

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE BTX EM ÁGUA DO MAR USANDO RADIÇÃO GAMA DE COBALTO-60

Kelly C. S. de Almeida, Hiroshi Oikawa, Joselene de Oliveira e Celina L. Duarte

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
clduarte@ipen.br

RESUMO

Os ambientes marinho e costeiro do Brasil vêm sendo contaminados por compostos orgânicos antropogênicos, acarretando um processo de degradação ambiental considerável, dada a capacidade limitada destes ecossistemas absorverem os impactos ambientais. Os compostos orgânicos de interesse neste trabalho são os hidrocarbonetos aromáticos gerados nas atividades de exploração de petróleo, especialmente, benzeno, tolueno e xilenos (BTXs), por causa de sua ocorrência em efluentes, águas subterrâneas e superfície de águas. A inclusão desses hidrocarbonetos no ambiente marinho, decorrentes dos vazamentos de tubulações, lavagem de tanques de navios e tantos outros acidentes de derramamento de óleo resultam na contaminação e conseqüentes riscos à saúde marinha e humana. Este trabalho apresenta alguns resultados preliminares da avaliação da contaminação da água do mar em Ubatuba, SP, região de transporte e produção de petróleo, principalmente BTX e sua degradação pela exposição à radiação gama. Para esse estudo, uma análise comparativa foi realizada utilizando soluções de água deionizada e água do mar com concentrações conhecidas de BTX.

1. INTRODUÇÃO

As atividades de exploração de petróleo e os constantes acidentes com vazamentos de óleos combustíveis, têm levado os ambientes marinho e costeiro do Brasil a um considerável processo de degradação ambiental, por causa da capacidade limitada desses ecossistemas absorverem os impactos resultantes.

Na contaminação do ambiente marinho por petróleo ocorrem diversos processos químicos e físicos o espalhamento de petróleo sobre a superfície do mar é propiciado pela velocidade dos ventos e a evaporação que ocorre com os compostos mais voláteis. As ondas e a turbulência na superfície do mar podem causar dispersão da mancha em gotas de tamanhos variados, que se misturaram entre as camadas da coluna d'água. A agitação das ondas favorece a formação de emulsões óleo-água, podendo aumentar em até quatro vezes a ação poluente. Estes e outros processos como, a dissolução, a oxidação, a biodegradação e a sedimentação podem levar à remoção e/ou à persistência de compostos tóxicos no mar, Fig. 1.

Acidentes de derramamentos de petróleo não são a única preocupação quando se trata de contaminação ambiental, pois existem outras vias, tais como: operações de tanques, lavagem de reservatórios de navios e pequenas embarcações, terminais marinhos, refinarias, esgotos

municipais entre outros, que contribuem de forma marcante para o aumento da concentração de poluentes na água do mar [1-3].

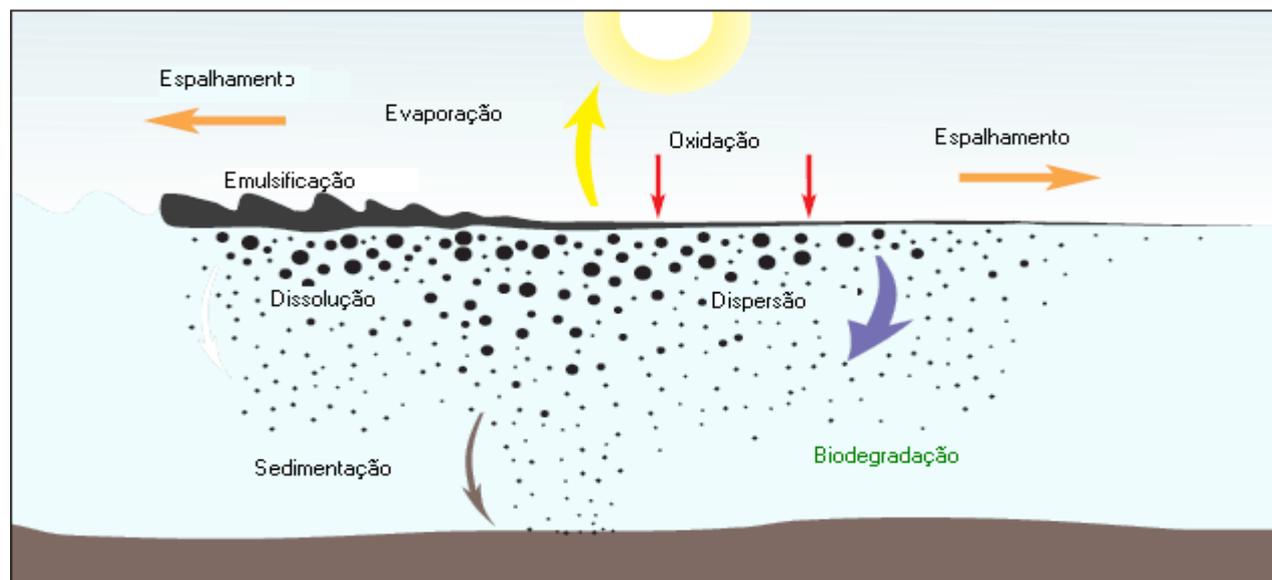


Figura 1. Interação dos processos sob derramamento de petróleo na água do mar [3].

A grande preocupação com esses eventos é a contaminação ambiental pelos compostos tóxicos e solúveis em água, tais como benzeno, tolueno e os xilenos, (BTXs). Estes hidrocarbonetos têm alto potencial poluidor e, em função de sua elevada toxicidade, todos são depressores do sistema nervoso central. Sua ocorrência tem levado ao desenvolvimento de métodos biológicos, químicos e físicos para sua remoção [4].

Processos de oxidação química são promissores para recuperação do meio ambiente. Estes processos objetivam a degradação de compostos orgânicos tóxicos em moléculas mais simples. O caminho mais eficiente para a oxidação é por ataque com radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$). Existem vários processos para gerar estes radicais em água, que são conhecidos como Processos de Oxidação Avançada (POA) que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta (UV) e radiação ionizante. A irradiação da água é um método muito eficiente de geração desses radicais e, portanto, de oxidação e destruição das moléculas de compostos orgânicos.

A tecnologia nuclear tem sido usada na proteção e conservação do meio ambiente. Seu emprego na destruição dos compostos orgânicos tóxicos presentes em amostras ambientais, água potável, solos e efluentes industriais tem sido objeto de estudo de vários autores no Brasil e no mundo [5-7].

Este trabalho apresenta alguns resultados preliminares da avaliação da contaminação da água do mar em Ubatuba, SP, região de transporte e produção de petróleo, principalmente BTX e sua degradação pela exposição à radiação gama.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Procedimento Experimental

As coletas foram realizadas em pequenas enseadas de Ubatuba, São Paulo, Brasil, entre 23°26'S e 23°46'S de latitudes e longitudes de 45°02'W e 45°11'W. As enseadas escolhidas para esse estudo foram: Baía do Flamengo, Baía de Fortaleza, Baía do Mar Virado e Baía de Ubatuba.

As análises dos compostos orgânicos antes e depois do processo de irradiação, foram realizadas utilizando-se o concentrador de amostras do tipo “Purge in Trap”, O. I. Analytical, modelo 4560, associado ao Cromatografo a Gás (GC), modelo 17A da Shimadzu, com detector de ionização de chama (FID) e com coluna capilar tipo DB5 da J&W Scientific, com 30m de comprimento, 0,32mm de diâmetro interno, 0,25µm de espessura do filme e 5mL de volume de amostra. As análises de carbono orgânico total foram realizadas em um Analisador de Carbono Orgânico Total - TOC da Shimadzu, modelo 5000A.

As amostras, em frascos de 20mL, foram irradiadas com as seguintes doses: 1,0kGy, 10,0kGy, 15,0kGy e 20,0kGy e as irradiações foram conduzidas a temperatura ambiente usando um irradiador gama de Cobalto-60, tipo “Gammacell” o dosímetro de Fricke foi empregado para se determinar a taxa de dose absorvida do sistema.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Análises Químicas

Para avaliar a sensibilidade do concentrador tipo “Purge in Trap” com detector FID, foram feitas curvas de calibração, utilizando água purificada do tipo Milli-Q, em diferentes concentrações. Este sistema apresentou alta sensibilidade com limite mínimo de detecção, (LMD), de aproximadamente 2,0µg/L para os compostos BTX. Em função da baixa concentração de BTX esperada na água do mar, construíram-se curvas de calibração de BTX em um “pool” de água do mar, mostradas na Fig. 2.

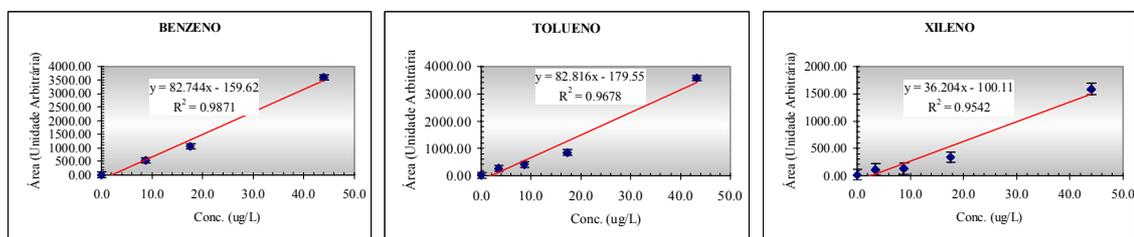


Figura 2 – Curvas de calibração de BTX em água do mar, usando “Purge in Trap” como concentrador de amostra e GC com FID como detector.

Utilizando-se essas curvas de calibração foram obtidos os valores de BTX apresentados na Tabela 1. Os valores obtidos são preliminares, pois representam somente uma amostragem.

Para resultados mais conclusivos faz-se necessário comparar com outras análises de água do mar, coletadas nos mesmos locais. Os níveis de concentração ($\mu\text{g/L}$) encontrados são similares aos níveis de hidrocarbonetos de petróleo, próximos a região, de acordo com a literatura [8,9].

Tabela 1. Concentrações de BTX e TOC em amostras coletadas na Região de Ubatuba – SP – Brasil

| Amostra | Profundidade (m) | TOC (mg/L) | Benzeno ($\mu\text{g/L}$) | Tolueno ($\mu\text{g/L}$) | Xileno ($\mu\text{g/L}$) |
|---------|------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| FO-1 | 7 | 4.24 | 2.15 \pm 0.21 | 3.25 \pm 0.30 | 4.12 \pm 0.41 |
| FO-2 | 6 | 4.06 | <2.01 | 2.97 \pm 0.28 | 3.87 \pm 0.38 |
| FO-3 | 5 | 6.38 | 2.36 \pm 0.23 | 3.30 \pm 0.30 | 4.12 \pm 0.41 |
| FO-4 | 4 | 6.21 | 2.26 \pm 0.22 | 3.12 \pm 0.30 | 4.59 \pm 0.45 |
| FO-5 | 3 | 6.69 | 2.22 \pm 0.22 | 3.24 \pm 0.30 | 4.56 \pm 0.45 |
| FO-6 | 2 | 5.36 | 2.28 \pm 0.22 | 3.21 \pm 0.30 | 4.53 \pm 0.45 |
| FO-7 | 1 | 5.30 | 2.23 \pm 0.22 | 3.07 \pm 0.29 | 4.45 \pm 0.44 |
| PE-1 | 4 | <LD | 2.12 \pm 0.21 | 2.63 \pm 0.24 | 3.90 \pm 0.39 |
| PE-3 | 2 | 1.72 | 2.07 \pm 0.20 | 2.63 \pm 0.24 | 3.68 \pm 0.36 |
| PE-4 | 1 | <LD | 2.16 \pm 0.21 | 2.74 \pm 0.25 | 4.06 \pm 0.40 |
| FPE-1 | 1,5 | 2.61 | 2.10 \pm 0.21 | 2.59 \pm 0.23 | 3.62 \pm 0.36 |
| FLA-1 | 7 | <LD | <2.01 | 2.53 \pm 0.23 | 3.54 \pm 0.35 |
| FLA-2 | 6 | <LD | 2.09 \pm 0.20 | 2.53 \pm 0.23 | 3.62 \pm 0.36 |
| FLA-3 | 5 | <LD | <2.01 | 2.47 \pm 0.22 | 3.40 \pm 0.34 |
| FLA-4 | 4 | <LD | <2.01 | 2.52 \pm 0.23 | 3.65 \pm 0.36 |
| FLA-5 | 3 | <LD | 2.06 \pm 0.20 | 2.76 \pm 0.28 | 4.17 \pm 0.42 |
| FLA-6 | 2 | 4.92 | <2.01 | 2.39 \pm 0.21 | 3.29 \pm 0.32 |
| FLA-7 | 1 | 1.07 | 2.17 \pm 0.21 | 2.41 \pm 0.22 | 2.79 \pm 0.27 |
| PM-01 | 0,8 | 3.13 | 2.12 \pm 0.21 | 2.58 \pm 0.23 | 3.51 \pm 0.35 |
| PM-03 | 1,5 | 4.47 | <2.01 | 2.33 \pm 0.21 | 2.77 \pm 0.27 |
| PM-04 | 2,8 | 3.22 | 2.09 \pm 0.20 | 2.49 \pm 0.22 | 3.29 \pm 0.32 |
| PM-07 | 3,2 | 3.45 | <2.01 | 2.40 \pm 0.21 | 3.12 \pm 0.31 |
| PM-08 | 3,1 | <LD | 2.29 \pm 0.22 | 2.49 \pm 0.22 | 3.37 \pm 0.33 |

3.2. Degradação de BTX com radiação gama

Ao submeter-se amostras de água do mar e água purificada tipo Milli-Q, com concentrações iguais de BTX (44mg/L), às diferentes doses absorvidas de radiação gama, observam-se comportamentos bem distintos nos valores de degradação de BTX, conforme mostrado na Fig. 3.

Ao comparar os dois tipos de amostras estudadas, verifica-se uma taxa de degradação mais acentuada na água purificada, a partir de 10kGy, conforme apresentado na Fig. 3. Entretanto, para doses menores que 10 kGy, observa-se que a taxa de remoção de BTX em água do mar foi mais significativa. Estes resultados serão reavaliados em experimentos posteriores para confirmação.

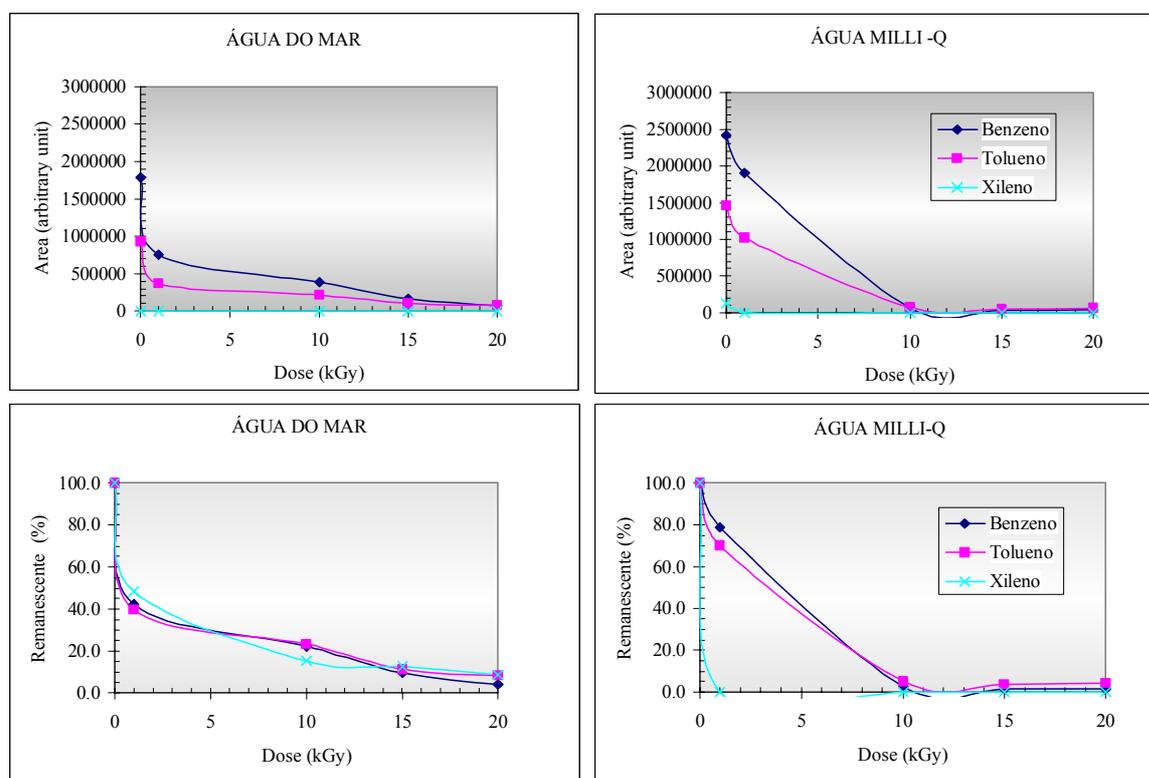


Figura 3 Degradação de BTX (44mg/L) em água do mar e água purificada com Milli Q, usando “Purge in Trap” como concentrador de amostra e GC com FID como detector.

4. CONCLUSÕES

O método de detecção “Purge in Trap” com GC-FID mostrou se altamente sensível para medidas de BTX na água do mar. A principal vantagem desse sistema de concentração em relação a outros similares é a ausência do uso de técnica de extração e conseqüentemente a

não geração de resíduos líquidos. A radiação ionizante para degradação de BTX mostrou-se eficiente, tanto em água do mar, quanto em água purificada do tipo Milli-Q.

AGRADECIMENTOS

Nossos sinceros agradecimentos à CAPES pelo auxílio de bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

1. J.E., CABLE, W.C., BURNETT, J.P., CHANTON, D.R., CORBETT, P.H. CABLE, “Field Evaluation of Seepage Meters in the Coastal Marine Environment.” *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, Vol.45: pp.367-375, (1997).
2. E. S. Braga, *Bioquímica Marinha e Efeitos da Poluição nos Processos Bioquímicos*, FUNDESPA, São Paulo, Brasil, (2002).
3. “Fate of Marine Oil Spills,” www.itopf.com (2002).
4. H. X., CORSEUIL, P.J.J., ALVAREZ, “Natural Bioremediation Perspective for BTX-Contaminated Groundwater in Brazil: Effect of Ethanol”. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 34, pp. 311-318, (1996).
5. COOPER, W.J., NICKELSEN, M.G., LIN, K., SUTNICK, M., MAK, F.T., KURUCZ, C.N., WAITE, T.D. “E-Beam Treatment of Aqueous Based Toxic Organic Wastes.” *Proceedings on Radiation Curing Conference Exposition*, held in Boston, pp. 509-513, (1992).
6. C.L., DUARTE, *Aplicação do Processo Avançado de Oxidação por Feixe de Elétrons na Degradação de Compostos Orgânicos Presentes em Efluentes Industriais*. Tese de doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares: Universidade de São Paulo. São Paulo, 153pp, (1999).
7. C.L., DUARTE, M.H.O, SAMPA, P.R., RELA, H., OIKAWA, C.G., SILVEIRA, Advanced Oxidation Process by Electron-Beam-Irradiation Induced Decomposition of Pollutants in Industrial Effluents *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 63, pp. 647-651, (2002).
8. M.M., MAHIQUES, “Sedimentary dynamics of the bays off Ubatuba”, State of São Paulo. *Boletim do Instituto Oceanográfico*, São Paulo, Vol.43(2), pp.111-122, (1995).
9. E., ZANARDI, M.C., BICEGO, L.B., MIRANDA, R.R., WEBER, “Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in São Sebastião”, SP, Brazil. *Mar. Poll. Bull.*, Vol. 38, pp. 261-267, (1999).