

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCIANA BRUNHARA BIAZATI

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS A PARTIR DA REAÇÃO DE
FENTON UTILIZANDO MAGNETITAS DOPADAS COM
COBALTO**

Vitória
2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LUCIANA BRUNHARA BIAZATI

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS A PARTIR DA REAÇÃO DE
FENTON UTILIZANDO MAGNETITAS DOPADAS COM
COBALTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química e Recursos Naturais.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Fontes Lelis.

Co-Orientador:

Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto

Vitória
2009

LUCIANA BRUNHARA BIAZATI

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS A PARTIR DA REAÇÃO DE
FENTON UTILIZANDO MAGNETITAS DOPADAS COM
COBALTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química e Recursos Naturais.

Aprovada em 06 de março de 2009

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Maria de Fátima Fontes Lelis
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof. Dr. Renato Rodrigues Neto
Universidade Federal do Espírito Santo
Co-Orientador

Prof^a. Dr^a. Denise Rocco de Sena
Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo

A Deus, que me deu forças para conquistar essa grande vitória.

A minha família e seu apoio incondicional.

Ao meu namorado Grégory, que sempre está ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre guia o meu caminho e me dá forças para conquistar mais uma vitória.

A meus pais, Carmem e Clésio, pessoas mais importantes desse mundo e que sempre foram compreensíveis e carinhosos.

Aos meus irmãos, Camila, Larissa e Lucas pelos momentos de descontração e pela força.

Ao meu namorado Grégory pelas longas conversas, pelo apoio, carinho e compreensão.

À minha orientadora Maria de Fátima Fontes Lelis, por ter me proporcionado um grande crescimento profissional e pessoal e por ter me dado muita força para chegar até aqui.

Ao meu orientador Renato Neto, pelas conversas, conselhos, amizade e ensinamentos.

À Maristela, com quem compartilhei dúvidas sobre o equipamento de GC/EM e que me ajudou na interpretação de dados.

A todos os professores que contribuíram para o meu crescimento e me ajudaram com materiais: Eloi, Reginaldo, Eustáquio, Milton.

Às secretárias do mestrado Ângela e Dirce e à secretária do LabPetro, Suzi, pela eficiência.

Aos grandes amigos que fiz durante o período de mestrado: Emília, Fernanda Lyra, Helen, Artur, Vinícius, Eric, Nickson, Fernanda Dalto, Yonis, Júlia Tristão, Júlia Peterle, Roberta Maia, Eduardo (oceanografia), Luciano Bazoni, Roberta Kelly, Mariana (LabPetro), Andressa, Gabriela, Cláudia.

A Universidade Federal do Espírito Santo, a FAPES e o LabPetro pelo recurso financeiro.

"No fim tudo dá certo, e se não deu certo é porque
ainda não chegou ao fim."

Fernando Sabino

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), derivados de petróleo, são substâncias cada vez mais preocupantes aos órgãos ambientais devido ao seu caráter tóxico, carcinogênico e mutagênico. Com o aumento da utilização de petróleo e seus derivados como fonte de energia, a contaminação do efluente líquido se expandiu, prejudicando a biota, incluindo seres humanos que de alguma forma fazem uso dessa água. É necessário que sejam desenvolvidos procedimentos eficazes na eliminação parcial ou total destes compostos. Uma técnica muito estudada atualmente no tratamento de efluentes líquidos é o processo Fenton. Ele se baseia na geração do radical hidroxila a partir da reação de íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio. Devido ao seu elevado poder oxidante, o radical hidroxila degrada totalmente os compostos orgânicos, formando CO_2 , H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos. O presente trabalho estudou o processo Fenton na decomposição de HPAs (acenafteno, fluoreno, fluoranteno, benzo(a)pireno) em meio aquoso com a utilização de magnetitas puras ou dopadas com cobalto como fonte de íons Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio. A análise da degradação e possível formação de intermediários foram acompanhadas por cromatografia gasosa/espectrometria de massa (CG/EM). Pôde-se observar que o percentual de degradação dos HPAs variou de 39 a 100%. O composto que mais degradou foi o acenafteno, com três anéis, enquanto que o benzo(a)pireno, com cinco anéis, teve a menor oxidação. Não foram encontrados intermediários acima do limite de detecção do equipamento. Além da CG/EM, foi utilizada a fluorescência como método de análise. O objetivo foi comparar a eficiência da magnetita pura e dopada com cobalto na degradação do fluoreno. Observou-se que o processo de degradação com a magnetita pura não foi significativo. Já com a magnetita dopada com cobalto a degradação total ocorreu em cinco horas. Assim, o processo Fenton com utilização de magnetitas como fonte de ferro pode ser uma nova alternativa para o tratamento de HPAs em meio aquoso.

ABSTRACT

The awareness regarding Polycyclics Aromatic Hydrocarbons (PAHs), petroleum derivatives, has been increasing over the years due to their toxic, carcinogenic and mutagenic characteristics. The increase on the use of petroleum and its derivatives as energy source has induced many accidents spilling liquid effluent in the environment, making harm to biota, including human beings. So that, developing efficient procedures is important on the partial or total elimination of these compounds. A common technique that has been used recently is the Fenton process. This is based on the generation of hydroxyl radical from the reaction of Fe^{2+} ions and hydrogen peroxyde, forming CO_2 , H_2O and inorganic ions from heteroatoms. This study evaluated PAHs (acenaphthene, fluorene, fluoranthene, benzo(a)pyrene) decomposition due to the fenton process in water by utilization of pure and doped magnetites (with Co as source of ions Fe^{2+}) and hydrogen peroxyde. In order to compare the two kinds of magnetites, fluorene was degraded utilizing fluorescence to evaluate its concentration. We observed that reaction was not significant when pure magnetite was used, whereas doped one degraded fluorene completely after five hours. Because of this, only doped magnetite was used with the other compounds, but evaluating its efficiency and intermediaries formation by gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS). The degradation of HPAs varied from 39 to 100%. Acenaphthene (with three rings) reacted more intensively whereas benzo(a)pyrene (with five) reacted less. No intermediate compounds were found above the detection limit. Beside GC-MS, fluorescence was utilized to analyse the compounds. Our goal was to compare the pure magnetite efficiency to that of doped one regarding fluorene degradation. We observed that the degradation using the former was not significant. Magnetite doped with cobalt degraded it within five hours. So, the method may be a new alternative of treating liquid effluents.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Princípios básicos relacionados à prevenção da poluição e contaminação.....	16
Figura 2: Divisão das fontes de HPAs.....	18
Figura 3: Esquema que apresenta a origem, transporte e transformação dos HPAs no meio ambiente.....	19
Figura 4: Estrutura química do fenantreno (A), antraceno (B), perileno (C), pireno (D e E) e benzo (a)pireno (F).	23
Figura 5: Estruturas da testosterona (1), progesterona (2) e do criseno (3).....	31
Figura 6: Representação do benzo(a)antraceno com o grupamento diolepóxido na região de baía e na região K.....	32
Figura 7: Formação de nitroderivados a partir do pireno (A) e do fluoranteno (B)	32
Figura 8: Degradação do benzo(a)pireno.....	33
Figura 9: Biodegradação fúngica do antraceno(1), com formação dos intermediários ácido 2-hidroxianaftóico (2), 2,3-dihidroxinaftaleno (3), ácido salicílico (4) e catecol (5).....	34
Figura 10: Etapas da extração em fase sólida.	51
Figura 11: Termogravimétrica (TG/DTG) da magnetita pura (Fe_3O_4) e da magnetita dopada com cobalto ($Fe_{2,68}Co_{0,32}O_4$).....	57
Figura 12: Difractogramas de raios X dos óxidos de ferro: magnetita e maghemita ...	58
Figura 13: Difractogramas de raios X das magnetita pura e dopadas com cobalto .	599
Figura 14: Espectro de Mossbauer das magnetitas pura e dopadas com cobalto ($Fe_{2,68}Co_{0,32}O_4$ e $Fe_{2,35}Co_{0,65}O_4$).	60

Figura 15: Gráfico que representa a degradação do acenafteno com magnetita e H ₂ O ₂ e somente com H ₂ O ₂ , analisados por CG/EM.....	61
Figura 16: Gráfico que representa a degradação do fluoreno com magnetita e H ₂ O ₂ e somente com H ₂ O ₂ , analisado por CG/EM.....	62
Figura 17: Gráfico que representa a degradação do fluoranteno com magnetita e H ₂ O ₂ e somente com H ₂ O ₂ , analisado por CG/EM.....	64
Figura 18: Fluoreno e seu intermediário de oxidação fluoranteno-1,2-dihidrodiol....	65
Figura 19: Gráfico que representa a degradação do benzo(a)pireno com magnetita e H ₂ O ₂ e somente com H ₂ O ₂ , analisado por CG/EM.....	66
Figura 20: Representação dos intermediários 7,8-epóxido-benzo(a)pireno (1), 7,8-diol-benzo(a)pireno (2) e 7,8-diol-9,10-epóxido-benzo(a)pireno (3).....	67
Figura 21: Gráfico que representa a degradação do fluoreno a partir da magnetita pura.	72
Figura 22: Gráfico que representa a degradação do fluoreno a partir da magnetita dopada com cobalto (Fe _{2,35} Co _{0,65} O ₄).....	72
Figura 23: Gráfico que representa a atividade das magnetitas utilizadas em diferentes sistemas.	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Fontes de HPAs para ambientes aquáticos	21
Tabela 2: Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA.....	22
Tabela 3: Estrutura e características físico-químicas dos HPAs estudados.....	24
Tabela 4: Características físico-químicas dos 16 HPAs estudados	26
Tabela 5: Características físico-químicas dos 16 HPAs estudados	27
Tabela 6: Estruturas químicas e efeitos tóxicos dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA.....	30
Tabela 7: Tempos de meia-vida de alguns HPAs	35
Tabela 8: Sistemas que fazem parte dos Processos Oxidativos Avançados	37
Tabela 9: Reações que ocorrem em pH fora da faixa ideal para a realização do Fenton	38
Tabela 10: Análise química das magnetitas em diferentes concentrações do dopante ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$).	58
Tabela 11: Degradação de HPAs com magnetita dopada com cobalto	68
Tabela 12: Degradação de HPAs sem magnetita dopada com cobalto	69
Tabela 13: Relação das amostras e das magnetitas dopadas com cobalto.....	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	23
2.2 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	28
2.3 TOXICOLOGIA DOS HPAS	29
2.4 DEGRADAÇÃO NATURAL DE HPAS EM ÁGUA	33
2.5 GERAÇÃO DE EFLUENTES AQUOSOS EM REFINARIAS	35
2.6 TÉCNICAS UTILIZADAS NA DEGRADAÇÃO DE HPAS EM ÁGUA	36
2.7 MAGNETITAS	39
2.8 MÉTODOS ANALÍTICOS	40
2.8.1 Difração de Raios-X(DRX)	40
2.8.2 Espectroscopia Mössbauer	40
2.8.3 Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (CG/EM)	41
2.8.4 Fluorescência	42
3. OBJETIVOS	43
3.1 OBJETIVOS GERAIS	43
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MAGNETITAS	44
4.1.1 Síntese de precursores de magnetitas puras e dopadas com cobalto.	44
4.1.2 Conversão dos precursores de magnetitas puras e dopadas com cobalto por decomposição térmica	45
4.1.3 Caracterização de magnetitas puras e dopadas com cobalto	46
4.2 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE HPAS	47
4.2.1 Limpeza de vidrarias	48
4.2.2 Purificação do sulfato de sódio e do algodão	48
4.2.3 Purificação de solventes	48
4.2.4 Preparação da solução aquosa de HPA para análise em CG/EM	49

4.2.5 Condicionamento dos cartuchos de extração em fase sólida e extração do HPA em solução aquosa	50
4.2.6 Extração do hpa e de seus produtos de oxidação adsorvidos no cartucho.....	51
4.2.7 Silanização das amostras.....	51
4.2.8 Utilização de padrão interno.....	52
4.2.9 Análise por CG/EM.....	52
4.2.10 Preparação da solução aquosa para análise por fluorescência	53
4.2.11 Análise por fluorescência	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MAGNETITAS.....	56
5.1.1 Análise térmica.....	56
5.1.2 Análise química	57
5.1.3 Difractometria de raios-X.....	58
5.1.4 Espectroscopia Mössbauer	59
5.2 DEGRADAÇÃO DOS HPAS E ANÁLISE POR CG/EM.....	60
5.2.1 Degradação do acenafteno	60
5.2.2 Degradação do fluoreno	62
5.2.3 Degradação do fluoranteno	63
5.2.4 Degradação do benzo(a)pireno.....	65
5.2.4 Comparação das degradações dos HPAs.....	68
5.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DA MAGNETITA DOPADA COM COBALTO APÓS UTILIZAÇÃO	69
5.4 DEGRADAÇÃO DE HPA E ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA.....	71
5.4.1 Degradação do fluoreno	71
6. CONCLUSÕES	74
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
APÊNDICE	844

1 INTRODUÇÃO

Desde a antiguidade, as civilizações tenderam a se habitar preferencialmente nas margens de rios, lagos e regiões litorâneas. Essa ocupação era necessária pela facilidade de obtenção de água e de seus recursos vivos e minerais para a sobrevivência da população. Além disso, necessidade da utilização de rios e mares era fundamental para a navegação. (DIAMOND, 2001, apud, BARBOSA, 2005).

Com o crescimento populacional, a ocupação do homem no planeta aconteceu de maneira desigual, gerando aglomerações urbanas crescentes em regiões de capacidade hídrica limitada, alterando as bacias hidrográficas ali existentes e saturando seus mananciais (MONTEIRO, 2004).

A tendência dos seres humanos em se distribuírem nas regiões próximas de compartimentos aquosos acarretou em prejuízos ao meio ambiente. Contaminantes derivados das atividades antropogênicas, presentes em esgotos domésticos e industriais, derivados do petróleo e poluentes automotivos e industriais causaram impactos nos ambientes aquáticos, prejudicando a fauna e a flora presentes (WEBER, 1992, apud, BARBOSA, 2005).

Diante dessa realidade, é importante ressaltar que muitas indústrias se encontram diante de um desafio em usar a escassa água em seus processos produtivos, levando-se em consideração a crescente fiscalização ambiental que regula o uso desse importante recurso natural. As indústrias de petróleo que se localizam próximos aos seus mercados consumidores estão sofrendo diretamente as conseqüências dessa escassez e regulação de água (MONTEIRO, 2004).

Os principais contaminantes presentes na água proveniente da exploração e tratamento do petróleo são hidrocarbonetos livres emulsionados, fenóis, mercaptanas, sulfetos, amônia, cianuretos, ácido sulfídrico e ácidos naftênicos. Além desses compostos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) também se encontram no efluente líquido em pequenas e variáveis concentrações (BIAZATI, 2006).

Os HPAs são compostos amplamente distribuídos em todos os compartimentos ambientais e são frequentemente monitorados por órgãos ambientais devido ao perfil tóxico, mutagênico e carcinogênico. A seriedade dos efeitos que a exposição aos HPAs pode ter sobre os seres vivos faz com que uma atenção especial seja dedicada ao desenvolvimento de técnicas eficazes na eliminação desses compostos do ambiente (NETTO, 2000).

O volume de água produzido durante a exploração de petróleo é sempre crescente em decorrência da maturação de jazidas e de processos de refinamento de petróleo. O descarte dessa água no meio ambiente constitui um perigo potencial aos seres vivos devido aos constituintes presentes (CUNHA, 2007).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dissolvidos em água com utilização magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$) em presença de peróxido de hidrogênio. Foram avaliados o tempo e intensidade de degradação dos HPAs estudados (acenafteno, fluoreno, fluoranteno e benzo(a)pireno) e a possível formação e identificação de intermediários oxidativos, considerados por vezes mais prejudiciais ao meio ambiente. As magnetitas ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$) foram avaliadas em relação à sua atividade catalítica após serem utilizadas na degradação dos HPAs. A molécula modelo escolhida para a realização da avaliação foi o azul de metileno. Também foi feito um estudo da degradação do fluoreno com magnetita pura (Fe_3O_4) e com magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$), avaliados por fluorescência.

2 REVISÃO

As refinarias são grandes consumidoras de água, gerando grandes quantidades de despejos líquidos, sendo alguns de difícil tratamento. A carga tóxica presente nos efluentes gerados em refinarias varia grandemente devido ao tipo de petróleo processado, às unidades de processamento que a compõem e à forma de operação dessas unidades. (PIRAS, 1993, apud, MARIANO, 2005). E, apesar de existir no Brasil uma pequena consciência ambiental, as indústrias de exploração e refino de petróleo estão se preocupando cada vez mais com economia, reuso e tratamento dos efluentes líquidos gerados em seus processos produtivos (MONTEIRO, 2004).

O consumo de água pelas indústrias pode ser inserido a um modelo de gerenciamento de águas. Segundo Mierzwa (2002), os princípios básicos da prevenção da poluição e contaminação de águas seguem um modelo de gerenciamento, conforme apresentado na Figura 1 (MIERZWA, 2002).

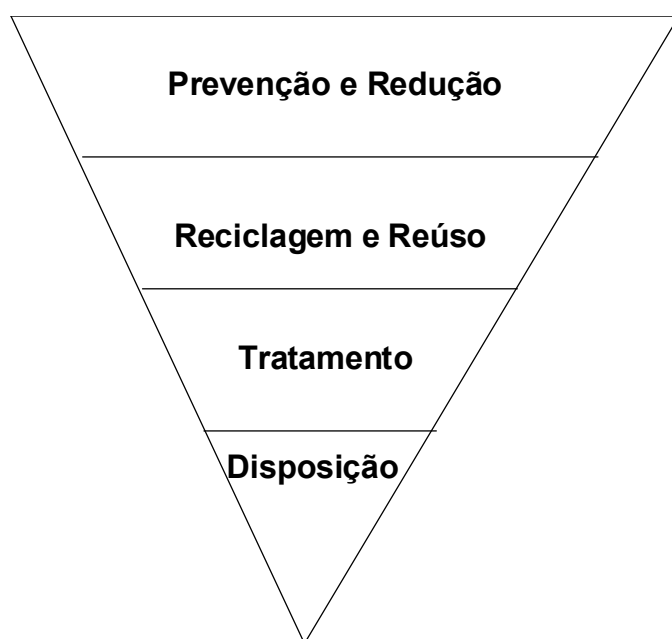


Figura 1: Princípios básicos relacionados à prevenção da poluição e contaminação.
Fonte: MIERZWA, 2002, apud, MONTEIRO, 2004.

Percebe-se que a prioridade dada por Mierzwa (2002) no gerenciamento de águas em uma indústria é a prevenção e redução do consumo de água em indústrias. Esse

princípio sem dúvida é menos oneroso do que a reciclagem e tratamento dos efluentes.

Um dos contaminantes mais preocupantes que estão presentes em um efluente de refinaria são os HPAs. O comportamento ambiental dessas substâncias está sendo investigado há muitos anos, e foi observado que esses compostos constituem uma ameaça potencial para a saúde dos seres vivos devido ao seu caráter tóxico, mutagênico e carcinogênico (CERNIGLIA, 1984).

A exposição humana a HPAs tem sugerido consideráveis pesquisas na origem, bioacumulação, metabolismo e disposição desses poluentes em ecossistemas aquáticos e terrestres. Historicamente, o médico John Hill, em 1761 documentou a alta incidência de câncer nasal como consequência do uso excessivo do tabaco (REDMOND, 1970, apud, CERNIGLIA, 1984). Percival Pott, em 1775, notou uma relação entre o alto índice de câncer no tecido escrotal e os limpadores de chaminés devido à possível presença de HPAs na fuligem. Após 140 anos, Yamagiwa e Ichikawa (1915) induziram a formação de tumores em orelhas de coelhos com aplicações repetidas de alcatrão. Estudos de Kennaway e Hieger (1930), Cook et al. (1933) e Kennaway (1955) estabeleceram que as frações carcinogênicas do alcatrão realmente continham HPAs (CERNIGLIA, 1984).

Os HPAs são substâncias aromáticas amplamente distribuídas todos os compartimentos ambientais e podem ser encontradas constituindo misturas complexas na natureza (FRONZA, 2006). Os HPAs podem ser formados a partir de fontes naturais e antropogênicas, representadas na Figura 2. As fontes naturais são divididas de acordo com a sua origem, podendo ser pirolítica, petrogênica, diagenética e biogênica. As fontes antropogênicas incluem as de origem pirolítica e petrogênica (IGNÁCIO, 2007).

As fontes naturais pirolíticas são aquelas originadas da combustão incompleta e natural de matéria orgânica, que ocorre na queima de florestas e na erupção de vulcões. A petrogênica é caracterizada pelo derramamento natural de petróleo por infiltrações naturais através de fendas provenientes do fundo de oceanos e do escape de reservatórios naturais. Já a origem diagenética acontece pela transformação de matéria orgânica a partir de processos de descarboxilação e

aromatização de substâncias como terpenóides e esteróides. A origem biogênica se dá a partir do metabolismo de microorganismos como bactérias e fungos, além de alguns tipos de algas (IGNÁCIO, 2007).

A origem antropogênica é caracterizada pela introdução de HPAs no ambiente por intermédio dos seres humanos. A fonte pirolítica se caracteriza pela combustão incompleta de óleo e combustíveis fósseis, pela emissão de veículos e incineração de resíduos (principalmente lixos urbanos). Já a fonte petrogênica se deve ao derramamento acidental de petróleo e seus derivados, pela limpeza dos tanques de petroleiros, extração, transporte e refino do petróleo (TITO, 2003).

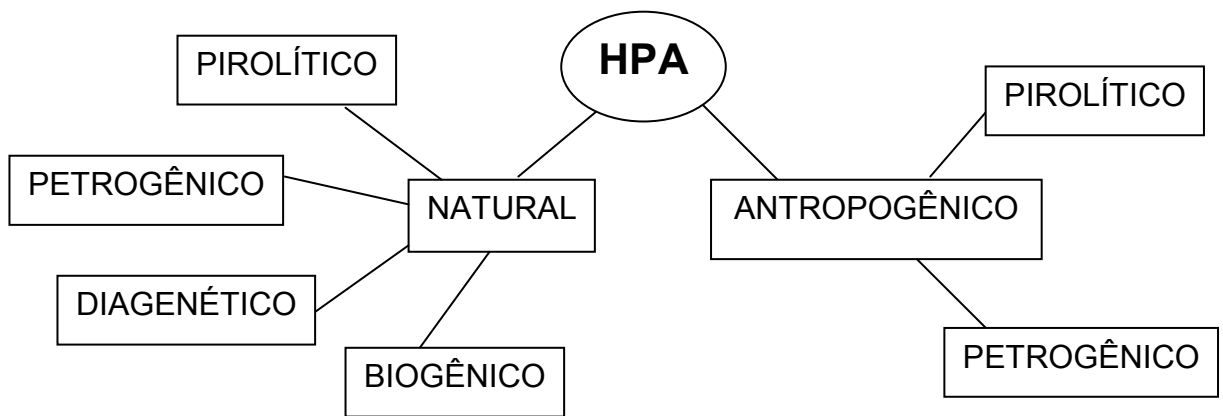


Figura 2: Divisão das fontes de HPAs.
Fonte: IGNÁCIO, 2007; TITO, 2003.

A avaliação individual de HPAs em uma amostra ambiental permite a identificação da fonte de contaminação (natural ou antropogênica) e possibilita acompanhar a degradação ou o destino do óleo após um possível derramamento. (GARCIA, 2004, apud, IGNÁCIO, 2007). A Figura 3 ilustra um esquema sobre a origem, transporte e transformação dos HPAs no meio ambiente.

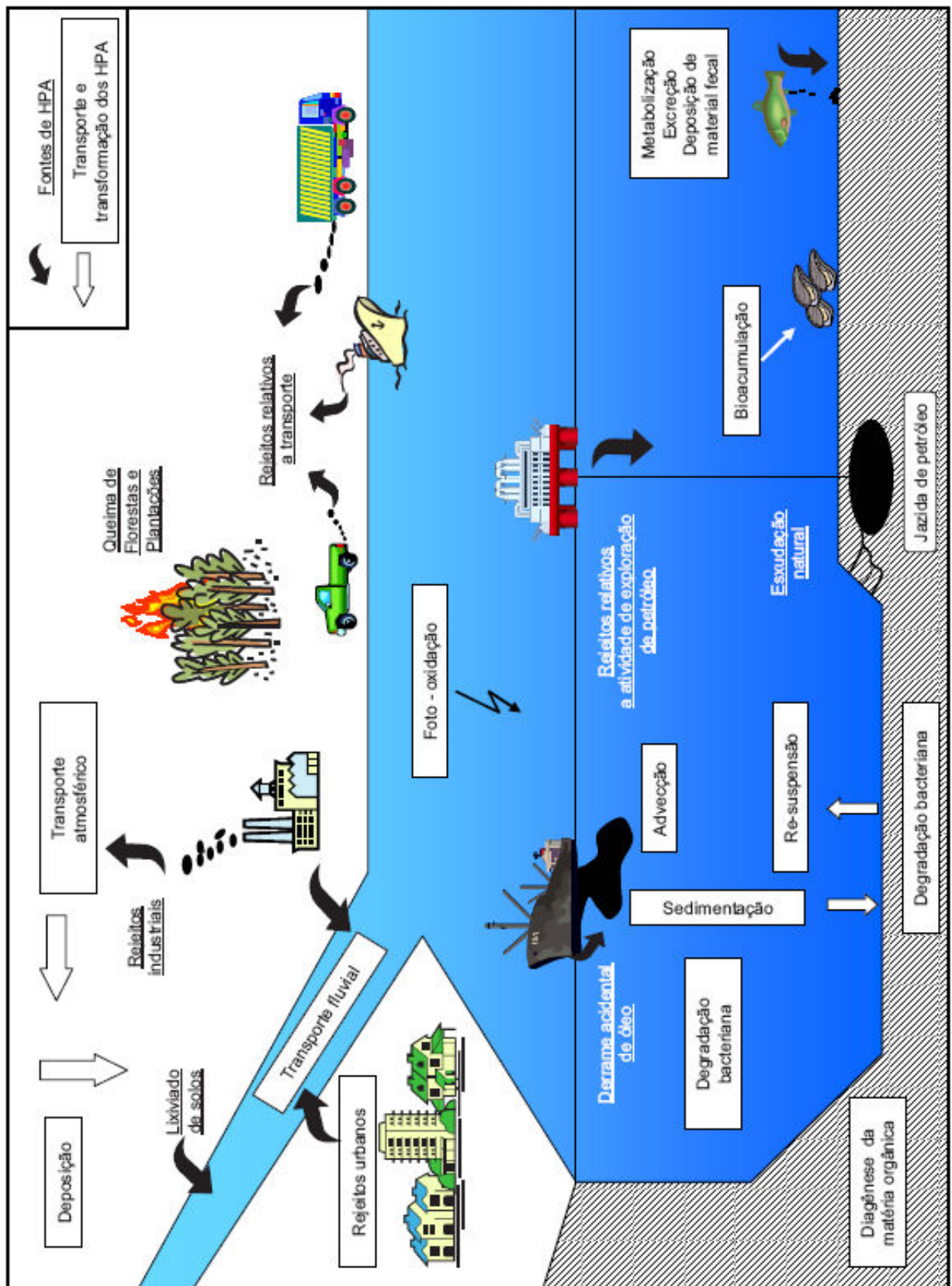


Figura 3: Esquema que apresenta a origem, transporte e transformação dos HPA no meio ambiente.

Fonte: NADALIG, 1998, apud, MENICONI, 2007

O número de anéis existente em um HPA pode estar relacionado com a sua origem no meio ambiente. Esses compostos são formados por 2 a 7 anéis aromáticos condensados. Os HPAs de baixo peso molecular possuem dois ou três anéis benzênicos e são originados a baixas temperaturas, como na formação de combustíveis fósseis. Os HPAs de elevado peso molecular possuem quatro a sete anéis aromáticos e são formados por combustão a altas temperaturas (AZEVEDO, 2007). Os HPAs considerados mais abundantes na natureza são os de elevado peso molecular derivados da pirólise e os de baixo peso molecular de origem petrogênica. O aporte de HPAs proveniente de processos naturais geralmente é baixo quando comparado com os HPAs de fontes antropogênicas. (WITT, 1995).

Os HPAs presentes no meio ambiente podem sofrer alguns processos naturais, como espalhamento, evaporação, dissolução, emulsificação, adsorção, biodegradação, foto-oxidação e sedimentação (NRC, 1985), que influenciam muito na taxa de degradação. Microorganismos necessitam de fontes de carbono para sua sobrevivência e reprodução. Os HPAs mais acessíveis para bactérias e fungos são os de baixo peso molecular. Conseqüentemente, os HPAs de elevado peso molecular tendem a permanecer por mais tempo no meio ambiente, podendo se acumular nos solos, água de mananciais e lençóis freáticos e ser carregados pelo ar para regiões distantes da que foi originada. A contaminação dos compartimentos ambientais pode proporcionar a bioacumulação de HPAs em organismos aquáticos e nos seres humanos devido à grande afinidade dessas substâncias por vários tecidos biológicos, especialmente pelo tecido adiposo (MESQUITA, 2004).

Os HPAs presentes na água podem se originar da matéria particulada do ar, da troca gasosa com a atmosfera, da lixiviação (*runoff*) de solos contaminados, de efluentes domésticos e industriais e da síntese de microorganismos (GARCIA, 2004). A Tabela 1 apresenta as principais fontes de HPAs para ambientes aquáticos.

Tabela 1: Fontes de HPAs para ambientes aquáticos

Fontes	Input anual (toneladas)
Derrames de petróleo	170.000
Deposição atmosférica	50.000
Águas de efluentes	4.400
Lixiviação (<i>runoff</i>)	2.940
Biogênica	2.700
Total	230.040

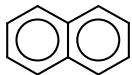
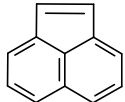
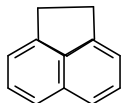
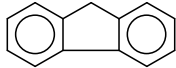
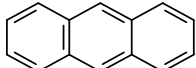
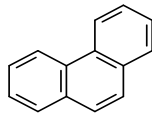
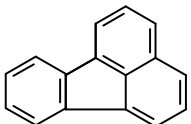
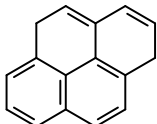
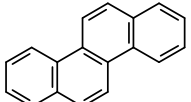
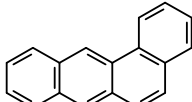
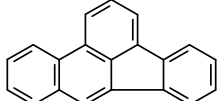
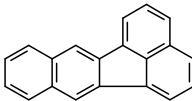
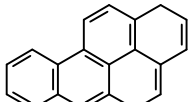
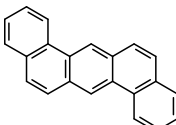
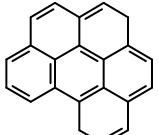
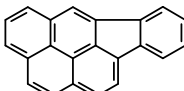
Fonte: EISLER, 1987, apud, GARCIA, 2004.

Apesar de a Tabela 1 mostrar que a principal fonte de HPA em um ambiente aquático é o derramamento de petróleo, outros estudos afirmam que o principal fator responsável é a pirólise da matéria orgânica (KINNISH, 1992, apud, GARCIA, 2004).

Os HPAs podem também ser encontrados em solos e sedimentos em todo o mundo. Sua origem é proveniente de produtos petrogênicos de indústrias, de veículos, da queima de florestas, de deposições atmosféricas e vazamento de óleo. Alimentos também podem possuir consideráveis quantidades de HPAs, como chá, alface, espinafre, carnes e peixes defumados. (HARVEY, 1991, apud, KIM, 2004). A origem de HPAs nos alimentos se deve ao crescimento de vegetais, legumes e frutas em solos contaminados; à presença de HPAs no ar e ao cozimento de alimentos em elevadas temperaturas, como grelhados, defumados e churrascos (ATSDR, 1995).

Existem mais de 100 tipos diferentes de HPAs, porém somente 16 deles são considerados poluentes prioritários pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), apresentados na Tabela 2 (YAMADA, 2006).

Tabela 2: Estruturas químicas dos 16 HPAs considerados poluentes prioritários pela USEPA.

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

Fonte: PEDERZOLLI, 2006.

Os HPAs são nomeados pelo sistema de nomenclatura da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Com exceção do antraceno e do fenantreno, os HPAs são numerados da seguinte maneira: o composto é posicionado na horizontal de maneira que o número máximo de anéis fique na parte superior e direita. A numeração começa no anel localizado na região direita e superior. O primeiro carbono numerado está na posição anti-horária. A numeração continua no sentido horário e os carbonos localizados nas junções dos anéis são omitidos.

Letras são utilizadas para nomear os lados do HPA, de maneira que a letra “a” representa o lado “1-2”, a letra “b” refere-se ao lado “2-3”, e assim por diante (KIM, 2004). A Figura 4 apresenta o esquema de numeração e a utilização de letras para nomear os HPAs.

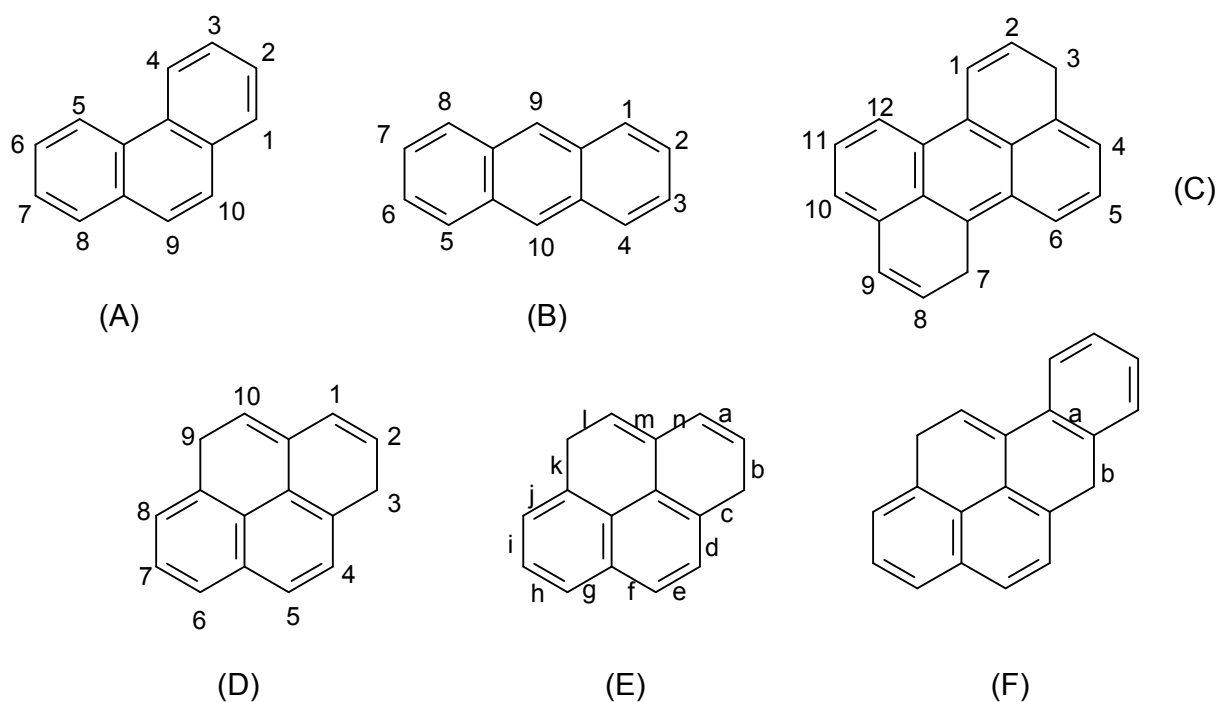


Figura 4: Estrutura química do fenantreno (A), antraceno (B), perileno (C), pireno (D e E) e benzo(a)pireno (F).
 Fonte: Kim, 2004.

2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

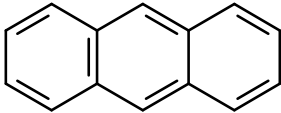
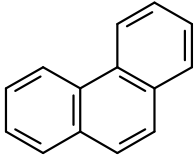
HPAs são compostos orgânicos formados somente de carbono e hidrogênio e com dois ou mais anéis aromáticos condensados (IGNÁCIO, 2007).

Devido à estrutura aromática apolar dos HPAs, a solubilidade desses compostos em água diminui à medida que o número de anéis aromáticos aumenta. O arranjo dos anéis aromáticos na molécula também influencia na solubilidade desses compostos em água.

As espécies de HPAs com um arranjo linear dos seus anéis aromáticos proporcionam menor solubilidade ao composto do que o arranjo angular ou pericondensado. O antraceno e o fenantreno, por exemplo, possuem três anéis aromáticos, porém o primeiro é menos solúvel em água devido ao arranjo linear de seus anéis (WITT, 1995, apud, FRONZA, 2006). As estruturas e solubilidade dessas substâncias são apresentadas na Tabela 3.

Existem outros fatores que também influenciam na solubilidade dos HPAs, como a temperatura, a força iônica, o pH, a concentração de material em suspensão e a matéria orgânica dissolvida em água (CEPA, 1996, apud, IGNÁCIO, 2007).

Tabela 3: Estrutura e características físico-químicas dos HPAs estudados.

Hidrocarbonetos Poliaromáticos	Características físico-químicas
	Antraceno (A) Arranjo linear Solubilidade: $7,3 \times 10^{-2}$ mg/L
	Fenantreno (Fe) Arranjo angular Solubilidade: 1,29 mg/L

Fonte: WITT, 1995, FRONZA, 2006.

Além da solubilidade, outras características físico-químicas devem ser levadas em consideração. De acordo com as Tabelas 4 e 5, percebe-se que quanto maior a massa molecular de um HPA, menor é a sua volatilidade e maior é o seu coeficiente de partição, que é a relação da concentração de uma substância em fase orgânica e na fase aquosa.

O tempo de meia vida em água está diretamente relacionado com a persistência dessas substâncias, visto que esse tempo aumenta à medida que a massa molecular do HPA se eleva (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 202, 1998).

O coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é uma unidade que representa a relação das concentrações de um composto na água e na fase lipídica. Esse índice caracteriza a tendência de uma substância em se acumular em tecidos biológicos dos organismos vivos, havendo uma elevada correlação entre o $\log K_{ow}$ e o fator de bioconcentração. Verifica-se que, com o aumento da massa molecular do HPA, o coeficiente de partição octanol-água tende a se elevar (BARCELÓ, apud, IGNÁCIO, 2007).

O coeficiente de partição octanol carbono ($\log K_{oc}$) é a razão entre as concentrações de substâncias que se encontram solubilizadas na região lipossolúvel da matéria orgânica e na parte aquosa e serve para avaliar a tendência de solubilidade dos compostos orgânicos em gorduras e, como consequência, ocorrer sua sedimentação. Ou seja, quanto maior esse parâmetro, maior é a tendência de uma substância se acumular em sedimentos (VEIGA, 2003, apud, FRONZA, 2006).

A pressão de vapor está relacionada com a adsorção dos HPAs nas partículas em suspensão na atmosfera. Esse parâmetro tende a decrescer com o aumento da massa molecular dessas substâncias. A variação da temperatura ambiente altera consideravelmente a pressão de vapor do HPA. Conseqüentemente, a variação da distribuição de HPAs entre fase gasosa e a fase particulada é afetada (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 202, 1998).

Os HPAs são sólidos em temperatura ambiente, possuem elevado ponto de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor, muito baixa solubilidade em água e alta lipofilicidade ($\log K_{ow}$ entre 3 e 8). (WITT, 1995).

Tabela 4: Características físico-químicas dos 16 HPAs estudados

Composto	Peso Molecular (µg/µmol)	Coloração	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Naftaleno	128,17 ^a	branca ^b	81 ^b	217,9 ^b
Acenaftileno	152,20 ^a	branca ^b	92 – 93 ^b	265 – 275 ^b
Acenafteno	154,21 ^a	branca ^b	95 ^b	279 ^b
Fluoreno	166,22 ^a	branca ^b	115 – 116 ^b	295 ^b
Antraceno	178,20 ^a	sem cor ^b	216,4 ^b	342 ^b
Fenantreno	178,20 ^a	sem cor ^b	100 ^b	340 ^b
Pireno	202,26 ^a	sem cor ^b	150,4 ^b	393 ^b
Fluoranteno	202,26 ^a	amarela pálida ^b	108,8 ^b	375 ^b
Benzo(a) antraceno	228,29 ^a	sem cor ^b	160,7 ^b	400 ^b
Criseno	228,29 ^a	sem cor ^b	255 – 256 ^b	448 ^b
Benzo(a) pireno	252,32 ^a	sem cor ^b	178,1 ^b	496 ^b
Benzo(b) fluoranteno	252,32 ^a	sem cor ^b	168,3 ^b	481 ^b
Benzo(k) fluoranteno	252,32 ^a	amarela ^b pálida	215,7 ^b	480 ^b
Benzo(g,h,i) perileno	276,23 ^a	amarela pálida ^b	278,3 ^b	545 ^b
Indeno(1,2,3 -cd)pireno	276,23 ^a	amarela ^b	163,6 ^b	536 ^b
Dibenzo(a,h) antraceno	278,35 ^a	sem cor ^b	266,6 ^b	524 ^b

^a FRONZA, 2006.^b ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 202, 1998.

Tabela 5: Características físico-químicas dos 16 HPAs estudados

Composto	Pressão de Vapor (Pa à 25°C)	Coefficiente de Partição (log K_{ow})	Coefficiente de Partição (log K_{oc})	Solubilidade em Água (mg/L)
Naftaleno	10,4 ^a	3,4 ^a	3,11 ^b	30,0 ^b
Acenaftileno	8,9 x 10 ^{-1a}	4,07 ^a	1,4 ^b	3,93 ^{b,c}
Acenafteno	2,9 x 10 ^{-1a}	3,92 ^a	3,66 ^b	3,47 ^b
Fluoreno	9,0 x 10 ^{-2a}	4,18 ^a	3,86 ^b	1,98 ^{a,c}
Antraceno	8,0 x 10 ^{-4a}	4,45 ^b	4,15 ^b	7,3 x 10 ^{-2a}
Fenantreno	1,6 x 10 ^{-2a}	4,60 ^a	4,15 ^b	1,29 ^b
Pireno	6,0 x 10 ^{-4a}	5,18 ^a	4,58 ^b	1,35 x 10 ^{-1b}
Fluoranteno	1,2 x 10 ^{-3a}	5,22 ^a	4,58 ^b	2,6 x 10 ^{-1b}
Benzo(a) antraceno	2,8 x 10 ^{-5a}	5,61 ^a	5,30 ^b	1,4 x 10 ^{-2b}
Criseno	8,4 x 10 ^{-5a}	5,91 ^a	5,30 ^b	2 x 10 ^{-3b}
Benzo(a) pireno	7,3 x 10 ^{-7a}	6,5 ^a	6,74 ^b	3,8 x 10 ^{-3b}
Benzo(b) fluoranteno	6,7 x 10 ^{-5a}	6,12 ^a	5,74 ^b	1,2 x 10 ^{-3b}
Benzo(k) fluoranteno	1,3 x 10 ^{-8a}	6,84 ^a	5,74 ^b	7,6 x 10 ^{-4b}
Benzo(g,h,i) perileno	1,4 x 10 ^{-8a}	7,10 ^a	6,20 ^b	2,6 x 10 ^{-4b}
Indeno(1,2,3-cd)pireno	1,3 x 10 ^{-8a}	6,58 ^a	6,20 ^b	6,2 x 10 ^{-2b}
Dibenzo(a,h) antraceno	1,3 x 10 ^{-8a}	6,5 ^a	6,52 ^b	5 x 10 ^{-4b}

^a FRONZA, 2006.^b ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 202, 1998.

2.2 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

As indústrias de petróleo utilizam grandes volumes de água. A maior parte do efluente líquido gerado possui uma carga tóxica elevada e deve ser tratada antes de ser disposta no meio ambiente (SILVA, 2002).

O Brasil ainda não possui uma norma que determina a concentração máxima de todos os HPAs considerados prioridades nos diversos compartimentos ambientais. Porém, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) está desenvolvendo estudos com o objetivo de estabelecer padronizações utilizando como base a metodologia holandesa (*Dutch Standard*), desenvolvida por Research for Man and Environment (RIVM). Esta metodologia define três níveis, apresentados a seguir (SANTOS, 2005):

- S (valor de referência): Indica o estado inicial do local analisado, tanto para o solo como para água subterrânea;
- T (valor de alerta): Indica poluição que requer maiores investigações;
- I (valor de intervenção): Indica estado de intervenção, em que há risco potencial à saúde humana e ao ecossistema, requerendo procedimentos de remediação.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão responsável pela legislação vigente no país, preconiza na resolução 357 as concentrações de HPAs em águas doces utilizadas para o abastecimento humano. Benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, indeno(1,2,3-cd)pireno e dibenzo(a,h)antraceno podem atingir o limite máximo de 0,05 µg/L (RESOLUÇÃO CONAMA nº 357, 2005). Todos os outros HPAs considerados de máxima prioridade para United States Environmental Protection Agency (USEPA) não são monitorados por este órgão.

O Ministério da Saúde, segundo a portaria nº 518, preconiza uma concentração máxima de 0,7 µg/L de benzo(a)pireno como padrão de potabilidade de água para o consumo humano (PORTARIA DO MINISTÉRIO DA SAÚDE nº 518, 2004). Já a USEPA padroniza que a concentração máxima da mesma substância seja de 0,2µg/L em água potável (OFÍCIO DA USEPA, nº 816-F-03-016, 2003).

O Conselho da União Européia (directive 98/83/EC) monitora cinco dessas substâncias. Benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno, e indeno(1,2,3-cd)-pireno possuem limite máximo de concentração de 100 ng/L e o benzo(a)pireno de 10 ng/L para água potável (OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 1998).

É importante ressaltar a necessidade de uma monitoração mais rigorosa de HPAs no Brasil por parte dos órgãos ambientais, visto que são 16 HPAs comprovadamente prejudiciais aos seres humanos, a fauna e a flora. Também é necessário que a comunidade científica sugira limites de concentração e monitore as ações tomadas pela fiscalização e pelas empresas (MESQUITA, 2004).

A legislação não se limita somente em monitorar substâncias presentes no efluente líquido de uma indústria de petróleo. As empresas ligadas ao refino e produção de derivados de petróleo devem possuir licença ambiental para se manterem funcionando, conforme previsto Política Nacional de Meio Ambiente Lei nº 6938/81 e na Resolução do CONAMA nº 237/97. A legislação a ser seguida é bastante rígida e o seu descumprimento faz com que essas empresas fiquem sujeita às penalidades previstas na lei 9605/98. (PEDERZOLLI, 2006).

2.3 TOXICOLOGIA DOS HPAs

Existe uma tendência geral de relacionar HPAs de estruturas mais simples, como o naftaleno, com o efeito de toxicidade, enquanto que efeitos de mutagenicidade e carcinogenicidade tendem a ser mais representados por HPAs de elevado peso molecular (MORTELMANS, 1986, apud, KIM, 2004) Essa relação pode ser analisada na tabela 6.

Tabela 6: Efeitos tóxicos dos 16 HPAs considerados prioritários pela USEPA.

Nomenclatura (IUPAC)	Efeito	Nomenclatura (IUPAC)	Efeito
Naftaleno	Tóxico	Acenaftileno	Mutagênico
Acenafteno	Mutagênico	Fluoreno	Mutagênico
Antraceno	Mutagênico	Fenantreno	Tóxico e mutagênico
Fluoranteno	Carcinogênico e mutagênico	Pireno	Carcinogênico e mutagênico
Criseno	Carcinogênico e mutagênico	Benzo(a)antraceno	Carcinogênico e mutagênico
Benzo(b)fluoranteno	Carcinogênico e mutagênico	Benzo(k)fluoranteno	Carcinogênico e mutagênico
Benzo(a)pireno	Carcinogênico e mutagênico	Dibenzo(a,h)antraceno	Carcinogênico e mutagênico
Benzo(g,h,i)perileno	Carcinogênico	Indeno(1,2,3-c,d)pireno	Carcinogênico

Fonte: PEDERZOLLI, 2006.

Dentre os 16 HPAs apresentados na Tabela 2.6, o benzo(a)pireno (BaP) é o mais comumente monitorado pelos órgãos ambientais de todo o mundo e é bastante estudado por pesquisadores, visto que é considerado o HPA mais cancerígeno. O BaP é originado a partir da combustão incompleta da matéria orgânica, não sendo produzido nem utilizado comercialmente. Segundo a USEPA, o BaP é considerado cancerígeno quando os seres humanos são expostos por períodos prolongados a concentrações superiores a 2 ppb. A exposição por curtos períodos de tempo pode provocar supressão do sistema imunológico e destruição dos glóbulos vermelhos, causando anemia (TITO, 2003).

Ensaio biológicos *in vitro* e *in vivo* demonstraram que os HPAs, por serem estruturalmente semelhantes aos hormônios esteróides sexuais, podem interferir no funcionamento natural do sistema endócrino, promovendo efeitos antagônicos.

(JARDIM, 2007). Na Figura 5 pode-se analisar a semelhança estrutural dos hormônios sexuais testosterona e progesterona e do HPA criseno.

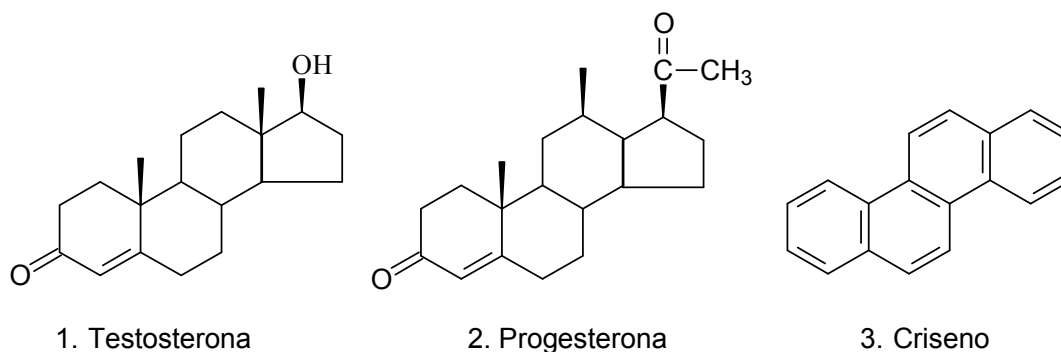


Figura 5: Estruturas da testosterona (1), progesterona (2) e do criseno (3).
Fonte: JARDIM, 2007.

Segundo Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), estudos em camundongos alimentados com elevados níveis de HPAs tiveram problemas reprodutivos, assim como sua prole. A prole apresentou uma elevada taxa de defeitos de formação e baixo peso corporal. Não foi comprovado se esses efeitos acontecem em seres humanos (ATSDR, 1996).

Alguns estudos apontam que os HPAs não seriam diretamente responsáveis pelas características mutagênicas e carcinogênicas. Essas substâncias deveriam sofrer oxidação para formar compostos intermediários capazes de se ligarem ao material genético (DNA e/ou RNA) ou a proteínas, alterando suas funções. Os produtos de ativação metabólica mais potentes como cancerígenos são aqueles que possuem os grupamentos funcionais diol epóxido ou di-hidrodiol-epóxido formados na região de baía ou na região K dos HPAs de origem. Foi descoberto que a substituição metílica na região de baía também aumenta a carcinogenicidade do HPA. A Figura 6 apresenta a localização da região de baía e região K (ou de Fjord) do benzo(a)antraceno. (KIM, 2004).

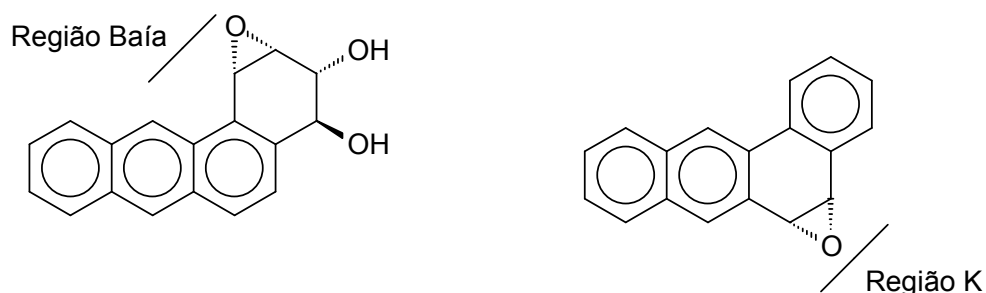


Figura 6: Representação do benzo(a)antraceno com o grupamento diolepóxido na região de baía e na região K

Fonte: NETTO, 2000.

Derivados de HPAs nitrados (NHPAs) também possuem efeitos cancerígenos. Esses compostos são formados quando um HPA reage com agentes nitrantes, como NO, HNO₃, N₂O₅ e radicais NO₃. Os dois primeiros são capazes de converter os HPAs quando presentes em partículas, enquanto que os dois últimos só conseguem reagir com o HPA presente na fase gasosa. A Figura 7 mostra a adição do NO₂ no pireno e no fluoranteno. Os NHPAs existem no meio ambiente em concentrações muito inferiores aos HPAs, podendo chegar a uma diferença de cerca de 1000 vezes (VASCONCELOS, 1998).

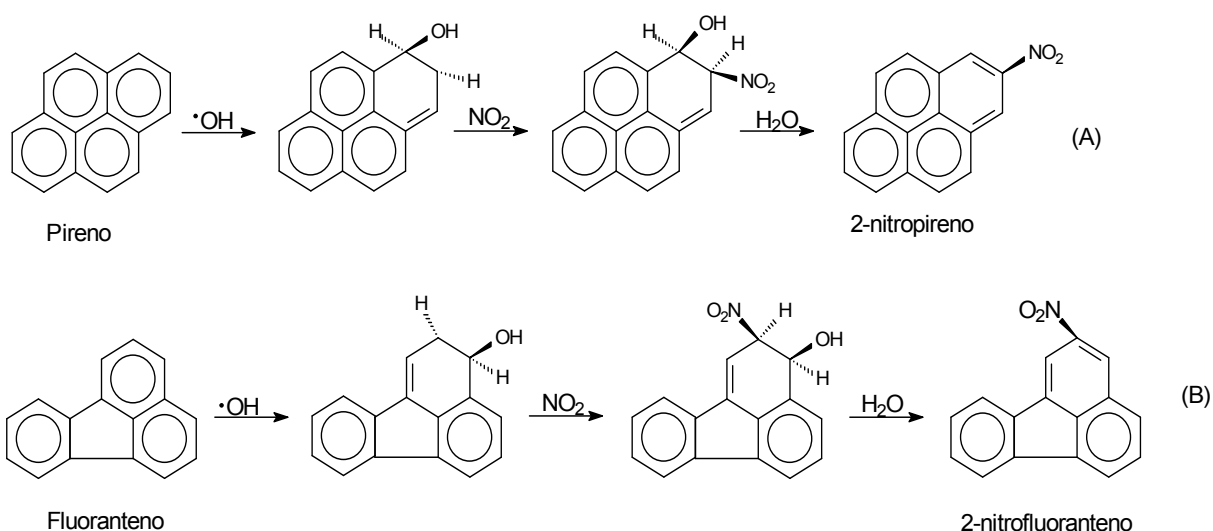


Figura 7: Formação de nitroderivados a partir do pireno (A) e do fluoranteno (B)

Fonte: VASCONCELLOS, 1998.

A biotransformação de HPAs no organismo humano envolve uma série de enzimas, responsáveis por catalisar reações de oxidação, redução, hidrólise e conjugação.

Essas enzimas estão presentes em todos os tecidos (NETTO, 2000). A Figura 8 ilustra a degradação do BaP no organismo humano (1) com formação dos intermediários metabólicos ativos di-hidrodiol (2) e di-hidrodiol-epóxido (3) e a ligação com a base nitrogenada púrica guanina presente no DNA (4) (CERNIGLIA, 1984).

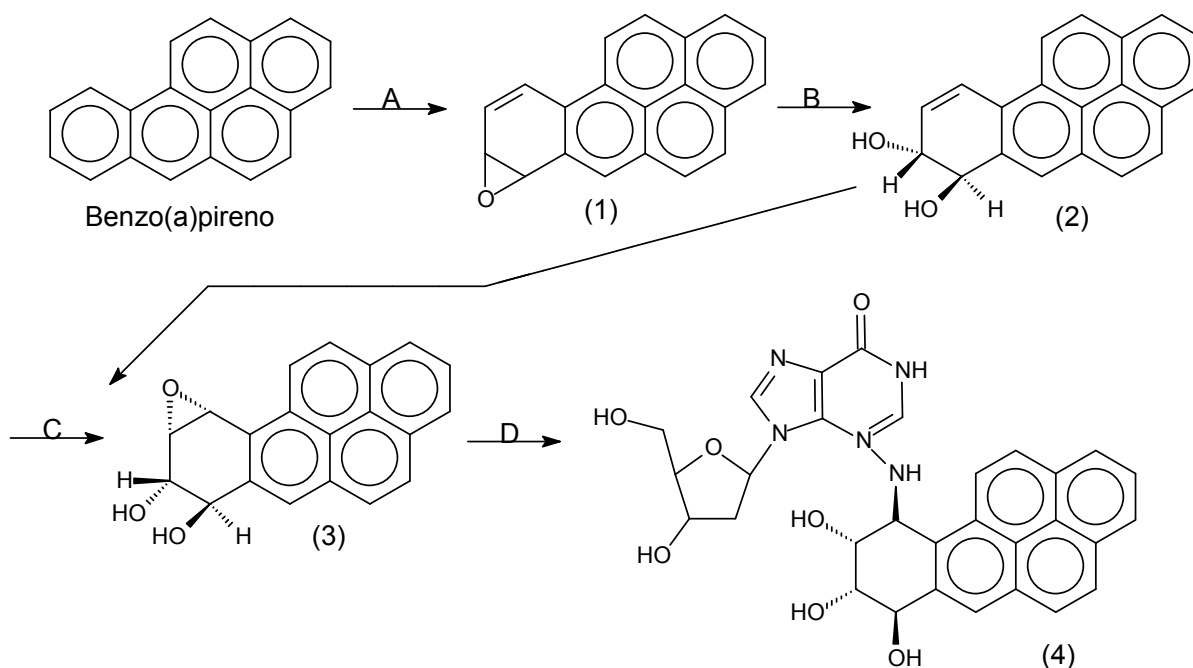


Figura 8: Degradação do benzo(a)pireno.

(A)Citocromo P450 monooxigenase + NADPH + O₂; (B)Epóxido hidrolase + H₂O;
 (C)Citocromo P450 monooxigenase + NADPH + O₂; (D)DNA (guanina);

(1) 7,8-epóxido-benzo(a)pireno; (2) 7,8-diol-benzo(a)pireno; (3) 7,8-diol, 9,10-epóxido-benzo(a)pireno; (4)DNA- 7,8-diol, 9,10-epóxido-benzo(a)pireno.

Fonte: CERNIGLIA, 1984.

2.4 DEGRADAÇÃO NATURAL DE HPAs EM ÁGUA

HPAs são substâncias não facilmente degradados na natureza, principalmente os HPAs com elevado peso molecular. A degradação natural ocorre por biodegradação (POPP, 2002), foto-oxidação e oxidação química (LINDEN, 2006).

A biodegradação é a decomposição de compostos orgânicos por microorganismos. Existem mais de 200 espécies de microorganismos aquáticos com capacidade de

degradar HPAs (POULICEK, 1994, apud, TITO, 2003). A degradação microbiológica é considerada a principal forma de degradação de HPAs de baixo peso molecular, como nafteleno e antraceno. Hidrocarbonetos com estrutura química mais complexa e peso molecular elevado são mais resistentes à biodegradação, podendo permanecer por anos no ambiente. (POUPIN, 2006). A Figura 9 apresenta a degradação fúngica do antraceno.

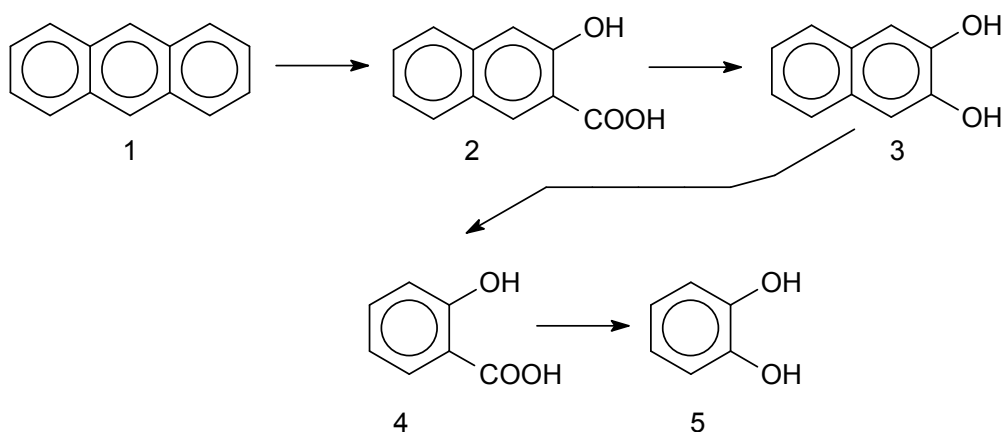


Figura 9: Biodegradação fúngica do antraceno (1), com formação dos intermediários ácido 2-hidroxianaftóico (2), 2,3-dihidroxinaftaleno (3), ácido salicílico (4) e catecol (5).

Fonte: CERNIGLIA, 1984.

A luz solar também tem importância na degradação de compostos orgânicos, podendo variar de acordo com a latitude e estação do ano. Estudos realizados com a fração solúvel em água do petróleo bruto da Nigéria mostraram que a luz solar consegue realizar a degradação de diversos tipos de hidrocarbonetos. Em um país tropical como o Brasil, o efeito da luz solar pode reduzir consideravelmente o tempo de permanência de compostos orgânicos no meio ambiente (EHRHARDT, 1992 apud, SILVA, 2003).

Mackay et al. (1992) desenvolveu cálculos e classificou os HPAs de acordo com a sua persistência em água e em outros compartimentos ambientais, como o solo, o ar e sedimento. Os valores da Tabela 7 expressam a meia-vida de alguns HPAs na água. (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 202, 1998).

Tabela 7: Tempos de meia-vida de alguns HPAs em água

HPA	Nº anéis	Meia-vida (h)
Naftaleno	2	170
Fluoreno	3	550
Fenantreno	3	550
Pireno	4	1700
Benzo(a)pireno	5	1500

Fonte: ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 202, 1998.

2.5 GERAÇÃO DE EFLUENTES AQUOSOS EM REFINARIAS

As refinarias são grandes consumidoras de água, utilizando-a em quase todas as operações de processo de refino de petróleo e gerando como consequência grandes volumes de efluente líquido, muitas vezes de difícil tratamento (PEREIRA, 2004).

A quantidade de efluente líquido é relativamente proporcional à quantidade de óleo refinado, podendo ser dividido em quatro tipos: águas contaminadas coletadas a céu aberto, águas de refrigeração, águas de processo, e efluentes sanitários (MARIANO, 2005).

Águas contaminadas coletadas a céu aberto são aquelas que fazem parte de vazamentos dos equipamentos, eventuais derramamentos para a superfície, além de qualquer material que possa ser coletado pelos drenos e canaletas desse sistema de drenagem. Também estão incluídas águas coletadas nas canaletas dos tanques de estocagem do óleo cru e dos seus derivados, além das águas pluviais das áreas de produção (MARIANO, 2005).

A água de refrigeração é aquela utilizada nas torres de resfriamento e, apesar de existirem grande formação desse efluente, ele é um dos menos contaminados, tendo em vista que essa água não entra em contato direto com o petróleo, apesar de poder acontecer eventuais vazamentos nas tubulações. Porém ele deve ser devidamente tratado porque é rico em aditivos químicos, como fosfatos e biocidas,

necessários para a preservação de corrosão dos canos e do crescimento microbiológico (MARIANO, 2005).

Água de processo é caracterizada como qualquer água ou vapor de água que tenha entrado em contato com o óleo em algum momento do processo de refino. O efluente é gerado no processo de dessalinização do óleo cru, retificação com vapor, purga das caldeiras, etc. É considerado o efluente mais contaminado de uma refinaria (MARIANO, 2005).

É importante salientar que as águas de formação e de injeção também geram um grande volume de efluente líquido com uma carga tóxica considerável. A água de formação é aquela que se encontra no poço e que é extraída juntamente com o petróleo. Já a água de injeção é aquela inserida no poço na forma de vapor para forçar a saída de petróleo, quando este não é expelido naturalmente. Quando o óleo emulsionado com água é retirado do poço, ele é encaminhado para os separadores gravitacionais e ficam em repouso por um período de tempo determinado. A água retirada é denominada água de produção, que nada mais é do que a água de formação e de injeção (BIAZATI, 2006).

2.6 TÉCNICAS UTILIZADAS NA DEGRADAÇÃO DE HPAs EM ÁGUA

Atualmente muitos estudos estão sendo realizados com o intuito de conseguir a retirada de compostos orgânicos prejudiciais à natureza e aos seres humanos presentes em um efluente líquido de qualquer procedência (RAMONI, 2000). A solução mais viável é encontrar uma técnica barata e eficiente para que os compostos de interesse sejam completamente eliminados ou que permaneçam na concentração preconizada pela legislação ambiental.

A água produzida em uma indústria de petróleo geralmente é descartada no mar ou em solos sem o tratamento adequado (CUNHA, 2007). Dependendo do nível de toxicidade e presença de compostos recalcitrantes, é importante que esse efluente receba um pré-tratamento para posteriormente os compostos serem eliminados por técnicas alternativas (COELHO, 2004).

Os processos de pré-tratamento podem ser por transferência de fase (carvão ativado, peneiras moleculares e troca iônica), separação por membranas, regeneração catalítica e processos oxidativos avançados (COELHO, 2004).

Os processos oxidativos avançados (POA) estão se destacando atualmente como uma tecnologia alternativa no tratamento de uma série de efluentes e de matrizes ambientais contaminadas (KIWI, 1998). São definidos como processos baseados na formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), poderoso oxidante (2,8V), capaz de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos (NOGUEIRA, 2007), visto que possui poder de oxidação superior a outras substâncias oxidantes, como Cl_2 (1,36 V), O_3 (2,07 V) e H_2O_2 (1,77 V) (PERA, 2004, apud, CUNHA, 2007). A grande vantagem do uso do POA é a degradação total dos contaminantes, convertendo-os em dióxido de carbônico, água e sais inorgânicos provenientes do heteroátomo presente nos compostos (SILVA, 2004).

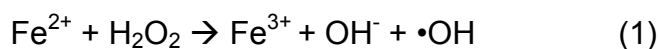
Existem diversos sistemas que fazem parte dos POAs utilizados atualmente. Eles estão apresentados na Tabela 8 abaixo:

Tabela 8: Sistemas que fazem parte dos Processos Oxidativos Avançados

Homogêneos com Irradiação	Homogêneos sem Irradiação	Heterogêneos com Irradiação	Heterogêneos sem Irradiação
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	Catalisador/UV	Catalisador/ H_2O_2
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/OH^-	Catalisador/UV/ H_2O_2	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$		
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$			

Fonte: SILVA, 2002.

Dentre os POA, o que se destaca é o reagente de Fenton, um processo homogêneo que utiliza íons Fe^{2+} em presença de peróxido de hidrogênio, formando radicais hidroxila, altamente reativos.

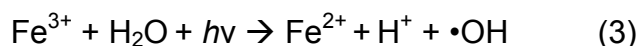


O reagente de Fenton foi descoberto há aproximadamente 100 anos, mas sua aplicação para a destruição de substâncias orgânicas não havia ocorrido até os anos

60 (HUANG, apud, NEYENS, 2003). A sua principal vantagem é a oxidação completa de contaminantes a compostos simples, como CO₂, água e sais inorgânicos (NOGUEIRA, 2007). A reação de Fenton ocorre de acordo com a reação abaixo, onde os radicais hidroxila formados reagem com os compostos orgânicos (RH) presentes no meio, oxidando-os.



A utilização da radiação ultravioleta propicia um aumento na eficiência da reação de Fenton, visto que ela promove a fotoredução dos íons ferro Fe³⁺ a Fe²⁺, além de aumentar a degradação do peróxido de hidrogênio e promover a fotólise de complexos orgânicos de Fe³⁺ gerados durante a decomposição. A reação passa a ser chamada de foto-Fenton ou Fenton foto-assistida (SILVA, 2002).



O pH tem influência nas reações de Fenton e foto-Fenton quando o sistema reacional é homogêneo, sendo observado que os valores ideais estão entre 2,5 e 3. A formação de radicais hidroxila é reduzida em pH maior que 3 devido à precipitação de Fe(OH)₃, reduzindo a interação do Fe²⁺ com o peróxido de hidrogênio, e, conseqüentemente, reduzindo a geração de radicais hidroxila. (PÉREZ, 2002, apud, SILVA, 2002). Em pH menor que 2,5, a elevada concentração de íons H⁺ pode proporcionar o seqüestro de radicais hidroxila, de acordo com a Tabela 9 abaixo (NOGUEIRA, 2007).

Tabela 9: Reações que ocorrem em pH fora da faixa ideal para a realização do Fenton

pH	Reação
pH maior que 3	$2FeOH^+ + H_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_{3(ppt)} + 2H^+$
pH menor que 2,5	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$

Fonte: NOGUEIRA, 2007; PÉREZ, 2002, apud, SILVA, 2002.

O pH dos efluentes líquidos tratados pelo processo de Fenton ou foto-Fenton é regulado geralmente com ácido sulfúrico. Após a degradação dos componentes presentes, a água deve ser neutralizada para posteriormente ser descartada no ambiente. Após a neutralização, uma grande quantidade de lodo contendo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ é formado, sendo considerada uma desvantagem do processo (LELIS et al, 2006).

Diversos estudos têm investigado diferentes óxidos de ferro para substituir o Fe^{2+} solúvel no efluente líquido a ser tratado, de maneira que se consiga formar um sistema heterogêneo do tipo Fenton, como hematita ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$), magnetita (Fe_3O_4), gohetita, além de ferro fixado em sílica ou alumina. O sistema heterogêneo é mais vantajoso que o homogêneo, visto que não é necessário o controle do pH, reduzindo então gastos com reagentes ácidos e básicos, além da não geração de lodo (LELIS et al, 2006).

Em um estudo recente, observou-se que óxidos de ferro com espinélio invertido, como a magnetita, apresentam ótima atividade catalítica em sistema Fenton heterogêneo, com o pH próximo do neutro na degradação do corante azul de metileno (LELIS et al, 2006).

2.7 MAGNETITAS

Magnetitas são óxidos de ferro (Fe_3O_4) com características magnéticas. Elas podem substituir o Fe^{2+} utilizado no sistema Fenton homogêneo, visto que possuem Fe^{2+} em sua estrutura. Além disso, uma parte do Fe^{2+} presente nessa magnetita pode ser substituída por outros metais, como cobalto, manganês, titânio, etc, podendo aumentar a velocidade de formação de radical hidroxila, e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de degradação dos compostos orgânicos. A retirada desse material do meio reacional é realizada com a ajuda de um ímã, visto que a magnetita possui propriedades magnéticas (LELIS et al, 2006).

A magnetita pura (Fe_3O_4) possui uma estrutura de espinélio invertido, no qual os íons Fe^{2+} e metade dos íons Fe^{3+} estão distribuídos no cristal dos sítios octaédricos

(sítio B), enquanto que o restante dos íons Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos (sítio A) (BANERJEE, 1991, apud, DONADIA, 2006).

2.8 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.8.1 Difração de Raios-X(DRX)

A técnica se baseia na produção de raios-X pela desaceleração de elétrons, que se movem na direção de um alvo metálico. Na fonte convencional dessa radiação X, os elétrons gerados pelo aquecimento de um filamento de tungstênio são acelerados através de uma diferença de potencial no cátodo e atingem um alvo (ânodo), sob vácuo, para produzir o espectro de radiação X (LELIS, 2003).

O método é utilizado para identificar e caracterizar compostos cristalinos, fornecendo informações como o tamanho da partícula, parâmetros de rede, substituições isomórficas, entre outras (LELIS, 2003).

2.8.2 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada na absorção ressonante da radiação gama (γ) sem recuo do núcleo, sendo um eficiente método para avaliação da densidade eletrônica do núcleo de óxidos de ferro (DONADIA, 2006).

A técnica não é destrutiva, além de se destacar por seus custos relativamente baixos, pela grande variedade de parâmetros que podem ser estudados e pela rapidez das medidas. É importante ressaltar que o método possui elevada sensibilidade e especificidade, podendo detectar até 0,5% de óxido de ferro em uma amostra (GREENWOOD et al,1971, apud, LELIS, 2003).

Na caracterização de um material por espectroscopia Mössbauer são utilizados parâmetros oriundos das interações hiperfinas entre o núcleo do ^{57}Fe e sua vizinhança. O sistema núcleo-camada eletrônica-cristal representa um sistema

acoplado com várias interações entre os subsistemas. Os campos elétricos ou magnéticos em torno do núcleo, gerados pelos elétrons do próprio átomo ou de outros átomos, influem no núcleo e promovem pequenas alterações nos níveis energéticos do átomo. Essa interação é chamada de interação hiperfina e pode causar deslocamento ou desdobramento dos níveis de energia do núcleo atômico (DONADIA, 2006).

2.8.3 Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massas (CG/EM)

A cromatografia gasosa (GC) é um procedimento físico utilizado para separar uma amostra em seus componentes individuais. A base para essa separação é a distribuição da amostra em duas fases: uma estacionária e uma móvel gasosa. A identificação dos compostos por CG é feita a partir do tempo de retenção dos picos registrados em um cromatograma. O tempo de retenção é o período transcorrido desde o momento da injeção da amostra até que se tenha obtido o máximo do pico (LANÇAS, 1993).

A espectrometria de massas (EM) é uma técnica microanalítica utilizada na obtenção do peso molecular e de características estruturais da amostra. A EM é uma das mais importantes ferramentas analíticas disponíveis aos pesquisadores, visto que é capaz de obter informações sobre (RODRIGUEZ, 2003):

- Composição elementar da amostra;
- Estrutura molecular de um composto;
- Composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas.

O requisito básico na análise da análise por EM é a formação de íons livres em fase gasosa (ionização) (RODRIGUEZ, 2003).

2.8.4 Fluorescência

A fluorescência consiste na emissão de um fóton associado à transição de uma molécula de um estado eletrônico excitado ao fundamental, sem variação na multiplicidade (SILVA, 2003).

As substâncias fluorescentes são aquelas cujas moléculas absorvem radiação ultravioleta e visível, com excitação a um nível eletrônico superior e, após uma preliminar desativação vibracional, retornam ao estado fundamental emitindo radiação com comprimento de onda maior (radiação fluorescente) do que a radiação absorvida (radiação excitadora). Uma espécie fluorescente apresenta dois espectros característicos: um de excitação e outro de emissão (SILVA, 2003).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho é a avaliação de degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dissolvidos em água. A substância utilizada na degradação foi a magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$), em presença de peróxido de hidrogênio. Serão avaliados o tempo para a degradação total dos HPAs estudados e a possível formação e identificação de intermediários oxidativos, que podem ser mais tóxicos e cancerígenos ao seres vivos que os HPAs de origem. Também é feito um estudo na degradação do fluoreno com magnetita pura (Fe_3O_4) e com magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$), avaliados por fluorescência. Todas as magnetitas foram caracterizadas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Síntese e caracterização de magnetitas puras (Fe_3O_4) e dopadas com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$) por análise térmica, análise química, difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer.
- Avaliação da degradação dos HPAs fluoreno, acenafteno, fluoranteno e benzo(a)pireno por CG/EM e fluorescência.
- Análise da atividade da magnetita dopada com cobalto após sua utilização na degradação de HPAs.

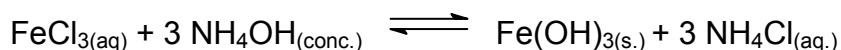
4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MAGNETITAS

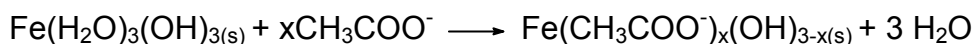
4.1.1 Síntese de precursores de magnetitas puras e dopadas com cobalto.

No processo de obtenção do precursor da magnetita, emprega-se usualmente uma solução aquosa de NH_4OH , adicionada lentamente sobre a solução contendo os íons de ferro (III). Após a reação de hidrólise e subsequente condensação das espécies hidratadas, ocorre à formação de uma fase dispersa (colóide), que coagula quando aquecida, resultando em uma massa gelatinosa marrom-avermelhada que fica em suspensão (colóide floculado).

A produção de magnetitas utilizadas neste trabalho segue a metodologia proposta por Abreu Filho et al (1987), no qual o hidróxido férrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) é inicialmente formado a partir de uma reação de precipitação entre cloreto férrico (FeCl_3) e hidróxido de amônio (NH_4OH) (LELIS, 2003).



O $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado é lavado com solução de acetato de amônio. A finalidade é de promover a ligação do íon acetato com o $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e formar o sólido hidroxacetato férrico ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_x(\text{OH})_{3-x(\text{s.})}$) (LELIS, 2003).



O hidroxacetato férrico é separado da solução de acetato de amônio por centrifugação para posteriormente ser convertido em magnetita.

Foram sintetizadas 5 g de magnetita pura (Fe_3O_4) a partir da dissolução de 17,51g de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água deionizada, totalizando um volume de 250 mL. Em seguida, foram adicionados 50 mL de solução hidróxido de amônio PA (NH_4OH), com fluxo de 0,5 mL/min, com agitação constante e em temperatura ajustada em 30°C. Após a titulação, a solução foi mantida sob agitação por mais 15 minutos e em seguida foi realizada a centrifugação, com rotação de

3000 rpm por 5 minutos. O gel obtido foi lavado com solução de acetato de amônio 10%, sendo desprezado o sobrenadante. Este procedimento de centrifugação e lavagem do gel foi repetido por mais 5 vezes. O gel foi levado à estufa à 80 °C até a sua secagem completa. Em seguida, foi pulverizado em gral e passado em peneira 250 mesh para homogeneização.

A síntese das magnetitas dopadas com cobalto foi realizada a partir da dissolução de cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e de cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água deionizada usando proporções diferentes dos reagentes. O restante do procedimento é exatamente igual ao do precursor da magnetita pura.

As análises químicas foram realizadas no Departamento de Química da UFES.

4.1.2 Conversão dos precursores de magnetitas puras e dopadas com cobalto por decomposição térmica

A conversão da magnetita pura e dopada com cobalto foi realizada a partir da decomposição térmica do hidroxoacetato férrico $[\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO}^-)_x(\text{OH})_{3-x}]$. O sólido obtido foi transferido para um balão de síntese, em atmosfera de N_2 . O balão foi acoplado a outro balão de borracha, que permitiu a expansão do gás durante o aquecimento na mufla. O sistema foi fechado, não permitindo a contaminação por oxigênio. O balão foi então levado para o aquecimento do precursor à temperatura de aproximadamente 430°C em mufla previamente aquecida, durante duas horas (LELIS, 2003).

As análises químicas foram realizadas no Departamento de Física da UFES.

A quantidade de magnetita pura e de dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$) foram produzida em pequenas quantidades devido à carência de reagentes, impossibilitando então que fossem realizados os todos os experimentos de interesse.

4.1.3 Caracterização de magnetitas puras e dopadas com cobalto

a) Análise térmica

As magnetitas, pura e dopada com cobalto, foram submetidas à termogravimétrica (TG/DTG), utilizando-se uma termobalança TGA 50H da Shimadzu. As amostras foram aquecidas continuamente a temperaturas que variaram de 25 a 750°C, com razão de aquecimento de 10°C por minuto, em atmosfera oxidante, em cadinhos de alumínio. Foram utilizadas aproximadamente 3 mg de amostra.

As análises químicas foram realizadas no Departamento de Física da UFES.

b) Análise química

As análises químicas foram feitas segundo métodos padrões descritos por JEFFERY E HUTCHISON (1981). A dissolução da amostra foi feita a quente com 20 mL de ácido clorídrico (1:1), em atmosfera de CO₂ e titulados com solução de dicromato de potássio. Esse método se destina à análise do íon Fe²⁺. O ferro total também foi determinado por dicromatometria. A quantidade de Fe³⁺ presente foi determinada pela diferença entre o ferro total e o Fe²⁺.

Os íons Co²⁺ foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica, em um aparelho da marca Carls Zeiss Jena AAS.

As análises químicas foram realizadas no Departamento de Química da UFES.

c) Difractometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um espectrômetro de Raios X – Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. Os difratogramas foram obtidos a temperatura do ambiente usando a radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), e uma variação angular de 20° a 80°, com passo de 1°, e tempo de

integração de 1 minuto por ponto, utilizando NaCl como padrão interno. Os dados obtidos foram tratados numericamente em computador, por meio do programa ORIGIN.

As análises por Difractometria de Raios-X foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

d) Espectroscopia Mössbauer

As amostras foram diluídas com sacarose na proporção 1:2 e acondicionadas em pastilhas, utilizadas como absorvedores.

As calibrações foram feitas com folha de ferro metálico (α Fe). Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura do ambiente (≈ 298 K), a uma velocidade máxima de aproximadamente 10 mm s^{-1} . Os dados foram tratados numericamente em computador, utilizando-se programa de ajuste NORMOS. As análises por Espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

4.2 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE HPAs

Para a realização deste estudo, foram preparadas soluções aquosas com os HPAs estudados para analisar o comportamento dessas substâncias frente à magnetita.

Um recurso comumente utilizado na preparação de uma solução aquosa com HPAs se baseia na utilização de um ou mais tipos de solventes orgânicos (acetona, acetonitrila, metanol) denominados co-solventes para aumentar a solubilidade dos HPAs e diminuir a adsorção nas paredes dos frascos de amostragem (CAVALCANTE, 2007). A escolha do solvente e do volume ideal desse solvente em cada amostra foi preparada de acordo com os resultados obtidos por Cavalcante (2007), que concluiu que a acetona 20% pode ser ideal para análise da maioria dos HPAs estudados nesse trabalho.

4.2.1 Limpeza de vidrarias

Todo o material utilizado foi primeiramente imerso em uma solução aquosa com Extran[®] neutro (Merck) a 5%, permanecendo imerso por um período mínimo de 24 horas. Em seguida a vidraria foi mergulhada 5 vezes em águas destiladas presentes em 5 frascos. Todas as vidrarias foram secas em estufa a 110° C (com exceção das vidrarias volumétricas, que foram secas em temperatura ambiente). Após a secagem, todo o material foi embalado em papel alumínio para permanecerem livres de impurezas.

4.2.2 Purificação do sulfato de sódio e do algodão

O sulfato de sódio (Dinâmica), utilizado após a extração em fase sólida com o objetivo de retirar resíduos de água das amostras, foi calcinado em mufla a 400° C por um período de 6 horas, para a remoção de possíveis contaminantes orgânicos.

O algodão, utilizado na preparação da coluna com sulfato de sódio, foi purificado com diclorometano e extrator de Soxhlet. O sistema ficou em aquecimento brando por 24 horas. Após esse período, o algodão foi retirado com a ajuda de uma pinça, colocado em um béquer e aquecido em estufa à 60°C para a eliminação do diclorometano. Após esse processo, o béquer foi tampado com papel alumínio para proteção do algodão contra impurezas.

4.2.3 Purificação de solventes

É importante que os solventes utilizados sejam puros e livres de resíduos de água para evitar comprometimento nos resultados das análises realizadas no equipamento de cromatografia gasosa/espectrometria de massas (CG/EM), muito sensível a traços de contaminantes.

Os solventes utilizados foram diclorometano (Fluka) e acetona (Carlo Erba). O diclorometano foi adquirido com grau de pureza elevado, não sendo necessária a

sua purificação. A acetona foi purificada com um conjunto de vidrarias de destilação, contendo um balão de 1 litro para acomodar o solvente a ser destilado, uma coluna de Vigreux, um balão para armazenar o solvente destilado e um condensador, acoplados nesta ordem.

A acetona foi adicionada em um balão de 1 litro e aquecida brandamente por uma manta. As três primeiras frações de 20 ml foram utilizadas para limpar o frasco que armazenou o solvente. Um volume residual da acetona não destilada foi desprezado.

4.2.4 Preparação da solução aquosa de HPA para análise em CG/EM

Os HPAs utilizados na preparação das soluções aquosas foram: acenafteno (Intecrom), fluoreno (Sovereign), fluoranteno (Dialabor) e benzo(a)pireno (Dialabor). Cada solução continha somente 1 tipo de HPA.

Inicialmente foi preparada uma solução partindo-se de 2 mg do HPA dissolvido em acetona qsp 10 mL. Foram retirados 2 mL dessa solução e adicionados em um balão volumétrico de 100 mL. Ele foi aferido com acetona.

A solução aquosa final das amostras preparadas para serem degradadas continha: 5 mL da solução de HPA em acetona; 2 mL de solução de peróxido de hidrogênio 30V diluído em água deionizada (concentração final de 1,46 g/L); 18 mL de água deionizada e 30 mg de magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$), totalizando 25 mL. A concentração final de cada solução aquosa foi de 0,8 mg de HPA/L. Também foram preparadas o mesmo número de soluções aquosas sem a magnetita dopada com cobalto para analisar se somente o peróxido de hidrogênio tem a capacidade de gerar radicais hidroxila e degradar o HPA.

As soluções brancas continham: 5 mL da solução de HPA em acetona e 20 mL de água deionizada, totalizando 25 mL. Em cada experimento foram produzidas duas soluções brancas, para análise no período inicial e final de degradação. Ela é importante para que o controle da degradação do HPA por fontes externas (luz, calor, volatilização) seja feito.

A degradação dos HPAs ocorreu nos determinados períodos de tempo: 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 180 min, 360 min. Foram, então, preparadas seis amostras com a magnetita dopada com cobalto; seis amostras sem a magnetita dopada com cobalto e duas soluções brancas.

Todas as soluções aquosas foram armazenadas em pequenos frascos de cor âmbar e devidamente fechados para evitar interferência da luz externa e volatilização do HPA, que poderiam acarretar alteração nos resultados.

4.2.5 Condicionamento dos cartuchos de extração em fase sólida e extração do HPA em solução aquosa

A etapa de condicionamento destina-se a ativar o material existente dentro do cartucho (LANÇAS, 2004). O cartucho utilizado na extração do HPA e seus derivados continha 0,5 g de C18 e capacidade de 6 mL (Agilent Technologies).

O condicionamento foi realizado com três frações de 3 mL de acetona, com fluxo de eluição de 10 mL/min. Após o condicionamento, a amostra de água foi inserida diretamente no cartucho. O fluxo de eluição foi de 2 mL/min. As magnetitas, por possuírem características magnéticas, foram separadas da solução eluída com a ajuda de um ímã, posicionado ao fundo do frasco. Algumas amostras de magnetita dopada com cobalto foram lavadas com acetona e separadas para análise de sua atividade. O procedimento de uma extração está representado na Figura 10.

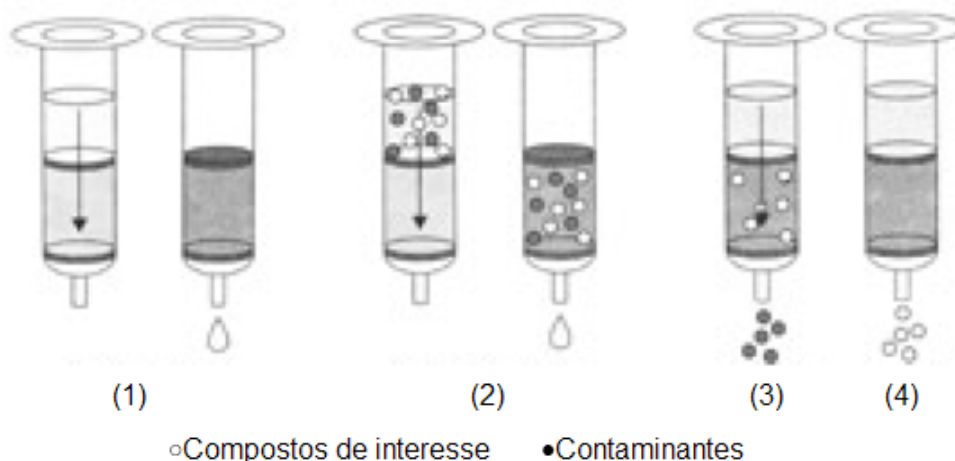


Figura 10: Etapas da extração em fase sólida (1: condicionamento; 2: adição da amostra; 3: lavagem; 4: eluição).

Fonte: LANÇAS, 2004

4.2.6 Extração do HPA e de seus produtos de oxidação adsorvidos no cartucho

A extração dos possíveis intermediários de oxidação e/ou do HPA remanescente adsorvidos no cartucho foi realizada com uma mistura de dois solventes, acetona e diclorometano (1:1). O volume total utilizado foi de 5 mL, com fluxo de eluição de 2 mL/min. O líquido eluído contém resíduos de água e deve ser tratado.

Após a extração em fase sólida, a coluna de C 18 é esvaziada e preenchida com sulfato de sódio anidro, que é preso com a ajuda de algodão. O líquido é eluído na coluna para a eliminação total de água. Foram adicionados mais 2 mL de acetona/diclorometano (1:1) na coluna para a retirada de componentes que poderiam ficar adsorvidos no Na_2SO_4 . O volume final foi completamente seco em fluxo de gás nitrogênio.

4.2.7 Silanização das amostras

A etapa de silanização consiste em uma reação de derivatização das hidroxilas, ou seja, há a substituição do hidrogênio da hidroxila pelo grupo trimetil-silício ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) (Sigma) (LOURENÇO, 2003). O intuito é de facilitar a identificação dos compostos

que contém hidroxila pelo equipamento de cromatografia gasosa/espectrometria de massa (PAVANI, 2006).

Foi adicionado em cada amostra, após a total secagem em N₂, 30 µL de BSTFA (N,O – Bis (trimetil-silil-trifluor-acetamida com 1% de trimetil-cloro-silano - C₈H₁₈F₃NOSi₂)). As amostras foram conduzidas à estufa a 60 °C por 40 minutos e em seguida armazenadas em refrigerador.

4.2.8 Utilização de padrão interno

Padrão interno é um composto que se adiciona à amostra contendo o componente cuja massa se pretende determinar, de forma que nunca interfira com a análise. Para que isso não aconteça, ele deve: nunca ser encontrado na amostra; ser disponível em elevado grau de pureza; ser adicionado em concentrações similares ao composto analisado; ser bem resolvido dos outros picos (LANÇAS, 1993).

O padrão interno utilizado neste trabalho foi o HPA deuterado fenantreno D 10 (Intecrom). A seleção do padrão interno foi feita de acordo com os HPAs utilizados no trabalho de maneira que não ocorresse a sobreposição do pico deste padrão interno com algum pico relacionado aos compostos matriz ou aos intermediários de oxidação presentes do analito.

Foi preparada uma solução com concentração de 0,8 mg de fenantreno D10/L. Pesou-se 1 mg do composto, que foi dissolvido em acetona qsp 50 mL. Em cada amostra foi inserido 1 mL da solução preparada. As amostras estão prontas para análise no CG/EM.

4.2.9 Análise por CG/EM

As amostras foram analisadas em um equipamento de cromatografia gasosa acoplado com espectrometria de massas (Shimadzu QP 5050A) com amostrador manual pertencente ao LabPetro - UFES. Foi utilizada uma coluna capilar de 30 m x

0,25 mm DI x 0,25 µm de espessura do filme (DB-5). A temperatura da coluna foi programada para iniciar em 40°C, sendo mantida nessa temperatura por 4 minutos. Houve um aumento de 10°C/min, até chegar a 320°C, sendo mantida nessa temperatura por 2 minutos. A temperatura do injetor foi mantida em 250°C no modo splitless. A fonte do detector estava em 290°C e a energia para o processo de fragmentação foi fixada em 70 eV. O gás carreador foi o hélio, com fluxo de 1 mL/min. O volume injetado de cada amostra foi de 1 µL.

A identificação dos compostos foi realizada pelo tempo de retenção e pelos espectros de massa individuais, comparados com a biblioteca e com a literatura.

A metodologia utilizada para analisar as amostras foi retirada da USEPA (USEPA, METHOD 8270D, 2007).

4.2.10 Análise da atividade das magnetitas dopadas com cobalto

A análise da atividade da magnetita dopada com cobalto foi feita de acordo com a avaliação da descoloração da solução de azul de metileno (Sigma) por um equipamento de espectrofotometria Micronal modelo B582. O comprimento de onda foi fixado em 660 nm.

Foi preparada uma solução de azul de metileno com concentração de 0,01 g/L. O volume final das amostras foi de 25 mL, sendo 23 mL de solução de azul de metileno e 2 mL de solução de peróxido de hidrogênio, a mesma utilizada na degradação dos HPAs.

A avaliação da degradação do azul de metileno ocorreu nos seguintes períodos de tempo: 1, 5, 3, 4, 5, 6, 24 e 48 horas.

4.2.11 Preparação da solução aquosa para análise por fluorescência

O HPA utilizado na preparação da solução aquosa foi o fluoreno. Inicialmente foi preparada uma solução partindo-se de 50 mg do composto em dissolvido em etanol

(Carlo Erba) qsp 100 mL. Foi retirado 1 mL dessa solução e adicionado em um balão volumétrico de 50 mL, aferido com etanol. Foram retirados 10 mL desta solução e inseridos em um balão volumétrico de 100 mL. Este foi aferido com água.

As amostras preparadas para serem degradadas continham: 10 mL da solução aquosa de fluoreno; 0,15 mL de peróxido de hidrogênio 30 volumes e 7 mg de magnetita, totalizando 10,15 mL. As magnetitas utilizadas nesse experimento foram: natural (Fe_3O_4) e dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$). A concentração final de cada solução aquosa foi de 0,1 mg de fluoreno/L. Também foram preparadas soluções sem magnetita para analisar se somente o peróxido de hidrogênio tem a capacidade de gerar radicais hidroxila e degradar o fluoreno.

As soluções brancas continham somente 10 mL da solução aquosa de fluoreno. Foram preparadas duas, para análise no período inicial e final de degradação. Ela é importante para que o controle da degradação do HPA por fontes externas (luz, calor, volatilização) seja feito.

A degradação do fluoreno ocorreu nos seguintes períodos de tempo: 30 min, 1 hora e 30 min, 3 horas e 5 horas. Foram, então, preparadas quatro amostras com a magnetita natural; quatro amostras com a magnetita dopada com cobalto e duas soluções brancas.

Todas as soluções aquosas foram armazenadas em pequenos frascos de cor âmbar e devidamente fechados para evitar interferência da luz externa e volatilização do HPA, que poderiam acarretar alteração nos resultados.

4.2.12 Análise por fluorescência

A análise de fluorescência foi realizada no equipamento Hitachi, F2000 e utilizou-se uma cubeta de quartzo com as quatro faces sem esmerilização para leitura dos compostos orgânicos.

O comprimento de onda foi ajustado em 300 nm na excitação (absorção) e 310 nm na emissão. Esses valores foram retirados da literatura e estão relacionados aos

comprimentos de onda para análise do composto estudado (KUMBE et al, 1995, apud, SILVA, 2003).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização das magnetitas utilizadas, das degradações do acenafteno, fluoreno, fluoranteno e benzo(a)pireno com magnetitas dopadas com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$), analisadas por CG/EM. Também será abordado o resultado da atividade de magnetitas dopadas com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$) após sua utilização algumas degradações e da degradação do fluoreno com magnetitas puras (Fe_3O_4) e dopadas com cobalto ($\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$), avaliadas por fluorescência.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MAGNETITAS

As magnetitas puras e dopadas com cobalto foram caracterizadas por análise térmica, análise de Fe^{2+} e Fe total, dicromatometria, cobalto por adsorção atômica, difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer a temperatura ambiente.

5.1.1 Análise Térmica

As magnetitas obtidas foram submetidas à análise termogravimétrica (TG/DTG), conduzidas com o objetivo de se acompanhar o processo de alteração e a estabilidade térmica das mesmas, fator limitante ao emprego do material cataliticamente ativo, a nível industrial.

A termogravimétrica (TG/DTG) da magnetita pura (Fe_3O_4) e da magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$), conduzida na atmosfera de ar (Figura 11) mostra um pequeno evento a uma temperatura de acima de 200°C , indicando um ganho de massa devido à oxidação de Fe^{2+} no processo de oxidação da magnetita. Isso significa que a magnetita pode ser utilizada no tratamento de águas em qualquer temperatura.

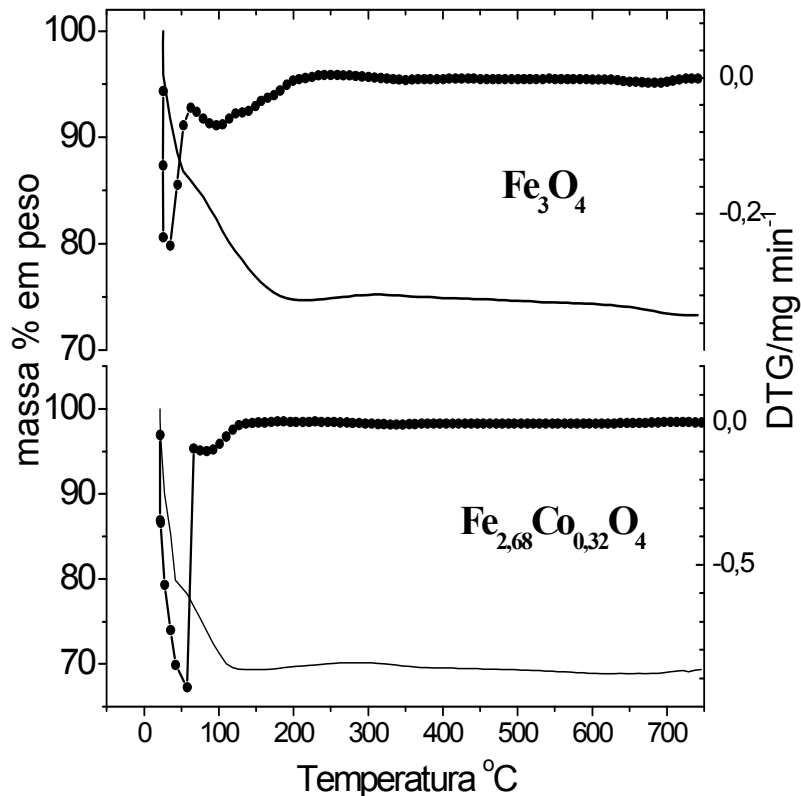


Figura 11: Termogravimétrica (TG/DTG) da magnetita pura (Fe_3O_4) e da magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$).

5.1.2 Análise Química

As fórmulas químicas alocadas para as magnetitas, em função de dados da análise química, são apresentadas na Tabela 11. Os resultados mostraram que os valores encontrados para a magnetita pura (Fe_3O_4) encontram-se próximo dos respectivos valores de uma magnetita estequiométrica ($\text{Fe}^{2+} = 24,1$ e $\text{Fe total} = 72,4$).

Os resultados de análise química indicam que as condições de precipitação foram favoráveis à formação da magnetita pura (Fe_3O_4) e das magnetitas dopadas com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$), podendo ser evidenciado pelos valores da concentração de Fe e Co nas magnetitas obtidas, apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Análise química das magnetitas em diferentes concentrações do dopante ($\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$).

Fórmula	Composição Química (g/100 g) *		
	Fe_2O_3	FeO	CoO
Fe_3O_4	70,5	29,5	0
$\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$	69,7	20,1	10,2
$\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$	69,8	10,0	20,5

* média de 3 determinações independentes

5.1.3 Difratometria de Raios-X

Apesar de vasta aplicabilidade da difratometria de raios-X, ela apresenta uma séria limitação quando utilizada nos estudos envolvendo magnetita. A ocorrência de sobreposições, devido à grande similaridade entre os valores dos espaçamentos interplanares (d) da magnetita e maghemita, não permite confirmar se as reflexões observadas na Figura 12 são de magnetita ou maghemita, permite apenas afirmar a sua presença, de acordo com os padrões da JCPDS (1997).

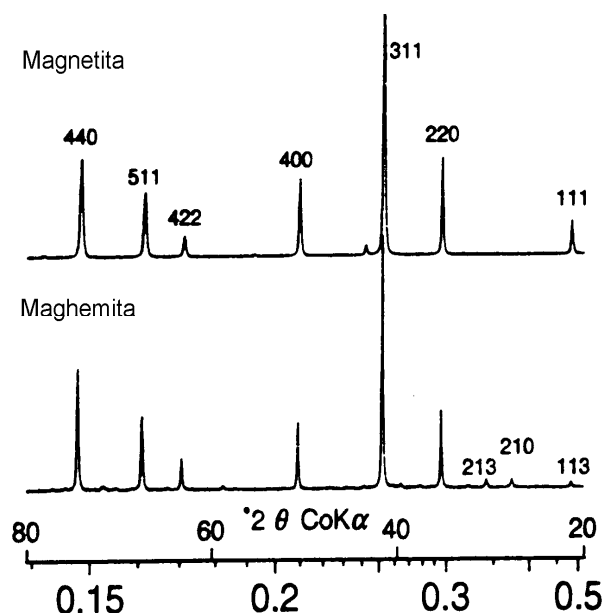


Figura 12: Difratogramas de raios X dos óxidos de ferro: magnetita e maghemita (LELIS, 2003).

Os difratogramas, apresentados na Figura 13, não evidenciaram a presença de nenhuma outra fase cristalina no material resultante. Também não foi observada a presença de material amorfo ou de qualquer um dos compostos de partida durante a síntese o que indica a completa decomposição dos hidroxoacetatos.

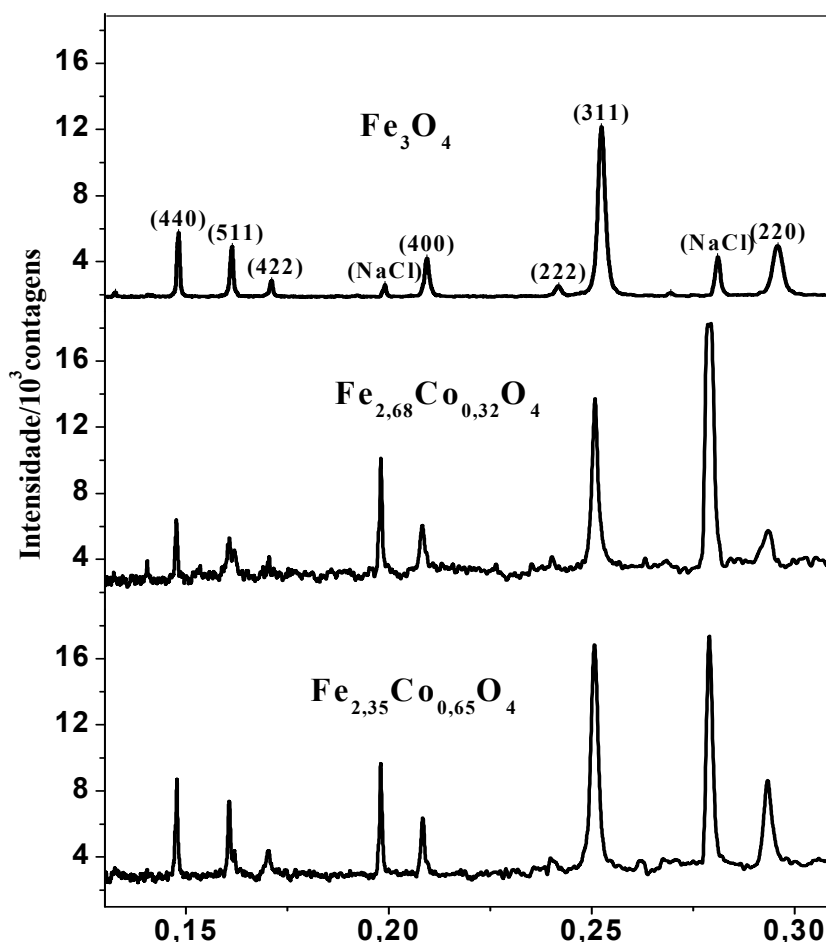


Figura 13: Difratogramas de raios X das magnetitas pura e dopadas com cobalto

5.1.4 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer das magnetitas obtidos à temperatura do ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) mostra a presença de dois sextetos atribuídos aos sítios A e B. O sítio A referente ao Fe^{+3} tetraédricamente coordenado e o outro, sítio B, referente ao $\text{Fe}^{+2,5}$ (média de Fe^{+2} e Fe^{+3}) octaédricamente coordenado.

Os espectros apresentam inversão das intensidades dos sítios A e B, comparando

a magnetita pura e as dopadas, onde o sítio tetraédrico (sítio A) passa a ser mais intenso do que o sítio octaédrico (sítio B), indicando ser a substituição em B de ferro por cobalto. Observa-se nos espectros de Mössbauer das magnetitas dopadas com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$), pela redução da intensidade do sítio B com o aumento da concentração de cobalto (Figura 14). A razão características entre as áreas relativas dos espectros Mössbauer referentes aos sítios octaédrico e tetraédrico, para uma magnetita estequiométrica, é 1,88.

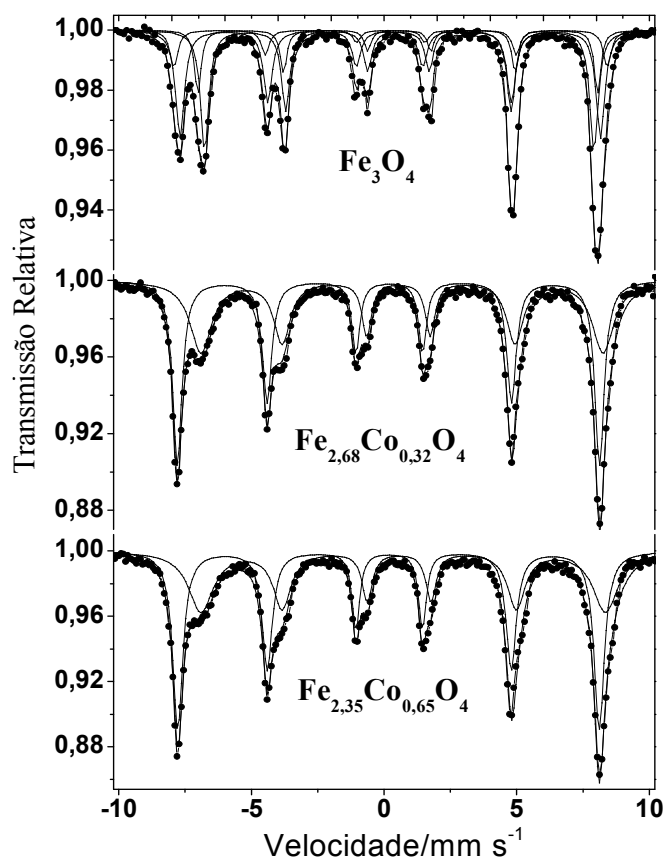


Figura 14: Espectro de Mossbauer das magnetitas pura e dopadas com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$ e $\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$).

5.2 DEGRADAÇÃO DOS HPAs E ANÁLISE POR CG/EM

5.2.1 Degradação do acenafteno

A análise dos resultados obtidos na degradação do acenafteno em presença de e ausência de $\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$ é apresentada na Figura 15.

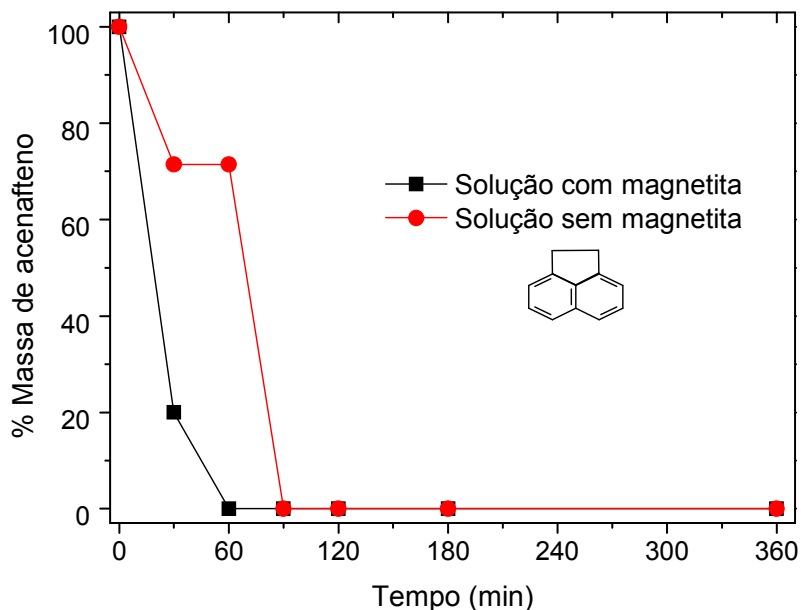


Figura 15: Gráfico que representa a degradação do acenafteno com magnetita e H_2O_2 e somente com H_2O_2 , analisados por CG/EM.

A concentração inicial das amostras era de 0,8 mg/L e o volume de 25 mL. Observa-se que em 60 minutos todo o acenafteno presente em solução aquosa, na presença da magnetita, foi degradado e em ausência da magnetita a total degradação só foi registrada em 90 minutos. As amostras de branco não apresentaram alteração na massa de acenafteno.

O acenafteno é um HPA com 3 anéis, sendo dois deles aromáticos. É um HPA estruturalmente mais simples dentre os 16 considerados prioridades pela USEPA. Devido a esse fato, a degradação ocorreu de maneira relativamente rápida.

Nenhum órgão ambiental fiscaliza o acenafteno que, apesar de não ser considerado carcinogênico pela United States Environmental Protection Agency (USEPA), Department of Health and Human Services (DHHS) e International Agency for Research on Cancer (IARC) (ATSDR, 1995), é irritante para a pele e membranas mucosas (FAUST, 1994). Outras fontes relatam que a substância possui característica mutagênica (SIMS, 1988, et al, FRONZA, 2006). O governo federal norte-americano preconizou que, para manter a saúde das pessoas, a quantidade de acenafteno ingerida ou inalada não pode ser superior a 0,06 mg/kg de peso corporal (FAUST, 1994).

Não é relatado na literatura que os intermediários formados durante o processo de oxidação do acenafteno são prejudiciais aos seres humanos e à natureza. HPAs com um número pequeno de anéis e com estrutura linear dificilmente formam intermediários que possam reagir com o DNA (NETTO, 2000). Devido a esse fato, não foi feita a busca nos cromatogramas por tais compostos.

5.2.2 Degradação do fluoreno

A análise dos resultados obtidos na degradação do fluoreno em presença e ausência de magnetita dopada com cobalto é apresentada na Figura 16.

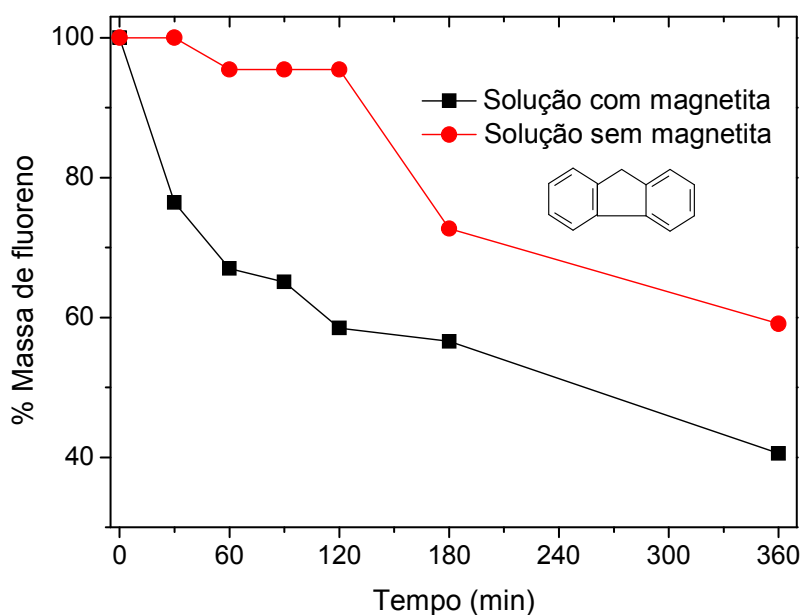


Figura 16: Gráfico que representa a degradação do fluoreno com magnetita e H_2O_2 e somente com H_2O_2 , analisado por CG/EM.

A concentração inicial das amostras era de 0,8 mg/L e o volume de 25 mL. No período de 360 minutos não ocorreu a degradação total do fluoreno nem na presença nem na ausência de $Fe_{2,68}Co_{0,32}O_4$. Porém, percebe-se que o fluoreno em presença de $Fe_{2,68}Co_{0,32}O_4$ degradou uma massa maior do fluoreno, equivalente a 59,4% de sua massa inicial. Na ausência de $Fe_{2,68}Co_{0,32}O_4$, ocorreu a degradação de apenas 40,9%, sendo que nos primeiros 120 minutos não ocorreu decomposição

significativa. As amostras de branco não apresentaram alteração na massa de fluoreno.

Órgãos ambientais não fazem a fiscalização do fluoreno, apesar de sua característica mutagênica (SIMS, 1988, et al, FRONZA, 2006). Segundo IARC (1995) e USEPA (1995), o fluoreno não é considerado uma substância cancerígena (FAUST 1994), e, talvez devido a esse fato, ele não recebe a devida atenção por parte dos órgãos ambientais. Em animais, a exposição ao fluoreno por um período de 13 semanas causou efeitos hematológicos, como diminuição do volume de células sanguíneas e diminuição de hemoglobina (USEPA, 1989, apud, ATSDR, 1995). O governo federal norte-americano preconiza a saúde de um indivíduo pode estar em risco caso ele beba, coma ou inale uma quantidade de fluoreno superior a 0,04 mg/kg de peso corporal (ATSDR, 1995).

Não existem relatos de que os intermediários de oxidação do fluoreno sejam prejudiciais aos seres humanos e à natureza. Os intermediários de oxidação possivelmente formados que possuem características mutagênicas e cancerígenas são originados de HPAs com 5 ou mais anéis aromáticos. A substituição de hidrogênio por grupos químicos pode afetar drasticamente a atividade dos HPAs dependendo da posição onde a substituição se dá e do grupo substituinte. Além disso, HPAs com estrutura linear não tem a tendência de formar diolepóxidos, responsáveis pela reatividade com a molécula de DNA (NETTO, 2000).

5.2.3 Degradação do fluoranteno

A análise dos resultados obtidos na degradação do fluoreno em presença e ausência de magnetita dopada com cobalto é apresentada na Figura 17.

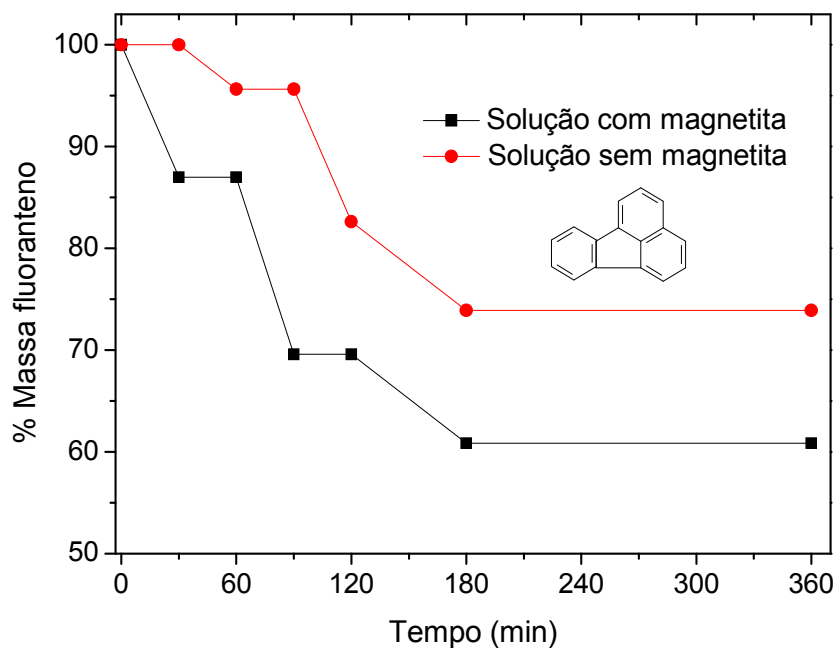


Figura 17: Gráfico que representa a degradação do fluoranteno com magnetita e H_2O_2 e somente com H_2O_2 , analisado por CG/EM.

No período de 360 minutos não ocorreu a degradação total do fluoranteno nem na presença e nem na ausência de $Fe_{2,68}Co_{0,32}O_4$. Porém, em presença da magnetita a degradação foi mais eficiente, chegando a 39,1%. Sem $Fe_{2,68}Co_{0,32}O_4$, a degradação foi de 26,2%. As amostras de branco não apresentaram alteração na massa de fluoranteno.

O fluoranteno é um HPA com 4 anéis, sendo três deles aromáticos. Por possuir uma massa molecular mais elevada que o acenafteno e fluoreno, a oxidação se torna mais difícil.

Não existe fiscalização ambiental que faça a monitoração do fluoranteno. Porém, segundo Rice (1984), o fluoranteno é genotóxico e pode potencializar a carcinogenicidade do benzo(a)pireno. Além disso, pesquisas com animais de laboratório comprovam que a exposição aguda a partir da administração oral de fluoranteno causa diminuição do peso corporal, aumento da massa do fígado e supressão do sistema imunológico. Em plantas como líquens, o fluoranteno pode promover uma redução da fotossíntese (CERNIGLIA, 2007). O governo federal norte-americano preconiza que massas maiores que 0,04 mg/kg de peso corporal pode causar prejuízos à saúde dos indivíduos (ATSDR, 1995).

Na literatura é relatado somente um intermediário do fluoranteno causador de mutação: o fluoranteno-2,3-dihidrodiol (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 202, 1998). Sua estrutura está representada na Figura 18.

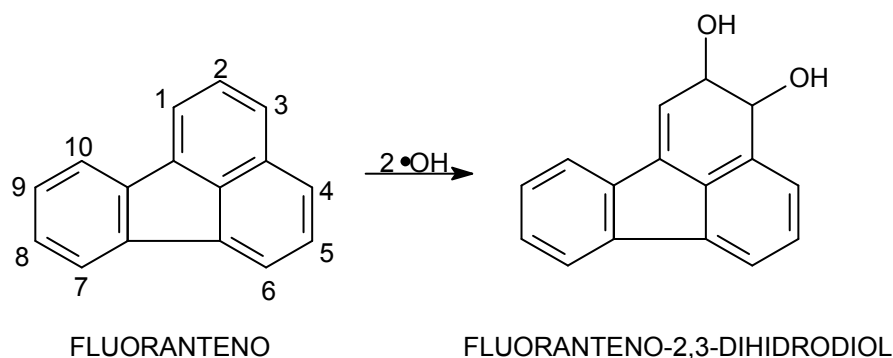


Figura 168: Fluoreno e seu intermediário de oxidação fluoranteno-2,3-dihidrodiol. Fonte: CERNIGLIA, 1992.

A análise do intermediário oxidativo fluoranteno-2,3-dihidrodiol foi feita a partir do MIC (*Monitoring Ion Chromatogram*). O MIC nada mais é do que a seleção de íons existentes em um cromatograma de íons total (TIC). Ele é mais sensível e mais seletivo do que o TIC (*Total Ion Chromatogram*) por apresentar um menor número de picos (MELECCHI, 2005). A identidade dos picos selecionados em MIC foi detectada a partir do banco de dados do CG/EM. Os principais íons m/z selecionados para a busca do fluoranteno-2,3-dihidrodiol foram: 382, 381, 380, 147, 75, 73 (CERNIGLIA, 2007).

O composto fluoranteno-2,3-dihidrodiol não foi encontrado pelo método de MIC. Provavelmente ele não se forma durante os períodos de tempo que ocorreram as análises de degradação do fluoranteno.

5.2.4 Degradação do benzo(a)pireno

A análise dos resultados obtidos na degradação do benzo(a)pireno em presença e ausência de magnetita dopada com cobalto é apresentada na figura 19.

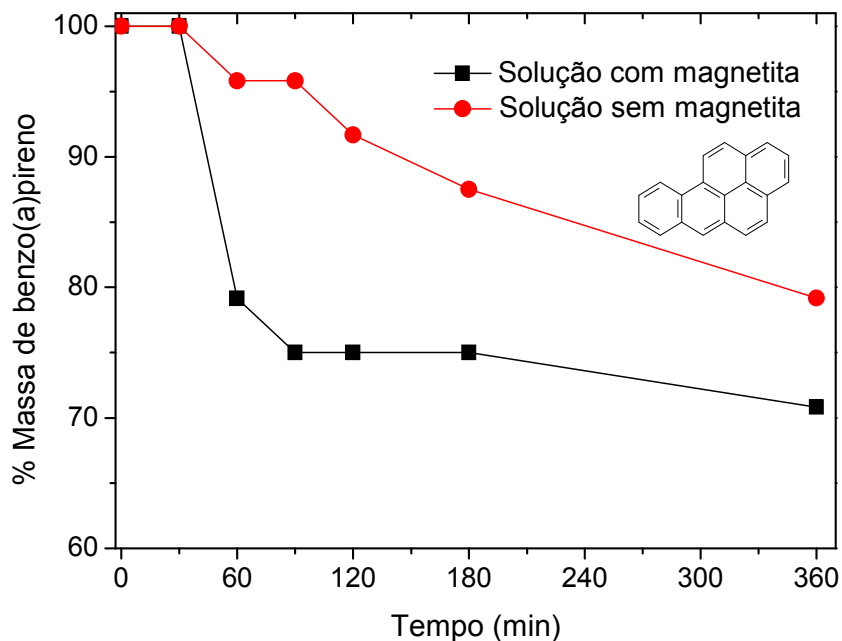


Figura 19: Gráfico que representa a degradação do benzo(a)pireno com magnetita e H_2O_2 e somente com H_2O_2 , analisado por CG/EM.

O benzo(a)pireno é um composto com 6 anéis aromáticos, tendo estrutura mais complexa dentre os HPAs degradados neste trabalho. Observa-se que em presença de $Fe_{2,68}Co_{0,32}O_4$ o benzo(a)pireno degrada uma massa maior, equivalente a 29,2% e em ausência de $Fe_{2,68}Co_{0,32}O_4$ a degradação foi de 20,8%. As amostras de branco não apresentaram alteração na massa de benzo(a)pireno.

Dentre os 16 HPAs considerados prioridades de acordo com a USEPA, sem dúvida o benzo(a)pireno é o composto mais pesquisado. A toxicidade aguda por esse tipo de composto é raramente observada em peixes, seres humanos ou vegetais. Porém, a toxicidade crônica é relacionada ao surgimento de câncer. IARC e USEPA determinam que o benzo(a)pireno é um provável carcinogênico para seres humanos (IRWIN, 1995).

A formação de alguns intermediários de oxidação do benzo(a)pireno deve ser avaliada durante o processo oxidativo. O 7,8-diol-benzo(a)pireno (2) e o 7,8-diol-9,10-epóxido-benzo(a)pireno (3), apresentados na Figura 20, são compostos intermediários com elevado nível de carcinogenicidade, confirmados em pesquisas com animais. Existe a comprovação de que o composto 7,8-diol-benzo(a)pireno (2)

causam altos níveis de atividade biológica em seres humanos, sendo ele pesquisado no presente trabalho (ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 202, 1998).

Segundo pesquisas, a ligação dos intermediários com o DNA possivelmente acontece a partir do epóxido, com ataque eletrofílico tipo SN1 ao DNA. O intermediário 8-diol-9,10-epóxido-benzo(a)pireno é altamente reativo, porém, instável e se hidrolisa facilmente (CERNIGLIA, 1984). A presença da região de baía no benzo(a)pireno aumenta a reatividade desses intermediários, quando comparado com compostos que não possuem a região (FETZER, 1993, apud, NETTO, 2000).

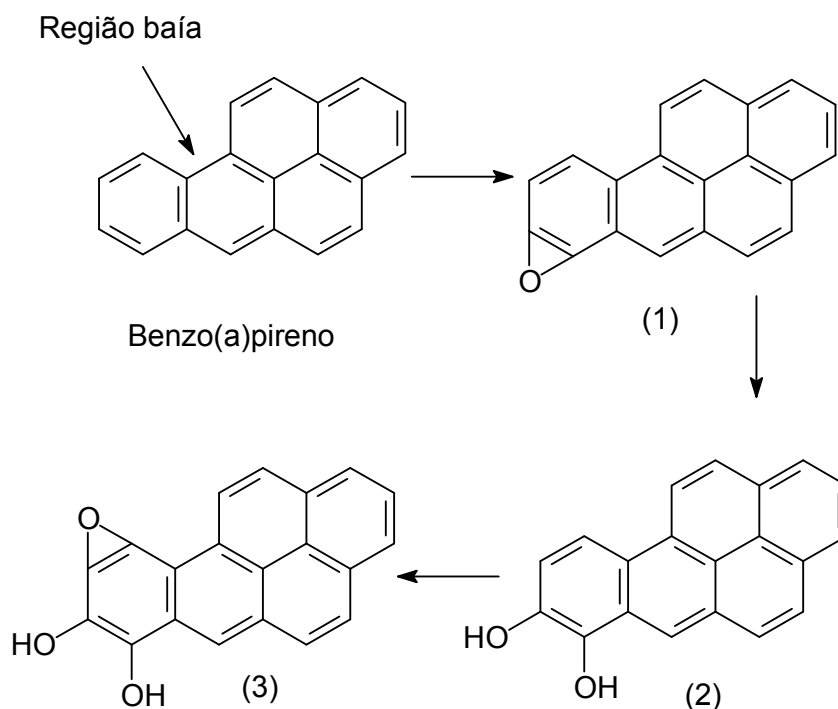


Figura 20: Representação dos intermediários 7,8-epóxido-benzo(a)pireno (1), 7,8-diol-benzo(a)pireno (2) e 7,8-diol-9,10-epóxido-benzo(a)pireno (3).
Fonte: NETTO, 2000.

O esquema proposto para a carcinogenicidade por exposição ambiental ao benzo(a)pireno e alguns dos seus intermediários considera as seguintes etapas: exposição ambiental; formação de intermediários de oxidação; formação de adutos entre o composto e o DNA; mutação de genes críticos, como P53 (repressor de tumor); sucessão de mutações em outros genes (WHITE, 1986, apud, NETTO, 2000).

Existem várias legislações no mundo que fazem a monitoração do benzo(a)pireno. O CONAMA preconiza que em águas doces, a concentração não pode ser superior a 0,05 µg/L. Já o Ministério da saúde recomenda a concentração máxima de 0,7 µg/L, a USEPA 0,2 µg/L e o Conselho da União Européia 10 ng/L. Porém, os intermediários de oxidação cancerígenos não são monitorados, apesar da instabilidade de alguns deles, como o 7,8-diol-9,10-epóxido-benzo(a)pireno (NETTO,, 2000).

As análises dos intermediários oxidativos foram feitas a partir do MIC e a identidade dos picos selecionados foi detectada a partir do banco de dados do CG/EM. Os íons m/z selecionados para a busca do 7,8-diol-benzo(a)pireno foram: 430, 340, 327, 191, 147, 73 (TAKAHASHI, et al, 1979).

O composto 7,8-diol-benzo(a)pireno não foi encontrado pelos método de MIC. Provavelmente ele não se forma durante os períodos de tempo que ocorreram as análises de degradação.

5.2.5 Comparação das degradações dos HPAs

As Tabelas 12 e 13 comparam a degradação de todos os HPAs utilizados neste trabalho, na presença e ausência de magnetita, respectivamente.

Tabela 11: Degradação de HPAs com magnetita dopada com cobalto

Tempo (min)	ACE (%)	FL (%)	FLR (%)	BaP (%)
Inicial	100	100	100	100
30	20	76,42	82,61	100
60	0	67	82,61	79,16
90	0	65,1	69,57	75
120	0	58,5	69,57	75
180	0	56,6	60,87	75
360	0	40,57	60,87	70,83

ACE (acenafteno); FL (fluoreno); FLR (fluoranteno); BaP (benzo(a)pireno)

Tabela 12: Degradação de HPAs sem magnetita dopada com cobalto

Tempo (min)	ACE (%)	FL (%)	FLR (%)	BaP (%)
Inicial	100	100	100	100
30	71,43	100	100	100
60	71,43	95,45	86,96	95,83
90	0	95,45	86,96	95,83
120	0	95,45	82,61	91,67
180	0	72,72	73,91	87,5
360	0	59,1	73,91	79,17

ACE (acenafteno); FL (fluoreno); FLR (fluoranteno); BaP (benzo(a)pireno)

5.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DA MAGNETITA DOPADA COM COBALTO APÓS UTILIZAÇÃO

Foram realizados também testes de reuso da magnetita substituída com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$). As magnetitas ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$) utilizadas foram das amostras de acenafteno no período de 90 minutos e do benzo(a)pireno em 360 minutos. A escolha dessas magnetitas se fez para analisar sua atividade após a degradação de um composto mais simples (acenafteno) e de um mais complexo (benzo(a)pireno).

As magnetitas foram lavadas com água deionizada e acetona e separadas para o experimento. A avaliação da coloração da solução de azul de metileno foi feita por espectrofotômetro, com comprimento de onda de 660 nm. A absorbância das amostras está representada na Figura 23

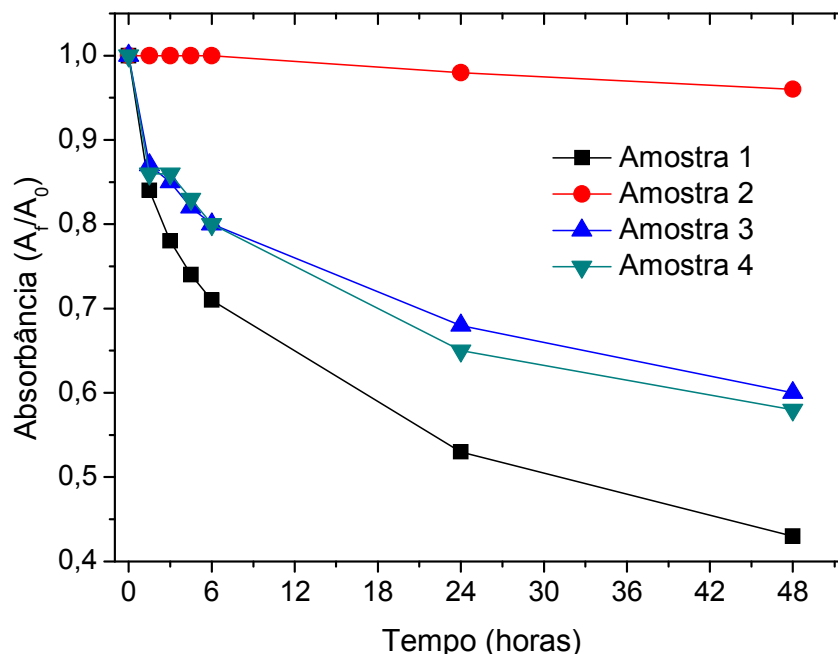


Figura 21: Gráfico que representa a atividade das magnetitas utilizadas em diferentes sistemas.

A tabela 13 apresenta os tipos de amostras de magnetitas avaliadas.

Tabela 13: Relação das amostras e das magnetitas dopadas com cobalto.

Amostras	Magnetita
Amostra 1	Magnetita antes da reação
Amostra 2	Sem magnetita (solução de azul de metileno + H ₂ O ₂)
Amostra 3	Magnetita que degradou acenafteno
Amostra 4	Magnetita que degradou benzo(a)pireno

Pode-se avaliar que na ausência de magnetita não ocorre praticamente nenhuma degradação do corante azul de metileno. A magnetita que se mostrou mais ativa foi a de antes da reação, porém as magnetitas utilizadas na degradação total do acenafteno e parcial do benzo(a)pireno se mostraram com excelente atividade, podendo ser usada novamente no processo. A magnetita utilizada na degradação parcial do benzo(a)pireno se mostrou um pouco mais ativa do que a utilizada na degradação total do acenafteno. Pode-se observar que o sistema desativa gradualmente.

Os resultados mostram que a magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$) é capaz de promover a oxidação do corante azul de metileno em presença de peróxido em condições brandas de temperatura ambiente e pressão atmosférica.

Trabalhos recentes (COSTA *et al.*, 2006) sugerem que as espécies oxidadas superficiais $\text{Co}^{3+}_{\text{sup}}$ poderiam ser reduzidas por Fe^{2+} estrutural, regenerando $\text{Co}^{2+}_{\text{sup}}$ que novamente podem ativar a magnetita. Estes processos são termodinamicamente favoráveis.



A desativação gradativa das magnetitas para oxidar os HPAs está provavelmente relacionada com processo de oxidação da magnetita.

5.4 DEGRADAÇÃO DE HPA E ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA

5.4.1 Degradação do Fluoreno

Foi preparada uma solução com fluoreno com concentração final de 0,1 mg/L. Foram utilizadas magnetitas puras (Fe_3O_4) e dopadas com cobalto ($\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$). A análise por fluorescência da degradação do fluoreno com o uso de magnetitas naturais é apresentada na Figura 21.

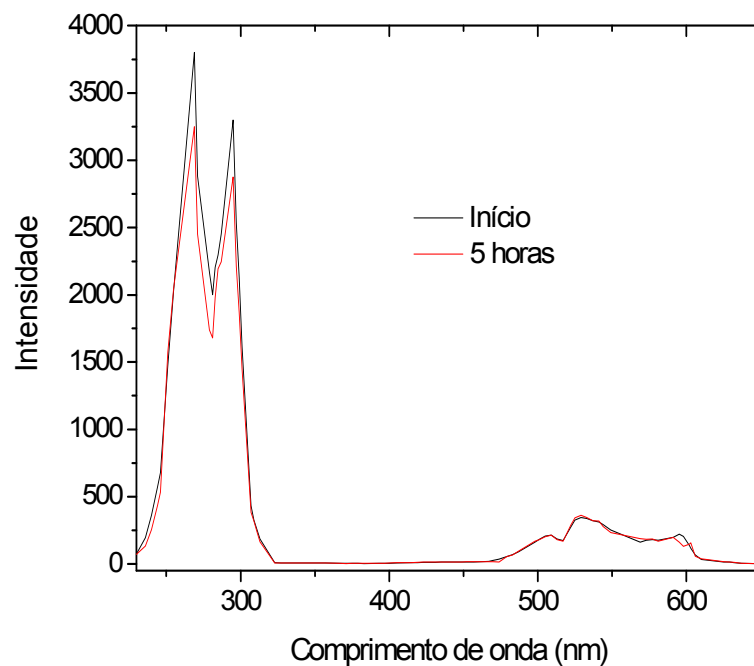


Figura 22: Gráfico que representa a degradação do fluoreno a partir da magnetita pura.

Nota-se que em cinco horas não ocorreu uma mudança significativa na intensidade dos picos presentes no gráfico. Com esse tipo de magnetita não ocorre degradação considerável do fluoreno.

Com a utilização da magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$), a degradação do fluoreno foi acompanhada de acordo com a Figura 22.

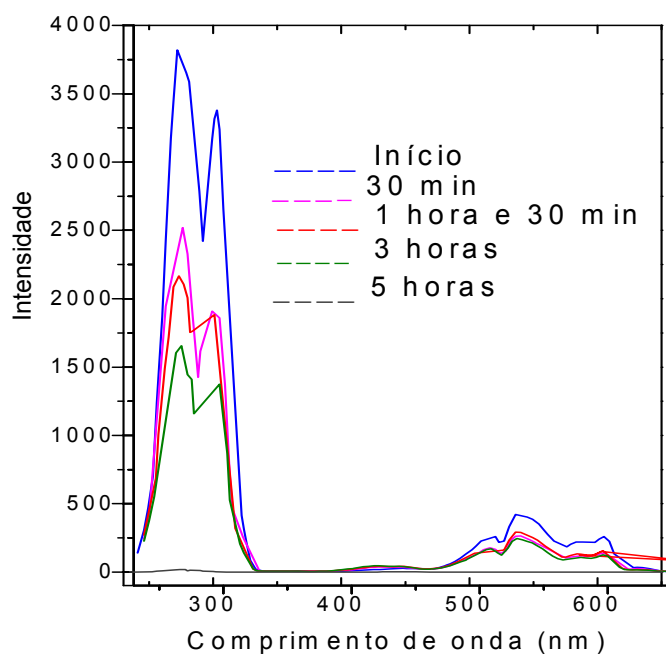


Figura 23: Gráfico que representa a degradação do fluoreno a partir da magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$).

Percebe-se que nos primeiros 30 minutos já ocorreu uma degradação considerável do fluoreno. Após esse período, a degradação aconteceu de maneira mais amena, porém com decomposição completa do composto em cinco horas, não apresentando a formação de intermediários de oxidação.

6. CONCLUSÕES

O presente trabalho consistiu em um estudo sobre a viabilidade técnica para o tratamento de águas de produção de petróleo através do processo Fenton. Foram usados padrões dos HPAs acenafteno, fluoreno, fluoranteno e benzo(a)pireno e o tratamento visou reduzir a concentração desses compostos em água com a utilização de magnetitas dopadas com cobalto com fonte de íons Fe^{2+} , indispensáveis para que o processo se realize.

Com os estudos realizados é possível verificar que o processo Fenton foi bastante eficiente na degradação dos HPAs acenafteno e fluoreno e relativamente eficiente na degradação dos HPAs com estrutura mais complexa, como o fluoranteno e o benzo(a)pireno.

No estudo constatou-se a possibilidade de se empregar a magnetita dopada com cobalto em amostras aquosas contendo os HPAs acenafteno e fluoreno, pois se obteve 100% de degradação para o acenafteno em 60 minutos de reação. No caso do fluoreno, aproximadamente 40% foi degradado em 120 minutos de reação. No período estudado, de 360 minutos, ocorreu a degradação de aproximadamente 60% do fluoreno na presença de magnetita.

Os outros 2 HPAs estudados, fluoranteno e benzo(a)pireno, apresentaram níveis de degradação abaixo de 40%, ou seja, são mais difíceis de serem degradados em presença da magnetita dopada com cobalto ($Fe_{2,35}Co_{0,65}O_4$). Por possuírem estrutura molecular complexa, a degradação se torna mais difícil. É importante frisar que os intermediários de oxidação desses compostos que são prejudiciais aos seres vivos não foram encontrados no presente trabalho. Isso significa que o método de degradação utilizado conseguiu degradá-los.

Os resultados também apontam para um bom comportamento da magnetita usada como reagente Fenton sem que haja necessidade de ajuste do pH e produção de lodo no final da reação, que ocorre no processo Fenton tradicional (com uso de sulfato ferroso como fonte de íons Fe^{2+}).

O estudo realizado com as magnetitas dopadas com cobalto após a sua utilização na degradação de alguns HPAs comprova que elas podem ser reutilizadas porque ainda possuem atividade. Devem ser realizados mais estudos com o intuito de determinar o tempo de atividade dessas magnetitas frente aos diferentes HPAs.

A degradação do fluoreno por magnetitas puras, analisada por fluorescência, não demonstrou resultados otimistas. Porém, com a magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$), a degradação total aconteceu em 5 horas, mostrando eficiência da substituição de cobalto no sítio octaédrico da magnetita.

Para os próximos experimentos há necessidade de um planejamento a fim de encontrar as melhores condições de degradação desses hidrocarbonetos verificando a influência das variáveis: do tempo, pH, quantidades de magnetita adicionada, quantidade de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) adicionada e outros cátions dopantes na magnetita. E também estudar a reação foto-Fenton, verificando a presença da luz como forma de realçar os efeitos das variáveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. U. S. Department of Health and Human Service, 1995.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1996.

AZEVEDO, D. A.; **Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil**. J. Braz. Chem. Soc. v. 18, n. 3, p. 628-637, 2007.

BARBOSA, C. D. R.; **Avaliação dos aportes de hidrocarbonetos à Lagoa dos Patos (RS-Brasil)**. Dissertação de Mestrado. Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande-RS, 2006.

BIAZATI, L. B. SILVA, R. K. S.; **Águas de petróleo**. Monografia de final de curso. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória-ES, 2006.

CAVALCANTE, R. M.; FILHO, N. S. M.; VIANA, R. B.; OLIVEIRA, I. R. N.; MASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S.; **Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais**. Química Nova, v. 30, n. 3, p. 560-564, 2007.

CERNIGLIA, C. E.; **Advances in Applied Microbiology**. San Diego-CA. Academic Press, v. 30, 1984.

CERNIGLIA, C. E.; KWEON, O.; KIM, S.; JONES, R. C.; FREEMAN, J. P.; ADJEI, M. D.; EDMONDSON, R. D. ; **A polyomic approach to elucidate the fluoranthene degradative pathway in *Mycobacterium vambaalenii* PYR-1**. Journal of Bacteriology, v. 189, n. 13, p. 4635-4647, 2007.

CERNIGLIA, C. E.; POTHULURI, J. V.; HEFLICHE, R. H.; FU, P. P.; **Fungal metabolism and detoxification on fluoranthene**. Applied and Environmental Microbiology, v. 58, n. 3, p. 937-941, 1992.

COELHO, A. D.; **Tratamento das águas ácidas de refinaria de petróleo pelos processos Fentos e foto-Fenton**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro-RJ, 2004.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 357**. Brasília-DF, 2005.

COSTA R. C. C., LELIS M. F. F., OLIVEIRA L. C. A., FABRIS J. D., ARDISSON J. D., RIOS R. R. V. A., SILVA C. N., LAGO R. M., **Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions** Journal of Hazardous Materials 2006 B129171–178.

CUNHA, G. M. A. CHIAVONE-FILHO, O.; SILVA, D. N.; NASCIMENTO, C. A. O.; **Uso do processo foto-fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo**. 4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, Campinas-SP, p. 1-10, 2007.

DONADIA, J. F.; **Oxidação catalítica de efluentes líquidos utilizando ferritas dopadas com estanho, cobalto e níquel**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória-ES, 2006.

ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 202; **Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons**. United Nations Environment Programme, Geneva, 1998.

FAUST, R. A.; **Toxicity summary for acenaphthene**. OAK Ridge Reservation Environmental Restoration Program, 1994.

FAUST, R. A.; **Toxicity summary for fluorene**. OAK Ridge Reservation Environmental Restoration Program, 1994.

FRONZA, L.; **Capacidade de liberação de hidrocarbonetos dos sedimentos de áreas contaminadas do estuário da Lagoa dos Patos**. Dissertação de Mestrado. Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande-RS, 2006.

GARCIA, M. R. D.; **Contribuição de efluentes urbano-industriais na contaminação por HPAs dos sedimentos estuarinos da Lagoa dos Patos (Rio Grande-RS)**. Dissertação de Mestrado. Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande-RS, 2004.

IGNÁCIO, G. M.; **Avaliação da contaminação por hidrocarbonetos em água, sedimento e ostras do complexo estuarino da Baía de Paranaguá (Paraná – Brasil)**. Dissertação de Mestrado. Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande-RS, 2007.

IRWIN, R. J.; **Environmental contaminants encyclopedia benzo(a)pyrene (BaP) entry**. National Park Service, 1997.

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

JCPDS – **Internacional Centre for Diffraction Data**, v. 1.30. 1997.

JEFFERY, P.G. & HUTCHISON, D.; **Chemical methods of rock analysis**, Pergamon, Oxford, 1981.

KIM, M. K.; **Stable carbon isotope ratio of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment: validation of isolation and stable carbon isotope analysis methods**. Tese de Doutorado. Texas A&M University, Texas, 2004.

KIWI, J.; NADTOCHENKO, V.; **Photoinduced mineralization of xylydine by the Fenton reagent. 2. Implications of the precursors formed in the dark.** Environ. Sci. Technol., n. 32, p. 3282-3285, 1998.

LANÇAS, F. M.; **Extração em fase sólida (SPE).** São Carlos, Ed. Rima, 2004.

LANÇAS, F. M.; **Cromatografia em fase gasosa.** São Carlos, Ed. Acta, 1993.

LELIS, M. F. F. L.; **Ferritas dopadas com níquel ou cobalto: síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Minas Gerais, 2003.

LELIS, M. F. F.; COSTA, R. C. C.; OLIVEIRA, R. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M.; **Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions.** Journal of Hazardous Materials B, v. 129, p. 171-178, 2006.

LINDEN, K. G.; SHEMER, H.; **Photolysis, oxidation and subsequent toxicity of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, n. 187, p. 186-195, 2007.

LOURENÇO, R. A.; **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas.** Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo (São Paulo-SP), 2003.

MARIANO, J. B.; **Impactos ambientais do refino de petróleo.** Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005.

MELECCHI, M. I. S.; **Caracterização química de extratos de *Hibiscus tiliaceus* L: estudo comparativo de métodos de extração.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRS), Porto Alegre-RS, 2005.

MENICONI, M. F. G.; **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente: diferenciação de fontes em sedimentos e metabólitos em bile de peixes**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal-RN, 2007.

MESQUITA, A. C.; **Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro-RJ, 2004.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 518/GM**. Brasília-DF, 2004.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Ofício nº 816-F-03-016**, 2003.

MIERZWA, J. C.; **O uso racional e o reuso como ferramentas para o gerenciamento de águas e efluentes na indústria – estudo de caso da Kodak brasileira**. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo (USP), São Paulo–SP, 2002.

MONTEIRO, J. P.; **Gerenciamento de água na indústria de refino de petróleo e as perspectivas de reuso**. 1º Congresso Acadêmico Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, v. 1, p. 1-12, 2004.

NETTO, A. D. P. et al; **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica**. Química Nova, v. 23, n.6, p. 765-773, 2000.

NEYENS, E., BAEYENS, J.; **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique**. Journal of Hazardous Materials B, v. 98, p. 33-50, 2003.

NRC – National Research Council; **Oil in the sea, inputs, fates and effects**. National Academy Press, Washington, 1985.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C.; **Fundamentos e aplicações ambientais do processo Fenton e foto-Fenton.** Química Nova, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES; **Council Directive 98/EC on the quality of water intended for human consumption**, 1998.

PAVANI, F. C.; **Aplicação de biomarcadores de ácidos graxos na caracterização da cadeia alimentar da Baía de Paracas, Peru.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória-ES, 2006.

PEDERZOLLI, E. M.; **Comparação de áreas submetidas a impacto pelo refino de petróleo (RS).** Dissertação de Mestrado. Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande-RS, 2006.

PEREIRA, R. C.; **Desenvolvimento e aplicação de uma nova metodologia para análise de especiação de selênio em efluentes hídricos de refinaria de petróleo.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC), Rio de Janeiro-RJ, 2004.

POPP, P.; CAJTHALML, T.; MODER, M.; KACER, P.; SASEK, V.; **Study of fungal degradation products of polycyclic aromatic hydrocarbons using gas chromatography with ion trap mass spectrometry detection.** Journal of Chromatography A, n. 974, p. 213-222, 2002.

POUPIN, P.; PAGNOUT, C.; FRACHE, G.; MAUNIT, B.; MULLER, J.; FÉRARD, J.; **Isolation and characterization of a gene cluster involved in PAH degradation in *Mycobacterium* sp. strain SNP11: expression in *Mycobacterium smegmatis* mc²155.** Research in Microbiology, n. 158, p. 175-186, 2007.

RAMONI, M. C.; **Estudo da fotodegradação de petróleo por ressonância paramagnética eletrônica (RPE).** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina-PR, 2000.

RICE, J. E.; HOSTED, T. J. Jr.; LAVOIE, E. J.; **Fluoranthene and pyrene enhance benzo(a)pyrene - DNA adduct formation in vivo in mouse skin.** Cancer Lett, v. 24, n. 3, p. 327-333, 1984.

RODRIGUEZ, R. M.; **Estudo da emissão de íons estáveis e metaestáveis (LiF)_nLi⁺ induzida por fragmentos de fissão do ²⁵²Cf.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC), Rio de Janeiro-RJ, 2003.

SANTOS, S. S.; SILVA, P. T. S.; FILHO, N. M. L.; SILVA, V. L.; MOTTA, M.; **Avaliação da degradação dos HPAs num solo contaminado por óleo diesel.** 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande-MS, p. 1-8, 2005.

SILVA, D. N.; **Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal-RN, 2002.

SILVA, M. R. A.; OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; **Estudo da aplicação do processo foto-Fenton solar na degradação de efluentes de indústria de tintas.** Eclética Química; v. 29, n. 2, p. 19-26, 2004.

SILVA, P. R.; **Tratamento fotoquímico do efluente de refino do petróleo.** Relatório de Conclusão de Estágio Supervisionado. Universidade Estadual de Londrina (UEL), Londrina-PR, 2003.

TAKAHASHI, G.; KINOSHITA, K.; HASHIMOTO, K.; YASUHIRA, K. ; **Identification of benzo(a)pyrene metabolites by gas chromatograph-mass spectrometer.** Cancer Research v. 39, p. 1814-1818, 1979.

TITO, M. J. B.; **Estimativa de parâmetros utilizados em um modelo de multimeios – aplicação na Baía de Guanabara.** Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC), Rio de Janeiro-RJ, 2003.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. **Method 8270D – Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS)**. 2007.

VASCONCELOS, P. C.; ARTAXO, P. E.; CICCIOLO, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M.; **Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica**. Química Nova, v. 21, nº 4, p. 385-393, 1998.

WITT, G.; **Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea**. Pergamon v. 31, n. 4-12, p. 237-248, 1995.

YAMADA, T. M.; **Determinação de fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos em sedimentos de ambientes aquáticos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos-SP, 2006.

APÊNDICE

1. CURVA DE CALIBRAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Foi feita a curva de calibração da solução de azul de metileno (Figura 1) em equipamento de espectrofotômetro para se detectar a concentração exata de cada amostra no decorrer do processo.

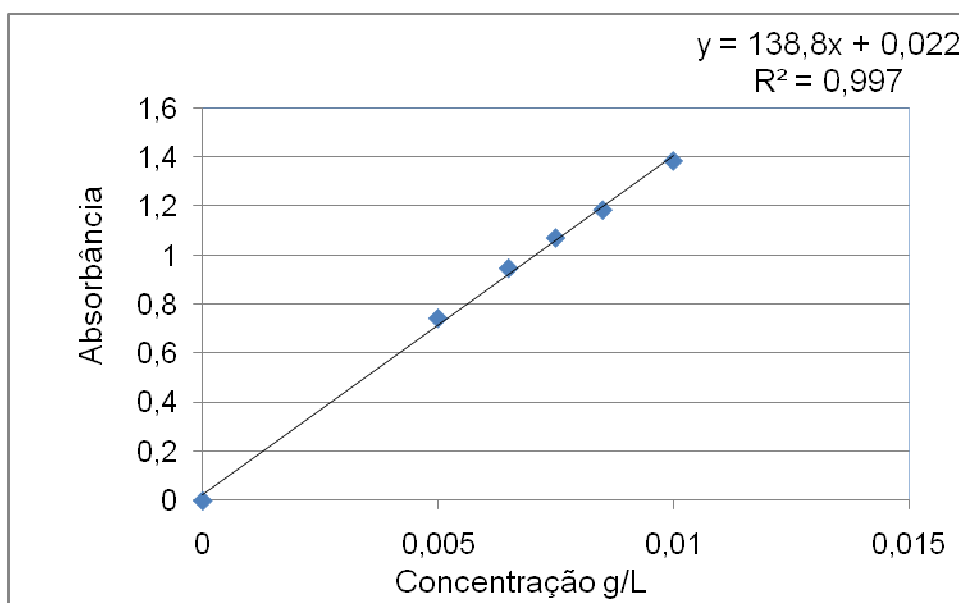


Figura 1: Curva de calibração do azul de metileno

2. CURVA DE CALIBRAÇÃO DO PADRÃO INTERNO FENANTRENO D10

Foi feita a curva de calibração da fenantreno D10, utilizado como padrão interno (Figura 2), com o intuito de se observar a sensibilidade do equipamento de CG/EM utilizado.

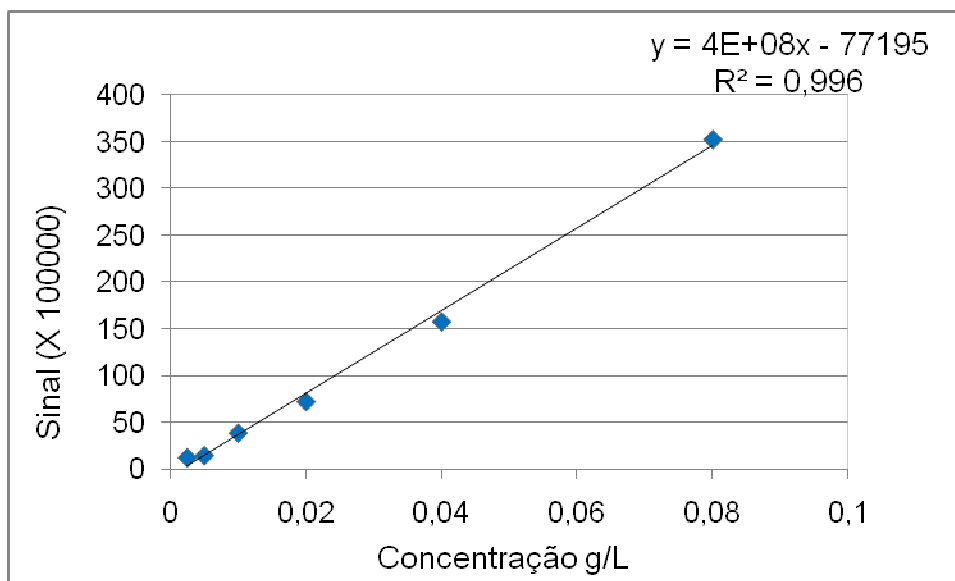


Figura 2: Curva de calibração do fenantreno D10.

3. DEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO EM SOLUÇÃO AQUOSA COM ÁCIDO ASCÓRBICO/H₂O₂ E INFLUÊNCIA DE Fe_{2,35}Co_{0,65}O₄ NO PROCESSO

A degradação do corante azul de metileno aconteceu em condições relativamente estáveis e brandas de temperatura e pressão. Nos três ensaios foram utilizadas soluções aquosas de azul de metileno, ácido ascórbico e peróxido de hidrogênio (X g/L). O volume final do ensaio foi de 500 mL

A descoloração foi monitorada através do equipamento de espectrofotometria UV-visível, com comprimento de onda variando entre 400 e 800 nm. A Tabela 1 apresenta os ensaios e seus constituintes.

Tabela 1: Concentração final dos reagentes no sistema.

Ensaio	[A]	[B]	[C]	[D]	Peso de $\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$
1	10mmol/L	0,8mmol/L	60 mmol/L	--	--
2	10mmol/L	0,8mmol/L	60 mmol/L	2 mmol/L	--
3	10mmol/L	0,8mmol/L	60 mmol/L	--	70 mg

[A]: Concentração de azul de metileno; [B]: Concentração de H_2O_2 ; [C]: Concentração de ácido ascórbico; [D]: Concentração de CoCl_2 e [E]: peso de $\text{Fe}_{2,35}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$.

Os resultados estão apresentados na Figura 3 e mostram que a presença da magnetita diminui significativamente o tempo de reação em relação aos demais sistemas.

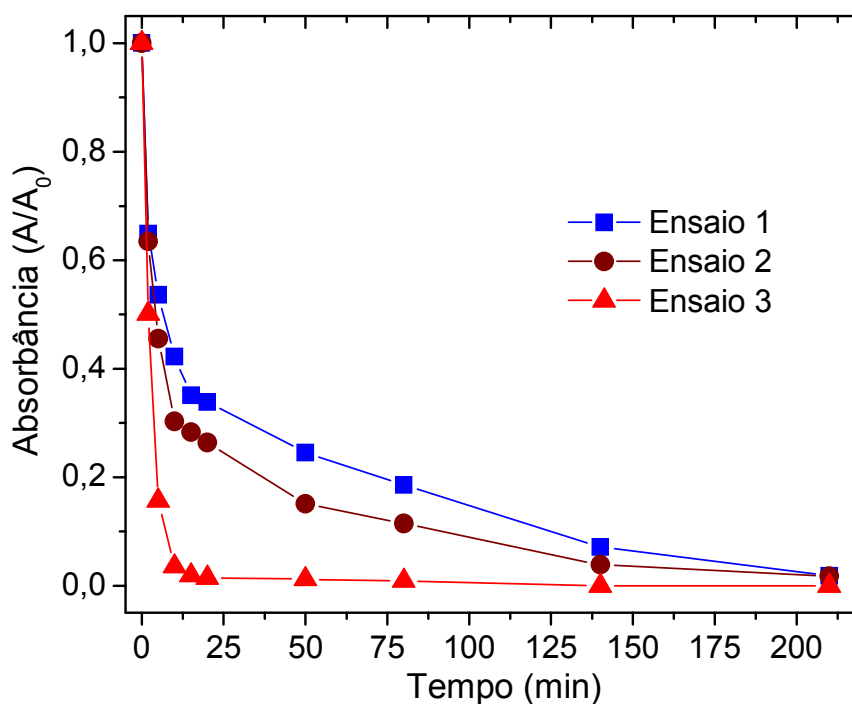


Figura 3: Análise da degradação do azul de metileno nos diferentes sistemas.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)