

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA AMBIENTAL E
GEOQUÍMICA ORGÂNICA**



ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE PIRENO E FENANTRENO

MAITÊ PERIN

Florianópolis

11/2010



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATÓRIO DE QUÍMICA AMBIENTAL E
GEOQUÍMICA ORGÂNICA**



ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE PIRENO E FENANTRENO

Trabalho acadêmico de conclusão de curso submetido à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau Bacharel em Química

MAITÊ PERIN

Orientador: Professor Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Florianópolis

11/2010

MAITÊ PERIN

ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE PIRENO E FENANTRENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina QMC5512 - Estágio Supervisionado II da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do grau Bacharel em Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Cristiane Luisa Jost – UFSC

Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges – UFSC

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira – UFSC

Florianópolis

11/2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus e aos meus pais e irmãos, que me incentivaram incondicionalmente, com muito amor e carinho.

Ao Professor e orientador Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira, pela oportunidade de iniciar na pesquisa, pela atenção dedicada e todo o ensinamento transmitido, o meu MUITO OBRIGADO.

A todos os demais professores da Universidade Federal de Santa Catarina, por terem sido peça fundamental durante todo o meu percurso acadêmico.

Aos colegas do laboratório 216: Ana Carolina, Fernando, Giovana, Kalya, Keline, Martinho, Patrícia, Paulo, pela convivência diária, por compartilharem comigo os melhores momentos nessa caminhada, sempre dispostos a me ajudar e em especial a **Morgana** por toda a ajuda e paciência empregadas em me fazer sempre buscar o melhor.

Aos colegas vizinhos do laboratório 214, pelo estímulo, companhia diária nos cafés do grupo, o que tornou tudo mais divertido.

Aos colegas do laboratório de analítica: Naysla, Francine e Ligia que sempre me apoiaram e incentivaram a seguir em frente.

Aos amigos que conquistei durante a graduação, em especial a Simone, Paola, Daiane, Giliane que acompanharam a caminhada no desenvolvimento deste trabalho.

As minhas amigas Raquel, Tatiane Lima, Tatiane Bevilacqua, Rebecca, Micheli e Sarah pela paciência e distrações nos momentos de maior stress, adoro vocês.

A PRAE/UFSC, pela concessão da Bolsa Permanência.

Uma pessoa inteligente resolve um problema, um sábio o previne.
[Albert Einstein]

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iv
RESUMO.....	v
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1 – Petróleo.....	2
2.2 – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA).....	3
2.3 – Exposição e toxicidade dos HPA.....	5
2.4 – Processos Oxidativos Avançados (POA).....	9
2.5 – Fotooxidação de HPA.....	12
3. OBJETIVOS.....	15
3.1 – Objetivo Geral.....	15
3.2 – Objetivos Específicos.....	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1 – Reagentes e solventes:.....	15
4.2 – Equipamentos.....	15
4.3 – Limpeza da Vidraria.....	16
4.4 – Preparo da solução de H ₂ O ₂	16
4.5 – Preparo das soluções padrão de HPA.....	16
4.5.1 – <i>Pireno</i>	16
4.5.2 – <i>Fenantreno</i>	17
4.6 – Preparo das amostras com adição de H ₂ O ₂	17
4.7 – Irradiação das amostras.....	18
4.8 – Análises das Amostras por Espectroscopia de Fluorescência.....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5.1 – Determinações dos comprimentos de onda.....	19
5.2 – Curvas de calibração.....	20
5.3 – Tratamento com processo oxidativo sem irradiação.....	22
5.4 – Tratamentos Fotoquímicos.....	24
5.4.1 – <i>Fotólise direta</i>	24
5.4.2 – <i>Fotooxidação com sistema homogêneo UV/H₂O₂</i>	26

5.5 – Comparação entre os métodos	29
6. CONCLUSÃO	31
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos 16 HPA prioritários em estudos ambientais de acordo com a EPA.	4
Figura 2. Estrutura do Pireno.....	5
Figura 3. Estrutura do Fenantreno.....	5
Figura 4. Esquema de reação proposto para fotodegradação do naftaleno em meio aquoso	14
Figura 5. Câmara utilizada para irradiação das soluções: a) parte frontal mostrando sistema de agitação; b) parte interna mostrando lâmpada de vapor de Hg e tubos de quartzo.	18
Figura 6. Espectro de emissão de fluorescência do pireno em água.	19
Figura 7. Espectro de emissão de fluorescência do fenantreno em água.	20
Figura 8. Curva de calibração para pireno em água com valores entre 0,1 e 0,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=3$).	21
Figura 9. Curva de calibração para fenantreno em água com valores entre 1,0 e 7,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=3$).	21
Figura 10. Espectro de fluorescência do pireno em solução aquosa (pH 6,0) com H_2O_2 a 14,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e diferentes tempos de reação.	23
Figura 11. Espectro de fluorescência do fenantreno em solução aquosa (pH 3,0) com H_2O_2 a 0,43 mmol L^{-1} e diferentes tempos de reação.	23
Figura 12. Espectro de fluorescência do pireno em solução aquosa após diferentes tempos de exposição à irradiação UV.	24
Figura 13. Espectro de fluorescência do fenantreno em solução aquosa após diferentes tempos de exposição à irradiação UV.	25
Figura 14. Curva cinética do pireno com irradiação UV.	25
Figura 15. Curva cinética do fenantreno com irradiação UV.	26
Figura 16. Espectro de fluorescência do pireno em solução aquosa (pH 11,0) com H_2O_2 a 7,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em sistema UV/ H_2O_2 com diferentes tempos de reação.	27
Figura 17. Curva cinética do pireno com sistema UV/ H_2O_2	28

Figura 18. Espectro de fluorescência do fenantreno em solução aquosa (pH 11,0) com H_2O_2 a $0,43 \text{ mmol L}^{-1}$ em sistema UV/ H_2O_2 com diferentes tempos de reação.	28
Figura 19. Curva cinética do fenantreno com sistema UV/ H_2O_2	29
Figura 20. Comparação entre os diferentes métodos utilizados na degradação do pireno.	29
Figura 21. Comparação entre os diferentes métodos utilizados na degradação do fenantreno.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos 16 HPA considerados poluentes prioritários pela EPA.....	3
Tabela 2. Níveis de HPA encontrados em amostras ambientais e biológicas	6
Tabela 3. Valores referenciais para água subterrânea, considerando-se um solo com teor de argila e de matéria orgânica de 0%.....	7
Tabela 4. Valores referenciais para água subterrânea.....	8
Tabela 5. Valores referenciais para água doce classe I.....	8
Tabela 6. Potencial redox de alguns oxidantes.....	10
Tabela 7. Processo via radical livre (cisão homolítica de RH com geração direta de R• sem envolvimento de 1O_2).....	13
Tabela 8. Porcentagem de degradação dos HPA em diferentes condições reacionais, sem irradiação: pireno 10 min e fenantreno 60 min de reação.....	22
Tabela 9. Porcentagem de degradação dos HPA em pH 6,0 com fotólise direta ..	24
Tabela 10. Porcentagens de degradação dos HPA em diferentes condições reacionais no sistema UV/H ₂ O ₂ : pireno 10 min e fenantreno 60 min de irradiação.	27

LISTA DE ABREVIATURAS

CETESB: companhia de tecnologia de saneamento ambiental

CONAMA: conselho nacional de Meio ambiente

DNA: ácido desoxirribonucléico

EPH: eletrodo padrão de hidrogênio

EPA: do inglês *Environmental Protection Agency* – agência de proteção ambiental

GC-MS: do inglês *Gas Chromatography with Mass Spectrometry* – Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas

HPA: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IPCS: do inglês *International Programme on Chemical Safety* - Programa Internacional de Segurança Química

IUPAC: do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry* - União Internacional de Química Pura e Aplicada

K_{ow}: coeficiente de partição octanol/água

LD: limite de detecção

LQ: limite de quantificação

MO: matéria orgânica

POA: processos oxidativos avançados

POPs: poluentes orgânicos Persistentes

R²: coeficiente de correlação linear

SD: do inglês *Standard Deviation* - Desvio Padrão

UV: ultravioleta

RESUMO

Devido às várias fontes de contaminação e aos riscos que os HPA trazem à saúde humana foi realizado este trabalho com o intuito de avaliar a cinética de degradação dos HPA (pireno e fenantreno), em água, por meio de processos oxidativos avançados. Os processos oxidativos avançados utilizados para a degradação das amostras foram: H_2O_2 , UV/ H_2O_2 e fotólise direta com UV. Foram investigadas as variáveis pH e concentração de peróxido de hidrogênio. Para a irradiação, foi utilizada lâmpada de vapor de Hg com potência de 36 W em câmara de irradiação. Ambas as amostras foram irradiadas por um período de 60 min, sendo coletadas amostras para análise por fluorescência em intervalos de 10 min. O processo utilizando apenas H_2O_2 como oxidante mostrou ser pouco eficiente na degradação das amostras de pireno e fenantreno com valores inferiores a 15 % e 60% de degradação, respectivamente. O decaimento da intensidade de fluorescência foi maior no processo de fotólise direta para as duas amostras de HPA. A amostra de pireno apresentou degradação de 99% e a amostra de fenantreno, 96% de degradação. No processo UV/ H_2O_2 , o decaimento na intensidade de fluorescência foi mais rápido para a amostra de pireno com um $k_{\text{obs}} = 46 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Para a amostra de fenantreno foi observado um $k_{\text{obs}} = 14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, não muito diferente do valor encontrado para essa amostra na fotólise direta ($k_{\text{obs}} = 13 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$).

Palavras-chave: *pireno, fenantreno, fotodegradação, processos oxidativos avançados.*

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A utilização do petróleo traz grandes riscos para o meio ambiente desde o processo de extração, transporte, refino, até o consumo (com a produção de gases que poluem a atmosfera). Os piores danos acontecem durante o transporte de combustível, com vazamentos de grande escala em oleodutos e navios petroleiros. Os vazamentos de petróleo produzem um fenômeno conhecido como "maré negra", que ocorre quando uma película do produto, com densidade diferente da água, forma-se na superfície do mar. Seu efeito já é letal para as espécies que integram o ecossistema marinho, mas os prejuízos aumentam quando a poluição chega à costa (Paschoal, 2002).

Após um derramamento de petróleo ou derivado em águas naturais, ocorre uma variedade de efeitos físicos, químicos e biológicos. Processos de intemperismo iniciam-se com a evaporação; seguida de fotodegradação, a qual favorece o processo de degradação biológica (Nicodem *et al*, 2001).

O petróleo, além de outras classes de compostos, é formado basicamente por dois grupos de hidrocarbonetos: os alifáticos e os aromáticos. Dentre os aromáticos destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) que formam uma classe de poluentes químicos (Farias, 2006).

De acordo com Herbes & Schwall (1978), a susceptibilidade dos compostos aromáticos está relacionada ao número de anéis de suas estruturas, isto é, quanto menor o número de anéis benzênicos, mais rapidamente é degradado. O grau de alquilação também desfavorece a degradação, isto é, quanto maior o grau de alquilação, menor a taxa de degradação.

Devido aos riscos à saúde representados por estas substâncias, metodologias para descontaminação das áreas atingidas são objeto de constantes estudos. Entre os métodos estudados está a fotocatalise que utiliza processos oxidativos avançados (POA).

Esses processos tem se destacado por sua elevada capacidade de degradação, uma vez que se processam através de uma série de reações químicas e não apenas por transferência de fase, bem como por suas aplicabilidades em um grande número de matrizes (Moreira *et al*, 2005).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Petróleo

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro.

É um combustível fóssil constituído, essencialmente, por uma mistura de hidrocarbonetos, e em proporções menores compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e metais, constituindo a matéria prima para a maioria dos combustíveis que utilizamos (Adão, 2004).

Contém muitas substâncias tóxicas como benzeno, tolueno, xileno além de outras substâncias de baixa massa molar. Da série das parafinas, olefinas até os aromáticos verifica-se que a toxicidade aumenta.

O petróleo é comumente dividido em fração alifática (cerca de 60%), fração aromática (20 a 45%), fração polar e asfaltenos (0 a 40%). A fração alifática contém uma série predominante de hidrocarbonetos saturados lineares, mas também contém hidrocarbonetos ramificados e vários hidrocarbonetos cíclicos e policíclicos (Nicodem *et al.*, 2001).

Os hidrocarbonetos estão subdivididos em classes de acordo com sua estrutura química. Dentre as classes de hidrocarbonetos presentes no petróleo, destacam-se as seguintes: n-alcanos, iso-alcanos, cicloalcanos, aromáticos e cicloalcano aromáticos. A concentração específica dos constituintes depende da origem do petróleo. Cada óleo tem uma característica e uma distribuição de hidrocarbonetos diferente (Wang & Fingas, 1997).

Um grupo especial dentro dos aromáticos são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, conhecidos como HPA. Sabe-se que estes compostos, formados por múltiplos anéis de benzeno, são mais resistentes à biodegradação microbológica. São fortemente adsorvidos nos sedimentos, persistindo por muitos anos no ambiente. Alguns exemplos mais comuns de HPA presentes no petróleo e derivados são o naftaleno, antraceno, fenantreno e benzo(a)pireno e seus vários isômeros (CETESB).

2.2 – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Os HPA são caracterizados por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados. São formados natural ou antropogenicamente. Estão presentes na fração aromática do petróleo e são compostos relativamente estáveis, considerados como os principais responsáveis pelos danos ambientais. (Yamada *et al.*, 2003)

São especialmente tóxicos e potencialmente carcinogênicos ao homem (Cole, 1994) e aos organismos marinhos. Segundo GESAMP (1991), há fortes evidências que os HPA são capazes de causar câncer em peixes e moluscos. Sua atividade mutagênica está fortemente relacionada com o formato da estrutura molecular. A estrutura molecular dos isômeros dos HPA, portanto, está diretamente relacionada com a atividade biológica e conseqüentemente com sua toxicidade (Donnelly *et al.*, 1998). Os HPA são solúveis em solventes orgânicos, mas apresentam baixa solubilidade em água. De modo geral, quanto maior a massa molar, mais baixa a solubilidade, conforme pode ser observado na Tabela 1 (CETESB).

A Tabela 1 apresenta os principais HPA e algumas de suas propriedades físico-químicas.

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos 16 HPA considerados poluentes prioritários pela EPA (IPCS, 1998)

Composto	Número de anéis	Massa Molar (g mol⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade (mg L⁻¹)	Log K_{ow}
Naftaleno	2	128,17	81	218	31,7	3,40
Acenaftileno	3	152,20	92	265	16,1	4,07
Acenafteno	3	154,21	95	279	3,47	3,93
Fluoreno	3	166,22	116	295	1,98	4,18
Antraceno	3	178,12	216	342	7,3x10 ⁻²	4,60
Fenantreno	3	178,23	101	340	1,29	4,50
Pireno	4	202,26	149	360	1,4x10 ⁻¹	5,18
Fluoranteno	4	202,26	111	375	2,6x10 ⁻¹	5,22
Benzo(a)antraceno	4	228,29	158	400	1,4x10 ⁻²	5,61
Criseno	4	228,29	255	448	2,0x10 ⁻³	5,91
Benzo(a)pireno	5	252,31	179	496	3,8x10 ⁻³	6,50
Benzo(b)fluoranteno	5	252,32	167	481	1,2x10 ⁻³	6,12
Benzo(k)fluoranteno	5	252,32	217	480	5,5x10 ⁻⁴	6,84
Benzo(g,h,i)perileno	6	276,23	222	545	2,6x10 ⁻⁴	7,10
Indeno(1,2,3-cd)pireno	6	276,23	163	536	6,2x10 ⁻²	6,58
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278,35	266	524	5,0x10 ⁻³	6,50

Para HPA com maior massa molar é observado um maior valor de coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}). Este coeficiente é uma medida da lipofilicidade de um composto e é definido como a razão da concentração do mesmo, no equilíbrio, após dissolução em um sistema de duas fases, formadas por água e octanol. Quanto maior o $\log K_{ow}$, maior a lipofilicidade e, conseqüente bioacumulação, bem como, menor será a taxa de biodegradação.

Apesar da solubilidade dos HPA em água ser geralmente muito baixa, a sua oxidação gera espécies mais polares, as quais são mais solúveis em água. (Lopes e Andrade,1996).

Os HPA são rigorosamente controlados no ambiente pela “Environmental Protection Agency” (EPA) dos EUA e também pela Organização Mundial de Saúde, pois além de poluírem o ambiente, alguns são considerados carcinogênicos.

Devido à possibilidade da fusão de um número variável de anéis e das várias posições em que estes anéis podem se ligar entre si, há atualmente mais de 100 HPA reconhecidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). Dentre estes, somente 16 são considerados poluentes prioritários em função das informações físico-químicas, toxicológicas, ambientais e industriais existentes.

A Figura 1 apresenta a estrutura dos 16 HPA poluentes prioritários de acordo com a EPA.

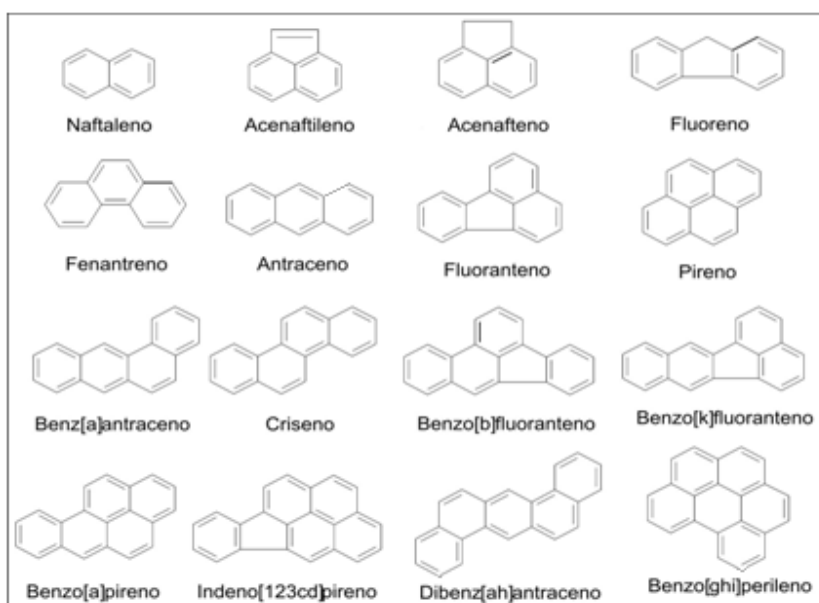


Figura 1. Estrutura dos 16 HPA prioritários em estudos ambientais de acordo com a EPA.

O pireno ($C_{16}H_{10}$), cuja estrutura está representada na Figura 2, está entre os 16 principais HPA, é um hidrocarboneto policíclico aromático com alto rendimento quântico de fluorescência quando excitado com radiação ultravioleta. Sua sensibilidade às propriedades do meio que o rodeia é manifestada em seu espectro de fluorescência, que consiste de um conjunto complexo de bandas provenientes das transições eletrônicas. As bem resolvidas são numeradas de I a V em ordem decrescente de energia. (Baldi, 2005).

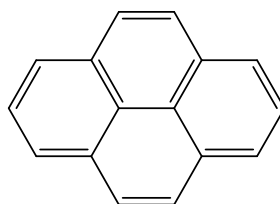


Figura 2. Estrutura do Pireno

O fenantreno ($C_{14}H_{10}$), representado na Figura 3, é um hidrocarboneto policíclico aromático, isômero do antraceno, existente na hulha. Está presente nos esteróis, nos hormônios sexuais, nos glucosídeos cardíacos, nos ácidos biliares, nos alcalóides do grupo da morfina e da apomorfina. A exposição ao fenantreno pode causar alergia na pele mesmo que em baixas concentrações, assim como coceiras e erupções cutâneas. Doses de fenantreno da ordem de 225 ng g^{-1} são capazes de produzir efeitos crônicos na biota marinha. Não é considerado carcinogênico, porém causa danos à saúde humana. (ACPO, 2006).

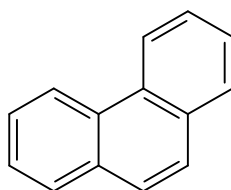


Figura 3. Estrutura do Fenantreno

2.3 – Exposição e toxicidade dos HPA

A preocupação com a presença de HPA no ambiente deve-se à possibilidade destes compostos reagirem diretamente ou após transformações metabólicas (ativações) com o DNA, tornando-se mutagênicos e carcinogênicos ao homem e aos animais. Os HPA e seus derivados estão associados ao aumento de incidência

de câncer no pulmão, intestino, fígado, pâncreas e na pele do homem (Jacques *et al.*, 2010).

Devido à elevada taxa de mortalidade (cerca de 6,5 milhões de pessoas morrem de câncer anualmente), mostra-se necessário o entendimento, a avaliação e o controle da exposição humana a substâncias que possuam atividade carcinogênica e/ou mutagênica, particularmente quando se sabe que a grande maioria dos cânceres resulta de interações genéticas e ambientais (Netto *et al.*, 2000).

A introdução desses poluentes no ambiente ocorre a partir de numerosas fontes, tais como os motores de exaustão à gasolina e especialmente os de combustão a diesel, o “alcatrão” presente na fumaça de cigarro, a superfície de alimentos chamuscados ou queimados e outros processos de combustão nos quais o carbono ou o combustível não são completamente convertidos em CO ou CO₂. Embora constituam apenas cerca de 0,1% do material particulado transportado por via aérea, sua existência como poluente do ar é preocupante (Baird, 2002).

Processos de combustão de matéria orgânica seriam responsáveis pela introdução de cerca de 1000 toneladas/ano de HPA no ambiente, das quais os veículos motorizados responderiam por cerca de 80 toneladas/ano.

Também em ambientes aquáticos os HPA são sérios poluentes. São provenientes da produção de derivados do alcatrão de hulha, o creosoto, um preservante da madeira que é usado nas embarcações de pescaria, e também de derramamentos de óleo de navios-tanque, refinarias e locais de perfuração de petróleo situados a pouca distância de praias (Baird, 2002).

Os níveis de HPA encontrados em amostras ambientais e biológicas são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Níveis de HPA encontrados em amostras ambientais e biológicas (adaptado de Netto *et al.*, 2000)

Tipo de amostra	Concentração
Ar	1,3 a 500 ng m ⁻³
Solo	0,8 ng kg ⁻¹ a 100 mg kg ⁻¹
Água	2,5 a 500 ng L ⁻¹
Plantas	< 150 µg kg ⁻¹
Alimentos	0,1 a 20 µg kg ⁻¹

A legislação existente sobre HPA está vigente principalmente nos Estados Unidos e na União Européia.

Outra legislação reconhecida internacionalmente é a lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea, proposta em 1994 pelo governo holandês. A Tabela 3 apresenta os valores referenciais de HPA para água subterrânea.

Tabela 3. Valores referenciais para água subterrânea, considerando-se um solo com teor de argila e de matéria orgânica de 0%.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos			
Substância	Concentração em peso seco ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	Valor de Referência	Valor de Alerta	Valor de Intervenção
Naftaleno	0,1	35	70
Fenantreno	0,02	2,5	5,0
Antraceno	0,02	2,5	5,0
Fluoranteno	0,005	0,5	1,0
Benzo(a)antraceno	0,002	0,25	0,5
Criseno	0,002	0,026	0,05
Benzo(k)fluoranteno	0,001	0,026	0,05
Benzo(a)pireno	0,001	0,026	0,05
Benzo(ghi)perilene	0,0002	0,025	0,05
Indenol(1,2,3cd)pireno	0,0004	0,025	0,05

Fonte: Lista Holandesa, 1994.

Os valores apresentados na Tabela 3 são descritos a seguir.

Valor de Referência: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea, que define um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea.

Valor de Prevenção ou alerta: é a concentração de determinada substância, acima da qual podem ocorrer alterações prejudiciais à qualidade do solo e da água subterrânea.

Valor de Intervenção: é a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição genérico.

Na legislação brasileira os órgãos que tratam da contaminação por HPA são o CETESB (Tabela 4) e o CONAMA (Tabela 5).

Tabela 4. Valores referenciais para água subterrânea.

Substância	Intervenção ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzo(a)antraceno	1,75
Benzo(a)pireno	0,70
Dibenzo(a,h)antraceno	0,18
Fenantreno	140
Indeno (1,2,3-c,d)pireno	0,17
Naftaleno	140

Fonte: CETESB, 2005

Tabela 5. Valores referenciais para água doce classe I.

Substância	Valor máximo ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Benzo(a)antraceno	0,05
Benzo(a)pireno	0,05
Benzo(b)fluoranteno	0,05
Benzo(k)fluoranteno	0,05
Criseno	0,05
Dibenzo(a,h)antraceno	0,05
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,05

Fonte: CONAMA 357, 2005

A classificação de água doce classe I citada na Tabela 5, refere-se a águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000;
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película;
- e
- e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

De acordo com as Tabelas 4 e 5, percebe-se que para água poucos HPA são controlados por órgãos brasileiros.

2.4 – Processos Oxidativos Avançados (POA)

Na maioria dos casos, a água poluída antropogenicamente, pode ser eficazmente tratada através de métodos biológicos, adsorção em carbono ativado ou de outros adsorventes, ou remoção e tratamentos químicos (floculação, filtração, oxidação térmica, cloração, ozonização, etc.). No entanto, em alguns casos, esses procedimentos não são suficientes para alcançar o grau de pureza exigido pela lei ou pelo uso final. Nesses casos, tecnologias ou processos oxidativos avançados (TOA ou POA) são novos métodos eficientes para tratamento de água, que têm proporcionado muitos bons resultados nos países industrializados e estão começando a ser empregados em regiões em desenvolvimento (Litter, 2005).

Processos oxidativos avançados são baseados em processos físico-químicos que produzem profundas mudanças na estrutura das espécies químicas. O conceito foi inicialmente criado por Glaze *et al.*, 1989, que definiu como POA processos que envolvem geração e uso de poderosas espécies transitórias, principalmente o radical hidroxila ($\text{HO}\bullet$). Esta espécie pode ser gerada por meio fotoquímico (incluindo luz solar) ou por outras formas de energia, e tem uma alta eficiência para oxidação da matéria orgânica (MO). POA são geralmente divididos em processos não-fotoquímicos e processos fotoquímicos.

A alta eficiência termodinâmica e cinética dos POA se deve à participação de radicais. O radical hidroxila pode atacar praticamente todos os compostos orgânicos e reage de 10⁶ a 10¹² vezes mais rápido que oxidantes alternativos, tais como Ozônio (O_3). Na Tabela 6, pode-se observar que, depois do flúor, $\text{HO}\bullet$ é o oxidante mais energético (Litter, 2005).

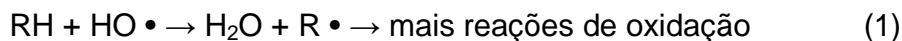
Tabela 6. Potencial redox de alguns oxidantes

Espécies	$E^0(V, 25\text{ }^\circ\text{C})^*$
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical Peridroxila	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

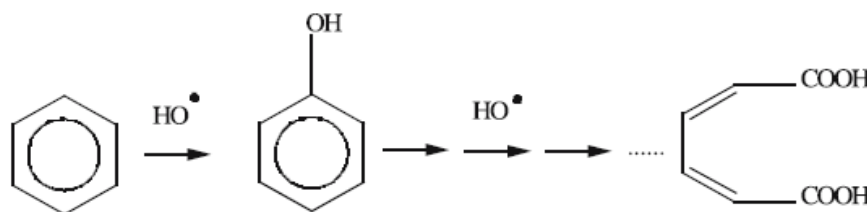
*O potencial redox se refere ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH)

Outras espécies ativas de oxigênio são o radical superóxido, $\text{O}_2^{\bullet -}$, e seu conjugado na forma ácida, o radical hidroperoxila HO_2^{\bullet} , e estes também são produzidos em muitos POA, mas eles são muito menos ativos do que HO^{\bullet} .

Quando um composto poluente alvo é atacado por HO^{\bullet} , três principais mecanismos podem estar envolvidos na degradação de compostos orgânicos: abstração de hidrogênio, adição ou substituição de OH e transferência de elétrons. A abstração de hidrogênio é geralmente o primeiro passo para muitos compostos ácidos:



Se o alvo é um composto aromático, a primeira etapa é a hidroxilação do anel. O ataque do radical HO^{\bullet} leva à abertura do anel e à formação de estruturas abertas conjugadas, conforme esquema 1:



Esquema 1. Ataque do radical hidroxila à um composto aromático.

A maioria dos POA pode ser aplicado para a recuperação e desintoxicação de águas de volumes baixo ou médio. Águas subterrâneas, superficiais e residuais podem ser tratadas, dando origem à destruição ou à transformação de resíduos perigosos ou poluentes refratários, oferecendo várias vantagens sobre os métodos convencionais de tratamento (Litter, 2005).

Uma das características mais importantes é que os poluentes não são apenas transferidos de uma fase para outra, mas eles são quimicamente transformados, levando, em muitos casos, à completa mineralização (destruição) do poluente. Em consequência, processos oxidativos avançados são muito úteis para o tratamento de poluentes refratários resistentes a outros tratamentos, como, por exemplo, tecnologias biológicas (Litter, 2005).

Como a destruição total do poluente não é sempre necessária, POA são especialmente úteis em dois casos:

- (a) como um pré-tratamento para transformar poluentes recalcitrantes em compostos mais biodegradáveis; ou
- (b) como um pós-tratamento, para águas de saneamento antes de sua descarga para os corpos receptores.

POA são desenvolvidos e comercializados, em grau variável, e estão sendo submetidos a mudanças constantes conforme os avanços tecnológicos acontecem. Atualmente, UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃, UV / Fenton e UV/TiO₂ estão sendo total ou parcialmente comercializados.

É possível usar um processo direto fotolítico para o tratamento de águas e efluentes, sem a adição de reagentes químicos. Por exemplo, a 254 nm um fóton é equivalente a 4,89 eV, energia suficiente para produzir rupturas homolítica ou heterolítica nas moléculas. Irradiação direta leva à promoção de uma molécula do

estado fundamental para um estado singlete excitado, então um intersistema cruzado pode produzir tripletes. Tais estados excitados podem sofrer heterólises, homólises ou fotoionização, entre outros processos. Na maioria dos casos, a ruptura homolítica produz radicais, de acordo com a reação 3:



Estes radicais iniciam reações em cadeia para produzir os produtos finais de baixa massa. Na presença de oxigênio, reações adicionais que geram radical superóxido são possíveis:



Embora seu poder oxidante não seja muito elevado, o radical superóxido é capaz de degradar compostos aromáticos substituídos com alta absorção no intervalo UV (100 a 400 nm) (Litter, 2005).

2.5 – Fotooxidação de HPA

Os HPA absorvem fortemente na região do UV maior que 300 nm (presente na radiação solar) sendo muitos deles rapidamente fotooxidados (Lopes e Andrade, 1996). São também os principais cromóforos, responsáveis pela grande maioria das reações de iniciação na fotooxidação. A absorção máxima é deslocada para comprimentos de onda superiores com o aumento do tamanho das moléculas. Substituintes também alteram as propriedades espectrais, que dependem da natureza do substituinte e da posição de substituição (Santana, 2005).

Os estudos de fotólise de HPA em água feitos por Mill e colaboradores (1981), Steeken e colaboradores (1990), Beltran e colaboradores (1995) e Miller & Olejnik (2001) conduzem à hipótese de que HPA com até três anéis, (como fluoreno, antraceno, naftaleno, acenaftaleno e fenantreno), se decompõem de acordo com um mecanismo que envolve um cátion radical. Enquanto HPA com quatro anéis, (como benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e criseno), seguem um

mecanismo radicalar com a participação do oxigênio no período inicial de reação (Miller & Olejnik, 2001).

Larson & Hunt (1977) e Larson e colaboradores (1979), estudaram o mecanismo de degradação de HPA em água. Segundo esses autores, os HPA podem ser convertidos dentro de uma longa faixa no comprimento de onda UV para o estado excitado e então dar origem a espécies radicalares. A combinação desses radicais com o oxigênio molecular produziria hidroperóxi-radicaís, que através de uma reação em cadeia de auto-oxidação seriam convertidos a quinonas e em seguida a fenóis ou ácidos carboxílicos.

Tem-se sugerido que a oxidação de HPA por radicais livres em água seja o principal processo, afetando sua persistência ou desaparecimento. No entanto, o mecanismo de formação de radicais livres ainda não foi elucidado (Santana, 2005). Na Tabela 7 são mostrados alguns possíveis processos radicalares:

Tabela 7. Processo via radical livre (cisão homolítica de RH com geração direta de R• sem envolvimento de $^1\text{O}_2$) (adaptado de Santana, 2005)

Via térmica	Via Fotoquímica
$\text{RH} \xrightarrow{\Delta} \text{R}\cdot + \text{H}\cdot$	$\text{RH} + h\nu \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}\cdot$
$\text{R}\cdot + {}^3\text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$	$\text{R}\cdot + {}^3\text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$
$\text{ROO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$	$\text{ROO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$
$\text{ROOH} \rightarrow \text{produtos}$	$\text{ROOH} \rightarrow \text{produtos}$

Outra reação possível de uma molécula de HPA, se envolvida pela água, com oxigênio dissolvido e excitada pela radiação, seria a transferência de um elétron com subsequente formação de um cátion-radical e um elétron solvatado. Em condições apropriadas um elétron poderia ser transferido para o oxigênio gerando um ânion superóxido (Miller & Olejnik, 2001).

A degradação de HPA em solução aquosa por transferência de elétrons, com a formação de um cátion radical foi observada para naftaleno (Steenken *et al.*, 1990) e antraceno (Hormann *et al.*, 1991) (Miller & Olejnik, 2001). Um exemplo é o seguinte esquema proposto para o processo de fotooxidação radicalar do naftaleno (Figura 4):

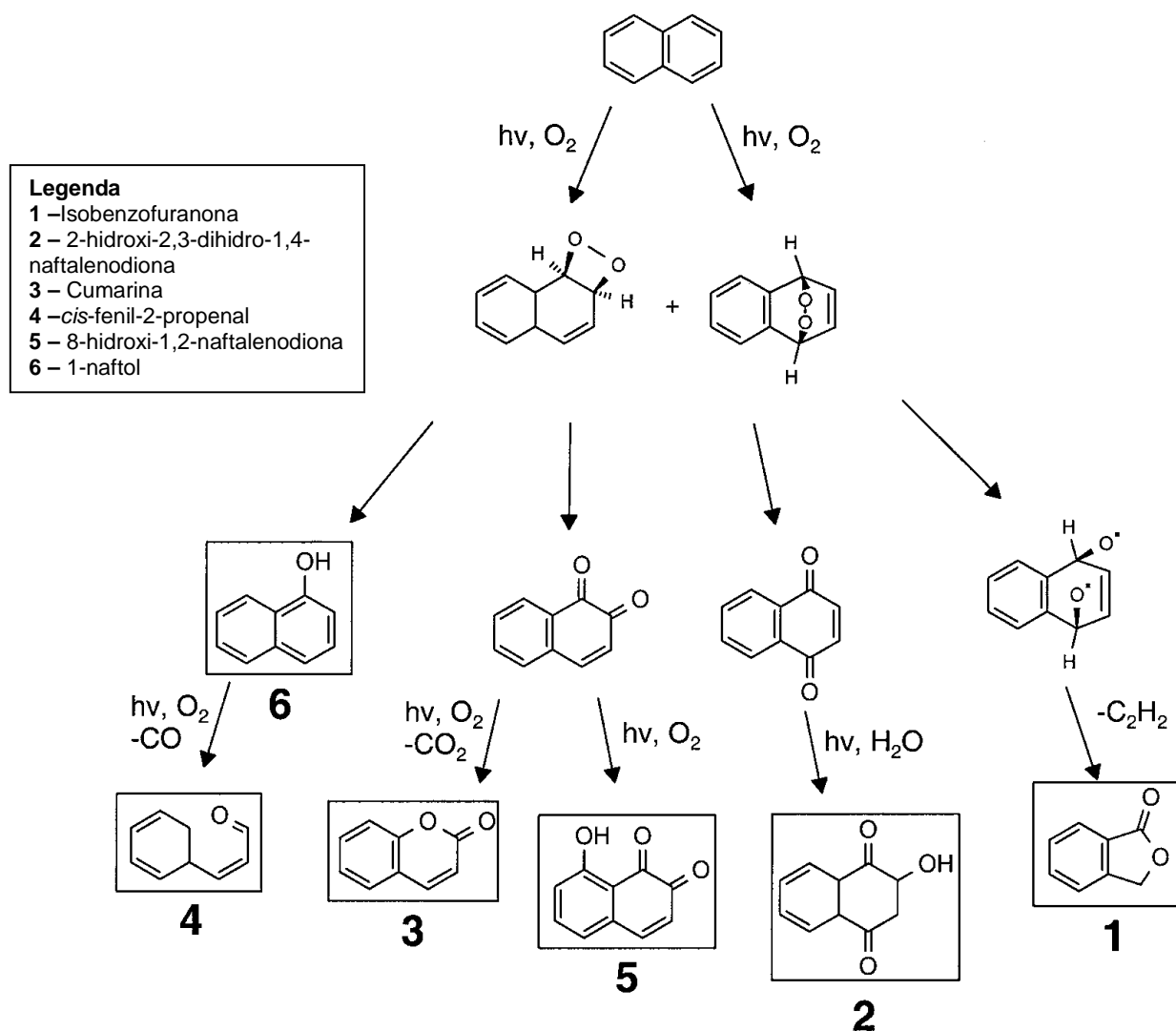


Figura 4. Esquema de reação proposto para fotodegradação do naftaleno em meio aquoso (adaptado de McCONKEY *et al.*, 2002)

Nesse esquema é **observada** a formação de subprodutos da degradação, entre eles estão fenóis, aldeídos e quinonas.

3. OBJETIVOS

3.1 – Objetivo Geral

Avaliar a degradação de HPA em solução aquosa por meio de processos oxidativos avançados.

3.2 – Objetivos Específicos

Estudar a influência do pH e concentração de reagentes na degradação de HPA, pireno e fenantreno, além de determinar a cinética de degradação dos mesmos e então comparar a eficiência dos processos de oxidativos avançados utilizados nos experimentos de degradação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Reagentes e solventes:

Foram utilizados padrões certificados de pireno, Sigma-Aldrich e de fenantreno, AccuStandard e feitas as dissoluções dos mesmos utilizando etanol grau HPLC da marca Vetec. Para a limpeza das cubetas durante as leituras por fluorescência foi utilizado etanol grau PA também da marca Vetec.

As soluções de peróxido de hidrogênio foram preparadas utilizando-se uma solução 30% da marca Vetec.

Todas as vidrarias foram lavadas com Extran MA 02 neutro da marca Merck.

4.2 – Equipamentos

Os padrões de HPA foram pesados em balança Analítica Bel Mark modelo 210A. Depois de preparadas as amostras foram homogeneizadas em Ultra som Ultra Cleaner 1400 – Unique e agitadas em agitador magnético do fabricante Microquímica e modelo MQAMA 301.

Os espectros de fluorescência das amostras foram obtidos em Espectrômetro de Luminescência Perkin-Elmer Modelo LS-5B

Para secagem da vidraria foi utilizada estufa Quimis modelo Q317B242 e em seguida a vidraria foi calcinada em Mufla Quimis modelo Q31824.

O pH inicial da solução foi regulado com pH-metro Sensoglas Sp990M com eletrodo combinado de vidro SC09.

As amostras foram acondicionadas em frascos cilíndricos de quartzo com dimensões 2 cm de diâmetro e 10 cm de altura, com capacidade para 35 mL e levadas para irradiação em câmara de madeira com lâmpada de UV 36 W da marca Sol Nascente, com dimensões 47 x 20 x 14 cm, revestida internamente com papel alumínio.

4.3 – Limpeza da Vidraria

A vidraria utilizada foi mergulhada em solução de Extran 5% (v/v) e enxaguada com água corrente e depois com água desionizada. Para eliminar resíduos orgânicos, parte da vidraria (não volumétrica ou aferida) foi calcinada em mufla a 400°C durante 4 horas. Após o processo de lavagem, a vidraria foi acondicionada em local apropriado e manuseada apenas com o uso de luvas nitrílicas, evitando-se assim qualquer tipo de contaminação.

4.4 – Preparo da solução de H₂O₂

A solução de peróxido de hidrogênio foi preparada em duas concentrações distintas, uma a partir da diluição de 54 µL de solução concentrada 30% em balão volumétrico de 100 mL levando a uma solução final com concentração de 7 µmol L⁻¹ e outra a partir da diluição de 384 µL de solução concentrada 30% em balão volumétrico de 50 mL levando a uma solução final com concentração de 0,1 mol L⁻¹.

4.5 – Preparo das soluções padrão de HPA

4.5.1 – Pireno

Foram adicionados e homogeneizados em balão volumétrico de 100 mL, 0,02 g de pireno em etanol HPLC. O balão foi levado ao ultra-som por 15 minutos e

após este período deixado em repouso por alguns minutos até atingir a temperatura ambiente. A concentração final da solução foi de 1 mmol L^{-1} .

Em seguida a solução estoque foi preparada em balão volumétrico de 25 mL a partir da diluição em etanol HPLC da solução inicial para uma concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$.

A amostra para degradação foi preparada em balão volumétrico de 100 mL pipetando-se uma alíquota de $700 \mu\text{L}$ da solução alcoólica estoque. Completou-se o volume com água desionizada. A concentração final aproximada é de $0,7 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.5.2 – Fenantreno

Foram adicionados e homogeneizados em balão volumétrico de 100 mL, $0,02 \text{ g}$ de Fenantreno em etanol HPLC. O balão foi levado ao ultra-som por 30 minutos e após este período deixado em repouso por alguns minutos até atingir a temperatura ambiente. A concentração final da solução foi de 1 mmol L^{-1} .

A amostra para degradação foi preparada em balão volumétrico de 50 mL pipetando-se uma alíquota de 5 mL da solução alcoólica estoque. Completou-se o volume com água desionizada. A concentração final aproximada é de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.6 – Preparo das amostras com adição de H_2O_2

O volume de cada amostra foi de 35 mL , sendo acondicionado em tubo cilíndrico de quartzo com capacidade para 40 mL .

Para a amostra de pireno foram adicionadas alíquotas de $12, 35$ e $70 \mu\text{L}$ da solução estoque de H_2O_2 de concentração $7 \mu\text{mol L}^{-1}$ e para a amostra de fenantreno foram adicionadas alíquotas de $150, 300$ e $600 \mu\text{L}$ da solução de H_2O_2 de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Os experimentos foram realizados também em diferentes pH, sendo o ajuste feito com solução de ácido clorídrico a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para pH $3,0$ e com solução de hidróxido de sódio a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para pH $11,0$.

4.7– Irradiação das amostras

As exposições à radiação UV foram realizadas utilizando-se um reator fotoquímico que consiste em uma câmara fechada de dimensões 47x20x14 cm (Figura 5) com uma lâmpada de UV comercial de 36 W, marca Sol Nascente. A lâmpada foi afixada na parte lateral da câmara de irradiação.

Ao sistema foi adicionada na parte inferior da câmara de irradiação uma chapa com agitação magnética.

Os tubos de quartzo contendo as amostras a serem irradiadas foram cobertos com tampas de plástico sem contato com a amostra e irradiadas com lâmpada UV sob constante agitação magnética.

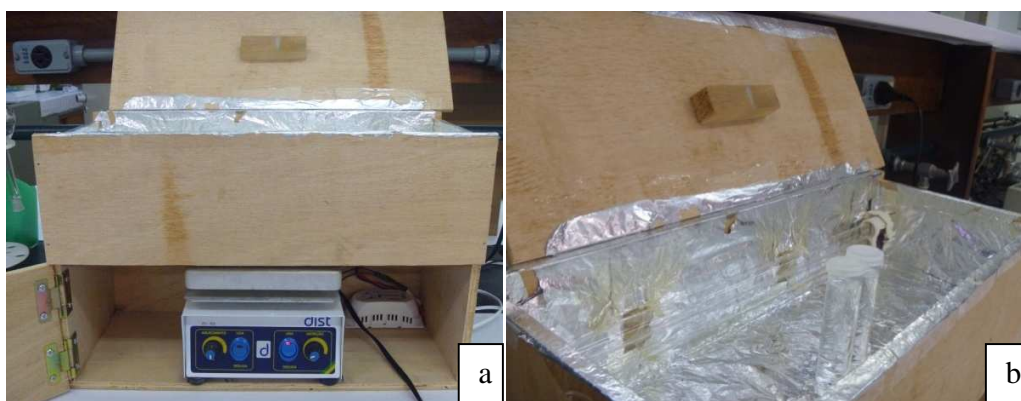


Figura 5. Câmara utilizada para irradiação das soluções: **a)** parte frontal mostrando sistema de agitação; **b)** parte interna mostrando lâmpada de vapor de Hg e tubos de quartzo.

4.8 – Análises das Amostras por Espectroscopia de Fluorescência

Foram recolhidas amostras das soluções de HPA em intervalos de 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos. Espectros de fluorescência foram registrados imediatamente após a coleta com velocidade rápida de varredura (60 nm min^{-1}). Foram utilizadas células de quartzo que foram lavadas com etanol grau PA a cada nova leitura de amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Determinações dos comprimentos de onda

O comprimento de onda utilizado para excitação da molécula de pireno foi de 336 nm sendo esse o de melhor absorção para a molécula.

A leitura do espectro de emissão foi realizada tendo como base o pico I com emissão em 374 nm, já que este possui maior intensidade no espectro de fluorescência, sendo assim possível monitorar faixas menores de concentrações da molécula, além disso, o pico I se mostra mais estável diante da diferença de polaridade entre os solventes.

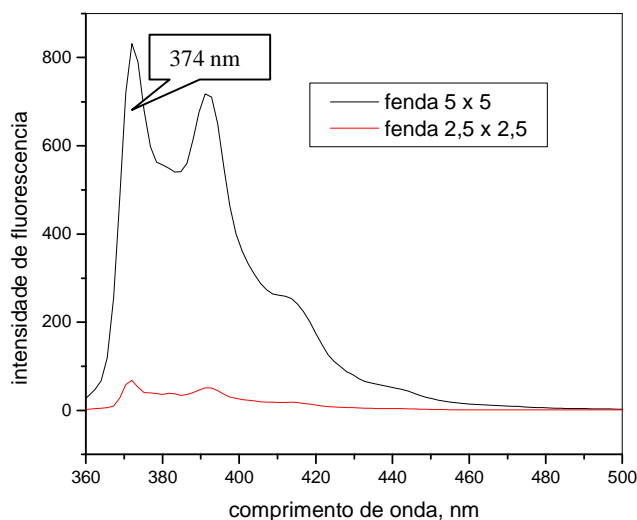


Figura 6. Espectro de emissão de fluorescência do pireno em água.
 $\lambda_{\text{excitação}}$: 336 nm e $\lambda_{\text{emissão}}$: 374 nm

Para o fenantreno foram feitas diluições de 15 vezes para análise das alíquotas que foram recolhidas em intervalos de 10 minutos de irradiação.

O comprimento de onda utilizado para excitação da molécula de fenantreno foi de 290 nm sendo esse o de melhor absorção para a molécula.

A leitura do espectro de emissão foi realizada tendo como base o pico II com emissão em 366 nm, já que este possui maior intensidade no espectro de fluorescência, sendo assim possível monitorar faixas menores de concentrações da molécula.

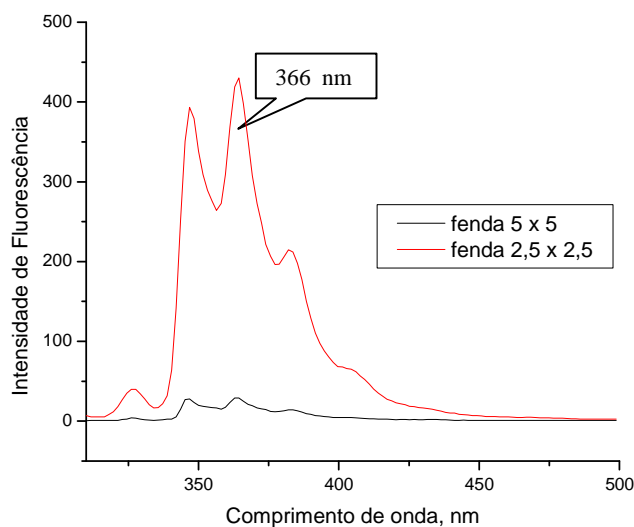


Figura 7. Espectro de emissão de fluorescência do fenantreno em água.
 $\lambda_{\text{excitação}}: 290 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{emissão}}: 366 \text{ nm}$

5.2 – Curvas de calibração

Para quantificação das amostras de HPA, foram realizadas curvas de calibração utilizando software Microcal Origin[®] para obtenção dos valores referentes aos parâmetros analíticos das curvas.

Com os parâmetros da curva e a estimativa do desvio padrão relativo destes parâmetros, foram calculados conforme Ribani (2004), os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) de cada HPA com as equações a seguir:

$$LD = 3,3 \times s/S \quad (5)$$

$$LQ = 10 \times s/S \quad (6)$$

Onde:

s: Estimativa do desvio padrão do coeficiente linear.

S: Coeficiente angular da curva de calibração.

Para a quantificação do pireno durante a degradação foi realizada uma curva de calibração, com valores em triplicata, na faixa de concentração entre 0,1 e 0,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 8).

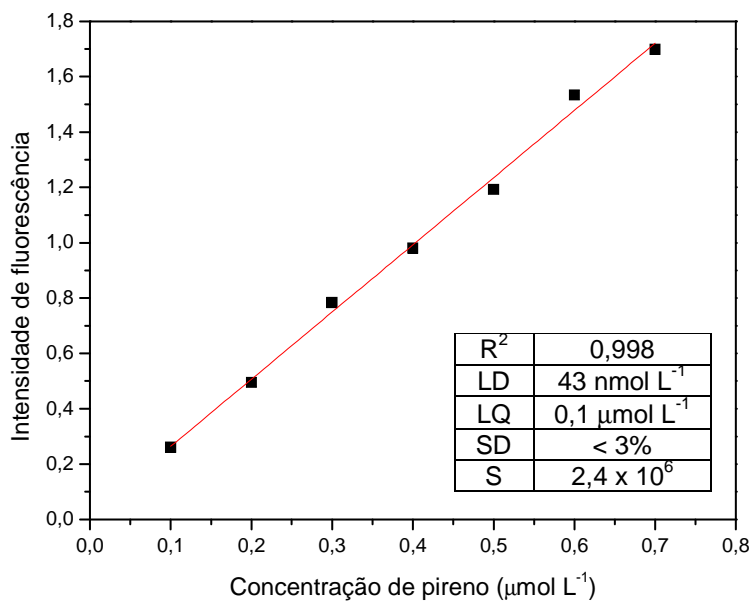


Figura 8. Curva de calibração para pireno em água com valores entre 0,1 e 0,7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=3$).

Para a quantificação do fenantreno foi realizada uma curva de calibração, com valores em triplicata, na faixa de concentração entre 1,0 e 7,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 9).

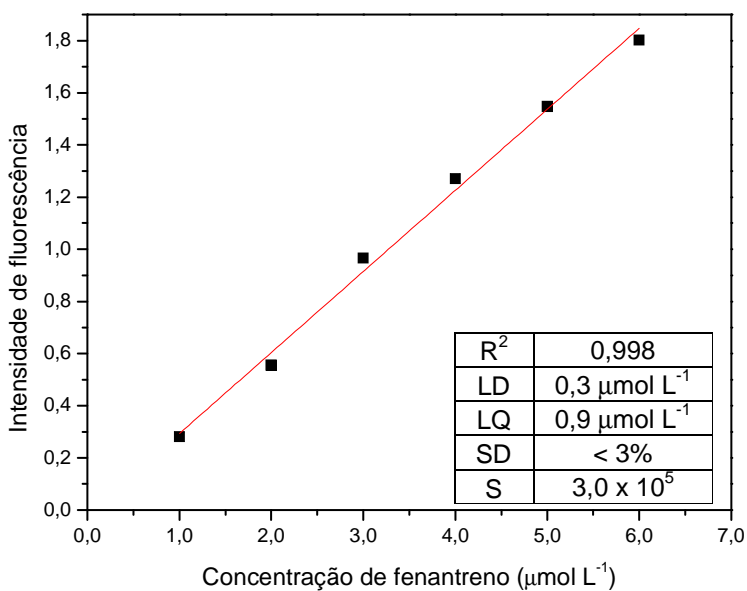


Figura 9. Curva de calibração para fenantreno em água com valores entre 1,0 e 7,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=3$).

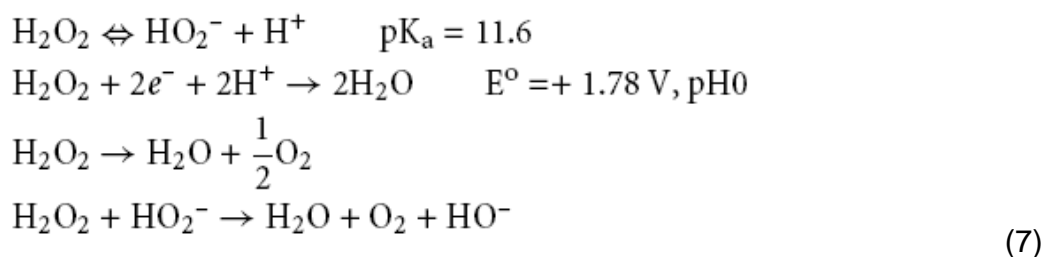
5.3 – Tratamento com processo oxidativo sem irradiação

A degradação de HPA com processo oxidativo utilizando H_2O_2 como oxidante sem irradiação mostrou-se pouco eficiente frente aos demais métodos utilizando irradiação UV. Os dados com as porcentagens de decréscimo na intensidade de fluorescência em cada sistema são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Porcentagem de degradação dos HPA em diferentes condições reacionais, sem irradiação: pireno 10 min e fenantreno 60 min de reação.

<i>Pireno</i>				<i>Fenantreno</i>			
$[H_2O_2]$ ($\mu mol L^{-1}$)	pH 3,0	pH 6,0	pH 11,0	$[H_2O_2]$ ($mmol L^{-1}$)	pH 3,0	pH 6,0	pH 11,0
2,4	5,0	11,0	4,5	0,43	58,1	29,7	2,0
7,0	13,0	13,0	7,0	0,86	32,7	26,7	7,0
14,0	8,6	14,0	8,0	1,70	48,2	11,7	6,0

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2), em solução aquosa, é um ácido fraco, um oxidante poderoso e um composto instável que se dissocia com uma taxa máxima no pH do seu pK_a 11,6:



Porém, sua taxa de degradação é muito baixa para sua utilização, conforme mostram os resultados obtidos. É necessário calcular uma concentração ideal de peróxido de hidrogênio para evitar um excesso que poderia retardar a degradação, já que este funciona como receptor de radicais hidroxila.

Para HPA com número menor de anéis, como é o caso do fenantreno, com 3 anéis aromáticos, a degradação é maior em pH mais ácido (pH 3,0) já que a degradação do H_2O_2 é menor. Na degradação do pireno o mesmo não é observado, já que a influência do pH e a concentração de peróxido não apresentou

diferença significativa na degradação. Isso pode ser devido ao tamanho da molécula de pireno que dificulta a degradação.

As Figuras 10 e 11, mostram as porcentagens de decréscimo nas intensidades de fluorescência dos HPA, obtidas nos sistemas utilizando processo oxidativo avançado sem irradiação.

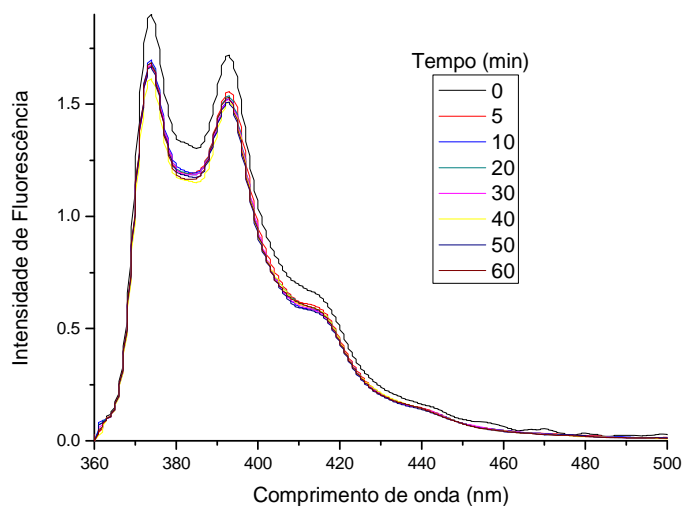


Figura 10. Espectro de fluorescência do pireno em solução aquosa (pH 6,0) com H_2O_2 a $14,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e diferentes tempos de reação.

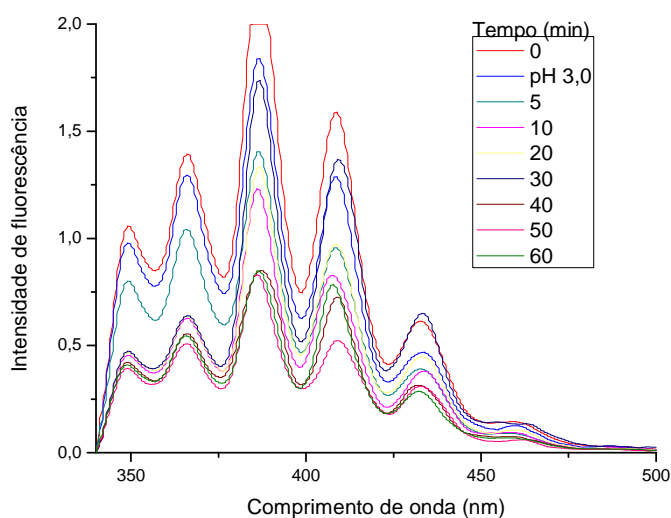


Figura 11. Espectro de fluorescência do fenantreno em solução aquosa (pH 3,0) com H_2O_2 a $0,43 \text{ mmol L}^{-1}$ e diferentes tempos de reação.

5.4 – Tratamentos Fotoquímicos

5.4.1 – Fotólise direta

Os HPA foram submetidos à fotólise direta na câmara de irradiação por 60 min, apresentando resultados satisfatórios na degradação em tempos relativamente baixos como mostrado na Tabela 9.

Tabela 9. Porcentagem de degradação dos HPA em pH 6,0 com fotólise direta

<i>Pireno</i>		<i>Fenantreno</i>	
Tempo (min)	% degradação	Tempo (min)	% degradação
5	54,9	5	38,5
10	80,2	10	78,8
20	95,3	20	82,5
30	98,1	30	96,2
40	99,0	40	96,3
50	99,2	50	95,5
60	99,3	60	94,2

Foi observado decréscimo na intensidade de fluorescência de 99% para o pireno e de 96% para o fenantreno, conforme mostrado nas Figuras 12 e 13.

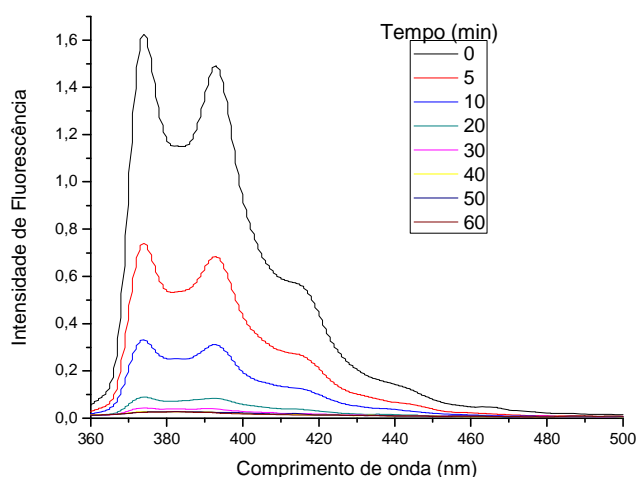


Figura 12. Espectro de fluorescência do pireno em solução aquosa após diferentes tempos de exposição à irradiação UV.

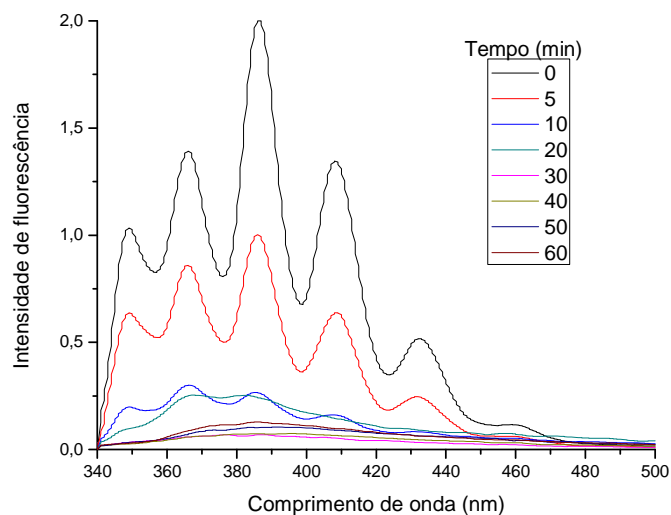


Figura 13. Espectro de fluorescência do fenantreno em solução aquosa após diferentes tempos de exposição à irradiação UV.

Os HPA apresentaram uma degradação relativamente rápida em presença de radiação UV. Em apenas 10 min o decaimento na intensidade de fluorescência de ambos os HPA foi de 80%, conforme Tabela 9. As cinéticas de degradação são de primeira ordem com um $k_{\text{obs}} = 16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para o pireno (Figura 14) e um $k_{\text{obs}} = 13 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para o fenantreno (Figura 15).

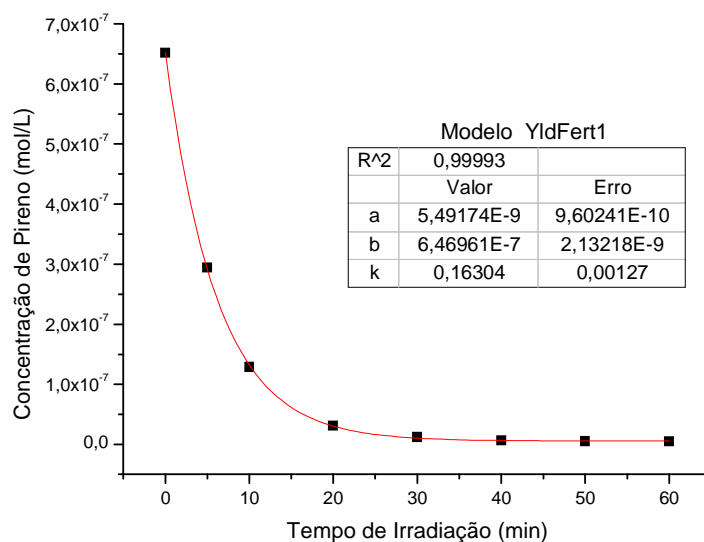


Figura 14. Curva cinética do pireno com irradiação UV. O valor do k_{obs} é igual a $16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

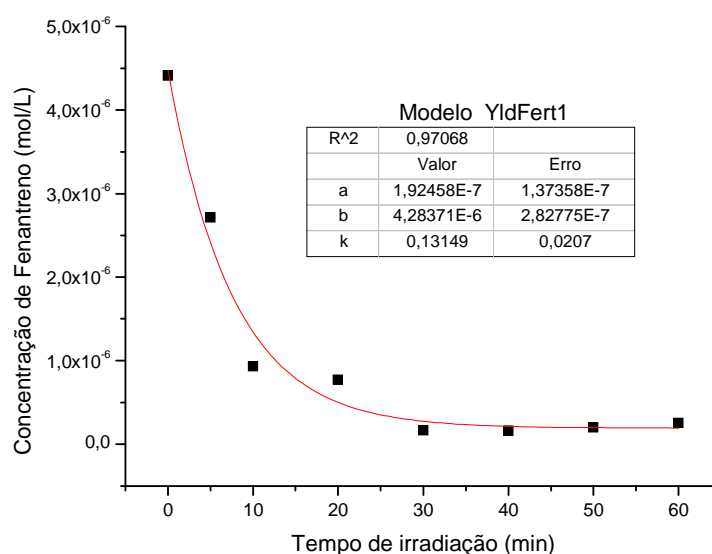


Figura 15. Curva cinética do fenantreno com irradiação UV. O valor do k_{obs} é igual a $13 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

5.4.2 – Fotooxidação com sistema homogêneo UV/H₂O₂

O poder oxidante do peróxido de hidrogênio pode ser sensivelmente melhorado pela geração de HO• através de clivagem da ligação O-O com fótons de energia suficiente (maior que 213 mol kJ^{-1} , a energia de ligação, o que corresponde a comprimentos de onda inferiores a 280 nm) (Litter, 2005).

Devido ao fato de a combinação de UV/H₂O₂ ser mais eficiente do que o uso destes separadamente, os HPA também foram submetidos a processos oxidativos avançados utilizando-se H₂O₂ com irradiação UV. A oxidação foi realizada em diferentes valores de pH e concentração de H₂O₂ na solução, com tempo de irradiação de 60 min.

A amostra de fenantreno foi estudada em uma maior concentração em relação à amostra de pireno, para que fosse possível acompanhar o decréscimo na intensidade de fluorescência, sendo assim seu tempo de degradação foi estendido.

As porcentagens de decaimento da intensidade de fluorescência do processo oxidativo UV/H₂O₂ em diferentes condições reacionais são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10. Porcentagens de degradação dos HPA em diferentes condições reacionais no sistema UV/H₂O₂: pireno 10 min e fenantreno 60 min de irradiação.

Pireno				Fenantreno			
[H₂O₂] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	pH 3,0	pH 6,0	pH 11,0	[H₂O₂] (mmol L^{-1})	pH 3,0	pH 6,0	pH 11,0
2,4	91,2	84,2	96,9	0,43	95,6	92,4	97,5
7,0	93,7	85,7	98,0	0,86	87,4	92,4	96,3
14,0	93,9	89,5	94,6	1,70	90,3	90,3	97,4

O processo fotoquímico mostrou-se mais eficiente em meio alcalino, pois a concentração do ânion conjugado de peróxido de hidrogênio aumenta com o pH, e esta espécie tem um maior coeficiente de absorção que o H₂O₂, favorecendo a absorção de luz e aumentando produção de HO• (Litter, 2005).

O decréscimo na intensidade de fluorescência chega a 98%, para a amostra de pireno, em apenas 10 min de irradiação para solução com pH 11 no sistema UV/H₂O₂ conforme mostrado na Figura 16.

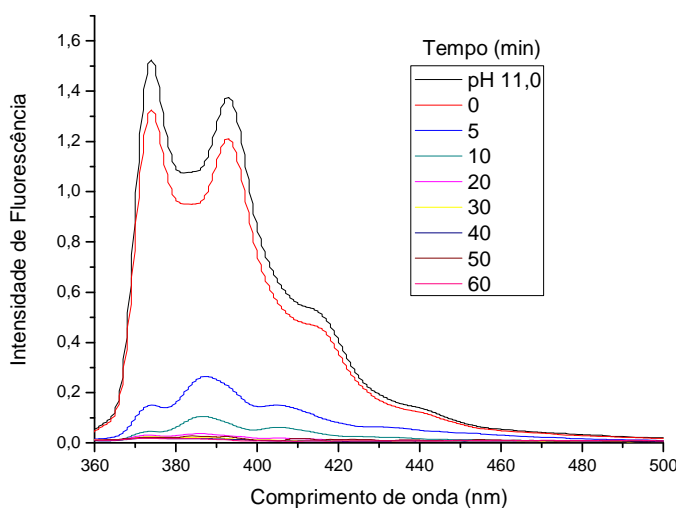


Figura 16. Espectro de fluorescência do pireno em solução aquosa (pH 11,0) com H₂O₂ a 7,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em sistema UV/H₂O₂ com diferentes tempos de reação.

Sua cinética de degradação é de segunda ordem em relação ao pireno com um $k_{\text{obs}} = 46 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ no sistema UV/H₂O₂ como pode ser observado na Figura 17.

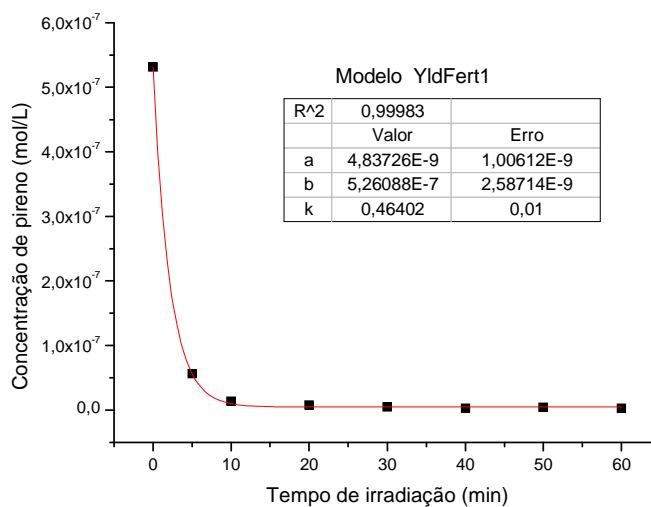


Figura 17. Curva cinética do pireno com sistema UV/H₂O₂. O valor do k_{obs} é igual a $46 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

O decréscimo na intensidade de fluorescência foi de 97%, para a amostra de fenantreno, no tempo de 60 min de irradiação para solução com pH 11 no sistema UV/H₂O₂ conforme mostrado na Figura 18.

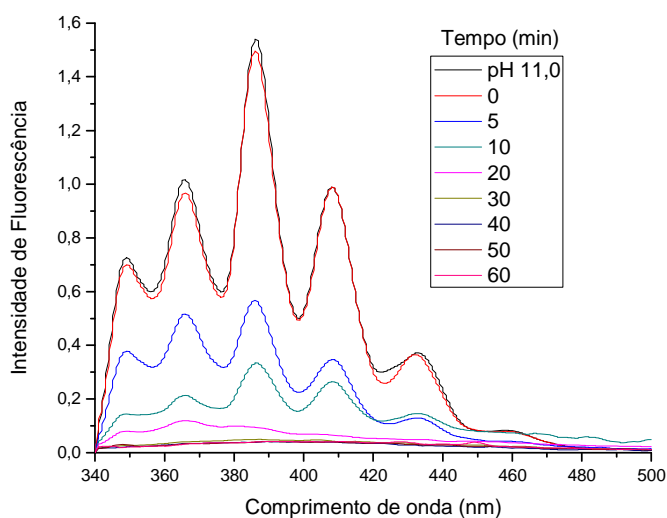


Figura 18. Espectro de fluorescência do fenantreno em solução aquosa (pH 11,0) com H₂O₂ a $0,43 \text{ mmol L}^{-1}$ em sistema UV/H₂O₂ com diferentes tempos de reação.

Sua cinética de degradação é de primeira ordem em relação ao fenantreno com um $k_{obs} = 14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ no sistema UV/H₂O₂ como pode ser observado na Figura 19.

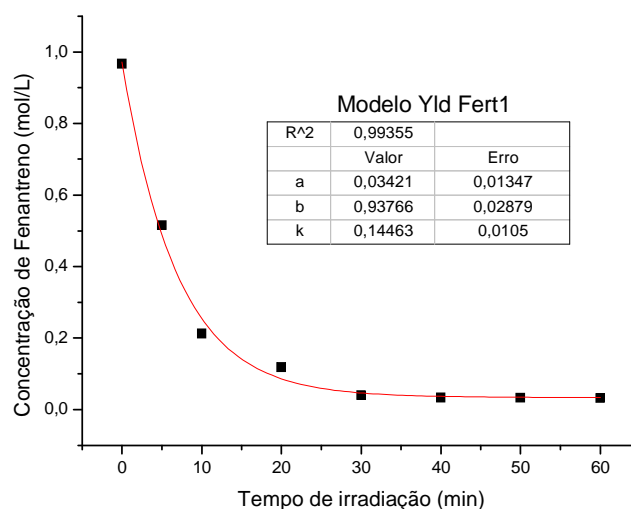


Figura 19. Curva cinética do fenantreno com sistema UV/H₂O₂. O valor do k_{obs} é igual a $14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

5.5 – Comparação entre os métodos

Comparando-se os métodos utilizados, observa-se uma maior eficiência, em relação à velocidade de degradação, do sistema homogêneo UV/H₂O₂ com um $k_{obs} = 46 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, três vezes maior se comparado com $k_{obs} = 16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ observado na fotólise direta da amostra de pireno. Para o fenantreno a velocidade de reação mostrou não ter diferença significativa entre os sistemas UV e UV/ H₂O₂.

Apesar de a fotólise direta ser mais lenta para a amostra de pireno, a degradação de ambas as amostras utilizando somente irradiação, foram maiores se comparado com os outros métodos, como pode ser observado nas Figuras 20 e 21.

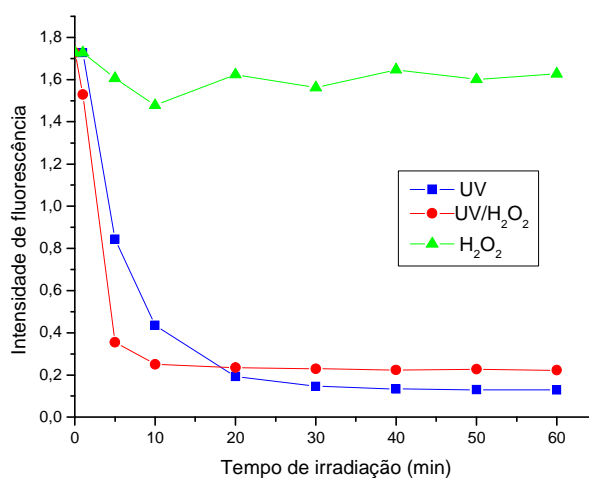


Figura 20. Comparação entre os diferentes métodos utilizados na degradação do pireno.

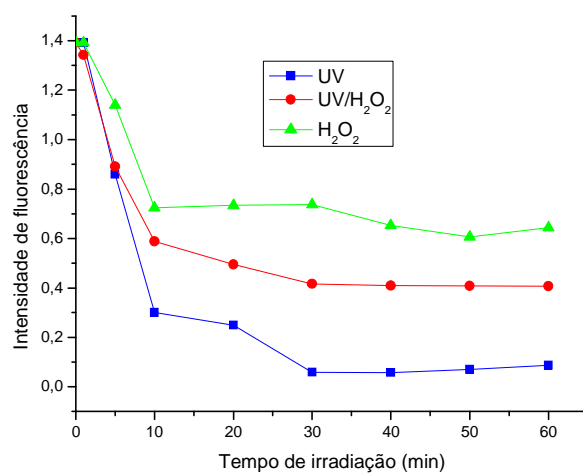


Figura 21. Comparação entre os diferentes métodos utilizados na degradação do fenantreno.

6. CONCLUSÃO

Nos processos oxidativos envolvendo o uso de peróxido de hidrogênio, a variação inicial no pH da solução foi um parâmetro eficiente para degradação, já que o pH do meio reacional tem influência direta na taxa de degradação do peróxido de hidrogênio. Os melhores resultados foram obtidos em pH ácido (3) e pH básico (11).

A variação da concentração de peróxido de hidrogênio não apresentou significância nos resultados obtidos.

O processo utilizando apenas H_2O_2 como oxidante mostrou ser pouco eficiente na degradação com valores inferiores a 15 % para amostra de pireno e de 58% para a amostra de fenantreno.

A fotólise direta mostrou ser um processo eficiente sem necessidade da adição de reagentes químicos, onde o decaimento da intensidade de fluorescência foi significativo para as duas amostras de HPA. A amostra de pireno apresentou degradação de 99% e a amostra de fenantreno de 96% de degradação, sendo o tempo de irradiação a principal variável no processo de degradação.

No processo UV/ H_2O_2 , os resultados mostraram tratar-se de um processo eficiente com taxas de degradação de até 98% em 10 min de reação para a amostra de pireno e de 97% para a amostra de fenantreno em 60 min de reação.

A diferença entre a fotólise direta e o processo UV/ H_2O_2 parece estar na velocidade de reação onde para a amostra de pireno o processo UV/ H_2O_2 foi mais rápido com um $k_{obs} = 46 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ enquanto na fotólise direta observa-se um $k_{obs} = 16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Já para a amostra de fenantreno foi observado um $k_{obs} = 14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ não muito diferente do valor encontrado para essa amostra na fotólise direta $k_{obs} = 13 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Desta forma, os resultados aqui obtidos mostram que processos oxidativos avançados são eficientes na degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, mas é imprescindível a investigação da toxicidade dos subprodutos gerados, o que deve ser realizado em trabalhos futuros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACPO - Associação de Combate aos Poluentes Orgânicos Persistentes (POPS) (São Paulo) (Org.). **REPRESENTAÇÃO Nº 061215_MPE**. Disponível em: <http://www.acpo.org.br/rep_sao_sebastiao.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2010.

ADÃO, D. C. **Monitoramento e avaliação dos processos abióticos atuantes na remediação de solo impactado com petróleo**. Relatório de conclusão do estágio supervisionado (Bacharel em Química). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2004.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**: Tradução Maria Angeles Lobo Recio. 2. ed. Porto Alegre : Bookman, 2002. 381-387 p.

BALDI, Leonardo D. C.; ATVARS, Teresa D. Z.. Avaliação da Polaridade Superficial de Náilons por Espectroscopia de Fluorescência. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Campinas, v. 15, n. 1, p.33-38, 2004.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO-. **Vazamentos de óleo**: Aspectos toxicológicos. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/acidentes/vazamento/oleo/a_toxicologicos.asp>. Acesso em: 25 abr. 2010.

FARIAS, Cássia de Oliveira. **Avaliação da degradação de óleo em sedimentos de manguezal**: Estudo de caso, Baía de Guanabara, RJ. 2006. 302 f. Tese (Doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

GLAZE W. H.; KANG, J-W. Advanced oxidation processes: Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. **Industry Engineer Chemical Research**. V. 28, p.1573 - 80, 1989.

HERBES, S. E.; SCHWALL, L. R.. Microbial Transformation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pristine and Petroleum-Contaminated Sedimentst. **Applied And Environmental Microbiology**, Tennessee, v. 35, n. 2, p.306-316, 1978.

IPCS – INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY, 1998. Environmental Criteria 202. Selected Non-heterocyclic PAHs, *World Health Organization*, Geneva.

JACQUES, Rodrigo Josemar Seminoti et al. Biorremediação de um solo contaminado com antraceno sob diferentes condições físicas e químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 40, n. 2, p.310-317, 2010.

JACQUES, Rodrigo Josemar Seminoti. **Biorremediação de antraceno, fenantreno e pireno em um argissolo**. 2005. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

LARSON, R. A.; HUNT, L. L.; BLANKENSHIP, D. W.. Formation of Toxic Products from a #2 Fuel Oil by Photooxidation. **Environmental Science & Technology**, V. 11, n. 5, p.492-496, 1977.

LARSON, R. A.; BOIL, T.L.; HUNT, L.L.; ROGENMUSER, K. Photooxidation products of a fuel oil and their antimicrobial activity. **Environmental Science & Technology**, V. 13, n. 8, p.965-969, 1979.

LITTER, Marta I.. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. **Handbook of Environmental Chemistry**, Buenos Aires, v. 2, Part M, p.325-366, 2005.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, p. 497, 1996.

MCCONKEY, B. J.; HEWITT, L. M.; DIXON, D. G.; GREENBERG, B. M.. Natural sunlight induced photooxidation of naphthalene in aqueous solution. **Kluwer Academic Publishers: Water, Air, and Soil Pollution**, Waterloo, n. 136, p.347-359, 2002.

MILL, T., MABEY, B.Y., LAN, B.Y., AND BARAZE, A., Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. **Chemosphere**, v. 10, p.1281-1290, 1981.

MILLER, J. S.; OLEJNIK, D.. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. **Water Research**., v. 35, n. 01, p.233-243, 2001.

MOREIRA, J. C.; HIGARASHI, M. M.; XAVIER, L. F. W. Fotodegradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em placas de sílica impregnadas com dióxido de titânio. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 28, n. 3, p.409-413, 2005.

NETTO, Annibal D. Pereira et al. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAS) e seus derivados nitrados (NHPAS): uma revisão metodológica. **Química Nova**, Niterói, v. 23, n. 6, p.765-773, 2000.

NICODEM, D. E.; GUEDES, C.L.B.; FERNANDES, M.C.Z.; CORREA, R.J.; SEVERINO, D.; COUTINHO, M.; SILVA, J. Photochemistry of petroleum. **Progress in Reaction Kinetics and Mechanism**, v. 26, p. 219-238, 2001.

PASCHOAL, Guto. **O petróleo e a agressão ao meio ambiente**. <<http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/creditos.shtml>>. Acesso em: 25 abr. 2010.

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

SANTANA, Elizabete Francisca de. **Estudos mecanísticos de fotooxidação do petróleo**. 2005. 124 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

VIANA, Francine Vicentini. **Acumulação de HPA pela *Spartina alterniflora* cultivada em solo de landfarming de indústria petroquímica**. 2008. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2008.

WANG, Z.; FINGAS, M. Developments in the analysis of petroleum hydrocarbons in oils, petroleum products and oil-spill-related environmental samples by gas chromatography. **Journal Of Chromatography A**, Ontario, p. 51-78, 1997.

YAMADA, M., TAKADA, H., TOYODA, K., YOSHIDA, A. SHIBATA, A. NOMURA, H., WADA, M., NISHIMURA, M., OKAMOTO, K.; OHWADA, K. Study on the fate of petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the effect of chemical dispersant using an enclosed ecosystem, mesocosm. **Marine Pollution Bulletin**, v. 47, p. 105-113, 2003.