios que o benzeno é potencialmente carcinogênico podendo causar leucemia [8,9]. Diversos trabalhos realizados em diferentes matrizes são encontrados, como por exemplo, em solos [10-12], ar [13-15], água [16-19]. Na Tabela 3, são apresentadas as propriedades químicas dos BTEX.

Tabela 3 - Propriedades químicas dos compostos BTEX

Compostos	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor (mm Hg)	Solubilidade em H ₂ O (mg L ⁻¹)	Densidade (g mL ⁻¹)
Benzeno	78,1	80,0	75	1780	0,88
Tolueno	92,1	111,1	21	515	0,87
Etilbenzeno	106,2	136,1	7	152	0,87
o-Xileno	106,2	144,4	7	175	0,88

1.3.2 Legislação Ambiental

Existem diferentes guias e resoluções sobre os limites toleráveis aceitos para águas potáveis definidos pela RESOLUÇÃO N°

357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005) [20]; para exposição em ambiente de trabalho pelo guia NIOSH (Pocket Guide to Chemical Hazards) e OSHA (Occupational Health Guidelines for Chemical Hazards) [21] e em ambientes ocupacionais sugeridos por Aquino Neto *et al* [22]. As faixas de concentração observadas ([22]) são provenientes de diversos ambientes, incluindo-os internos e externos. As resoluções 176 da ANVISA [23] e/ou CONAMA [20] são seguidas no Brasil, para fins legais e de avaliação em ambientes não industriais. Em algumas situações específicas utilizam-se os limites sugeridos pela NR-158 [24]. Assim como padrões internacionais, os limites sugeridos por Aquino Neto e Brickus [25], possuem coerência e são utilizados como recomendação, embora não sejam oficiais.

Com o objetivo de controlar a emissão de efluentes contaminados nas águas e no ar, são estabelecidos padrões de concentração considerados seguros para o consumo e exposição de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4 - Padrões de certificação de águas e limites de exposições em ambientes internos e externos

Poluentes	CONAMA (água doce) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	NIOSH/OSHA (IDLH) ^o (mg L^{-1})	NIOSH ^o (mg L^{-1})	OSHA ^o (mg L^{-1})	Aquino Neto e Brickus [2005]* ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Benzeno	5,0	500	0,1	1,0	250
Tolueno	2,0	500	100	200	250
Etilbenzeno	90	800	100	100	250
o-Xileno	300	900	100	100	250

Fonte – ^o[21], *[22]

A classificação do CONAMA [20] relata a concentração máxima permitida para que a água seja classificada como classe 1. O guia NIOSH/OSHA tem parâmetros fundamentados no tempo de exposição de 10 h semanais máxima, baseando-se em uma jornada de trabalho de 48 h semanais. O guia também faz referência à concentração imediatamente perigosa à vida ou saúde (IDLHs - Immediately Dangerous to Life or Health Concentrations).

1.3.3 Outros Contaminantes Presentes na Atmosfera

Além das classes orgânicas presentes naturalmente no petróleo, alguns aditivos são usados para aumentar a eficiência dos combustíveis e aumentar a taxa de octanagem (antidetonantes). O aditivo usado comumente era o tetraetil-chumbo, porém devido à emissão de vapores de chumbo altamente tóxicos foi banido na década de 1970. Metil-*t*-butil-éter (MTBE) foi o primeiro substituinte dos compostos com chumbo, produzido inicialmente pela reação entre metanol e isobutileno. A inclusão de MTBE ajudou na redução das emissões de monóxido de carbono na atmosfera. Os compostos NO_x juntamente com os VOC são os principais responsáveis pela formação de O₃ na troposfera.

As principais reações na formação do ozônio na troposfera são mostradas a seguir:



Na etapa (I), o NO₂ é dissociado pela incidência da luz solar e forma NO e oxigênio atômico. Em (II), o oxigênio atômico combina-se com oxigênio molecular formando ozônio. Na reação (III), o ozônio é decomposto pela reação com NO, formando NO₂. Na troposfera estas reações estão em equilíbrio e o ciclo se altera quando ocorre um aumento na concentração de VOC, pois estes contribuem para alterar as concentrações de NO_x e, conseqüentemente, aumentam a concentração do ozônio troposférico [26].

1.3.4 Pré-Concentração em Ambientes com Dissipação Insuficiente

A contaminação do ar em ambientes internos de construções pode estar ocorrendo principalmente por duas fontes. A primeira, devido ao uso de materiais contaminados para a sua construção e acabamentos do local. Por exemplo, o uso de solventes, tintas e vernizes para a pintura, contendo elevada concentração de compostos orgânicos voláteis prejudiciais a saúde. A segunda, pela contaminação do ambiente interno da construção por uma fonte externa, por exemplo, a exaustão de compostos pela queima de combustíveis na passagem de automóveis no interior desse local [27].

De acordo com Aquino Neto *et al* [22], diversos ambientes vêm sendo monitorados, entre eles: escritórios, restaurantes, cozinhas,

museus, pista de kart, escolas, hospitais, bibliotecas, caixa forte de bancos, entre outros [28,29,30,31]. Uma série de compostos é encontrada nesses ambientes, vale destacar a nicotina, formaldeído, acetaldeído, hexano, acetona, propanal, compostos de chumbo, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos.

HUANG *et al* [32] acompanharam por GC/MS as concentrações de BTEX em diversos ambientes pertencentes ao hospital de Guangzhou, na China. Foram encontradas variações nas concentrações ao longo do dia, sendo o composto tolueno ($264 \mu\text{g m}^{-3}$) com maior concentração. De acordo com KIM *et al* [33], o monitoramento em aterros de Seul foi realizado com amostragem em adsorvente Carbosieve (Supelco). Valores máximos encontrados na ordem de $16 \mu\text{g L}^{-1}$ para xilenos. TRUC *et al* [34], analisou o ar em auto-estradas, em diversos horários durante dois meses. Os horários com fluxos intensos de veículos foram encontrados as maiores concentrações de VOC's e outros gases (CO , NO_x , SO_2). Além disso, distanciou-se da pista, a qual é realizada a amostragem, para tomar perfis de concentrações de VOC's, que revela uma diminuição na concentração devido ao fator de diluição provocado pelo ar, com referência ao ponto inicial da amostragem.

1.4 Fotodegradação Natural

1.4.1 Fatores que Afetam a Intensidade da Radiação UV-A e UV-B Natural

A radiação solar possui uma importante atividade “recicladora” no ambiente através dos raios ultravioletas (UV). Diversas reações ocorrem perante luz, formando radicais altamente reativos, por exemplo, $\cdot\text{OH}$. Entre os principais fatores que afetam a intensidade da radiação absorvida pelo planeta, vale ressaltar: estação do ano, camada de ozônio, hora do dia, superfície ou cobertura do solo, nebulosidade e a localização geográfica.

As posições que o planeta se encontra em direção ao sol são diferentes ao longo das estações do ano, devido ao seu movimento de translação (movimento elíptico). A camada de ozônio tem a função de filtrar a intensidade da radiação emitida pelo sol. A posição do planeta em relação ao sol modifica a intensidade da radiação absorvida

(considerando a mesma coordenada geográfica) devido ao seu movimento de rotação (período de 24 horas). A superfície ou cobertura do solo é responsável pela absorção/reflexão da radiação. A nebulosidade diminui a intensidade da radiação incidente, porém a radiação que incide no solo não dissipa para a toda atmosfera, devido a reflexão que ocorre nas nuvens. A intensidade é maior para locais que estão levemente mais próximos do sol (localização geográfica), pois o planeta é levemente inclinado (norte ou sul), dependendo da estação ano [35].

A WHO (World Health Organization) adotada como padrão internacional, para graduar a intensidade da radiação UV, considera nível 1-2 baixo, 3-5 moderado, 6-7 alto, 8-10 muito alto e 11+ extremo. A faixa de comprimento de onda para UV-A, UV-B e UV-C é respectivamente, 315-400 nm, 280-315 nm, 100-280 nm [36]. A exposição da pele ao UV aumenta a incidência de câncer de pele, devido às mutações no DNA, indicado pela ativação de sinais na membrana que alteram a transdução do mRNA, interferindo no processo normal de metabolismo de proteínas [37]. Por outro lado, a incidência de radiação (UV-A e UV-B) acelera a degradação de compostos orgânicos devido à formação de radicais altamente reativos ($\cdot\text{OH}$) [38].

1.5 Cromatografia Gasosa (GC)

Com o desenvolvimento da cromatografia gás-líquido em 1952, por James e Martin como trabalho pioneiro mostrando a separação de ácidos carboxílicos com 1 a 12 átomos de carbono, despertou o interesse no desenvolvimento de equipamentos e métodos, principalmente a partir da introdução das colunas capilares por Golay em 1958.

A cromatografia gasosa tornou possível a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. O uso de baixas quantidades de amostra são necessárias, o que, é um fator limitante para o uso de outras técnicas. Além disso, a quantificação de compostos pode ser realizada com uma faixa de resultados que variam de picogramas [39].

O acoplamento da técnica de cromatografia a outros sistemas, como por exemplo, detecção e injeção ampliaram as classes de substâncias analisadas e por resultado, o aumento substancial no número trabalhos. O acoplamento com o espectrômetro de massas (GC-MS) merece especial atenção, pois além de fazer o sistema de detecção

com excelentes limites de detecção (ganho de 10^2 - 10^3 ordens com monitoramento de íons seletivos) é possível identificação dos compostos pela análise da fragmentação dos íons pelo detector [40].

1.6 Microextração em Fase Sólida (SPME)

1.6.1 Procedimento de Extração e Dessorção

Diversas técnicas de análise em química possuem inúmeras limitações devido a problemas de matriz. Desenvolvida por Arthur e Pawliszyn em 1990 [41], a técnica de microextração em fase sólida (Solid Phase Micro-Extraction, SPME) apresenta vantagens muito significativas quando comparadas a técnicas convencionais de extração (Solid Phase Extraction, SPE); que incluem: elimina praticamente etapas de preparação de amostra, minimiza o uso de solventes, menor exposição do operador a compostos prejudiciais a saúde e são alcançados limites de quantificação e detecção na ordem de ng L^{-1} . Na Figura 2 é apresentada a metodologia de extração das amostras pelo headspace da amostra.

As limitações da técnica encontram-se basicamente na volatilidade dos compostos, sendo que os voláteis e parcialmente voláteis são extraídos. A extração pode ser realizada em temperatura elevada para ajudar na volatilidade, embora para compostos termosensíveis essa possibilidade não seja adequada. São encontrados trabalhos com exposição da fibra diretamente na matriz, denominado como SPME direta, porém o tempo de vida útil da fibra pode diminuir [43].

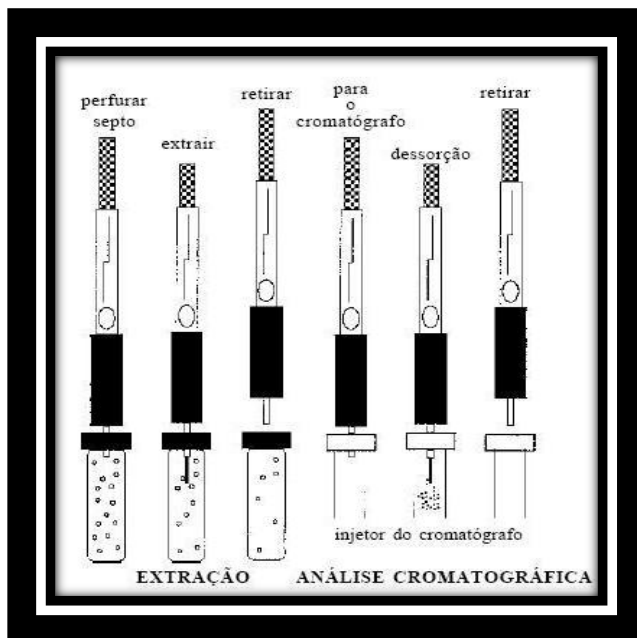


Figura 2 - Uso do amostrador (holder) de SPME para o processo de extração e de dessorção do material extraído para análise por GC.

Fonte - [42]

1.6.2 Tipos de Amostragem

Amostragem comumente usada em SPME é pela extração da fase em headspace Figura 3 (a) [17,18], [44-47], ou imersão direta da fibra [48]. É possível usar, além da fibra, a extração sortiva em barra de agitação (Stir Bar Sorptive Extraction, SBSE) com recobrimentos apropriados para extração dos analitos, aumentando assim a sensibilidade das medidas [49].

Pode ser feita também a amostragem passiva de ar (diretamente no ambiente ou em sacos, Figura 3 (b)) [50-53]; ou em linha Figura 8 [13,14].

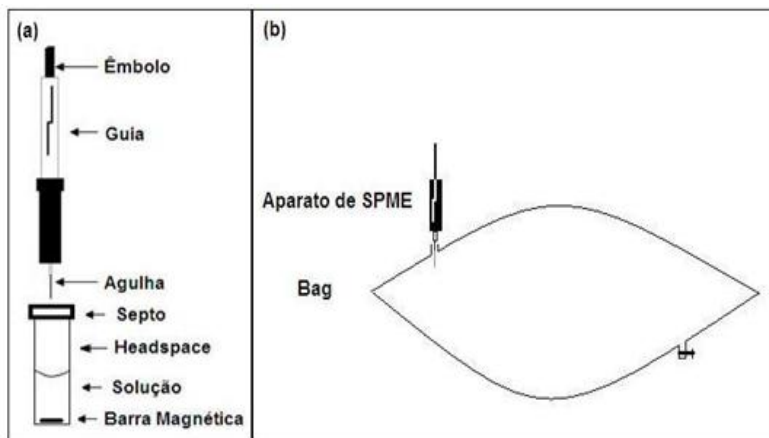


Figura 3 - (a) Amostragem com headspace em SPME com agitação. (b) Amostragem passiva diretamente no saco de coleta.

A peculiaridade no sistema da Figura 3 (b) é que o tempo de extração dos compostos é exatamente o mesmo tempo necessário para esvaziar o saco. Entre o septo e o saco existe um orifício através do qual, estando o motor no modo vácuo, retira todo o ar, passando pela fibra antes de deixar o saco.

1.6.3 Fibras

Entre os principais fatores de aprovação das fibras para SPME estão a praticidade e facilidade no uso, limpeza e aplicabilidade na extração de diversas classes de compostos. Tomando certos cuidados descritos no manual com a temperatura de dessorção, tempo de exposição no injetor e manuseamento adequado, é possível usá-la com confiabilidade um número superior de 70 extrações sem a perda de seus sítios ativos.

Várias fibras são comercializadas para SPME, dependendo do objetivo da análise, assim como, limite de detecção (detection limit, LD), (quantification limit, LQ), seletividade dos compostos extraídos. O tipo de recobrimento sobre a fibra e o mecanismo que atua sobre os compostos restringem as classes dos mesmos que serão preferencialmente adsorvidos/absorvidos pela fibra. A fibra polidimetilsiloxano (PDMS) possui fase estacionária com recobrimento

100 μm , e ausência de ligação química entre a fase de extração e a fibra de sílica fundida, enquanto que a carboxen/polidimetilsiloxano (CAR/PDMS) possui fase estacionária de 75 μm e tipo de ligação parcialmente entrecruzada. A polaridade da primeira fibra é apolar e atua pelo processo de extração-absorção, enquanto a segunda tem característica bipolar, e atua pelo processo de extração por adsorção [54].

O processo de adsorção ocorre apenas na superfície do recobrimento da fibra, enquanto que o processo de absorção ocorre simultaneamente na superfície e no interior dos poros da fibra. A quantidade e a profundidade dos poros dependem da espessura do filme recoberto, assim como o tipo de ligação [55].

1.7 Processos Oxidativos Avançados

Com a elevada produção de bens de consumo, inúmeros compostos tóxicos são descartados do processo de fabricação dos mesmos. Os processos contínuos de produção exigem uma eficiência muito grande na degradação dos compostos descartados para o ambiente. Para que a licença ambiental cedida possa ser renovada, a concentração destes deve permanecer abaixo da norma estabelecida.

Para o gerenciamento desse processo de eficiência/rapidez no tratamento de efluentes, os processos oxidativos avançados (Advanced Oxidation Process, AOP) são empregados para aumentar a mineralização, ou seja, destruir e transformar os contaminantes em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (com menor potencial tóxico). Pode-se classificar em quatro períodos no desenvolvimento dos AOP's.

O primeiro período compreende a década de 1970 e 1980, com poucos trabalhos publicados. Nesse período, o trabalho de Fujishima e Honda em 1972 engloba a oxidação da água em suspensão de TiO_2 gerando hidrogênio e oxigênio. No segundo período, início da década de 1990, surgiram os primeiros experimentos com êxito e juntamente com a preocupação com o meio ambiente diversos pesquisadores engrandeceram esse processo. O terceiro período no final da década de 1990 contradiz resultados de diversos estudiosos, gerando as limitações e inconvenientes. Finalmente, o quarto período possui um caráter mais racional do uso, pois avaliam diversos outros procedimentos antes da aplicação da mesma.

Os sistemas típicos na degradação avançada de poluentes orgânicos encontram-se na Tabela 5. A classificação baseia-se na solubilidade da fase usada para oxidação do poluente, sendo então o sistema homogêneo ou heterogêneo. Existe também uma subclassificação do sistema referente ao emprego de radiação no sistema usado.

As principais vantagens dos AOP são a mineralização do poluente, forte poder oxidante, elevada cinética de degradação, melhoram a qualidade das águas e pode ser usado em processos pré e pós-tratamento [56].

Tabela 5 – Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

Fonte – Huang et al, 1993 [57].

Sistemas Homogêneos	Com irradiação	O ₃ /UV
		H ₂ O ₂ /UV
		Feixe de elétrons
		US
		H ₂ O ₂ /US
		UV/US
Sem irradiação	O ₃ /H ₂ O ₂	
	O ₃ /OH ⁻	
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (fenton)	
Sistemas Heterogêneos	Com irradiação	TiO ₂ /O ₂ /UV
		TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem irradiação	Eletron-Fenton

Nos sistemas homogêneos, nos quais os catalisadores encontram-se dissolvidos, onde ocorre o contato com o poluente, podem ocorrer dois processos distintos de degradação. O primeiro, com a fotólise direta com ultravioleta (UV), onde a incidência da luz quebra as ligações dos poluentes diretamente sem a interferência de radicais. Segundo, a geração de radical hidroxila é devido ao uso de oxidantes fortes no meio, por exemplo, H₂O₂ e O₃. A formação pode ocorrer na presença/ausência de radiação. Outros métodos de geração de radicais

seriam a oxidação eletroquímica, radiólise e feixe de elétrons, plasma e ultrassom (US). Em sistemas heterogêneos o catalisador encontra-se em uma fase diferente do contaminante, normalmente sólido. Existem diversos catalisadores empregados em trabalhos para degradação de compostos orgânicos na água e em efluentes. Os principais são o TiO_2 [58,59] , ZnO [60], $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [61], ZnS , CdS , V_2O_5 ; sendo mais empregado o dióxido de titânio pelas suas propriedades elétricas, magnéticas e eletroquímicas.

É na superfície do semicondutor que o elétron participa das reações de óxi-redução. As reações de oxidação ocorrem entre a lacuna da banda de valência e a água ou com os íons hidroxila, formando então o radical hidroxila. As reações de redução ocorrem entre o elétron da banda de condução e o oxigênio, produzindo o íon radical superóxido. O TiO_2 não conduz eletricidade pois é um semicondutor, ou seja, em seu estado normal os níveis de energia não são contínuos. Porém, ao ser irradiado com uma energia superior a 3,2 eV, ocorre a passagem do elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. Esse par de elétrons pode sofrer recombinação interna ou agir na superfície do catalisador, como demonstra esquematicamente a Figura 4.

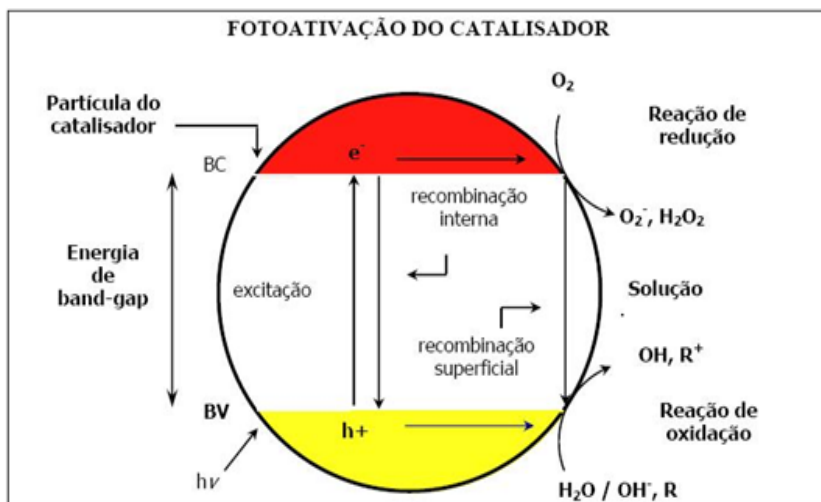


Figura 4 - Mecanismo simplificado para a fotoativação de um semicondutor. Fonte [62].

Diversos processos e reações podem ocorrer para a formação do radical OH \cdot . Entre eles, o uso do sistema de fotoativação do semicondutor TiO $_2$ com UV, para a geração do elétron na banda de condução (e_{BC}^-), proveniente da banda de valência (h_{BV}^+), representado na Equação 1 [62].

Pesquisadores consideram a formação de radicais \cdot OH mais significativo pelas reações de moléculas de água com grupos OH \cdot , nas lacunas (h^+) geradas na banda de valência do semicondutor, segundo as Equações 2-3 [63].

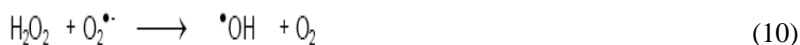


Na banda de valência ocorre a formação do radical superóxido, pela reação entre o oxigênio e o elétron proveniente da banda de condução (e_{BC}^-), o retardando as reações de recombinação e^-/h^+ Equação (4). O íon superóxido pode promover uma série de reações em cadeia (equações 5-8) formando H $_2$ O $_2$ e a partir dessa molécula aumentar a geração de mais radicais hidroxilas (Equações 9–11) [64].



Segundo Okamoto *et al* (1985) [65] existe a possibilidade de formação de peróxido de hidrogênio pela recombinação do íon radical superóxido na banda de condução.

Posteriormente à formação de peróxido de hidrogênio, ocorre a degradação do mesmo devido ao elétron da banda de valência e dos íons radicais superóxidos presentes no meio, representados pelas Equações (9) e (10).



Quando o peróxido de hidrogênio encontra-se na água sob ação de UV decompõe-se em dois radicais hidroxilas, segundo a Equação (11).



1.8 Cinética de Degradação

O estudo das variáveis cinéticas, como tempo de meia-vida e taxa de degradação dos BTEX, são imprescindíveis para avaliar o período em que esses compostos podem ficar no ambiente de forma estável, antes de ocorrer à degradação. Baixas taxas de degradação favorecem a estabilidade dos compostos, os quais permanecem no ambiente por um período de tempo maior, acarretando no aumento da concentração em um determinado local.

A degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos pode ser formalmente descrita pelo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Na Equação (12), dc/dt é a taxa de degradação, k é constante da taxa de reação, K o coeficiente de adsorção da substância a ser degradada e C é a concentração [66,67].

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (12)$$

Em baixas concentrações ($KC \ll 1$) a equação de L-H simplifica para uma lei de cinética de equação (13) ou (14), sendo K_{obs} a constante aparente de pseudo-primeira-ordem.

$$-\frac{dc}{dt} = kKt = k_{obs}t \quad (13)$$

$$C_t = C_o e^{-k_{obs}t} \quad (14)$$

1.9 Otimização Fatorial

1.9.1 Otimização Multivariada

Em geral, o processo de obtenção dos melhores resultados em química analítica é inicializado pela alteração seqüencial das possíveis variáveis que possam ser otimizadas durante o procedimento da análise. Nesse caso, cada variável corresponde às alterações relativas apenas a sua mudança durante todo o processo (métodos univariados), ou seja, ela é avaliada independentemente das variações simultâneas possíveis que poderiam trazer melhorias de resultado. Esse procedimento não considera as interações entre as demais variáveis, podendo ser um valor de falso máximo para a variável analisada. Além disso, é costumeiramente tedioso pelas repetições experimentais e pelo custo operacional alto com gasto de reagentes e de equipamentos.

Existem diversas ferramentas utilizadas para a realização de uma otimização multivariada. Porém, o objetivo principal de identificar as interações simultâneas entre as variáveis selecionadas é sempre alcançando, podendo ocorrer que as interações não ocorram significativamente no conjunto dos resultados [68].

1.9.2 Planejamento Fatorial Completo

O planejamento fatorial completo é aplicado preferencialmente quando se dispõem duas ou mais variáveis independentes (fatores) permitindo uma combinação de todas as variáveis em todos os níveis, obtendo-se a análise de uma variável, sujeita à variação de todas as combinações das demais. Este procedimento habilita condições suficientes ao operador para inferir qual seria o melhor conjunto de parâmetros experimentais, para obter uma melhor resposta das análises pretendidas.

O planejamento fatorial 2^k utiliza k fatores analisados em 2 níveis, sendo excelentes para obter uma indicação de curvatura em gráficos superfícies. N indica o número de experimentos realizados, quando $n = 2^k$. Esses níveis são chamados de mínimo e máximo sendo, por convenção, (-) e (+). O uso de pontos centrais (os quais assumem valores médios dos níveis) evita riscos de perda da relação não linear no meio do planejamento, ou seja, garantem a confiabilidade dos resultados obtidos com o modelo previsto. Além disso, a réplica do ponto central assegura a precisão da curvatura do modelo [68].

O planejamento é então usado preliminarmente nas análises, para garantir uma otimização das variáveis simultaneamente. O uso de mais níveis não é costumeiramente pretendido nos experimentos, pois requer um número de pontos experimentais elevados [69].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Este trabalho tem como objetivo de realizar um perfil qualitativo e quantitativo de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis presentes no túnel Antonieta de Barros através da técnica de SPME-GC-FID. E posteriormente, verificar a fotodegradação natural desses compostos no ambiente, e então, a sua degradação através de processos oxidativos avançados.

2.2 Objetivos Específicos

- O alvo deste estudo primeiramente é analisar o ar em ambientes que não possuam ventilação suficiente (por exemplo, túneis e garagens rotativas) para dispersar a emissão de gases, provenientes da circulação de veículos.
- Identificar e adaptar a metodologia analítica para os compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis presentes nesses ambientes parcialmente fechados.
- Verificar a influência de solventes onde ocorre a degradação dos compostos orgânicos voláteis.
- Verificar a degradação por métodos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos. Avaliar a taxa de degradação e o tempo de meia vida dos analitos com os diferentes métodos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi realizado em três etapas. Na primeira foram qualitativamente identificados inúmeros compostos em túnel de Santa Catarina. Posteriormente, foi desenvolvida e otimizada uma metodologia analítica para estudar a influência que alcoóis e diferentes meios possuem na fotodegradação dos compostos orgânicos selecionados (BTEX), presentes na atmosfera de ambientes (público e privado) parcialmente fechados e com fluxo de veículos. Na terceira etapa a fotodegradação foi estudada empregando-se alguns processos oxidativos avançados conhecidos da literatura.

3.1 Local e Coleta das Amostras

3.1.1 Amostragem no Túnel

Inicialmente a coleta teve um caráter qualitativo e especulativo, para avaliar contaminações de orgânicos voláteis dentro do túnel Antonieta de Barros. As amostras de ar foram coletadas em dois locais indicados pelas setas em vermelhão (T1 e T2), como indicado na Figura 5. E posteriormente, uma nova coleta foi realizada para a quantificação de BTEX no local indicado por (T1), no horário 16h30min, 07/12/2009.

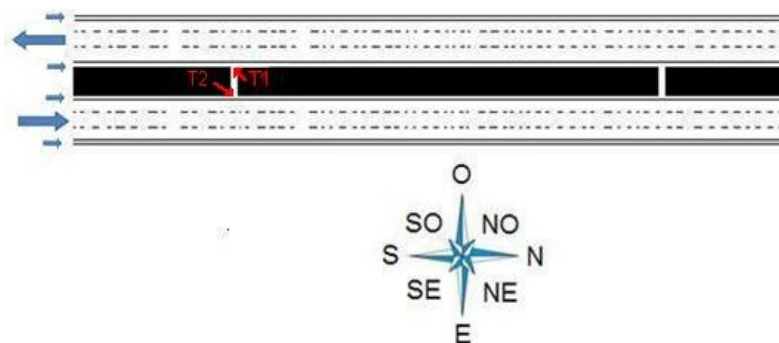


Figura 5 - Local de coleta das amostras no interior do túnel (T1 e T2).

As setas maiores indicam o sentido do fluxo de veículos, e as setas menores indicam os locais onde pedestres e ciclistas podem circular. O túnel possui aproximadamente 720 m de comprimento, 16 m de largura e altura máxima de 12 m. Comporta até 4.500 veículos por

hora. É dotado de câmeras de segurança das instalações e do tráfego, e ainda possui sistemas que controlam a visibilidade e a concentração de monóxido de carbono em seu interior. Em cada túnel existem 10 turbinas dispersoras de ar, colocadas equidistantes em pares.

3.1.2 Amostra em Estacionamento de Shopping

A Figura 6 representa o interior do estacionamento parcialmente fechado, onde foram realizadas as amostragens. O primeiro (P1), com intenso fluxo de veículos em baixa velocidade (e fluxo de ar gerado pelos mesmos) e o segundo (P2), com baixo fluxo de veículos em baixa velocidade, porém com baixa circulação interna de ar.

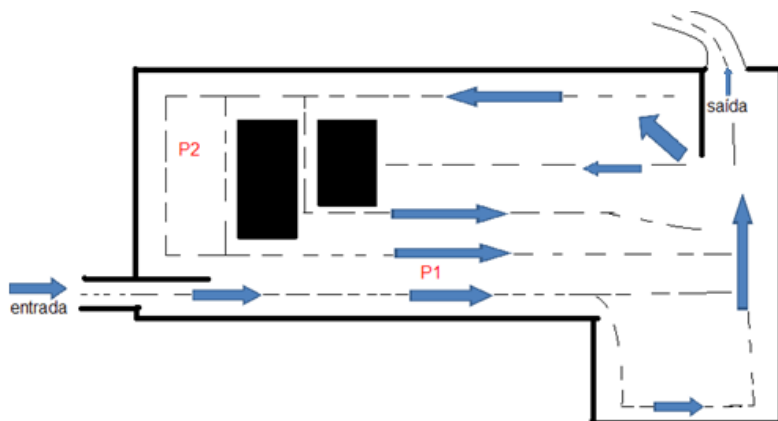


Figura 6 - Locais de coleta (P1 e P2) no interior do estacionamento do Shopping.

3.1.3 Amostra Exposta à Radiação Solar

Para o ensaio de fotodegradação natural, os frascos foram expostos no próprio Departamento de Química da UFSC localizado em Florianópolis, Santa Catarina.

3.2 Reagentes, Padrões e Solventes Utilizados

Os padrões de BTEX foram adquiridos de *Sigma-Aldrich* (Taufkirchen, Alemanha). Ácido cítrico, ácido clorídrico, cloreto de potássio, cloreto de sódio, citrato de sódio, dióxido de titânio, peróxido

de hidrogênio (30 v/v) e naftaleno, todos *VETEC* (Rio de Janeiro, Brasil); iso-propanol da *Merck* (Darmstadt, Alemanha). Metanol, etanol grau HPLC *J.T. Baker* (México). Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água desionizada, sistema de purificação de água *Milli-Q* (Bedford, EUA).

3.3 Equipamentos e Condições de Análises

As análises cromatográficas iniciais, qualitativas, foram realizadas no cromatógrafo da ThermoFinnigan modelo Trace GC Ultra acoplado ao espectrômetro de massas Polaris Q, do tipo “ion trap”, e no cromatógrafo a gás da Shimadzu modelo GCMS-QP2010 Plus acoplado ao espectrômetro de massas, do tipo quadrupolo. Os cromatógrafos estavam equipados com injetor do tipo split/splitless e coluna capilar RTX[®]-5 Restek Corporation (Bellefonte, USA), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de d.i e 0,25 µm de espessura de fase estacionária. As análises foram executadas no modo de varredura total (15 a 350u) e com elétron ionização (70 eV). As condições cromatográficas utilizadas foram: temperaturas do injetor e interface fixadas em 250 °C e o programa de temperatura do forno de 40 °C (3 min), 12 °C min⁻¹ até 120 °C, 25°C min⁻¹ até 300 °C (3 min) e gás hélio 5.0 da White Martins (São Paulo, Brasil) utilizado como gás carreador com vazão de 1,5 mL min⁻¹ em modo de injeção splitless (1 min) e posteriormente em modo split (1:20), com vazão de purga 3 mL min⁻¹.

Em seguida, as análises cromatográficas foram feitas em um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-2014, equipado com injetor do tipo split/splitless e detector por ionização em chama (FID). Coluna capilar não-polar RTX[®]-5 Restek Corporation (Bellefonte, USA), com 30 metros de comprimento, 0,25 mm de d.i. e 0,25 µm de espessura de fase estacionária (5% difenil- e 95% dimetilpolissiloxano). O He foi usado como gás de arraste com vazão constante de 1,50 mL min⁻¹ em modo de injeção splitless (1 min) e posteriormente em modo split (1:20), com vazão de purga 3 mL min⁻¹. As temperaturas do injetor e detector foram fixadas em 200°C e 280°C, respectivamente, e o programa de temperatura do forno da coluna foi: 40°C (3 min), 12 °C min⁻¹ até 120 °C, 25°C min⁻¹ até 210 °C (3 min). As temperaturas do injetor e detector foram 250 °C e 300 °C, respectivamente, para os ensaios de quantificação de BTEX em amostras. Para a transferência das amostras gasosas entre frascos foi utilizada seringa do tipo *gás tight SGE* (Austrália).

Uma lâmpada UV de 8 W Starlux (China) foi fixada no interior de uma caixa de madeira (revestida interiormente com papel alumínio) para a emissão de radiação. Foi adaptado também um agitador magnético (DIST, Florianópolis, Brasil) para manter a agitação das amostras. Para o procedimento de microextração foi utilizado um suporte (*holder*) da Supelco (Taufkirchen, Alemanha) e fibras de PA (85 μm), PDMS (100 μm), PDMS-DVB (65 μm) e CAR-PDMS (75 μm), todas da marca Supelco (Taufkirchen, Alemanha). O tempo de condicionamento das fibras foi a metade do recomendado pelo fabricante (já tinham sido usadas e encontravam-se guardadas). Sempre após o uso, as fibras foram protegidas, para evitar contaminação, pela inserção da agulha no suporte com um septo na extremidade.

A coleta de ar realizada com sacos adequados ODOTECH Inc. (Montreal, Canadá) com volume de 60 L especificados como: Do4 e Do7, acoplados com um motor elétrico portátil de 10 CV.

3.4 Limpeza de Materiais

A vidraria utilizada foi lavada com detergente neutro e água. Em seguida, mergulhadas em solução de Extran 5% (v/v) e enxaguadas com água desionizada. Para eliminar possíveis resíduos orgânicos, a vidraria foi calcinada em mufla a 400 °C. Após o processo, o material foi guardado em local apropriado e manuseado apenas com o uso de luvas de borracha Nitrílica da *DANNY* (São Paulo, Brasil), evitando-se assim qualquer tipo de contaminação.

Os sacos de coleta de ar foram limpos passando ar exaustivamente (com a segunda válvula aberta), durante 3 h.

3.5 Metodologia de Preparo das Amostras

3.5.1 Ensaios de fotodegradação

As amostras contidas em 7 mL de solução foram transferidas para um frasco com capacidade para 15 mL Supelco (Taufkirchen, Alemanha) selados com septo de PTFE/Silicone Supelco (Taufkirchen, Alemanha), submetidas a agitação com o auxílio de barra magnética. Os septos dos frascos eram perfurados com o uso da seringa e a fibra exposta no *headspace*, controlando-se o tempo de extração, ainda sob

agitação. Após a extração a fibra foi recolhida e levada ao cromatógrafo, controlando-se também o tempo de dessorção, como mostrado na Figura 7.

Com as amostras no estado de vapor (vapor das amostras); os experimentos foram realizados em frascos de 15 mL com os respectivos analitos, deixados por 5 min para equilíbrio e posteriormente transferidos para outro frasco de 15 mL com o auxílio de uma seringa gás tight.

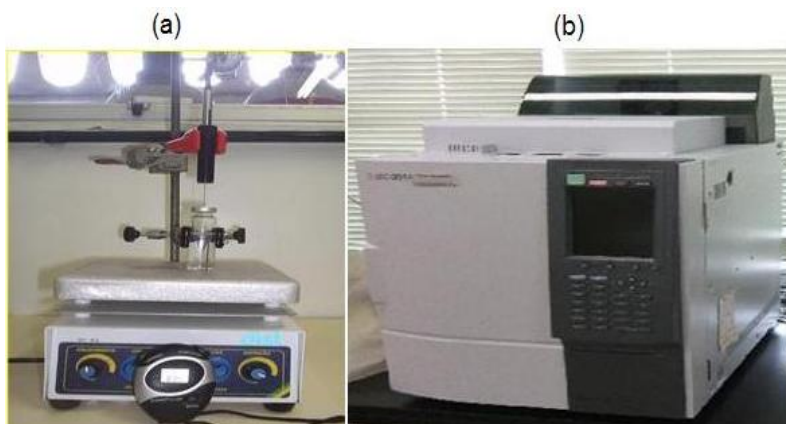


Figura 7 - (a) Aparato de SPME. (b) Cromatógrafo GC 2014

Os gráficos dos testes secundários (Figuras 9, 10, 11) de fotodegradação estão representados em função da intensidade relativa do sinal analítico (percentual restante), ou seja, para determinar o percentual de degradação obtido deve-se converter o sinal analítico de acordo com a equação 15. Onde D representa a degradação, S_i representa o sinal analítico sem degradação (o branco com a amostra) e S_f representa o sinal analítico após a degradação (amostra exposta a radiação).

$$D = \frac{S_i - S_f}{S_i} * 100 \quad (15)$$

Os ensaios de fotodegradação foram realizados todos em triplicata e estão representados pelas médias dos valores experimentais. As condições otimizadas para amostragem por HS-SPME foram: tempo de extração, 10 min; com agitação magnética constante; amostragem em

temperatura ambiente; temperatura de dessorção, 200 °C e tempo de dessorção, 5 min.

3.5.2 Quantificação de BTEX em amostras gasosas

Para a análise das amostras de ar no túnel e no Shopping foram realizadas coletas através do bombeamento do ar do local de amostragem para dentro da bag, e posteriormente, bombeado da bag para o sistema de análise conforme a Figura 8.

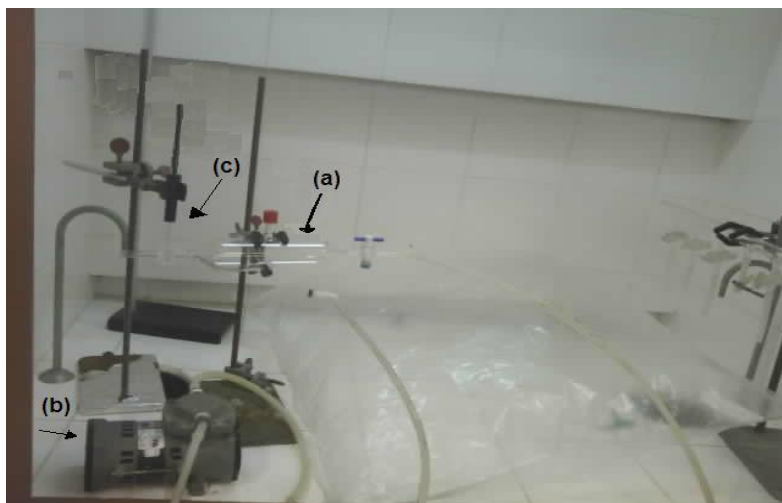


Figura 8 - Adsorção dos componentes orgânicos na fibra pelo fluxo de ar proveniente do saco.

Para a calibração foram injetadas alíquotas de BTEX na ampola de gás (a) e, então, o ar bombeado pelo motor elétrico (b) carrega os analitos para a fibra (c).

Onde o tempo de enchimento do saco e esvaziamento era rigorosamente controlado, exatamente o mesmo da calibração (5 min.). O branco foi realizado enchendo a bag com gás nitrogênio, e posteriormente bombeado para o sistema (Figura 8.c) de sorção, então os limites de detecção e quantificação eram calculados pelas áreas dos picos adjacentes dos BTEX (Equações 15 e 16). As análises foram realizadas em duplicata, devido à quantidade de bag disponível.

3.6 Otimização Multivariada

Para a otimização multivariada do sistema contendo os reagentes para fotodegradação TiO_2/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ foi levado em consideração como fator resposta as áreas dos picos dos analitos.

No sistema TiO_2/UV , as variáveis concentração de BTEX, quantidade de catalisador e tempo de exposição a luz UV foram otimizadas por meio de um planejamento fatorial completo em dois níveis com inclusão de um ponto central. Os níveis estudados de cada variável para o sistema TiO_2/UV estão na Tabela 6.

Tabela 6 - Níveis estudados de cada variável para o sistema TiO_2/UV

Níveis	BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Catalisador (g)	Tempo exposição UV (min)
1	300	0,35	40
0	175	0,18	25
-1	50	0,01	10

No sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ as variáveis concentração de BTEX, concentração de catalisador e pH foram otimizadas por meio de um planejamento fatorial completo em dois níveis com inclusão de um ponto central, sendo que o tempo de exposição à radiação UV foi mantido constante em 25 minutos (Tabela 7).

Tabela 7 - Níveis estudados de cada variável para o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Níveis	BTEX ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Catalisador (mmol L^{-1})	pH
1	300	300	4
0	200	150	3
-1	100	0	2

A matriz do planejamento fatorial completo para os sistema TiO_2/UV e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é mostrada na Tabela 8. O ponto central foi feito em quadruplicata, para que se pudesse avaliar a perda de linearidade entre os níveis escolhidos. A concentração de NaCl foi mantida constante ($3,22 \text{ mol L}^{-1}$) e retirado posteriormente ao teste de

volatilização para o sistema com catalisadores. Todos os dados obtidos nesta etapa foram processados pelo *software Statistica 7.0*.

Os resultados obtidos com este planejamento foram expressos por gráfico de Pareto e (R^2), dessa forma foi possível encontrar as condições ótimas para o estudo da fotodegradação. Após a otimização fatorial das variáveis, foi realizada então a fotodegradação homogênea e heterogênea. Posteriormente ao estudo da fotodegradação realizou-se a quantificação de BTEX no túnel Antonieta de Barros e no estacionamento de shopping.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados nesse capítulo os resultados da análise de VOC no túnel, degradação de benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno e naftaleno na presença de solventes; a quantificação por headspace e em linha; testes para averiguação da degradação; sistemas oxidativos avançados com H₂O₂, TiO₂ acompanhados pela técnica de SPME-GC-FID, e os dos parâmetros cinéticos de degradação.

4.1 Investigação dos Compostos Presentes em Túneis.

A identificação foi realizada por meio da comparação com os espectros de massas da biblioteca NIST, presente no software dos equipamentos ThermoFinnigan modelo Trace GC Ultra e Shimadzu GC-2010 descrita na Tabela 9. Diversos compostos foram tentativamente identificados, entre eles alcoóis, ácidos, amidas, fenóis e hidrocarbonetos (lineares, monoaromáticos, poliaromáticos). Um grupo que se destacou foi dos monoaromáticos, constituído pelo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos como BTEX.

O trabalho de degradação dos compostos encontrados no túnel iniciou após um estudo qualitativo no mesmo. Não havia uma descrição das possíveis classes de compostos, até o momento.

Tabela 8 – Compostos encontrados nas amostras gasosas do túnel, tentativamente identificados a partir análise qualitativa no GC-MS

Compostos	m/z	Tempo Retenção (min.)	Área
Etanol	45	1,67	3229399
Butano	75	2,03	7032894
Hexano	57	2,23	33986032
Ácido Propenóico	43	2,39	6697300
Benzeno	78	2,87	1737750
Ciclohexano	83	3,87	1333603
Tolueno	91	5,11	3711886
Etilbenzeno	91	8,73	677325
N,N-dimetil-acetamida	44	9,51	15314692
Estireno	104	9,99	5356370
Fenol	94	14,28	69290808

1-Hexanol	57	16,09	388039
Ácido Butenodióico	115	16,32	3739464
Ácido Pentenodióico	59	20,36	8741933
Naftaleno	128	21,57	555082
Ácido Hexenodióico	59	22,84	305117
1-Decanol	57	24,88	221252
Ácido Ftálico	253	28,29	292469

4.2 Testes Secundários

Para assegurar que a redução do sinal analítico ocorre apenas por causa da radiação UV, e não por vazamentos pelo septo, iluminação interna do laboratório, etapas de preparação ou agentes reativos presentes na solução, foram realizados o “teste do escuro” (Fig. 9). As diferenças encontradas para os compostos BTEX, entre o sinal obtido no escuro e no claro, são menores que 5%, garantindo a repetitividade do sinal em ambas as condições.

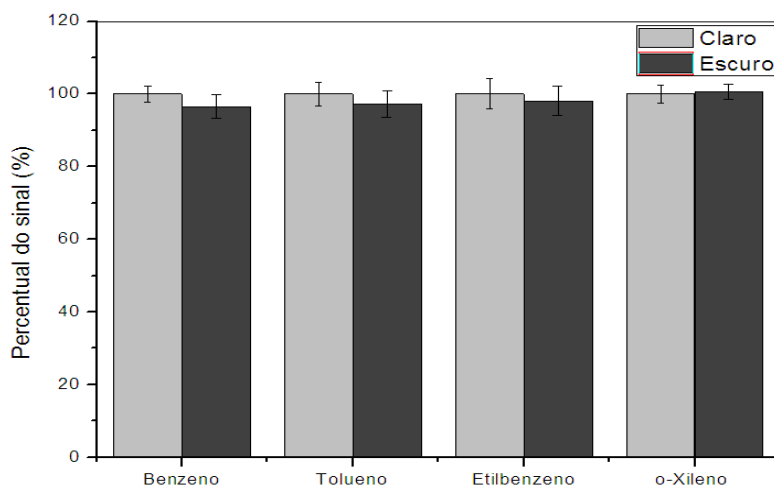


Figura 9 - Teste do “escuro” realizado com BTEX ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) em presença de NaCl para avaliar possível perda de sinal (os frascos isolados com folha de alumínio) em relação aos ensaios com UV por SPME-GC-FID.

Além da degradação induzida artificialmente por lâmpadas específicas de UV, existe também a degradação natural pelo sol. Embora menos intensa, é uma alternativa na degradação dos poluentes descartados na atmosfera, sendo um reciclador natural. A degradação natural possui maior eficiência no verão, quando a intensidade da radiação é máxima.

Para avaliar a degradação natural (pelo sol) foram realizadas medidas em 26/08/2009 durante o período de 10h00 as 16h00. Para esses ensaios foram encontrados valores de degradação entre 31,1% e 65,1%, com RSD de 8,1% a 13,3%, e para a degradação por lâmpada UV os valores foram relativamente maiores, de 62,1-72,7%, com RSD de 4,0% a 11,0% (Figura 10).

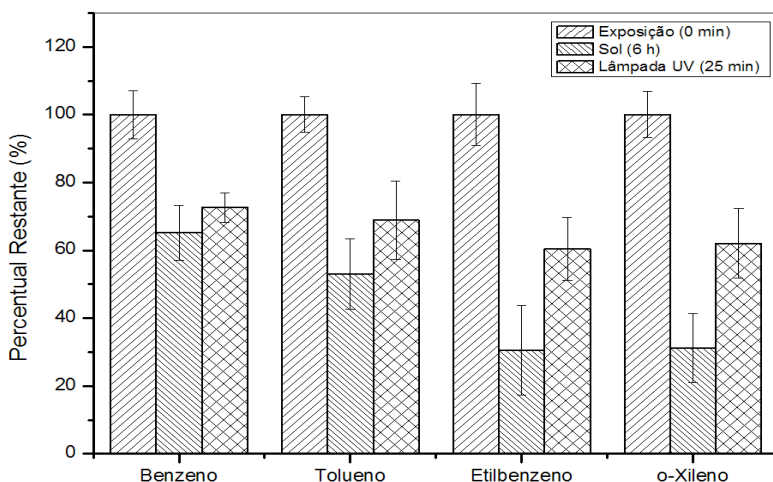


Figura 10 - Comparação na degradação de BTEX ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) natural e induzida por lâmpada de 8 W.

Na Figura 11 observa-se que existe uma diferença significativa na degradação dos compostos quando são usados os frascos de vidro e quartzo contendo BTEX. A radiação com comprimentos de onda abaixo de 300 nm, não é absorvida pela amostra nos frascos de vidro, pois o vidro absorve a radiação abaixo de 300 nm. A degradação nos frascos de quartzo é de (12-18%) maior do que em frascos de vidro, e possui desvios padrões relativos entre 1,9-9,4%.

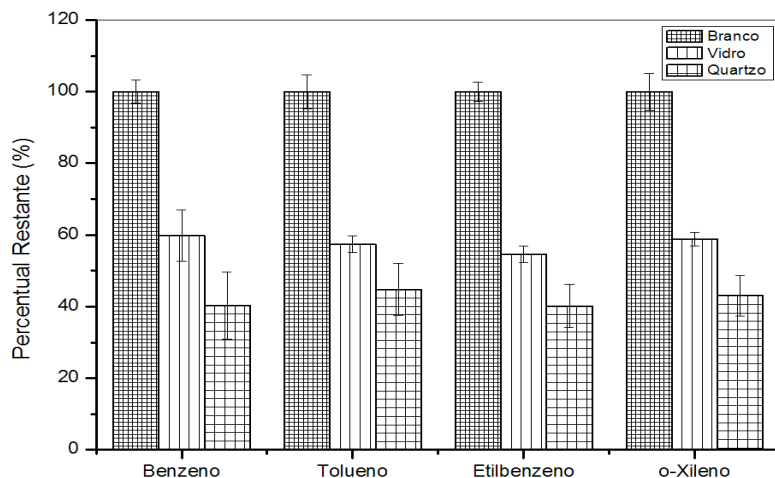


Figura 11 - Degradação de BTEX ($100 \mu\text{g L}^{-1}$) em frascos de quartzo e vidro.

Os ensaios de fotodegradação subsequentes foram realizados com frascos de vidro, devido ao elevado custo para produção de vários frascos de quartzo.

A curva de calibração para a quantificação de BTEX por HS-SPME-GC-FID realizada em triplicata apresenta-se na Tabela 10, com faixa linear compreendida de $5 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$, com limites dentro das normas estabelecidas pelo CONAMA 357 2005 [20]. Para os cálculos de LD e LQ as Equações (15) e (16) foram empregadas, respectivamente [70].

$$\text{LD} = 3,33 \cdot (\text{SD}/b) \quad (15)$$

$$\text{LQ} = 10 \cdot (\text{SD}/b) \quad (16)$$

Sendo que o SD é o desvio padrão de dez medidas do branco e b o coeficiente angular da reta.

Tabela 9 – Figuras de mérito para a quantificação dos BTEX nos ensaios de fotodegradação

Análito	R ²	Coef. Linear	Coef. Angular	LD (µg L ⁻¹)	LQ (µg L ⁻¹)
Benzeno	0,9996	1859,8	631,7	0,40	1,19
Tolueno	0,9997	8220,4	2049,6	0,27	0,83
Etilbenzeno	0,9997	23015,5	4826,6	0,26	0,77
o-Xileno	0,9995	29110,7	6805,3	0,08	0,25

4.3 Presença de Solventes no Ambiente e a Diminuição da Degradação dos BTEX

Um importante fator na degradação de compostos orgânicos é a presença de outras espécies que também possam degradar nas mesmas condições. A partir dos resultados apresentados na Figura 12 é possível notar que a degradação do benzeno foi reduzida na presença de solventes como metanol, etanol e isopropanol.

Por outro lado, quando foi usado apenas o benzeno (sistema gasoso) e posteriormente em solução aquosa, a degradação foi mais expressiva.

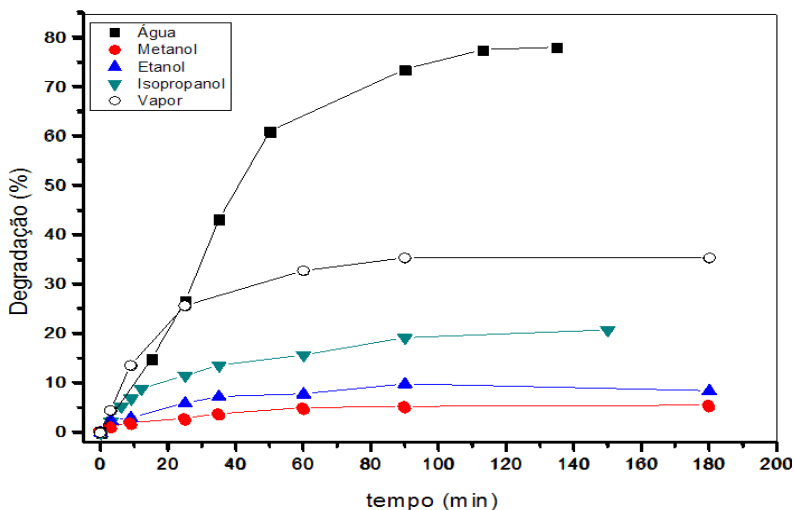


Figura 12- Degradação de benzeno a 100 µg L⁻¹ em luz UV (lâmpada 8 W) na presença de vários solventes.

Com o aumento na cadeia de átomos de carbono dos alcoóis (diminuição da volatilidade) ocorreu um aumento na degradação de benzeno. Nas Figuras 13, 14, 15 percebe-se o mesmo comportamento na degradação desses compostos monoaromáticos, alterando a intensidade da degradação com o aumento da cadeia hidrocarbônica.

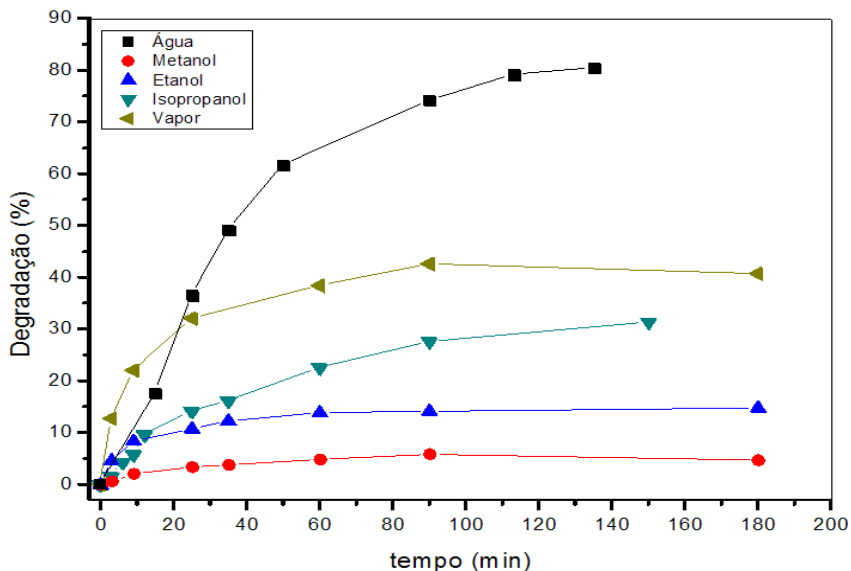


Figura 13 - Degradação de tolueno a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em luz UV (lâmpada 8 W), em vários solventes.

O efeito do solvente não segue certa coerência no decorrer da reação, conforme mostram as Figuras 12, 13, 14, 15. Entretanto, à medida que o tempo aumenta existe uma pronunciada diferença no efeito

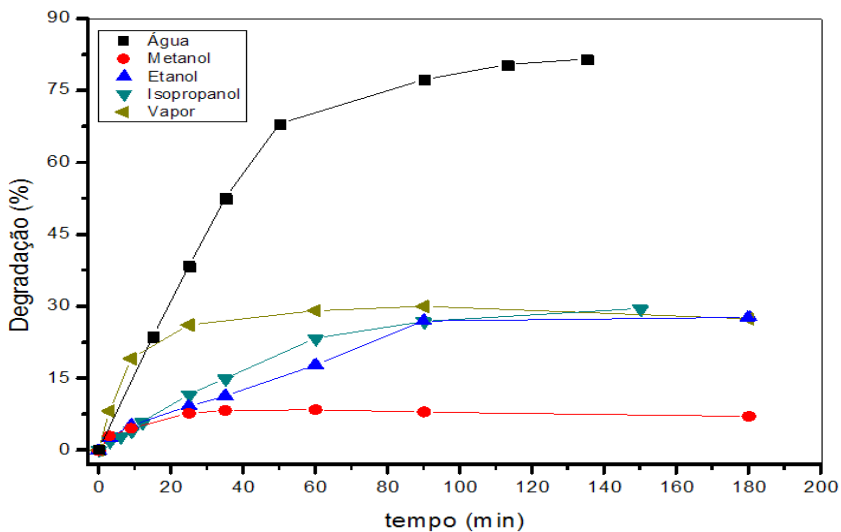


Figura 14 - Degradação de etilbenzeno a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em luz UV (lâmpada 8 W), em vários solventes.

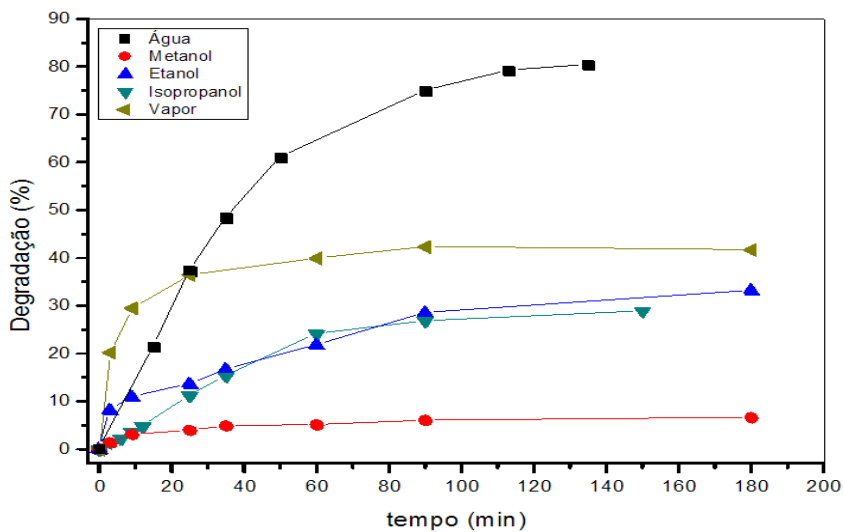


Figura 15 - Degradação de o-xileno a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em luz UV (lâmpada 8 W), em vários solventes.

Na degradação de naftaleno (Figura 16) nota-se um perfil diferente na degradação em relação aos compostos monoaromáticos. Quando o naftaleno encontra-se apenas no vapor (transferido pela seringa gás tight) a sua degradação (80%) é maior quando comparada aos BTEX (30-40%).

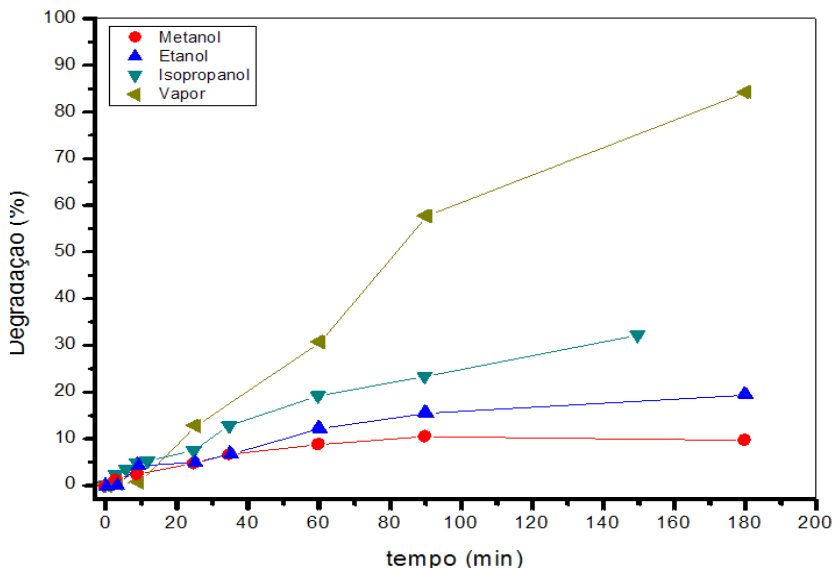


Figura 16 - Degradação de naftaleno a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em luz UV (lâmpada 8 W), em vários solventes.

Na Tabela 10 foram incluídos os parâmetros cinéticos da degradação de BTEX e naftaleno em diversos solventes, com tempo de reação até 25 minutos, calculados pela Equação (17), em C é a concentração (mol L^{-1}), C_0 é a concentração inicial, k é a constante da taxa de degradação e t o tempo de exposição à radiação UV:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (17)$$

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos de fotodegradação para BTEX

Solvente	Benzeno			Tolueno			Etilbenzeno			o-Xileno			Naftaleno		
	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min ⁻¹)	R ²	k (min ⁻¹)	t _{1/2} (min ⁻¹)	R ²	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min ⁻¹)	R ²
H ₂ O	0,0122	56,7	0,9956	0,018	39,1	0,9802	0,0228	30,4	0,9958	0,0185	37,5	0,9952	-	-	-
Metanol	0,0019	374,7	0,9543	0,002	286,4	0,9995	0,0029	240,7	0,9450	0,0015	468,3	0,9026	0,0018	380,9	0,9787
Etanol	0,0024	285,2	0,9884	0,009	74,5	0,9714	0,0036	190,9	0,9732	0,0047	148,4	0,8287	0,0022	319,4	0,8708
Isopropanol	0,0048	144,7	0,9381	0,006	110,2	0,9809	0,0048	143,8	0,9985	0,0048	145,0	0,9962	0,0028	245,8	0,9412
Vapor	0,0117	59,1	0,9900	0,026	26,3	0,9704	0,0112	61,9	0,9332	0,0151	45,8	0,8651	0,0057	121,6	0,9548

k é a constante da taxa de degradação. t_{1/2} é o tempo de meia-vida.

4.4 Degradação por Processos Oxidativos Avançados (POA)

4.4.1 Otimização Fatorial para o Sistema Homogêneo H₂O₂/UV

As condições experimentais para a otimização na degradação de BTEX em sistema homogêneo encontra-se na Tabela 11. As condições máximas e mínimas utilizadas são aleatórias (dentro das condições operacionais). Porém depois de selecionadas são fixadas de acordo com os níveis utilizados.

Tabela 11 - Condições para otimização fatorial de H₂O₂, pH e BTEX

Níveis	H ₂ O ₂ (mmol L ⁻¹)	pH	BTEX (µg L ⁻¹)
1	300	4	300
0	150	3	200
-1	0	2	100

A ordem aleatória empregada na matriz do planejamento fatorial é utilizada para que não ocorram “vícios” nas medidas (Tabelas 12 e 14). Por exemplo, os pontos centrais (9c, 10c, 11c, 12c) garantem a repetitividade e a confiabilidade nos dados obtidos, por isso devem ser tomados em diferentes horas da realização do experimento, assegurando que o resultado desse ponto é o mais preciso possível.

Tabela 12 - Matriz do planejamento fatorial completo (2³ com adição de um ponto central) para o sistema H₂O₂

Ordem	H ₂ O ₂ (mmol L ⁻¹)	pH	BTEX (µg L ⁻¹)
9c	150	3	200
7	0	4	300
5	0	2	300
10c	150	3	200
11c	150	3	200
2	300	2	100
1	0	2	100
12c	150	3	200

4	300	4	100
8	300	4	300
3	0	4	100
6	300	2	300

A concentração de H_2O_2 é significativa na Figura 17 (A, B, C, D) com confiabilidade acima de 95% e positiva, ou seja, quanto maior a concentração de H_2O_2 , maior a degradação de BTEX. Em concentrações pequenas de BTEX melhores são os resultados na degradação. Existe uma relação direta e significativa entre as concentrações de H_2O_2 e BTEX (1by3), a qual é significativa e positiva.

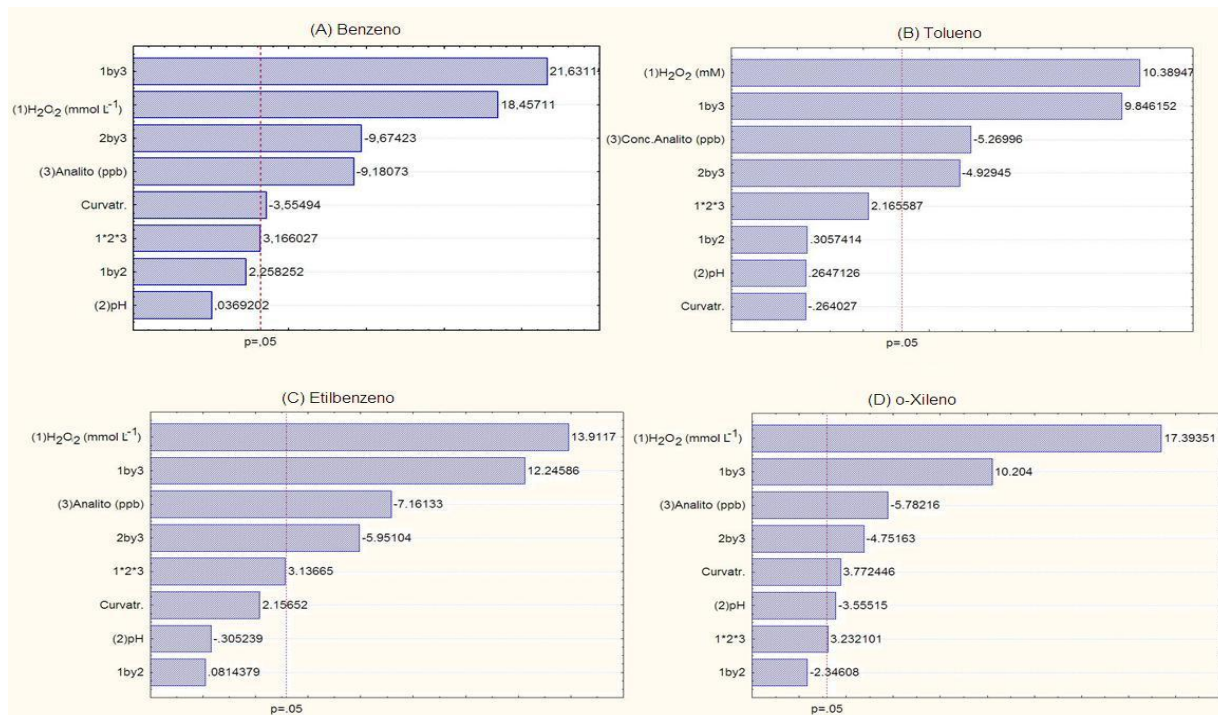


Figura 17 – Avaliação da influência dos fatores na degradação de BTEX, através do gráfico de pareto para sistema homogêneo com H₂O₂/UV.

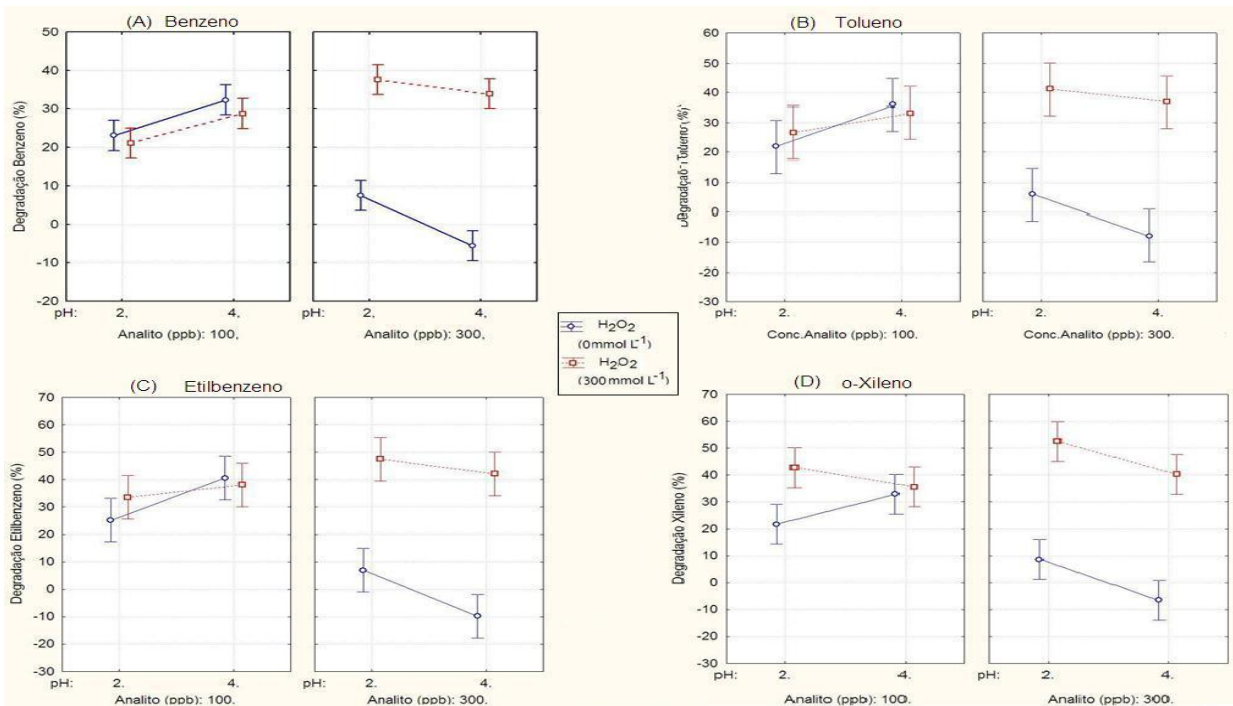


Figura 18 - Representação das médias marginais para o sistema H₂O₂, pH e BTEX. (A) Benzeno, (B) Tolueno, (C) Etilbenzeno, (D) o-Xileno.

A Figura 18 representa as médias marginais com os limites de confiança para BTEX. O erro do modelo proposto é de (1,5%) benzeno, (7,8%) tolueno, (6,2%) etilbenzeno, (5,4%) o-xileno. Nesse modelo, percebe-se que em baixas concentrações de analito não existem diferenças significativas na ausência/presença de H_2O_2 , enquanto que a variação no pH altera a intensidade na degradação. Em maiores concentrações de analito, a concentração H_2O_2 altera significativamente a degradação de BTEX (30-40%), enquanto o pH apresenta pouca influência (4,3-8,1%).

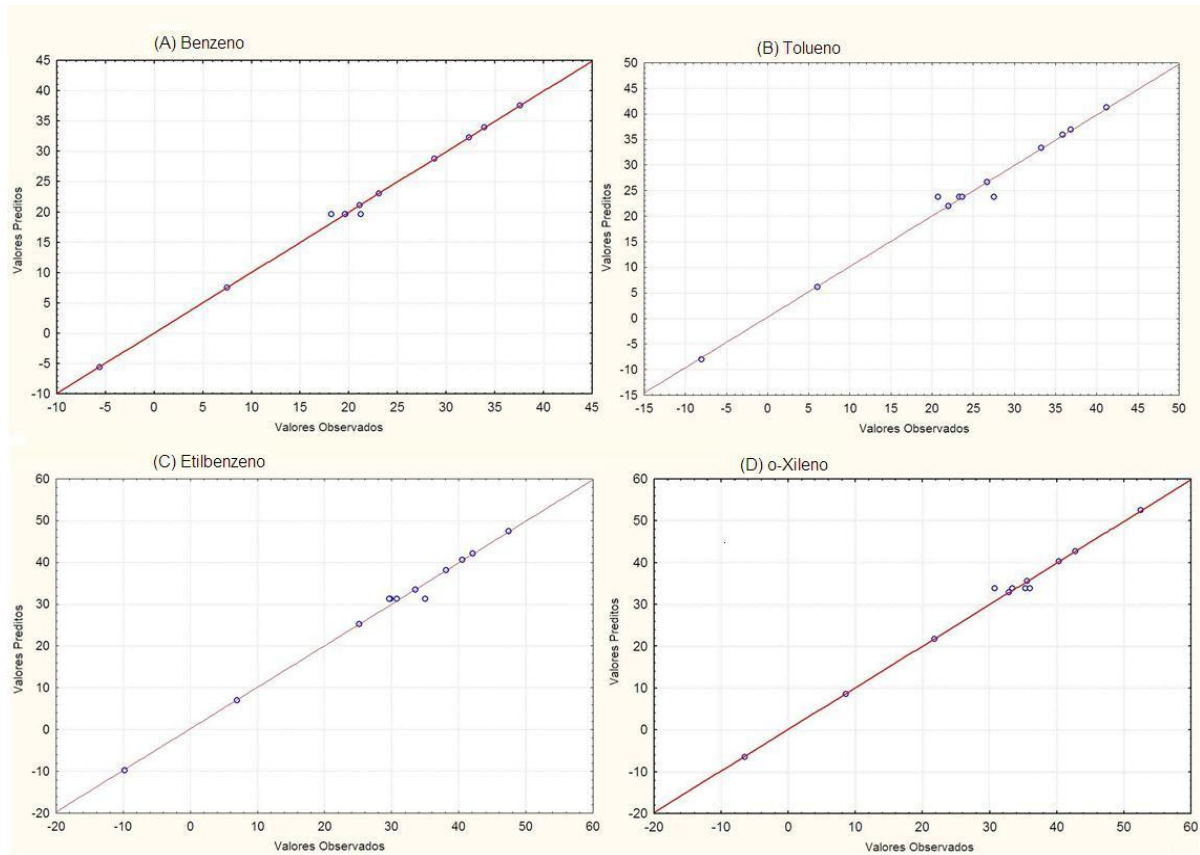


Figura 19 - Correlação entre os valores preditos pelo modelo versus valores experimentais.

O modelo criado pelo software STATISTICA 7.0 ajusta-se aos valores experimentais como mostra a Figura 19, que representa a correlação entre o modelo teórico (linha vermelha) e os pontos experimentais (azuis). O erro do modelo proposto é de (1,5%) benzeno, (7,8%) tolueno, (6,2%) etilbenzeno, (5,0%) o-Xileno. O erro proposto pelo modelo é o mesmo para quaisquer formas de representação gráfica que o software expressa os resultados, portanto os gráficos de pareto, de médias marginais e de correlação apresentam o mesmo erro.

As condições otimizadas selecionadas para o sistema H_2O_2/UV foram BTEX a $300 \mu g L^{-1}$, H_2O_2 a $300 mmol L^{-1}$ e pH 4. Essas condições selecionadas são as mesmas na presença e ausência de NaCl, decorrente da tendência das médias marginais e dos perfis de pareto.

4.4.2 Otimização Fatorial para o Sistema Heterogêneo com TiO_2

As condições experimentais para a otimização na degradação de BTEX em sistema heterogêneo encontra-se na Tabela 13. As condições máximas e mínimas utilizadas são aleatórias (dentro das condições operacionais). Porém depois de selecionadas são fixadas de acordo com os níveis utilizados (Tabela 14).

Tabela 13 - Condições para otimização fatorial de BTEX, TiO_2 e tempo de exposição UV

Níveis	BTEX ($\mu g L^{-1}$)	TiO_2 (g)	Tempo UV (min)
1	300	0,3500	40
0	175	0,1803	25
-1	50	0,0105	10

Tabela 14 - Matriz do planejamento fatorial completo (2^3 com adição de um ponto central) para o sistema heterogêneo com TiO_2

Ordem	BTEX ($\mu g L^{-1}$)	TiO_2 (g)	Tempo UV (min)
9c	175	0,1803	25
7	50	0,3500	40
5	50	0,0105	40
10c	175	0,1803	25

11c	175	0,1803	25
2	300	0,0105	10
1	50	0,0105	10
12c	175	0,1803	25
4	300	0,3500	10
8	300	0,3500	40
3	50	0,3500	10
6	300	0,0105	40

Em geral, baixas quantidades de catalisador heterogêneo e altas concentrações de analito, favorecem a eficiência na degradação. Quantidades elevadas de massa de TiO_2 desfavorecem a agitação do meio, diminuindo portanto a interação do analito com o catalisador, conforme verificado através do gráfico de pareto (demonstrado através do sinal em (2) TiO_2 (g), o qual é negativo) (Figura 20 ((A), (B), (C))). O efeito na quantidade de catalisador no sistema heterogêneo é oposto do sistema homogêneo.

A Figura 21 ((A), (B), (C), (D)) representa as médias marginais com os limites de confiança para BTEX. Para benzeno, tolueno e etilbenzeno a quantidade de catalisador não é significativa ($p < 0,05$), enquanto que o-xileno é significativa e positiva, indicando que elevada quantidade de TiO_2 aumenta a degradação. Porém, como a agitação não é favorecida com o aumento da massa de dióxido de titânio, a degradação tenderá a diminuir. Peculiarmente, existe um aumento na degradação para o-xileno, contudo a degradação continua menor quando comparada a quantidades menores de dióxido de titânio com altas concentrações de BTEX.

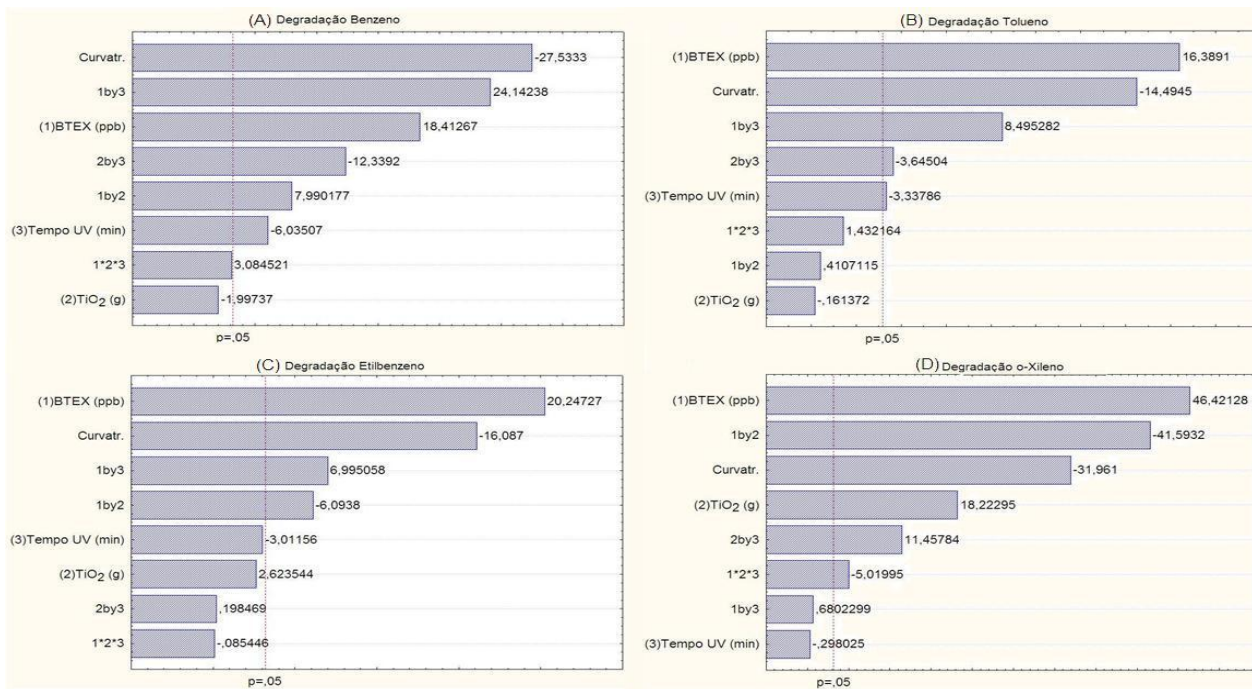


Figura 20 - Avaliação da influência dos fatores na degradação de BTEX, através do gráfico de pareto para sistema heterogêneo com TiO₂/UV.

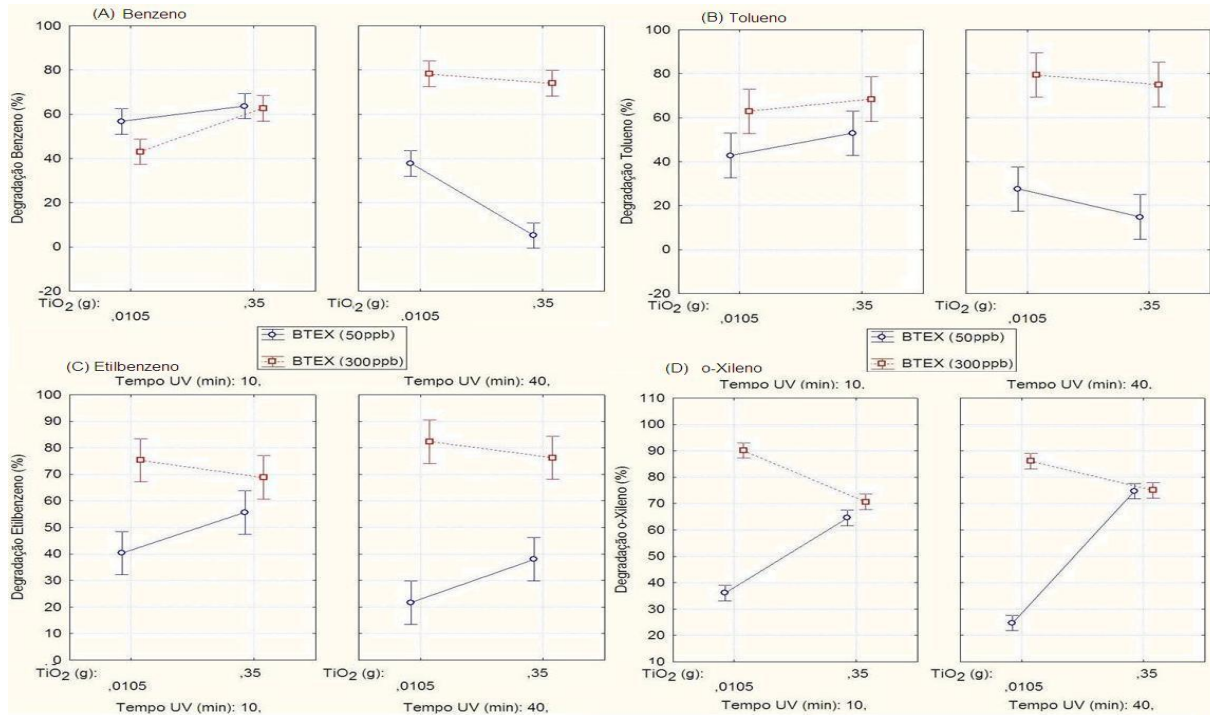


Figura 21 - Representação das médias marginais para o sistema TiO₂, tempo UV e BTEX. (A) Benzeno, (B) Tolueno, (C) Etilbenzeno, (D) o-Xileno.

Nesse modelo, percebe-se que em baixo tempo de UV e concentração baixa de BTEX, o aumento na concentração de TiO_2 acarreta no aumento na degradação. Entretanto, para altas concentrações de BTEX o efeito é alternado entre os compostos. Em tempo de exposição alto ao UV e concentração alta de analito têm-se maiores degradações para baixas concentrações de TiO_2 , enquanto que para baixas concentrações de BTEX o efeito não é o mesmo para todos.

Os erros dos modelos propostos são de (3,3%) benzeno, (10,2%) tolueno, (6,6%) etilbenzeno, (0,86%) o-Xileno, para os gráficos de pareto, médias marginais e correlação para o sistema heterogêneo.

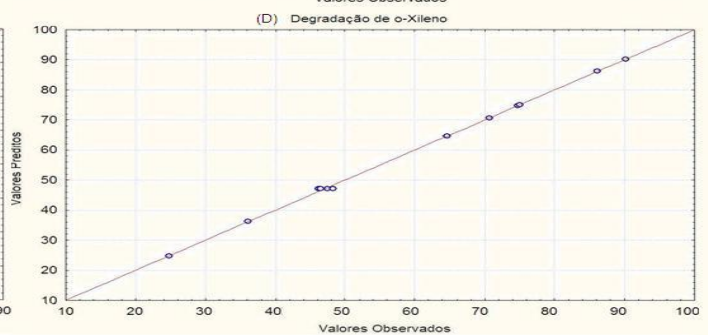
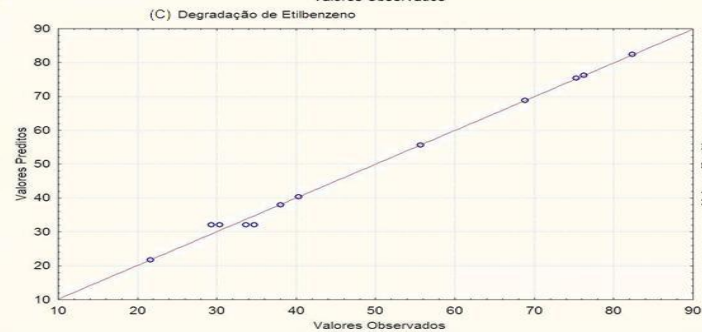
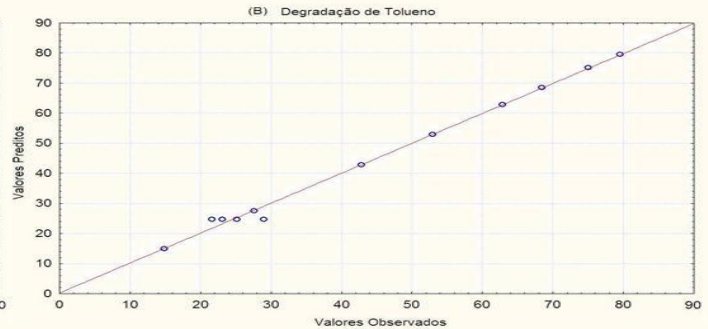
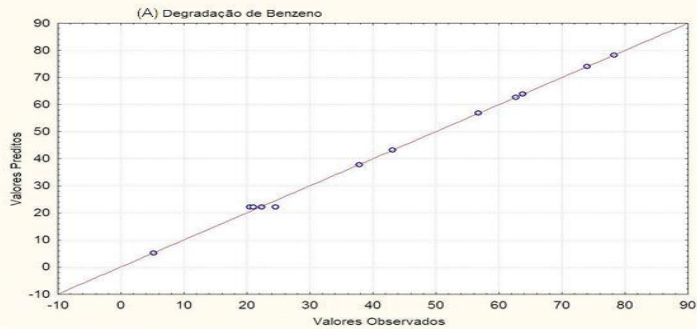


Figura 22 - Correlação entre os valores preditos pelo modelo teórico (linha contínua) versus valores dos pontos experimentais (azuis).

As condições otimizadas selecionadas para o sistema TiO_2/UV foram concentração de BTEX a $300 \mu\text{g L}^{-1}$ e massa de TiO_2 de 0,010 g. Essas condições selecionadas são as mesmas na presença e ausência de NaCl, decorrente da tendência das médias marginais e dos perfis de Pareto.

Uma importante observação realizada se refere à menor degradação obtida com os processos oxidativos avançados em presença de NaCl. Pois, a degradação dos compostos ocorre em solução (meio no qual se encontra o catalisador), entretanto a adição de NaCl volatiliza os analitos da solução para a fase de vapor, diminuindo a degradação. Para averiguar essa diferença na degradação a Tabela 15 representa diversas situações hipotéticas.

Tabela 15 - Situações hipotéticas na interferência direta da degradação

Solução	H ₂ O	BTEX	UV (25min)	1,25 g NaCl	H ₂ O ₂
I	x	x			
II	x	x	x	x	X
III	x	x	x		X
IV	x	x	x	x	
V	x	x	x		
VI	x	x		x	
VII	x	x		*	

* 2,0 g NaCl.

Quando a adição de sal é realizada, verifica-se um aumento no sinal (I com VI), contudo a adição próxima da saturação não possui significância na intensidade do sinal (V com VI). O sinal (I com V) diferencia-se apenas no uso de luz UV para a degradação, estando em acordo com os resultados obtidos acima (degradação apenas em meio aquoso). A diferença pronunciada entre (IV com V) na ausência/presença de NaCl justifica os argumentos do parágrafo anterior. Na ausência de NaCl (III) a degradação é acentuada, comparada com (II) (Figura 23).

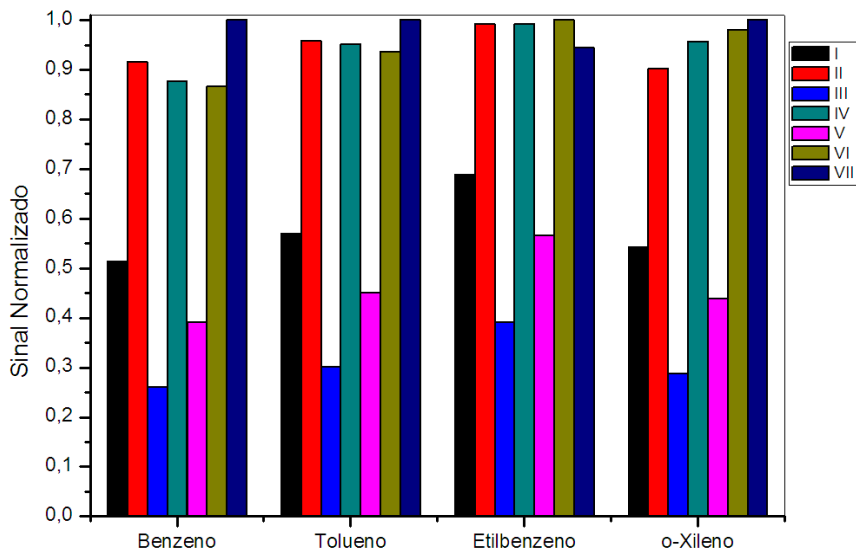


Figura 23 - Comparação do sinal gerado pela influência das variáveis H_2O , BTEX, UV (25min), 1,25 g NaCl e H_2O_2 .

Posteriormente, a otimização multivariada foi novamente realizada para os sistemas homogêneo e heterogêneo, e os perfis dos gráficos de pareto, médias marginais e de correlação foram muito similares, diferenciando apenas na intensidade da degradação (devido a ausência de NaCl na otimização). Portanto, com as condições (parâmetros e variáveis) de análises otimizadas, a intensidade nas degradações aumentaram significativamente.

4.5 Cinética de Degradação Otimizada com Catalisadores

Após a otimização das variáveis para os sistemas oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos, foi realizada a cinética de degradação para cada processo. No sistema homogêneo H_2O_2 (sem adição de NaCl) é na ordem de 80% (Figura 24), enquanto que anteriormente degradava no máximo 45%. A degradação em sistema heterogêneo TiO_2 (sem adição de NaCl) é na ordem de 95-100% em apenas 25 min (Figura 25).

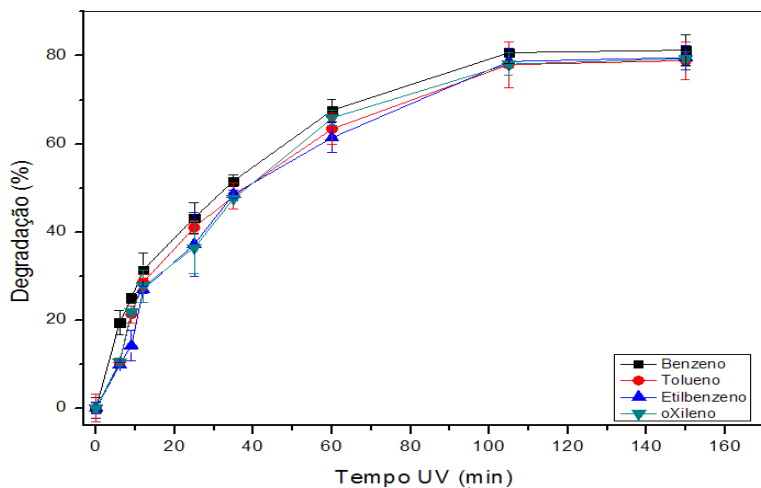


Figura 24 - Degradação de BTEX ($300 \mu\text{g L}^{-1}$) sem adição de NaCl para o sistema H_2O_2 (300 mmol L^{-1}).

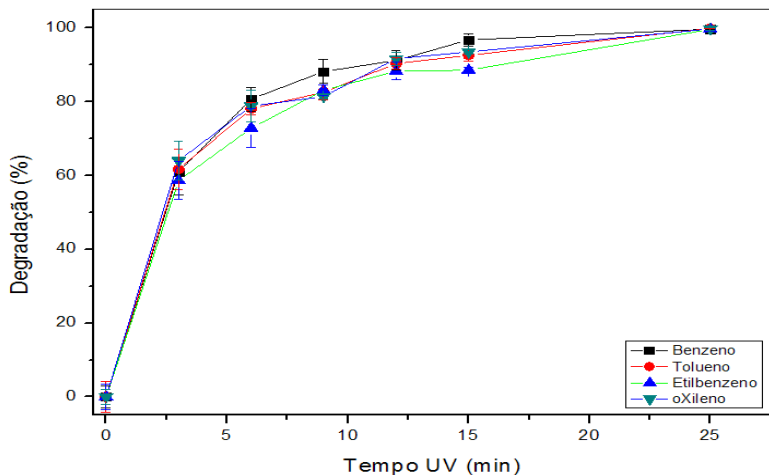


Figura 25 - Degradação de BTEX ($300 \mu\text{g L}^{-1}$) sem adição de NaCl para o sistema TiO_2 .

A comparação dos resultados entre o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) do sistema oxidativo avançado com H_2O_2 e do sistema oxidativo avançado com TiO_2 encontra-se na Tabela 16. No sistema H_2O_2

($k = 0,1681 \text{ min}^{-1}$) a taxa de degradação é cerca de 4-8 vezes maior do que no sistema TiO_2 ($k = 0,0192 \text{ min}^{-1}$). Entretanto a degradação no sistema homogêneo estabiliza em aproximadamente 80%, enquanto que no sistema heterogêneo a degradação alcança até 99,8%.

Tabela 16 - Parâmetros de degradação cinéticos para BTEX

Analitos	TiO_2			H_2O_2		
	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min^{-1})	R^2	k (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min^{-1})	R^2
Benzeno	0,0192	36,0	0,9843	0,0800	8,67	0,9993
Tolueno	0,0200	34,6	0,9801	0,1681	4,12	0,9724
Etilbenzeno	0,0258	26,8	0,9018	0,1677	4,13	0,9885
o-Xileno	0,0211	32,9	0,9582	0,1622	4,27	0,9574

4.6 Resultados Obtidos na Determinação dos BTEX no túnel e no shopping

Para a conversão de ($\mu\text{g L}^{-1}$) para ($\mu\text{g m}^{-3}$) o guia NIOSH [21] recomenda usar a Tabela 17, a qual leva em conta a volatilidade dos analitos.

Tabela 17 - Conversão das unidades ($\mu\text{g L}^{-1}$) para ($\mu\text{g m}^{-3}$) tomando em conta a volatilidade dos analitos

Analitos	($\mu\text{g L}^{-1}$)	($\mu\text{g m}^{-3}$)
Benzeno	1	3,19
Tolueno	1	3,77
Etilbenzeno	1	4,34
o-Xileno	1	4,34

Os parâmetros de mérito para a quantificação dos compostos presentes no ar do túnel e na garagem do Shopping encontram-se na Tabela 18. Excelentes limites de detecção foram obtidos (8 ng m^{-3}), com bons coeficientes de correlação e a faixa linear apresenta-se abaixo do limite máximo de exposição tolerado [22].

Tabela 18 - Figuras de mérito para a quantificação dos BTEX em ambientes fechados

Analito	R ²	Coef. Angular	Faixa Linear ($\mu\text{g m}^{-3}$)	LD ($\mu\text{g m}^{-3}$)	LQ ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Benzeno	0,9961	14,29	0,53 – 53,17	0,1	0,3
Tolueno	0,9918	260,8	0,63 – 62,83	0,008	0,02
Etilbenzeno	0,9964	16,77	0,72 – 72,33	0,056	0,1
o-Xileno	0,9961	16,90	0,72 – 72,33	0,04	0,1

A partir da curva de calibração e posteriormente a coleta das amostras, a Tabela 19 expressa a concentração dos analitos em cada local.

Tabela 19 - Concentrações de BTEX presentes na garagem do Shopping e do túnel

Analito	Shopping (P1) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Shopping (P2) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Túnel (T1) ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Benzeno	$40,12 \pm 0,87$	$11,07 \pm 0,98$	< LD
Tolueno	$4,15 \pm 0,33$	< LD	< LD
Etilbenzeno	$8,87 \pm 0,37$	$4,23 \pm 0,41$	< LD
o-Xileno	$22,77 \pm 0,39$	$18,05 \pm 0,45$	$2,02 \pm 0,17$

(n = 2)

Os valores medidos no estacionamento do Shopping mostram que as pessoas mesmo estando expostas a limites inferiores aos prejudiciais à saúde, deveriam estar cientes da sua exposição e tomar cuidados com possíveis variações nas concentrações de BTEX.

5. CONCLUSÕES

As técnicas de SPME-GC-MS e SPME-GC-FID foram adequadas para a identificação e quantificação dos compostos no túnel. Aproximadamente 20 compostos foram encontrados com maior frequência e com maiores intensidades de sinal. Destes destacam-se as classes dos alcoóis, ácidos, amidas, fenóis e hidrocarbonetos (lineares, monoaromáticos e poliaromáticos).

A presença de solventes orgânicos no ambiente como metanol, etanol e isopropanol diminuiu a degradação dos compostos BTEX em 75%, comparadas na presença de água. Além disso, o tempo de meia vida de degradação variou significativamente, sendo o composto o-Xileno o que apresentou maiores variações (37,5-468,3 min.).

Com a otimização multivariada foi possível reduzir o número de experimentos e ainda avaliar a interação entre as variáveis através da análise dos gráficos de médias marginais. Para o processo oxidativo avançado com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ as condições ótimas foram a concentração de BTEX a $300 \mu\text{g L}^{-1}$, H_2O_2 a 300 mmol L^{-1} e pH 4, enquanto para TiO_2/UV foram a concentração de BTEX a $300 \mu\text{g L}^{-1}$ e massa de TiO_2 de 0,010 g.

Os parâmetros cinéticos por processos oxidativos avançados homogêneo e heterogêneos, evidenciaram a maior degradabilidade dos compostos BTEX quando comparados em água e solventes. A reação de degradação é cerca de 4-8 vezes mais rápida para H_2O_2 do que TiO_2 , porém a degradação com H_2O_2 é aproximadamente 20% inferior àquela obtida por TiO_2 .

O método empregado por SPME-GC-FID foi adequado para a determinação dos BTEX em meio gasoso, obtendo-se limites de detecção na faixa de 0,0088-0,1082 $\mu\text{g m}^{-3}$, e em meio aquoso (por headspace), na faixa de 0,08-0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A quantificação de BTEX em ambientes parcialmente fechados mostrou que a emissão de gases - gerados por veículos - embora abaixo dos valores recomendados, merece especial atenção para pessoas que tenham exposição diária a esses ambientes de ventilação insuficiente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SAGEPUB - <http://bst.sagepub.com/cgi/content/abstract/24/2/115> - acessado em 14 de dezembro de 2009.
- [2] Henry Ford - <http://www.hfmgv.org/exhibits/hf/> - acessado em 14 de dezembro de 2009.
- [3] AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, Atlas de energia elétrica do Brasil - www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap7.pdf - acessado em 14 de dezembro de 2009.
- [4] SALTHAMMER, T. Organic Indoor Air Pollutants: occurrence – measurement - evaluation. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [5] SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change. New York: John Wiley & Sons, 2008.
- [6] ZANARDI, E.; BÍCEGO, M.C.; MIRANDA, L.B.; WEBER, R.R. Distribution and origin of hydrocarbons in water and sediment in São Sebastião, SP, Brazil. Marine Pollution Bulletin, v. 38, n. 4, p. 261-267, 1999.
- [7] BENTO, D.M. Análise química da degradação dos hidrocarbonetos de óleo diesel no estuário da lagoa dos patos – Rio Grande/RS, Dissertação de Mestrado aprovada no Curso de Pós-Graduação em Oceanografia, Física, Química e Geológica – Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2005.
- [8] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - <http://www.epa.gov/> - acessado em 16 de dezembro de 2009.
- [9] JACKSON, L. Toxic substances control act. 2002. Alterado mediante (U.S.C p. 2601-2692, Public Law 94-469, 1976.
- [10] MELQUIADES, R.A et al. Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by headspace and gas chromatography/flame ionization detector. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, v. 27, n. 2, p. 113-120, 2006.
- [11] BUDDHADASA, Saman.C et al. Method dependency in the measurement of BTEX levels in contaminated soil. Journal Soils & Sediments, v. 2, n. 3, p. 137-142, 2002.
- [12] JENNINGS, A.A. Statistical analysis of BTEX surface soil regulatory guidance values. Journal of environmental engineering, v. 135, n. 9, 2009.

- [13] KRÁĽOVIČOVÁ, Eva.; HRIVŇÁK, Ján.; TÖLGYESSY, Peter. Determination of benzene in air by microcolumn adsorption and thermal desorption in gc inlet. *Petroleum & Coal*, v. 48, n. 1, p. 61-65, 2006.
- [14] TUDURI, L.; DESAUZIERS, V.; FANLO, J.L. A simple calibration procedure for volatile organic compounds sampling in air with adsorptive solid-phase microextraction fibres. *The Analyst*, v. 128, p. 1028-1032, 2003.
- [15] STRINI, A.; CASSESE, S.; SCHIAVI, L. Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor. *Applied catalysis B: Environmental*, v. 61, p. 90-97, 2005.
- [16] TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P. Degradação de BTXS via processos oxidativos avançados. *Química Nova*, v. 28, n. 1, p. 61-64, 2005.
- [17] JURDÁKOVÁ, H. et al. Determination of gasoline and BTEX in water samples by gas chromatography with direct aqueous injection. *Petroleum & Coal*, v. 47, n. 3, p. 49-53, 2005.
- [18] BRITO, Flavia do Vale. et al. Estudo da contaminação de águas subterrâneas por BTEX oriundas de postos de distribuição no Brasil. In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Pétroleo e Gás, 2004.
- [19] FARAJZADEH, M.A.; MATIN, A.A. Determination of BTEX in water samples with an SPME hollow fiber coated copper wire. *Chromatographia*, v. 68, n. 5/6, 2008.
- [20] CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução CONAMA n° 357/2005. Brasília, 2005. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> - acessado em 17 de dezembro de 2009.
- [21] BARSAN, M.E. Niosh pocket guide to chemical hazards. n. 149, 2005. <http://www.cdc.gov/niosh> - acessado em 18 de dezembro de 2009.
- [22] GIODA, A.; NETO, F.R.A. Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. *Química Nova*, v. 26, n. 3, p. 359-365, 2003.
- [23] ANVISA, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução 176 de 24 de outubro de 2000.
- [24] Segurança e Medicina do Trabalho, Ministério do Trabalho, Lei n° 6514, 22 de dezembro de 1977, Atlas, 26. ed., São Paulo, 1994.

- [25] AQUINO NETO, F.R.A.; BRICKUS, L.S. Padrões referenciais para análise de resultados de qualidade físico-química do ar de interiores visando à saúde pública. *Brasindoor*, v. 22, n. 1, p. 4-15, 1999.
- [26] VALLERO, Daniel.A. *Fundamentals of air pollution*. California: Elsevier Inc: 4. ed, 2008.
- [27] CHEREMISINOFF, N.P. *Handbook of air pollution prevention and control*. Elsevier Science (USA). 1. ed, 2002.
- [28] MIGUEL, A.H. et al. An overview of the southeastern Brazil indoor air quality study. *Proceedings of Indoor Air*, v. 3, p. 229-233, 1993.
- [29] ALLEN, A.G., MIGUEL, A.H. Indoor organic and inorganic pollutants: in-situ formation and dry deposition in southeastern Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 29, p. 3519-3526, 1995.
- [30] AQUINO NETO, F.R. Situação atual e perspectivas para o clima de meio ambiente interior (mai) e qualidade do ar de interiores (qai). *Revista Brasindoor*, v. 4, n. 4, p. 15-17, 2000.
- [31] BRICKUS, L.S.R. et al. *The 8th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, Scotland, 1999.
- [32] HUIXIONG, L. Carbonyl compounds and BTEX in the special rooms of hospital in Guangzhou, China. *Journal of Hazardous Materials*, 2010.
- [33] KIM, K.H.; KIM, M.Y. The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the Nan-Ji-Do abandoned landfill site in Seoul. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 2433-2446, 2002.
- [34] TRUC, V.T.Q.; OANH, N.T.K. Roadside BTEX and other gaseous air pollutants in relation to emission sources. *Atmospheric Environment*, v. 41, p. 7685-7697, 2007.
- [35] HUANG, C.P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present hole and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 13, p. 361-377, 1993.
- [36] UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - <http://www.epa.gov/sunwise/> - acessado em 19 de dezembro de 2009.
- [37] World Health Organization - <http://www.who.int> - acessado em 19 de dezembro de 2009.
- [38] OKIGAMI, H. Irradiação UV, radicais livres, varredores de radicais livres e a pele. *Journal Biomolecular Medicine & Free Radicals*, v. 3, n. 1, p. 6-11, 1997.

- [39] RAY, M.B. Photodegradation of the volatile organic compounds in the gas phase: An Review. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, v. 8, p. 405-439, 2000.
- [40] COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. *Fundamentos de cromatografia*. UNICAMP, 1ª. ed, 2006.
- [41] HARRIS, D.C. *Análise química quantitativa*. LTC & S.A, 7ª. ed, 2008.
- [42] ARTHUR, C.L.; PAWLISZYN, J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused sílica optical fibers. *Analytical Chemistry*, v. 62, p. 2145-2148, 1990.
- [43] VALENTE, A.L.P.; AUGUSTO, F. *Microextração por fase sólida*. *Química Nova*, v. 23, n. 4, 2000.
- [44] MALIK, A.K.; KAUR, V.; VERMA, N. A review on solid phase microextraction -High performance liquid chromatography as a novel tool for the analysis of toxic metal ions. *Talanta*, v. 68, p. 842-849, 2006.
- [45] KATAOKA, H.; LORD, H.L.; PAWLISZYN, J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *Journal of Chromatography*, v. 880, p. 35-62, 2000.
- [46] HAKKARAINEN, M. Developments in multiple headspace extraction. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, v. 70, p. 229-233, 2007.
- [47] HYÖTYLÄINEN, T.; RIEKKOLA, M.L. Potential of effective extraction techniques and new analytical systems for profiling the marine environment. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, n. 8, p. 788-808, 2007.
- [48] BORTOLUZZI, J.H. *Aplicação da técnica de SPME-GC-MS na determinação dos produtos voláteis gerados na degradação térmica de polímeros*. – Florianópolis/SC, Tese de Doutorado aprovada no Curso de Pós-Graduação em Química – Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- [49] KRUTZ, L.J.; SENSEMAN, S.A.; SCIUMBATO, A.S. Solid-phase microextraction for herbicide determination in environmental samples. *Journal of Chromatography*, v. 999, p. 103-121, 2003.
- [50] CHAVES, A.R.; QUEIROZ, M.E.C. *Extração sortiva em barra de agitação para análise de fármacos em fluidos biológicos*. *Química Nova*, v. 31, n. 7, p. 1814-1819, 2008.

- [51] HIPPELEIN, M. Analysing selected VVOCs in indoor air with solid phase microextraction (SPME): A case study. *Chemosphere*, v. 62, p. 271-277, 2006.
- [52] CHAI, M.; PAWLISZYN, J. Analysis of environmental air samples by solid-phase microextraction and gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, v. 29, n. 3, p. 696-701, 1995.
- [53] ELKE, K. et al. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in indoor air at environmental levels using diffusive samplers in combination with headspace solid-phase microextraction and high resolution gas chromatography-flame ionization detection. *Journal of Chromatography A*, v. 826, p. 191-200, 1998.
- [54] BOLTA, S.V.; ZUPANI, L.; MARSEL, J. Gas chromatographic determination of formaldehyde in air using solid-phase microextraction sampling. *Journal Chromatographia*, v. 48, n. 1/2, p. 95-100, 1998.
- [55] PARREIRA, F.V.; CARDEAL, Z.L. Amostragem de compostos orgânicos voláteis no ar utilizando a técnica de microextração em fase sólida. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 646-654, 2005.
- [56] PAWLISZYN, J. *Solid Phase Microextraction, theory and practice*. Wiley-VCH, New York, 1997.
- [57] TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. Caderno temático: Processos oxidativos avançados, UNICAMP, v. 3, 2004.
- [58] HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manage*, v. 13, p. 361-377, 1993.
- [59] PARK, Jae-Hyoung et al. Photodegradation of toluene and xylene by fluidized bed gaseous system with $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ photocatalysts. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 42, n. 2, p.139-146, 2009.
- [60] ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO_2 . *Química Nova*, v. 23, n. 3, p. 319-325, 1998.
- [61] PARDESHI, S.K.; PATIL, A.B. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. *Solar Energy*, n. 82, p. 700-705, 2008.
- [62] TIBURTIUS, E.R.L.; ZAMORA, P.P. Degradação de benzeno, tolueno e xilenos em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-fenton. *Química Nova*, v. 32, n.8, p. 2058-2063, 2009.
- [63] GUIMARÃES, J.R.; ROSA, C.R.; NOGUEIRA, R.F.P. Degradação fotocatalítica do cianeto em meio aquoso e gasoso.

Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, Lima, 1998.

[64] EKABI, A.L. et al. Graphic processing waste by TiO_2 -based photocatalysis. *Environmental Science & Technology*, v. 30, p. 3084-3088, 1996.

[65] EKABI, H.A.; SERPONE, N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO_2 , supported on a glass matrix. *Journal Physical Chemistry*, v. 92, p. 5726-5731, 1988.

[66] OKAMOTO, K. et al. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO_2 powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 58, p. 2015-2022, 1985.

[67] KANECO, S. et al. Solar photo-catalytic degradation of endocrine disruptor di-n-butyl phthalate in aqueous solution using zinc oxide. *Bulletin of the Catalysis Society of India*, n. 6, p. 22-33, 2007.

[68] CHING, W.H.; LEUNG, M.; LEUNG, D.Y.C. Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO_2 thin film for enhancement of indoor air quality. *Solar Energy*, n. 77, p. 129-135, 2004.

[69] CALADO, V.; MONTGOMERY, D.C. Planejamento de experimentos usando o Statistica. Rio de Janeiro, E - Papers, 2003.

[70] BRUNS, R.E.B.; SCARMINIO, I.S.; BARROS NETO, B. Planejamento e Otimização de Experimentos, Unicamp, 1ª ed, 1995.

[71] RIBANI, Marcelo. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.