



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**  
**Departamento de Química Fundamental**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

## **TESE DE DOUTORADO**

**CONTAMINANTES EMERGENTES: DETECÇÃO DE  
HISTAMINA EM SOLUÇÃO AQUOSA E  
DEGRADAÇÃO DE HIDROCARBONETOS  
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS DA FRAÇÃO  
SOLÚVEL DO PETRÓLEO UTILIZANDO  
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

**Rita de Cássia Rodrigues de Souza**

**Recife/PE**

**Fevereiro, 2011**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Departamento de Química Fundamental  
Programa de Pós-Graduação em Química**

**CONTAMINANTES EMERGENTES: DETECÇÃO DE  
HISTAMINA EM SOLUÇÃO AQUOSA E DEGRADAÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS DA  
FRAÇÃO SOLÚVEL DO PETRÓLEO UTILIZANDO  
PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

**Rita de Cássia Rodrigues de Souza**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPE como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

**Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Valdinete Lins da Silva  
Co-orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Ana Paula Silveira Pain**

**Recife/PE  
Fevereiro, 2011**

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Souza, Rita de Cássia Rodrigues de.

Contaminantes emergentes: detecção de histamina em solução aquosa e degradação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos da fração solúvel do petróleo utilizando processos oxidativos avançados / Rita de Cássia Rodrigues de Souza. Recife: O Autor, 2011.

119 folhas : fig. tab.

Orientador: Valdinete Lins da Silva.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química Fundamental, 2011.

Inclui bibliografia.

1. Poluição da água. 2. Histamina. 3. Oxidação. 4. Hidrocarbonetos. I. Silva, Valdinete Lins da (orientador). II. Título.

628.5

(22.ed.)

FQ 2011-008

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



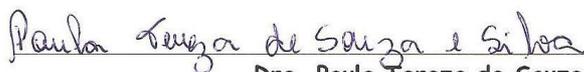
---

**Profa. Valdinete Lins da Silva**  
(Orientadora)  
Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco



---

**Profa. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte**  
Departamento de Engenharia Química  
Universidade Federal de Pernambuco



---

**Dra. Paula Tereza de Souza e Silva**  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária-Embrapa



---

**Prof. Gilson Lima da Silva**  
Centro Acadêmico do Agreste  
Universidade Federal de Pernambuco



---

**Prof. Severino Alves Júnior**  
Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

**“Contaminantes Emergentes: Detecção de Histamina em Solução Aquosa e Degradação de Hidrocarbonetos Poliaromáticos da Fração Solúvel do Petróleo Utilizando Processos Oxidativos Avançados”**

por

**Rita de Cássia Rodrigues da Silva**

Departamento de Química Fundamental  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Universidade Federal de Pernambuco  
Recife-PE-Brasil  
15 de fevereiro de 2011

*Pedras no caminho? Guardo todas,  
Um dia vou construir um castelo...*  
*Fernando Pessoa*

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a meu marido, amigo e fiel companheiro **Antonio André** e aos meus queridos filhos **André Igor** (*in memorian*), **Antonio Victor** e **Maria Clara** pela compreensão e apoio em todos momentos desta caminhada.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo que tem realizado em minha vida,

Aos meus pais Edson Leocádio e Avany, pela vida, pelo amor, pela dedicação, pelo apoio em todos os momentos, pelos esforços a que se submeteram para me propiciarem sempre bons estudos,

À meu marido Antonio André, pelo companheirismo, compreensão, dedicação, cumplicidade,...., enfim, pelo amor verdadeiro,

As maiores riquezas da minha vida, razão de tudo o que faço, meus filhos André Igor (*in memorian*), Antonio Victor e Maria Clara;

Aos meus irmãos: Macio, Sandro e Marcelo, Cunhadas: Cristiane e Mônica, Sobrinhos (as): Deborah, Caio, João Pedro, e minhas três Marias: Maria Eduarda, Maria Luiza e Maria Carolina, os quais proporcionam momentos essenciais à minha vida;

Aos meus tios e sogros Ivo e Anilda, aos meus primos-cunhados Rose, Ivinho e Thaysa pelo apoio e incentivo, e aos meus sobrinhos Juninho e Larissa pelo carinho e amizade;

À professora Valdinete Lins da Silva, pela orientação, pelo exemplo de vida, ou melhor, de amor a vida e a profissão, pelo incentivo, dedicação, companheirismo, amizade e carinho transmitidos no decorrer deste trabalho;

À Prof<sup>a</sup>. Maria da Conceição Montenegro pela orientação e principalmente pela acolhida em seu Grupo de Pesquisa da Universidade do Porto (UP), durante meu Doutorado Sanduíche em Portugal;

À minha amiga-irmã Cláudia de Oliveira Cunha (Claudita) pela sua verdadeira amizade, e presença sempre marcante na minha vida;

Aos meus queridos e indispensáveis colaboradores Diogo Lima (Dioguito), Najanyelle (Naja) e Monique (Níquel), pela ajuda, força, incentivo e amizade em todas as fases da parte experimental desse trabalho;

Aos membros da banca examinadora desta tese;

Ao Prof<sup>o</sup> Silvio Macedo por ter disponibilizado a água do mar utilizada neste trabalho;

À Petrobras, em nome de Paulo Lima, pela amostra de petróleo bruto utilizada neste trabalho;

À minha amiga portuguesa Célia Amorim, por todo apoio, atenção e amizade verdadeira, não só a mim, como também a toda minha família, em todo período que passamos no velho continente;

Aos meus colegas do Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ-DEQ-UFPE), em especial à Joana Cisneiros, Karen e Ana Maria Bastos pela ajuda e companheirismo;

Aos colegas da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE, em especial a Ricardo, pela colaboração e amizade;

Aos secretários da Pós-graduação do Departamento de Química Fundamental (UFPE), Maurílio e Patrícia, pela presteza e atenção;

Ao CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa;

A CAPES pela concessão da bolsa de Doutorado Sanduíche;

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Os contaminantes emergentes tem sido um assunto largamente discutido na comunidade científica, principalmente quando relacionado à poluição em ambientes aquáticos. Esses poluentes abrangem fármacos, cosméticos, surfactantes, aditivos para a gasolina, compostos orgânicos fluorados, corantes, hidrocarbonetos poliaromáticos, entre outros. Estes compostos, em sua maioria, são dificilmente detectados e geralmente não são degradados pelos métodos convencionais de tratamento (processos biológicos), sendo assim, mesmo após passagem pelas estações de tratamento, continuam livres no meio, podendo atingir as águas para abastecimento humano. O objetivo deste trabalho foi detectar o contaminante emergente cloridrato de histamina em solução aquosa por potenciometria direta utilizando eletrodo íon-seletivo e degradar os contaminantes HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS de petróleo solubilizados em solução salina utilizando processos oxidativos avançados. Através de testes de seletividade foi possível desenvolver uma metodologia potenciométrica, utilizando um eletrodo tubular sem placa de cobre e na preparação da membrana sensora, PVC (30,4%), 2-fluorofenil 2-nitrofenil éter (68,3%), tetrakis (4-clorofenil) borato de potássio ( $6,4 \times 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ ) e  $\alpha$ -ciclodextrina (1%). O eletrodo utilizado apresentou tempo de vida útil de 10 meses sem qualquer procedimento de condicionamento especial. O coeficiente de seletividade que mostra o acompanhamento da interferência causado por outras espécies com concentrações diferentes, apontou valores inferiores a  $0,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  nas condições testadas. Nesta etapa do trabalho os eletrodos íon-seletivo mostraram ter características de desempenho adequadas para o monitoramento do cloridrato de histamina em solução aquosa, além de ser bastante versáteis em sua construção e detecção do composto proposto, permitindo assim em um futuro próximo, diversas aplicações na área ambiental. Na degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) da fração solúvel do petróleo (FSA) por fotólise e processos oxidativos avançados (POA), pode-se avaliar qual o processo de maior eficiência e a melhor fonte de radiação. No processo de fotólise (UV-C) a taxa de degradação dos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) do petróleo bruto foi de 89,98% ajustando o sistema em pH 5 e utilizando um tempo reacional de 4h. Com o processo Fenton o percentual de degradação dos (HPA) obtido foi de 80,86%, a partir de uma concentração de peróxido de hidrogênio igual a 0,8 mol, com o pH do sistema igual a 5 e tempo reacional. E na avaliação das fontes de radiação (luz negra, branca, UV-C e solar) do processo foto-Fenton, o melhor resultado 90,89% obteve-se utilizando luz solar, partindo da menor concentração de peróxido de hidrogênio ( $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ), maior tempo de exposição a radiação (6h) e com pH do sistema igual a 4. Associado a taxa de degradação, este processo apresenta baixo custo operacional.

**PALAVRA-CHAVE:** Contaminantes Emergentes, Histamina, Eletrodo Íon-Seletivo (ISE) Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), Processos Oxidativos Avançados (POA).

## ABSTRACT

The emerging contaminants has been a subject widely discussed in the scientific community, mainly when related to pollution in aquatic environments. These pollutants cover drugs, cosmetics, surfactants, additives for petrol, composites flammable organic products, dyes, fluorinated hydrocarbons polyaromatic, among others.. These compounds, in most cases, are hardly detected and generally are not degraded by conventional treatment (biological processes), thus, even after crossing through treatment plants, remain free in the middle, reaching the water supply for human. The aim of this study was to detect the emerging contaminant histamine hydrochloride in aqueous solution by direct potentiometry using ion selective electrode and degrade polyaromatic hydrocarbons of petroleum contaminants dissolved in saline solution using advanced oxidation processes. By testing the selectivity was possible to develop a methodology potentiometric using a tubular electrode without copper plate and the preparation of the membrane sensor, PVC (30,4%), 2-fluorophenyl 2-nitrophenyl ether (68,3%), tetrakis (4-chlorophenyl) borate potassium ( $6,4 \times 10^{-3} \text{ mol.kg}^{-1}$ ) and  $\alpha$ -cyclodextrina (1%). The electrode used had a lifespan of 10 months without any special conditioning procedure. The selectivity coefficient shows that monitoring the interference caused by other species with different concentrations, showed values lower than  $0,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  under the conditions tested. In this step the ion-selective electrodes were shown to have performance characteristics suitable for the monitoring of histamine hydrochloride in aqueous solution, and are quite versatile in its construction and testing of the compound proposed, allowing in the near future, many applications in environmental area. In the degradation of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) from the soluble fraction of oil (FSA) by photolysis and advanced oxidation processes (AOP), which can evaluate the process of greater efficiency and better radiation source. In the process of photolysis (UV-C) the rate of degradation of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) of crude oil was 89,98% by adjusting the system at pH 5 and using a reaction time of 4h. In Fenton process, the percentage of degradation of hydrocarbons (PAHs) obtained was 80,86%, from a hydrogen peroxide concentration of 0,8 mol, with the pH of the system equal to 5 and reaction time. In the assessment of radiation sources (light black, white, UV-C and solar) of photo-Fenton process, the best result 90,89% was obtained using sunlight, leaving the lower concentration of hydrogen peroxide ( $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ), longer exposure to radiation (6 h) and pH of the system equal to 4. Associated with the rate of degradation, this process has a low operating cost.

**KEYWORDS:** Emerging Contaminants, Histamine, Ion-Selective Electrode (ISE) polyaromatic hydrocarbons (PAHs), Advanced Oxidation Processes (AOP).

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....</b>	<b>19</b>
<b>2.1 Objetivo Geral.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>20</b>
2.2.1 Construção e Avaliação de Eletrodo Íon-Seletivo para Determinação da Histamina utilizando Sistema Descontínuo.....	20
2.2.2 Degradação de Petróleo por Processos Oxidativos Avançados.....	20
<b>CAPÍTULO 3. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Contaminantes Emergentes.....</b>	<b>22</b>
3.1.1 Detecção da histamina em solução aquosa por potenciometria direta utilizando eletrodo íon-seletivo.....	26
3.1.1.1 Fármaco .....	26
3.1.1.2 Histamina.....	27
3.1.1.3 Eletrodo Íon- Seletivo.....	30
3.1.2 Degradação os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos da fração solúvel do petróleo utilizando processos oxidativos avançados.....	38
3.1.2.1 Petróleo.....	38
3.1.2.2 Composição do Petróleo.....	39
3.1.2.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos HPA's.....	40
3.1.2.4 Origem e Distribuição dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA).....	42
3.1.2.5 Principais Características Geoquímicas dos Hidrocarbonetos.....	43
3.1.2.6 Contaminação de Ambientes Marinhos por Hidrocarbonetos Policiclicos aromaticos do Petróleo.....	48
3.1.2.7 Dinâmica dos Hidrocarbonetos Policiclicos Aromáticos oriundos do Petróleo na Água.....	50
3.1.2.8 Toxicidade Causada pelos Hidrocarbonetos Policiclicos Aromáticos.....	51
3.1.2.9 Processos Oxidativos Avançados (POA).....	55
3.1.2.9.1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV.....	59

3.1.2.9.2 Reagente de Fenton e Foto-Fenton.....	60
3.1.3 Planejamentos Fatoriais.....	63
<b>CAPÍTULO 4. CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE ELETRODO ÍON-SELETIVO PARA DETERMINAÇÃO DA HISTAMINA UTILIZANDO SISTEMA DESCONTÍNUO.....</b>	<b>64</b>
<b>4.1 Experimental.....</b>	<b>65</b>
4.1.1 Reagentes e Materiais.....	65
4.1.2 Preparação dos Eletrodos Íon-Seletivos.....	65
4.1.2.1 Preparação e Aplicação das Membranas Sensoras.....	66
4.1.3 Montagem Experimental e Metodologia de Caracterização dos Eletrodos Íon-Seletivos.....	68
<b>4.2 Resultado e Discussão.....</b>	<b>69</b>
4.2.1 Efeito do pH.....	69
4.2.2 Avaliação do Comportamento dos Eletrodos Seletivos a Histamina.....	70
4.2.3 Coeficiente de Seletividade Potenciométrica com os Eletrodos de Histamina.....	72
<b>CAPÍTULO 5. DEGRADAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) DA FRAÇÃO SOLÚVEL DO PETRÓLEO (FSA) POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....</b>	<b>74</b>
<b>5.1 Caracterização da Água do Mar e do Petróleo Bruto.....</b>	<b>75</b>
5.1.1 Caracterização da Água do Mar.....	75
5.1.2 Caracterização do Petróleo Bruto.....	76
5.1.2.1 Método EPA 3540.....	76
5.1.2.2 Método EPA 8270.....	77
5.1.3 Obtenção da Fração Solúvel do Petróleo Bruto(FSA).....	79
<b>5.2 Resultados e Discussão.....</b>	<b>80</b>
5.2.1 Caracterização da Água do Mar.....	80
5.2.2 Caracterização do Petróleo Bruto.....	80
5.2.3 Caracterização da FSA dos Hidrocarbonetos contidos no Petróleo Bruto.....	82
<b>5.3 Processos de Degradação dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos</b>	

<b>(HPA) da Fração Solúvel do Petróleo (FSA) por Processos Oxidativos Avançados.....</b>	<b>83</b>
5.3.1 Fotólise.....	83
5.3.1.1 Planejamento Experimental do Experimento de Fótólise.....	84
5.3.1.2 Procedimento Experimental.....	84
5.3.1.3 Extração e Quantificação dos HPA contidos na FSA.....	85
5.3.1.4 Resultados e Discussão.....	85
5.3.2 Fenton.....	87
5.3.2.1 Planejamento Experimental.....	87
5.3.2.2 Procedimento Experimental.....	87
5.3.2.3 Resultados e Discussão.....	88
5.3.3 Foto-Fenton (Luz Negra, Luz Branca, Luz UV-C e Luz Solar).....	91
5.3.3.1 Planejamento Experimental.....	91
5.3.3.2 Procedimento Experimental.....	91
5.3.3.3 Resultados e Discussão.....	92
<b>CAPÍTULO 6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>97</b>
<b>6.1 Construção e Avaliação de Eletrodo Íon-Seletivo para Determinação da Histamina Utilizando Sistema Descontínuo.....</b>	<b>98</b>
<b>6.2 Degradação dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticosS (HPA) da Fração Solúvel do Petróleo (FSA) por Processos Oxidativos Avançados (POA).....</b>	<b>99</b>
<b>CAPÍTULO 7. PERSPECTIVAS.....</b>	<b>100</b>
<b>CAPÍTULO 8. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>102</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> - Estrutura molecular da histamina (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> ).....	31
<b>Figura 3.2</b> - Estrutura do ciclodextrina in natura (a), dimensões da cavidade da ciclodextrina (b).....	37
<b>Figura 3.3</b> - Curva de calibração de um eletrodo íon-seletivo.....	38
<b>Figura 3.4</b> - Composição média do petróleo .....	42
<b>Figura 3.5</b> - Estrutura e nomenclatura dos HPA.....	47
<b>Figura 3.6</b> – Comportamento do óleo derramado na água e principais processos envolvidos.....	54
<b>Figura 4.1</b> - Preparação de corpos de eletrodos. a) tubo oco de acrílico; b) preenchimento com pasta condutora de grafite; c) introdução de cabo coaxial blindado; d) fixação do cabo coaxial blindado com uma borracha.....	69
<b>Figura 4.2</b> - Aplicação da solução de membrana sensora sobre a superfície condutora dos corpos de configuração convencional.	70
<b>Figura 4.3</b> - Sistema utilizado para calibração dos eletrodos em condições estacionárias.....	71
<b>Figura 4.4</b> - Diagrama de Reilley com a membrana sensora do tipo II sem placa de cobre, onde: $\diamond 1,0 \times 10^{-3}$ e $\blacklozenge 1,0 \times 10^{-2}$ molL <sup>-1</sup> .....	73
<b>Figura 5.1</b> - Montagem Experimental: a) sistema soxhlet de extração; b) rotaevaporador.....	79
<b>Figura 5.2</b> - Coluna Clean-up: a) sem passagem da solução; b) com a passagem da solução.....	80
<b>Figura 5.3</b> - Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa da marca Shimadzu, modelo GC-2010 e QP2020 Plus.....	81
<b>Figura 5.4</b> Obtenção da FSA: a) Cuba de vidro confeccionada; b) Preparação da amostra.....	82
<b>Figura 5.5</b> - Reator descontínuo contendo lâmpadas UV-C.....	87
<b>Figura 5.6</b> - Diagrama de Pareto no processo de Fotólise para a degradação dos HPA contidos na FSA do petróleo.....	89

<b>Figura 5.7</b> - Diagrama de Pareto do processo Fenton para a degradação dos HPA contidos na FSA do petróleo.....	92
<b>Figura 5.8</b> - Superfície de resposta para o % degradação HPA contidos na FSA do petróleo utilizando o reagente Fenton (a) pH vs concentração de peróxido, (b) pH vs tempo e (c) tempo vs concentração de peróxido.....	93
<b>Figura 5.9</b> - Reatores descontínuos utilizados neste experimento: a) reator utilizando luz negra; b) reator utilizando luz branca; c) reator utilizando luz UV-C.....	95
<b>Figura 5.10</b> - Diagrama de Pareto do processo foto-Fenton utilizando diferentes fontes de radiação (luz negra, luz branca, luz UV-C e luz solar) na degradação dos HPA da FSA do petróleo.....	98

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Classificação de alguns contaminantes orgânicos de interesse sanitário..	27
<b>Tabela 3.2</b> - Níveis de HPA encontrados em amostras ambientais e biológicas.....	42
<b>Tabela 3.3</b> - Propriedades físico-químicas de alguns HPA's.....	44
<b>Tabela 3.4</b> - Características dos principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	47
<b>Tabela 3.5</b> - Solubilidade dos principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em água.....	48
<b>Tabela 3.6</b> - Contribuição das diferentes fontes de hidrocarbonetos em ambiente marinho.....	51
<b>Tabela 3.7</b> - Risco à saúde e valores de referência para toxicidade dos compostos HPA adotados por diversas agências regulamentadoras.....	55
<b>Tabela 3.8</b> - Evidências de carcinogenicidade e/ou mutagenicidade de alguns processos industriais e misturas complexas .....	56
<b>Tabela 3.9</b> - Dados relativos aos efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPA's.....	57
<b>Tabela 3.10</b> - Compostos oxidáveis por radicais hidroxilas.....	58
<b>Tabela 3.11</b> - Potencial de oxidação para alguns oxidantes.....	59
<b>Tabela 3.12</b> - Processos oxidativos homogêneos e heterogêneos.....	60
<b>Tabela 4.1</b> - Composição da membrana para diferentes tipos de eletrodos sensíveis a histamina.....	69
<b>Tabela 4.2</b> - Características gerais dos eletrodos com placa de cobre utilizando membranas sensoras do tipo I e II sensíveis a histamina.....	72
<b>Tabela 4.3</b> - Características gerais dos eletrodos tipo I e II sensíveis a histamina utilizando eletrodo sem placa de cobre.....	73
<b>Tabela 4.4</b> - Características gerais dos eletrodos tipo II e III sensíveis a histamina utilizando eletrodo sem placa de cobre.....	73
<b>Tabela 4.5</b> - Determinação do coeficiente de seletividade potenciométrica $K_{Hist^{2+}, Interf^+}^{pot}$ aplicando: (a) método de interferência fixa, (b) método de solução separada, (c) método combinado potencial.....	74

<b>Tabela 5.1</b> - Condições cromatográficas na identificação dos HPA's.....	81
<b>Tabela 5.2</b> - Análise físico-química da água do mar utilizada.....	82
<b>Tabela 5.3</b> - Análise física e química do petróleo bruto.....	83
<b>Tabela 5.4</b> - Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados na amostra de petróleo.....	84
<b>Tabela 5.5</b> - Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados na FSA contidos no petróleo.....	85
<b>Tabela 5.6</b> - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial $2^2$ .....	86
<b>Tabela 5.7</b> - Matriz do planejamento fatorial $2^2$ experimento de Fotólise.....	87
<b>Tabela 5.8</b> - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial $2^3$ .....	88
<b>Tabela 5.9</b> - Matriz do planejamento fatorial $2^3$ experimento utilizando o reagente Fenton.....	89
<b>Tabela 5.10</b> - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial $2^3$ .....	90
<b>Tabela 5.11</b> - Matriz do planejamento fatorial $2^3$ do experimento do processo foto-Fenton utilizando diferentes fontes de radiação (luz negra, luz branca, luz UV-C e luz solar).....	93
<b>Tabela 5.12</b> - Valores da estimativa dos efeitos para todas as variáveis estudadas e suas interações para processo foto-Fenton utilizando diferentes fontes de radiação (luz negra, luz branca, luz UV-C e luz solar).....	95

---

---

## **CAPÍTULO 1. Introdução**

---

---

A água é hoje reconhecida como um dos bens naturais mais importantes do planeta. A preocupação com o uso, destino e principalmente estado de degradação tem mobilizado pessoas de todas as áreas quanto a sua preservação.

A grande preocupação da Química na área ambiental tem sido o estudo de micropoluentes orgânicos presentes em ambientes aquáticos, considerando que estudos demonstraram mudanças na reprodução de seres humanos e animais, possivelmente devido à presença de alguns micropoluentes, conhecidos como contaminantes emergentes ou contaminantes emergentes, em águas superficiais e subterrâneas (WAISSMANN, 2002)

Estes compostos são encontrados em concentrações da ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$  e  $\text{ng L}^{-1}$  e sua presença tem aumentado expressivamente nos últimos anos. São substâncias persistentes, bioacumulativas, organohalógenas e têm o potencial para perturbar o sistema endócrino dos animais, inclusive os dos seres humanos (USEPA, 1997).

A busca por técnicas analíticas para avaliar o comportamento destes compostos no meio ambiente tem sido uma constante, considerando a complexidade das matrizes ambientais, como águas superficiais e subterrâneas, esgoto doméstico, efluentes de ETE, sedimentos marinhos, solo e lodo biológico. O comportamento dos contaminantes emergentes nas ETE e ETA, solo e sedimentos marinhos e o destino e dos processos de transporte desses poluentes no meio ambiente é essencial para avaliar seus impactos potenciais no solo e águas naturais (COLUCCI, TOPP, 2001; LAI *et al.*, 2000, LEGLER *et al.*, 2002; PETROVIC *et al.*, 2001)

Dentre as substâncias classificadas como contaminantes emergentes encontram-se substâncias sintéticas como: dioxinas, BIFENILAS POLICLORADAS, alquilfenóis e seus subprodutos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), ftalatos, bisfenol A, metais pesados, compostos farmacêuticos, como entre outros, e substâncias naturais como: fitoestrogênios, tais como, genisteína e metaresinol e estrogênios naturais  $17\beta$ - estradiol, estrona e estriol.

Dentre os contaminantes emergentes classificados acima, os compostos farmacêuticos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) merecem destaque por apresentarem um potencial de bioacumulação e atividade estrogênica. (SANTODONATO, 1997).

Os compostos farmacêuticos mesmo encontrados em concentrações muito pequenas em ambientes aquáticos causam efeitos devastadores aos organismos existentes neste meio. Eles, geralmente, são inseridos nos ambientes aquáticos devido a dois fatores: falta de tratamento eficiente nos efluentes das indústrias farmacêuticas e pelo consumo

indiscriminado de medicamentos pela sociedade. Como grande parte do medicamento ingerido pelo homem é excretado pela urina e fezes, terminam sendo encontradas em estações de tratamento de efluentes domésticos, os quais não dão tratamento adequado a esse tipo de contaminante (BENDZ *et al.*, 2005).

Dentre os fármacos encontrados no meio aquático encontra-se a histamina que, em forma de cloridrato, está sendo bastante utilizada na Comunidade Européia contra a leucemia mielóide aguda (EPICEPT, 2008).

A histamina também pode ser encontrada em peixes, podendo inclusive conferir toxicidade ao produto mesmo antes deste ser considerado deteriorado ou organolepticamente inaceitável (BALDINI, 1982)

Outro contaminante que causa grande dano ao meio ambiente são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Acidentes ambientais, como derrames de petróleo e seus derivados, constituem a principal fonte de contaminação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e estão sempre relacionados a danos na biota e nos ecossistemas como um todo (KENNISH, 1992).

A contaminação por poluentes orgânicos perigosos em água, solo e sedimentos é uma grande preocupação ambiental. Por isso métodos de detecção e degradação destes contaminantes tem sido um grande desafio tecnológico, pois várias tecnologias de detecção e tratamentos convencionais não são capazes de fazê-lo de forma eficiente ou então são de alto custo. Em decorrência desta realidade torna-se cada vez mais urgente a necessidade de se desenvolver tecnologias de detecção e tratamento para esses contaminantes (CHU *et al.*, 2003; RIZZO *et al.*, 2006).

Para detecção de fármacos, os eletrodos íon-seletivo surgem como uma proposta simples, eficiente e de baixo custo, como pode ser visto em diversos trabalhos (FERNANDES *et al.*, 2001; GANJALI *et al.*, 2004, AMORIM *et al.*, 2010).

No tratamento de contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos os processos oxidativos avançados têm se destacado pela grande vantagem de ser um processo cujo tratamento é destrutivo, onde o contaminante é degradado através de reações químicas. (FLOTTRON *et al.*, 2005; CELINO *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2007; D'AURIA *et al.*, 2009; CORREIA *et al.*, 2010),

Em vista do que foi descrito, este trabalho teve como proposta desenvolver um método de detecção e uma forma de degradação eficiente para os contaminantes emergentes histamina e hidrocarbonetos poliaromáticos, respectivamente.

---

---

## **CAPÍTULO 2. Objetivos**

---

---

## 2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo detectar o contaminante emergente histamina em solução aquosa por potenciometria direta utilizando eletrodo íon-seletivo e degradar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de petróleo solubilizados em solução salina utilizando processos oxidativos avançados.

## 2.2 Objetivos Específicos

### 2.2.1 Detecção de Histamina em Solução Aquosa por Potenciometria Direta Utilizando Eletrodo Íon-Seletivo.

- Avaliar a construção dos eletrodos íon-seletivos de contato sólido para a determinação de cloridrato de histamina em solução aquosa utilizando sistema descontínuo;
- Preparar, avaliar e otimizar a composição das membranas sensoras sensíveis a cloridrato de histamina para detecção potenciométrica;
- Empregar o eletrodo convencional com a melhor membrana para avaliação do teor de histamina

### 2.2.2 Degradação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos da Fração Solúvel do Petróleo Utilizando Processos Oxidativos Avançados

- Estudar os processos de fotólise (UV-C) e oxidativos avançados tais como:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$  na descontaminação das águas salinas por hidrocarbonetos policíclicos aromáticosS da fração solúvel do petróleo;
- Empregar diferentes fontes de radiação nos processos oxidativos, como luz solar, UVA, UVB e UVC;
- Avaliar e comparar a eficiência dos diferentes tipos de processos oxidativos avançados na degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticosS da fração solúvel do petróleo.

---

---

## CAPÍTULO 3. Revisão da Literatura

---

---

### 3.1 Contaminantes Emergentes

A contaminação do meio ambiente tem sido apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Como resultado de uma crescente conscientização deste problema, novas normas e legislações cada vez mais restritas têm sido adotadas a fim de minimizar o impacto ambiental (NOGUEIRA *et al.*, 1998).

Nas últimas três décadas, a preocupação da comunidade científica tem se voltado para a presença dos contaminantes mesmo que em baixas concentrações no meio ambiente, principalmente nos mananciais de água (RICHARDSON *et al.*, 2003)

A água é hoje reconhecida como um dos bens naturais mais importantes do planeta. A preocupação com o uso, destino e principalmente estado de degradação tem mobilizado pessoas de todas as áreas quanto a sua preservação. O Brasil é um país privilegiado quanto ao seu volume de recursos hídricos, porém cerca de 70 % da água doce disponível encontra-se na bacia Amazônica que é habitada por menos de 5 % da população brasileira. A idéia de abundância serviu durante muito tempo como suporte à cultura do desperdício da água disponível e, até os dias de hoje, não há um planejamento de saneamento básico e ambiental adequado que preserve esses recursos (SETTI *et al.*, 2001).

Ao longo da década de 70 e mais acentuadamente na década de 80, a sociedade começou a despertar para as ameaças a que estava sujeita se não mudasse o comportamento quanto ao uso de seus recursos hídricos. Neste período várias organizações não governamentais foram criadas e comissões interministeriais, como a SEMA (Secretaria Especial do Meio Ambiente), foram instituídas para encontrar meios de aprimorar nosso sistema de uso múltiplo dos recursos hídricos e minimizar o risco de comprometimento de sua qualidade, principalmente no que se refere às futuras gerações. Mesmo assim, em 1995 foi feita uma estimativa do desperdício de água no Brasil a qual alcançou 45 % do volume ofertado naquele ano (SETTI *et al.*, 2001).

Após a Segunda Guerra Mundial, a produção e o uso indiscriminado de pesticidas marcaram o início de um período de desenvolvimento acelerado das atividades industriais. Foi observado até mesmo um retorno parcial dos investimentos massivos em tecnologia militar, principalmente por meio da aplicação de muitas tecnologias intermediárias na melhoria dos bens de consumo. Houve uma demanda crescente da sociedade por produtos industrializados o que motivou ainda mais o desenvolvimento tecnológico, sendo que muitos compostos inovadores, tais como produtos farmacêuticos e alimentícios, foram produzidos e distribuídos para consumo no mundo todo (MOURA, 2000)..

A partir de 1970, o interesse da comunidade acadêmica e a criação de órgãos de proteção ambiental, como a United States Environmental Protection Agency (USEPA), promoveram um aumento no número de pesquisas no mundo todo envolvendo monitoramento dos compostos, definidos como xenobióticos, em diversos compartimentos ambientais. Inúmeros trabalhos foram publicados alertando para a possibilidade de que muitos fármacos e seus metabólicos poderiam estar presentes no ambiente em concentrações-traço (DAUGHTON, 2002).

Existem cerca de 11 milhões de substâncias químicas registradas no Chemical Abstracts Service (CAS). Nos Estados Unidos e Japão, cerca de 100.000 compostos são produzidos deliberadamente e utilizados para diversos fins. Apenas nos Estados Unidos são registrados de 1.200 a 1.500 substâncias químicas por ano. No planeta, aproximadamente 3.000 compostos são produzidos em larga escala atingindo quantidades superiores a 500.000 kg por ano. Destes, menos de 45 % foram submetidos a algum tipo de ensaio toxicológico básico e menos de 10 % foram estudados quanto aos efeitos tóxicos sobre organismos em desenvolvimento (MELLO-DA-SILVA E FRUCHTENGARTEN, 2005).

Desde 1996, o Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos tem considerado a problemática dos contaminantes emergentes como uma das seis áreas de pesquisa mais importantes.

As substâncias classificadas como contaminantes emergentes, incluindo substâncias naturais e sintéticas, usadas ou produzidas para uma infinidade de finalidades podem ser agrupadas em duas classes:

- 1.** Substâncias sintéticas - utilizadas na agricultura e seus subprodutos, como pesticidas, herbicidas, fungicidas e moluscidas; utilizadas nas indústrias e seus subprodutos, como dioxinas, bifenilas policloradas, alquilfenóis e seus subprodutos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), ftalatos, bisfenol A, metais pesados, entre outros; compostos farmacêuticos de diferentes classes como: analgésicos, antiinflamatórios, imunomoduladores (drogas contra o câncer), drogas psiquiátricas, antilipêmicos, antibióticos de uso humano e veterinário, contrastes de raios-X, hormônios e esteróides; alguns componentes presentes em cosméticos e produtos de higiene pessoal como fragrância como: grupos nitro e ftalatos, alguns surfactantes amplamente utilizados no consumo doméstico (KOLPIN *et al.*, 2008),
- 2.** Substâncias naturais - fitoestrogênios, tais como, genisteína e metaresinol e estrogênios naturais  $17\beta$ - estradiol, estrona e estriol. Resíduos de vários pesticidas vêm sendo encontrados em alimentos, água potável e corpos hídricos.

Muitas destas substâncias são persistentes no meio ambiente, possuem a capacidade de afetar o sistema endócrino, acumulam-se no solo e no sedimento de rios e são transportados a longas distâncias (MEYER, 1999; ASSUNÇÃO, PESQIEIRO, 1999; BAIRD, 2002; XELEGATI, ROBAZZI, 2003).

Os seres humanos estão expostos aos contaminantes emergentes principalmente por meio da ingestão de alimentos como: frango, peixes, carnes bovinas e suínas, legumes e verduras e água contaminada em menor proporção pelo contato via derme e inalação dos mesmos.

Em águas naturais, estes contaminantes surgem, principalmente, a partir do descarte de efluentes industriais e/ou domésticos, de produtos agrícolas entre outros que mesmo sob concentrações baixas ( $\text{ng L}^{-1}$  a  $\text{pg L}^{-1}$ ), podem provocar efeitos nocivos em organismos vivos devido a sua persistência no meio ambiente, e acarretar alto risco potencial à saúde humana em função de sua toxicidade, causando assim problemas carcinogênicos e mutagênicos (HEBERER, *et al.*, 2002).

Os contaminantes emergentes interferem no funcionamento do sistema hormonal, mediante algum dos três mecanismos seguintes: substituindo os hormônios naturais; bloqueando a ação hormonal; aumentando ou diminuindo os níveis de hormônios naturais. Segundo a União Européia (UE), os contaminantes emergentes podem danificar diretamente um órgão endócrino; alterar diretamente a função de um órgão endócrino; interagir com um receptor de hormônios ou, alterar o metabolismo de um hormônio em um órgão endócrino (EUROPEAN WORKSHOP ON ENDOCRINE DISRUPTERS, 2001).

Esta preocupação surgiu com o aparecimento de câncer no sistema reprodutivo de filhas de mulheres que usaram dietilestilbestrol (DES) na gravidez, entre os anos de 1940 a 1970; anomalias no sistema reprodutivo observadas em jacarés que habitavam um lago na Flórida contaminado com o pesticida dicloro difenil tricloroetano (DDT) e seu metabólico difenil dicloroetano (DDE) e um estudo na Dinamarca que relata o declínio da qualidade do sêmen de homens durante aproximadamente 50 anos, entre os anos de 1938 e 1990 (GUILLETTE, *et al.*, 1996; CEC, 1999; BIRKETT *et al.*, 2003; COLEMAN *et al.*, 2005)

O Programa Internacional de Segurança Química (IPCS), com a participação do Japão, dos Estados Unidos, do Canadá, e da União Européia, adotaram a seguinte definição: “Um interferente endócrino é uma substância ou um composto exógeno que altera uma ou várias funções do sistema endócrino e têm, conseqüentemente, efeitos adversos sobre a saúde num organismo intacto, sua descendência, ou (sub) populações” (HARRISON, 2000).

Pouquíssimos estudos têm abordado a ocorrência de contaminantes emergentes em águas brasileiras. Relatos mostram a relevância dos efeitos potenciais na saúde humana em decorrência da presença de determinadas substâncias químicas no ambiente. A Tabela 3.1 apresenta algumas classes de contaminantes orgânicos que podem ter acesso aos mananciais de água superficial e subterrânea. Alguns destes contaminantes, como as bifenilas policloradas (PCB), os hidrocarbonetos policíclicos aromaticos (HPA), os Dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD), Dibenzo-furanos policlorados (PCDF) e pesticidas clorados são carcinogênicos, mutagênicos ou teratogênicos (BAIRD, 2002).

**Tabela 3.1** - Classificação de alguns contaminantes orgânicos de interesse sanitário.

Classe	Aplicação	Fontes de Contaminação da Água
Pesticidas organoclorados (ex. metoxicloro, clordano, dieldrin, dicloro difenil tricloroetano)	Agricultura	Drenagem de áreas agrícolas; lavagem de recipientes
Bifenilas policloradas	Fluidos refrigerantes em transformadores e condensadores elétricos	Vazamentos acidentais; lixiviados de ateros
Dioxinas e furanos (ex. dibenzo-p-dioxina policlorada e dibenzofurano policlorado)	São subprodutos de vários processos, como branqueamento da polpa de celulose, produção de pesticidas e incineração de resíduos	Efluentes líquidos; emissões atmosféricas industriais
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	Processo de combustão (veicular e industrial)	Disposição ou arraste de partículas e fuligem pela drenagem superficial
Hormônios naturais – sintetizados por plantas (ex. estradiol)	Agentes de crescimento; terapia de reposição	Esgoto doméstico
Hormônios sintéticos (ex. etinilestradiol)	Usados em contraceptivos orais	Esgoto doméstico
Alquilfenóis polietoxilados	Surfactantes/emulsificantes usados em produtos de limpeza e higiene pessoal	Esgoto doméstico; efluentes industriais
Alquilfenóis (ex. nonilfenol e octilfenol)	São subprodutos da degradação dos alquilfenóis polietoxilados. Também são usados como emulsificantes/detergentes	Esgoto doméstico; drenagem de áreas agrícolas
Monômeros (ex. bisfenol A, cloreto de vinila)	Produção de plásticos e resinas	Lixiviação ou degradação de plásticos
Ésteres ftálicos (ex. ftalato de butila ou octila)	Agentes plastificantes usados em alguns plásticos (ex. PVC)	Lixiviação ou degradação de plásticos

Fonte: Baird, 2002.

Vale ressaltar que, segundo a Portaria do Ministério da Saúde nº 518/2004, o padrão de potabilidade brasileiro refere-se a outros compostos orgânicos (Ex. benzeno, benzo[a]pirenoclorofenois, clorobenzeno, cloroalcanos e cloroalcenos), não listados na Tabela 3.1, que podem estar presentes nos mananciais de água devido a contaminação de diversas fontes poluidoras (BRASIL, 2004).

A situação passa a ser mais preocupante quando se analisa a questão dos grandes centros urbanos, isto porque a variedade e quantidade de compostos e produtos químicos utilizados diariamente são significativas, tendo como destino final os cursos d'água próximos, seja através dos esgotos tratados nas estações ou pelo lançamento direto. Por esta razão, é necessário avaliar as implicações da presença de certas substâncias químicas no meio ambiente, principalmente nos mananciais de água que recebem esgotos tratados, ou in natura, drenagem de águas pluviais e efluentes industriais e que ainda são utilizados para abastecimento público (PROSAB, 2009).

### **3.1.1 Detecção De Histamina Em Solução Aquosa Por Potenciometria Direta Utilizando Eletrodo Íon-Seletivo.**

#### **3.1.1.1 *Fármacos***

Nas últimas décadas houve um aumento significativo em todo o mundo no consumo de medicamentos, principalmente aqueles vendidos sem prescrição médica. Desde então, muitos produtos farmacêuticos têm sido encontrados em diversos compartimentos ambientais com o auxílio de técnicas analíticas mais sensíveis, capazes de determinar concentrações de até  $\text{ng L}^{-1}$ . Muitos grupos de pesquisas e órgãos ambientais vêm estudando não apenas os níveis de concentração desses compostos no meio ambiente, mas a sua origem, destino e seus efeitos adversos, principalmente à biota. (BENDZ *et al.*, 2005).

Dentre os principais fármacos, com relação à suas abundâncias, destacam-se o ibuprofeno, o paracetamol e o ácido acetil salicílico (AAS) e o ibuprofeno sendo este último a terceira droga mais utilizada no mundo e pode ser encontrado em duas formas enantioméricas. Algumas pesquisas mostraram que no organismo humano e de outros mamíferos pode ocorrer a inversão quiral da forma enantiomérica R (inativa) para a forma S (ativa). Embora esta última seja excretada em maior quantidade que a forma R, estudos mostraram que ela degrada mais rapidamente quando presente em efluentes domésticos e águas superficiais (BUSER *et al.*, 1999).

Depois de administrada, muitas drogas são transformadas em um ou mais metabólitos e excretadas através da urina e fezes em uma mistura contendo o fármaco que não foi metabolizado pelo organismo e seus metabólitos. No caso do ibuprofeno, por exemplo, apenas 15 % do que foi ingerido, é eliminado na forma original, enquanto que 26 % são excretados nas formas hidróxi-ibuprofeno e 43% como carboxiibuprofeno (WEIGEL *et al.*, 2004).

Nas estações de tratamentos de esgoto (ETE) há três destinos possíveis para qualquer fármaco individual: (1) pode ser biodegradado, ou seja, mineralizado a gás carbônico e água, como por exemplo, o AAS; (2) pode sofrer algum processo metabólico ou ser parcialmente degradado, como o ibuprofeno; (3) ou pode ser persistente como o diclofenaco. Pouco se conhece sobre as rotas dos fármacos no ambiente, mas sabe-se que os esgotos domésticos e hospitalares são as principais fontes de contaminação, sobretudo de matrizes aquáticas. Para esses compostos não foi observada atividade estrogênica, mas a maneira como a concentração deles no meio vem aumentando é preocupante (RAIMUNDO, 2007).

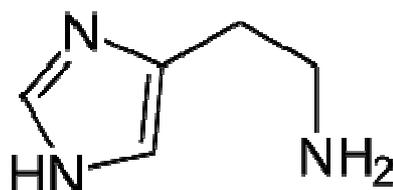
O balanço de massa de entrada e saída de produtos farmacêuticos em estações de tratamento de esgoto indica que durante o tratamento nem todos os fármacos são removidos quantitativamente e em águas superficiais e subterrâneas, são muitos deles são detectados, mesmo que em baixas concentrações (HEBERER, 2002).

### 3.1.1.2 *Histamina*

Substâncias farmacêuticas e produtos de cuidados pessoais tem sido recentemente reconhecido como uma classe de poluentes orgânicos devido às suas propriedades físico-químicas, que permitem a sua persistência e bioacumulação no ambiente provocando efeitos negativos nos ecossistemas aquáticos ou terrestres (KOLPIN *et.al.*, (2002).

Embora os fármacos têm sido consumidos por muitas décadas, apenas durante os últimos anos seu destino e liberação no meio ambiente aquático foram reconhecidos como uma das questões mais urgentes da química ambiental. Compostos farmacologicamente ativos, tais como analgésicos, antibióticos, esteróides, hormônios, etc, têm sido detectadas em diversos sistemas públicos de água na Europa, EUA e Austrália como resultado das atividades humanas, animais e de cultivo (AJIT *et al.*,2006).

A Histamina (Figura 3.1) é uma amina biogênica, primária e heterocíclica, não volátil e termoestável



**Figura 3.1** - Estrutura molecular da histamina (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>).

**Fonte:** Amorim, 2009.

A histamina na forma de cloridrato está sendo utilizada na Comunidade Européia em combinação com a interleucina-2 (um medicamento contra o câncer) no tratamento de manutenção em adultos com leucemia mieloide aguda (LMA), um tipo de câncer que afeta os glóbulos brancos. Esse medicamento foi introduzido no mercado em 7 de outubro de 2008, onde a Comissão Européia concedeu à EpiCept GmbH uma autorização de introdução no mercado, válida para toda a União Européia, para o medicamento (EUROPEAN MEDICINES AGENCY, 2008; EPICEPT, 2008).

Esse composto também pode ser encontrada em peixes ou enlatados, indicando qualidade bacteriológica ruim. A histamina tem origem da descarboxilação da L-histidina quando as condições de manuseio e estocagem são inadequadas, favorecendo, portanto, a multiplicação de bactérias que produzem a enzima histidina descarboxilase e, ainda, a manutenção de condições que favoreçam sua atividade presente em uma grande variedade de organismos vivos unicelulares de animais superiores, derivada do aminoácido histidina (CARMO *et al.*, 2010).

Como outras aminas biogênicas sintetizadas a partir de aminoácidos (serotonina e triptamina), a histamina tem alguns efeitos bioquímicos semelhantes aos da putrescina, espermidina e espermina (REITE, 1972).

O consumo de pescado com níveis elevados de histamina pode provocar intoxicação com sintomatologia bem variada, uma vez que a histamina é um potente vasodilatador. A dilatação é acompanhada por um aumento da permeabilidade capilar, possibilitando a perda de líquidos de vasos para o meio extracelular juntamente com proteínas plasmáticas e células vermelhas. Os sintomas podem aparecer alguns instantes após a ingestão do produto, variando de acordo com a quantidade consumida e a sensibilidade do indivíduo. Os sintomas principais são náuseas, vômitos, diarreia, dor abdominal, edema cutâneo, urticária, hipotensão, cefaleia, vertigens, rubor, ardência na boca. Em casos graves, em curto espaço de tempo podem ocorrer broncoespasmo, asfixia, dores respiratórias e

choque (GREEN, 1970; RUSSEL et al., 1986; STRATTON et al., 1991; GOODMAN, 2003; GLÓRIA, 2005).

O limite preconizado pela legislação brasileira, de 100 ppm (10mg/100 g), encontra-se no Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Peixe Fresco Resfriado e Congelado, Portaria 185 (BRASIL, 1997). Em função de seus efeitos tóxicos, a histamina é a única amina biogênica com limite regulatório também na União Europeia de 100 mg/Kg (COMMISSION REGULATION, 2005).

Cooper *et al.*(1990), mostra que concentrações de histamina superiores a 1000 mg.kg<sup>-1</sup>, tem sido relacionado com alguns casos de intoxicação alimentar. Tanto a deficiência de histamina (Histapenia), quanto sua abundância (histadelia), pode causar transtornos neurológicos e físicos.

Outro ponto de fundamental importância relacionada à histamina são os métodos de detecção utilizados, que são em geral de alto custo, demandam de grande quantidade de amostras, utilizam reagentes perigosos como, por exemplo, o ácido perclórico, não apresentam grande sensibilidade, além de serem demoradas por envolverem varias etapas: extração, derivação, separação e quantificação (TAYLOR, 1985).

FDA (2001a) descreve que os testes químicos são eficazes para detectar a histamina na carne do pescado, porém a quantidade de amostras requeridas para validar os testes é grande, o que faz com que os testes não sejam garantia de que o perigo está controlado. FDA (1998) e FDA (2001a) indicam que como a histamina não está uniformemente distribuída na carne dos peixes decompostos, foi estabelecido um nível de orientação de 50ppm, indicando que se uma porção contém este valor, é possível que outras porções excedam 500ppm.

Contudo, segundo SOARES *et al.*(1998) e FDA (2001b) devem ser realizados estudos para detectar e quantificar a presença de outras aminas biogênicas como, putrescina, cadaverina, espermina e espermidina, capazes de potencializar o efeito tóxico da histamina, e também causarem intoxicação, pois como foi concluído por FDA (2001a), os teores de histamina encontrados (1,37 mg/100 g) não causariam, por si só, intoxicação histamínica.

Para a determinação da histamina, o desenvolvimento de metodologia analítica consiste em uma questão essencial. A medição da histamina pode ser realizada com o auxílio de vários métodos, dentre eles estão cromatografia em camada delgada descrita por SCHUTZ et al. (1976), espectrofotofluorimetria descrita por GLÓRIA et al.(1993), fluxo em imunossaios eletroquímicos (PIHEL *et al.*,1995), cromatografia em massa (MITA *et al.*, 1980), enzimas biossensoras amperométricas (IWAKI *et al.*,2002), metilamina desidrogenase (ZENG *et al.*, 2000; BAO *et al.*, 2002), desidrogenase amina (YAMAMOTO *et al.*, 2001), eletroforese capilar combinado com detector UV (VANDERSCHANS *et al.*,

1996), técnicas de fibra de carbono baseado em eletroquímica (WENG *et al.*, 2001), a UNIÃO EUROPÉIA (CE, 1991) e, exige o uso de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A maioria destas técnicas sofrem desvantagens, como derivação, instrumentação cara, baixa especificidade, linearidade, sensibilidade, e a interferência do oxigênio molecular (KUTLÁN *et al.*, 2002).

Entretanto, pesquisas continuam a serem feitas de forma a desenvolver métodos mais simples, rápidos, sensíveis e de menor custo. Assim, a potenciometria direta associada ao uso dos eletrodos íon-seletivo surge como uma alternativa viável para detecção deste composto.

A utilização de eletrodos potenciométricos para a detecção de histamina surge como uma alternativa mais simples, mais rápida e mais rentável do que vários outros métodos analíticos (KATSU *et al.*, 1999; AMINI *et al.*, 1999).

### 3.1.1.3 Eletrodo íon-seletivo (ISE, do inglês *Ion-Selective Electrodes*)

A potenciometria utilizando elétrodos íon-seletivos (ISEs) com boas características de funcionamento é considerada uma técnica vantajosa comparada às detecções convencionais, por apresentarem resposta rápida, boa estabilidade de potenciais ao longo do tempo, baixo custo (SHAMSIPUR *et al.*, 2001).

Por isso, os eletrodos íon-seletivos (ISE) têm encontrado ampla utilização para a determinação direta de espécies iônicas em matrizes de amostras complexas. Isto é em grande parte provocada por suas características de resposta satisfatória (tempo de resposta rápido, ampla faixa linear dinâmica, baixo limite de detecção, e boa seletividade), que levou à detecção de quantidade direta e rápido rastreamento analítico em compostos biologicamente importantes (JAVANBAKHT *et al.*, 1999).

Atualmente, muitos trabalhos ratificam a eficiência da técnica potenciométrica utilizando os ISE para detecção de diversos compostos orgânicos, dentre eles os fármacos (SILVETRE *et al.*, 2010; ENSAFI *et al.*, 2010; ABDEL-GHANI *et al.*, 2010; CUNHA *et al.*, 2010)

Segundo POURSABERI *et al.* (2002) poucos esforços têm focado o potencial dos derivados *thiopyrilium* como material ativo no desenvolvimento de sensores potenciométricos e, principalmente, nenhum esforço têm sido feito na aplicação de membranas para a detecção de histamina.

Geralmente, imidazol e seus derivados, tais como a histamina e histidina interagem com os derivativos do tipo thiopyrilium (TC) (RIAHI *et al.*, 2005).

GANJALI *et al.* (2004) demonstraram experimentalmente que os derivados de *thiopyrilium* apresentam boa interação com ânions, como iodeto. Isto se deve, provavelmente, às interações eletrostáticas do grupo S<sup>+</sup> do ionóforo e desses ânions. Os imidazólicos são formados pela reação do ionóforo com a molécula de imidazol, apresentando uma inclinação de 25,5 mV.década<sup>-1</sup>.

A mesma pesquisa demonstrou também que a histamina exibiu grande interferência na determinação imidazol, e uma resposta linear para a concentração de histamina foi obtida no intervalo de  $1 \times 10^{-5}$  –  $1 \times 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup>, com uma inclinação de 25,5 mV.década<sup>-1</sup>. No entanto, esta pesquisa, não faz grandes esforços na construção e investigação do desempenho de um sensor potenciométrico para a histamina, bem como fatores importantes, como a composição da membrana, o pH, e a influência do plastificante (GANJALI *et al.*, 2003, GANJALI *et al.*, 2004).

RIAHI *et al.*, (2005) apresentaram estudos teóricos e práticos de um sensor potenciométrico para a determinação seletiva de teofilina, à base de derivados *thiopyrilium*. Este estudo mostra que o sensor recomendado pode detectar teofilina somente quando a molécula obtiver uma mudança positiva no potencial. O aumento da concentração de teofilina pode estar relacionada à dissociação de prótons na membrana. Por isso, é interessante notar que, além da estrutura de ionóforo, os analitos que tenham equilíbrio ácido-base múltiplos, tais como imidazol e seus derivados (histamina), são dependentes das características da membrana sensora, principalmente ao pH do meio. Usando o valor de pH adequado, é possível sensibilizar o sensor para um dos derivados imidazólicos e, portanto, diminuir a interferência de outros derivados.

Uma das maiores vantagens dos sensores potenciométricos é a possibilidade de, variar de forma qualitativa ou quantitativa a composição das suas membranas, obtendo-se dessa forma unidades sensíveis a diferentes espécies químicas (CUNHA, 2010).

Os eletrodos íon-seletivo poderão ser construídos efetuando a imobilização da membrana que é depositada sobre o eletrodo. Conjuntamente com o eletrodo de referência, o eletrodo íon-seletivo é colocado em contato com a amostra, através de uma membrana ou filme, cuja composição permite o reconhecimento de um determinado íon. A alteração da atividade de um determinado íon em solução produz uma alteração no potencial químico do sistema em equilíbrio e conseqüentemente no potencial elétrico da membrana, que pode ser medido relativamente ao do eléctrodo de referência (AMORIM, 2009)

Normalmente, as membranas são compostas por um ionóforo, molécula responsável pelo reconhecimento da espécie a determinar; por um solvente mediador, responsável pela solubilização do ionóforo e pela diminuição da viscosidade da matriz polimérica; por um aditivo promotor da seletividade da membrana e pelo polímero que proporciona estabilidade mecânica da mesma (AMORIM, 2009).

Na escolha do polímero a incorporar numa membrana deve-se atender à compatibilidade com o solvente mediador e com componentes electroativos Estes devem ser inerte ou inativo a íons, hidrófobo, de baixa polaridade e possuir temperaturas de transição vítrea inferiores à temperatura ambiente (FIEDLER *et al.*, 1973)

Vários polímeros possuem estas propriedades, sendo o mais usado o policloreto de vinila. Também têm sido utilizados diferentes co-polímeros tais como acetato de poli(etileno-co-vinil) (EVA), poli-metil-metacrilato ou poliestireno e misturas de polímeros electroativos cuja membrana é aplicada diretamente sobre um eletrodo de contato sólido, revelando nestes casos, não ser necessária a utilização do solvente mediador para o bom desempenho dos eletrodos (ELJAMMAL *et al.* 1991; THOMAS, 1986; BOBACKA, 2005).

A mobilidade dos constituintes da membrana pode ser melhorada pela diminuição da viscosidade da matriz polimérica. Essa alteração é conseguida por incorporação de um solvente mediador que permita um maior espaçamento das cadeias do polímero (EUGSTER *et al.*, 1994).

O solvente mediador deve reunir várias características tais como ser muito lipofílico, possuir elevado peso molecular, baixa tendência de exsudação da matriz polimérica, baixa pressão de vapor e elevada capacidade de dissolver substratos e outros aditivos de modo a obter uma fase orgânica homogénea (EUGSTER *et al.*, 1994).

Diversos solventes poderão ser usados tais como os derivados de éteres fenólicos e de ftalatos. Porém, a polaridade e a lipofilia do solvente mediador não deve ser menosprezada, pois ambos afetam a extração dos íons da fase orgânica e a complexação com o ionóforo podendo por isso influenciar a seletividade e a resposta potenciométrica (AMMANN, *et al.*, 1975; ANKER, *et al.*, 1981; SAKAKI, *et al.*, 1994; SANTOS, *et al.*, 2003; SEGUI, *et al.*, 2004; SANTOS, *et al.*, 2005; KATSU, *et al.*, 2008;)

O ionóforo é o componente mais importante da membrana íon-seletiva. Este se liga seletivamente ao íon primário, discriminando-o dos íons interferentes. Esta seletividade vem da forte complexação com o íon primário, e da deficiente ou mínima complexação com o íon interferente (MI *et al.*, 1999; QIN *et al.*, 2000).

O ionóforo utilizado no desenvolvimento da membrana polimérica pode ser carregado ou neutro. Os eletrodos íon-seletivos para cátions geralmente usam ionóforos neutros e, usualmente, contêm anéis macrocíclicos de heteroátomos ou grupos funcionais que são capazes de complexar o íon primário, onde a cavidade do anel serve para excluir os íons interferentes, baseado nos diferentes raios iônicos. Por ex., a valinomicina foi conhecida como um dos primeiros ionóforos na construção do ISE para o íon  $K^+$ , a qual exibe efeitos quelantes e macrocíclicos. Avanços na química de "host-guest" resultaram na síntese de muitos outros ionóforos, na procura de se atingir melhor seletividade para o íon alvo (STEINRAUF *et al.*, 1982).

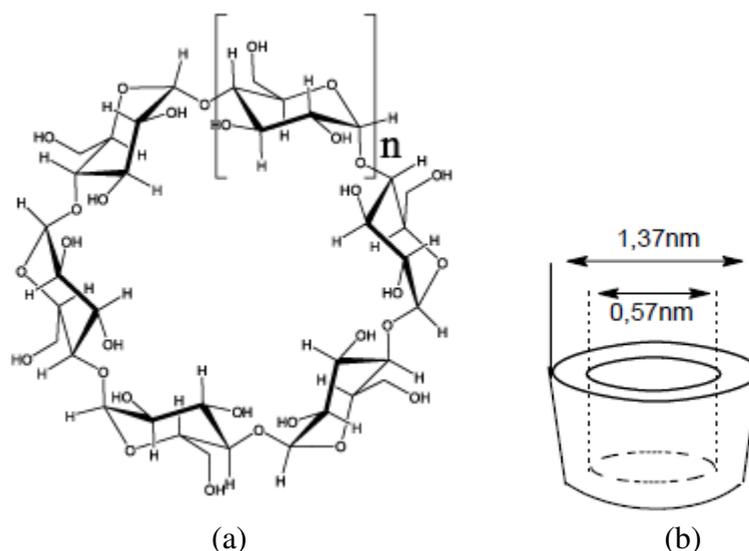
Dentre os ionoforos mais utilizados para detecção de compostos orgânicos, em especial, fármacos estão o salicilato-tricaprimetilamônio (PEREIRA *et al.*, 1990; STEFAN *et al.* 1997a ROVER JÚNIOR *et al.*, 1998), heptil-4-trifluoroacetilbenzoato (MORI, 1996; LI *et al.*, 1998), indometacina-bis(trifenilfosforanilideno) (AUBECK *et al.*, 1991); ortofenantrolina de níquel (II) (HASSAN *et al.*, 1994); o tetraquis-clorofenil e o e tetrafenilborato (HOPKALA *et al.*, 1998); os compostos organometálicos do tipo da metaloporfirinas e as metaloftalocianinas (ARVAND *et al.*, 2007), agentes complexantes como por exemplo as ciclodextrinas e os derivados do colato e do desoxicolato (SHIM *et al.*, 2004).

Dentre os ionoforos supracitados, as ciclodextrinas têm sido largamente utilizadas em diversos setores como mostram Andreus *et al.* (2010).

A ciclodextrina é obtida a partir da degradação enzimática do amido. Esta degradação, geralmente resulta na produção de dextrinas. Contudo, se o amido é degradado por uma enzima ciclodextrina glicosiltransferase (CGTase) são originados produtos cíclicos de ligação  $\alpha$ - 1-4, formado principalmente por seis unidades de glicose ( $\alpha$ -ciclodextrina), sete unidades de glicose ( $\beta$ -ciclodextrina) e oito unidades de glicose ( $\gamma$ -ciclodextrina) (FANALI *et al.*, 1996).

Suas moléculas apresentam a forma semelhante à de um cone truncado, estabilizado por ligações de hidrogênio intramoleculares, mantendo uma cavidade com propriedades hidrofóbicas. As hidroxilas primárias e secundárias, orientadas para as extremidades do cone, são responsáveis pela facilidade de solubilização na água e em outros solventes polares. O ambiente relativamente apolar do interior da cavidade confere a propriedade de abrigar compostos lipossolúveis, com interações hospedeiro-convidado não covalentes (HERRÁEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2001).

A geometria das ciclodextrinas concede a forma propícia para um ajuste molecular, isto é, o encapsulamento de diversos compostos. As estruturas esquemáticas e as dimensões moleculares das três cavidades da ciclodextrina estão descritas na Figura 3.2 (MOSINGER *et al.*, 2001).



**Figura 3.2** - Estrutura do ciclodextrina in natura (a), dimensões moleculares das cavidades do ciclodextrina (b). **Fonte:** MOSINGER *et al.*, 2001.

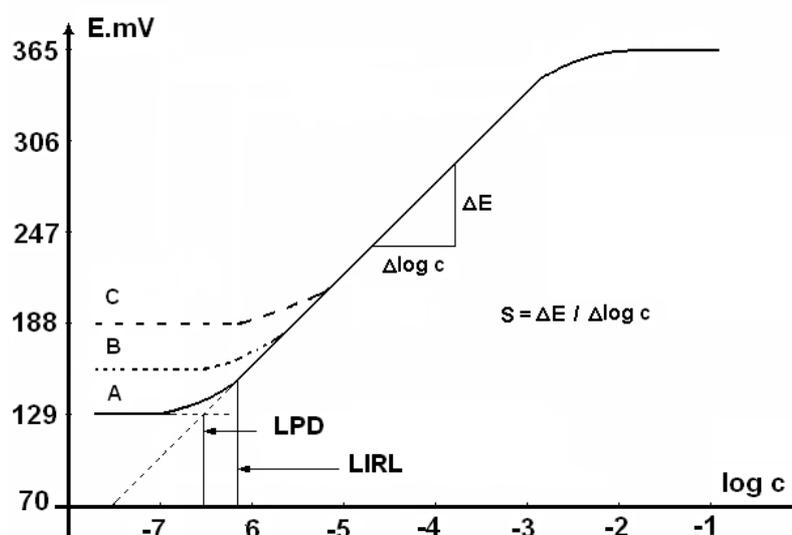
Uma importante característica das ciclodextrinas é que, são solúveis na água, no dimetil formamida, no dimetil sulfóxido e na piridina, não são temporários, não absorvem significativamente na escalas VIS do espectro eletromagnético são biodegradáveis e podem ser modificados para produzir um número de derivados que podem ter diferentes propriedades diferentes. As ciclodextrinas naturais  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\gamma$  e seus derivados sintéticos, possuem propriedades químicas e estruturais que lhes permite encapsular moléculas. (KOROLKOVAS *et al.*, 1991).

Na potenciometria os ISE são avaliados de diversas maneiras, pela influencia do pH na resposta potenciométrica, pelos parâmetros das curvas analíticas obtidas com os eletrodos, pela sua seletividade, isto é, a capacidade que possuem em reconhecer o íon primário face à presença de íons interferentes e pelo seu tempo de resposta e vida útil (CUNHA, 2010).

Para avaliar a influência do pH na resposta potenciométrica dos eletrodos geralmente são realizados diagramas de Reilley, em duas soluções do íon principal com concentrações que variavam entre si de uma década. A partir deste diagrama de Reilleys pode ser observada qual a melhor faixa de trabalho para o ISE.

Os parâmetros das curvas analíticas que avaliam os ISE são determinados segundo os critérios estabelecidos pela IUPAC, onde LPD define o Limite Prático de Detecção; LIRL o Limite Inferior de Resposta Linear; e S o declive da calibração do eletrodo (BUCKER *et al.*1994).

O LPD é analisada quanto à presença de interferentes, obedecendo a configuração da Figura 3.3, onde: A: sem interferentes; B: baixo nível de interferentes; C: alto nível de interferentes.



**Figura 3.4** - Curva de calibração de um eletrodo íon-seletivo.

**Fonte:** PUNGOR (1992).

De acordo com BUCK *et al* (1994), esse limite prático de detecção é definido como a atividade (ou concentração) da espécie química que determina o potencial correspondente ao ponto de intercepção das duas retas tangentes à curva de calibração. A partir das curvas de calibração dos eletrodos traçaram-se duas retas, uma de declive praticamente nulo e outra no intervalo de concentrações onde existia uma relação proporcional entre o sinal analítico e a concentração da espécie sob medida. O ponto de interseção corresponde ao limite prático de detecção. O limite inferior de resposta linear é estabelecido como o primeiro valor de concentração para o qual o eletrodo começa a apresentar resposta analítica linear em função da concentração.

Uma das características principais das unidades potenciométricas é a sua seletividade, isto é, a capacidade que possuem de reconhecer o íon primário face à presença de íons interferentes. Por isso, a procura de membranas em que o componente de reconhecimento

iônico, o ionóforo, possa formar ligações mais seletivas com o íon primário, fundamenta muita da investigação atual na área da potenciometria (AMORIM, 2009)

Segundo PRESS *et.al* (1992), na prática, os coeficientes de seletividade potenciométricos são medidos por diferentes métodos, nomeadamente: o método das soluções separadas e o método das soluções mistas. A abordagem mais comum é o método das soluções mistas em que a atividade do íon interferente é mantida constante. Este método tem muita aceitação por se considerar que é aquele que melhor simula a determinação potenciométrica sobre amostras.

O coeficiente de seletividade potenciométrica ( $K_{A,B}^{pot}$ ) é determinado pelo fator multiplicativo da atividade do íon interferente na seguinte relação matemática (Equação 4.1) de Nicolsky-Eisenman:

$$E = E_0 + \frac{RT}{(z_A F)} \ln \left( a_A + \sum_B K_{A,B}^{pot} (a_B)^{z_A/z_B} \right) \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Em que:

$E$  - valor do potencial medido, mV;

$E_0$  – constante que contabiliza o potencial padrão do eletrodo seletivo, do eletrodo de referência e o potencial de junção líquida,

mV;  $z_A$  e  $z_B$  (cargas do íon primário A e do íon interferente B);

$a_A$  e  $a_B$  atividades do íon primário e do íon interferente, mol.L<sup>-1</sup> ou mol Kg<sup>-1</sup>

$K_{A,B}^{pot}$  (coeficiente de seletividade potenciométrica do íon primário A ao íon interferente B);

$R$  constante universal dos gases perfeitos, 8,3144JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>;

$T$  temperatura absoluta(K) e

$F$  constante de Faraday, 9,64846x10<sup>4</sup> Cm<sup>-1</sup>.

Segue-se a recomendação da IUPAC (UMEZAWA *et al.*1995) para a utilização de um método empírico designado por *Matched Potential Method*, designado como método do potencial equivalente. Nele o valor de  $K_{A,B}^{pot}$ , foi independente da equação de Nicolsky-Eisenman bem como de quaisquer modificações.

Para realizar o método das soluções separadas, prepara-se uma solução contendo apenas o íon primário com uma atividade  $a_A$  e mede-se a diferença de potencial. Utiliza-se o mesmo procedimento para o íon interferente ( $a_B$ ), em que  $a_A = a_B$ , registra-se a diferença de potencial ( $E_B$ ). O coeficiente de seletividade potenciométrico é então calculado pela Equação 4.2 (UMEZAWA, 2000)

$$K_{A,B}^{pot} = a_A \left( \frac{1 - z_A/z_B}{z_B} \right) e^{(E_B - E_A)z_A F/RT} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Para efetuar o método da interferência fixa, os eletrodos são introduzidos num certo volume de solução do íon interferente com força iônica ajustada. Sob agitação constante, adicionam-se sucessivos volumes da solução da espécie a determinar (íon primário), registrando-se após cada adição, a variação de potencial resultante. O registro de  $\Delta E$  para cada volume adicionado é efetuado quando os potenciais estabilizavam ( $\pm 0,1\text{mV}$ ). Os potenciais obtidos foram representados graficamente em função do logaritmo da atividade do íon primário e o valor de  $K_{A,B}^{pot}$ , calculado com base na atividade do íon primário correspondente ao ponto de intercepção resultante da extrapolação das porções lineares da curva, de acordo com a seguinte equação (UMEZAWA *et al.*, 2000) (Equação 4.3):

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{a_A}{(a_B)^{z_A/z_B}} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

No método do potencial equivalente o coeficiente de seletividade potenciométrico é definido como a razão entre as atividades do íon primário e do íon interferente que produzem a mesma variação de potencial sob condições idênticas (Equação 4.4). Nesse sentido, mergulharam-se os eletrodos num certo volume da solução de referência do íon primário ( $a_A$ ), com força iônica ajustada. Sob agitação constante, adicionou-se um volume de outra solução do íon primário com atividade  $a'_A$ , registrando-se o valor da diferença de potencial.

Seguidamente, colocam-se os mesmos eletrodos em outro bequer de vidro para o qual se transferiu o mesmo volume da solução de referência de íon primário ( $a_A$ ), com força iônica ajustada. Sob agitação constante, adiciona-se certo volume de uma solução com

atividade  $a_B$  de íon interferente, também com a força iônica ajustada, de modo a provocar a mesma diferença de potencial. O valor do coeficiente de seletividade potenciométrico é então determinado pela relação abaixo representada (Equação 4.4) (Y. UMEZAWA, *et al.*, 2000).

$$K_{A,B}^{pot} = \frac{(a'_A - a_A)}{a_B} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Em relação ao tempo de resposta, de acordo com as recomendações propostas pela IUPAC para eletrodos seletivos de íons, corresponde à diferença de tempo que ocorre desde que eletrodo indicador e o eletrodo de referência entram em contacto com a solução (ou a partir do momento em que se altera a atividade da solução pretendida) e o primeiro momento em que o valor absoluto da razão ( $\Delta E / \Delta t$ ) tende para um valor limite previamente selecionado de acordo com as condições experimentais (PRESS, 1992).

Contudo, sabendo que o tempo de resposta pode ser afetado por vários fatores, tais como, temperatura da solução, presença de espécies interferentes, agitação da solução, concentração e efeitos de memória, para eletrodos convencionais opta-se efetuar essa medida usando um cronômetro e medindo o tempo que decorria desde a adição da espécie e o tempo para o qual as variações de potencial eram inferiores a  $\pm 0,1\text{mV}$ .

### **3.1.2 Degradação dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos da Fração Solúvel do Petróleo Utilizando Processos Oxidativos Avançados**

#### **3.1.2.1 Petróleo**

Derramamentos de óleo e outros derivados do petróleo têm o potencial de causar significativos efeitos ambientais e econômicos sobre uma grande variedade de recursos naturais e serviços. A extensão de tais efeitos depende de onde a descarga ocorre do tipo e volume da descarga, da época do ano e das condições ambientais da época da descarga (MICHEL *et al.*, 1994).

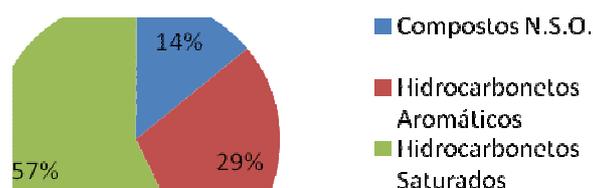
Os vários casos de poluição ambiental promovidos por petróleo e derivados impulsionaram esforços da comunidade técnica e científica visando o entendimento e o desenvolvimento de técnicas para recuperação de ambientes degradados (OLIVEIRA, 2001).

No Brasil, os acidentes com derrames de petróleo passaram a ser mais frequentes, devido ao aumento da produção, à falta de manutenção preventiva das tubulações e à redução do quadro de profissionais especializados (SILVA, 2002).

### 3.1.2.2 *Composição do Petróleo*

Todo petróleo em estado natural é formado, quase que exclusivamente, por misturas de hidrocarbonetos e, em proporções bem menores, de compostos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e metais pesados. Sua composição e aspecto variam em função da formação geológica do terreno de onde foi extraído e da natureza da matéria orgânica que lhe deu origem (CETESB, 2002; FRONAPE, 2002a; API, 1999).

Segundo POFFO (2000), na composição do petróleo predomina a fração dos hidrocarbonetos saturados, seguida de compostos aromáticos e NOS (Nitrogênio-Enxofre-Oxigênio). A Figura 3.4 mostra a composição média do petróleo.



**Figura 3.4** - Composição média do petróleo.

**Fonte:** TISSOT *et al.*, 1984

Os hidrocarbonetos são substâncias constituídas por moléculas compostas de átomos de hidrogênio e carbono, sendo os constituintes majoritários do petróleo. Em função da sua estrutura molecular classificam-se em três grupos: Hidrocarbonetos insaturados; Hidrocarbonetos saturados; e Hidrocarbonetos aromáticos. Estes são frequentemente encontrados em ambientes marinhos como uma mistura complexa de compostos aromáticos e não aromáticos de origens diversas, introduzidos no mar por vias naturais ou antrópicas (MARTINS *et al.*, 2007).

Com base na sua origem, os hidrocarbonetos podem ser classificados como petrogênicos (origem diretamente relacionada ao petróleo), pirolíticos (produzidos por combustão de matéria orgânica ou combustível fóssil) ou biogênicos (relacionados à síntese por organismos) (CHEN *et al.*, 2007).

Os hidrocarbonetos insaturados são compostos que apresentam ligações duplas ou triplas entre os átomos de carbono. Embora sejam sintetizados abundantemente por organismos, dificilmente são preservados na natureza, sendo considerados precursores de compostos saturados e aromáticos. (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000).

Os hidrocarbonetos aromáticos são constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono (benzeno). Os anéis aromáticos podem se unir a outros, formando os hidrocarbonetos polinucleares ou poliaromáticos (HPA's), a anéis saturados formando os hidrocarbonetos cicloaromáticos ou a cadeias saturadas, originando os alquilaromáticos (CHEN *et al.*, 2007).

### 3.1.2.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos HPA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados (NETTO *et al.*, 2000).

Esses compostos são ubíquos na natureza e suas vias de emissão são tanto naturais como antrópicas. As emissões naturais resumem-se a, praticamente, incêndios florestais de origens naturais, erupções vulcânicas (STRACQUADANIO *et al.*, 2003), afloramentos de petróleo (SETURO *et al.*, 2005) e sínteses biológicas (WILCKE *et al.*, 2003).

As emissões antrópicas constituem-se de processos de combustão de biomassa e combustíveis fósseis, tais como, queima de plantações de cana-de-açúcar antes da colheita e emissões automotivas. Outro aporte de caráter antrópico dos HPA ao meio ambiente diz respeito aos acidentes ambientais envolvendo petróleo e derivados, como vazamentos em petroleiros ou tanques de armazenamento de combustíveis em postos de abastecimento (DOS SANTOS *et al.*, 2002).

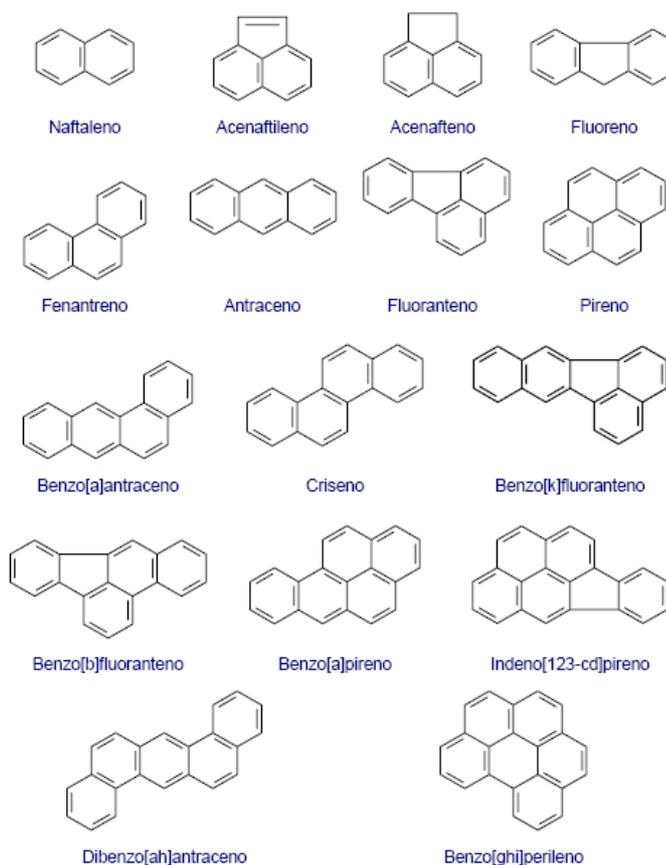
Os níveis de HPA encontrados em amostras ambientais e biológicas são mostrados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2** – Níveis de HPA encontrados em amostras ambientais e biológicas.

Tipo de	Concentração
Ar	1,3 a 500ng.m <sup>-3</sup>
Solo	0,8 ng.kg <sup>-1</sup> – 100 mg kg <sup>-1</sup>
Água	2,5 a 500 ng.L <sup>-1</sup>
Plantas	<150 ug.kg <sup>-1</sup>
Alimentos	0,1 a 20 ug.kg <sup>-1</sup>

**Fonte:** PEREIRA NETTO *et al.*, 2000.

Na Figura 3.5 encontram-se as estruturas dos principais HPA indicados pela USEPA como substâncias tóxicas.



**Figura 3.5** - Estrutura e nomenclatura dos HPA.

**Fonte:** YAN *et al.*, 2004.

Os HPA apresentam baixa solubilidade em água e alto coeficiente de partição octanol-água, superiores a 1000, demonstrando grande afinidade. A volatilidade destes compostos diminui com o aumento do peso molecular e, conseqüentemente, HPA de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os mais pesados. Devido suas propriedades físico-químicas e a grande distribuição ambiental, o risco de contaminação humana por estas substâncias é significativo. De fato, em conseqüência ao seu caráter lipofílico, HPA e seus derivados podem ser absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente espalhados pelo organismo (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000).

Algumas propriedades físico-químicas importantes de representantes do grupo dos HPA podem ser observadas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** – Algumas propriedades físico-químicas de representantes do grupo dos HPA.

Substância	Pressão de vapor (Pa, 25°C)	Constante de Henry	Tempo de meia vida no solo
Naftaleno	36,8	$1,74 \times 10^{-2}$	<125 d
Acenaftileno	4,14	$3,39 \times 10^{-3}$	43–60 d
Fluoreno	0,71	$3,18 \times 10^{-3}$	32d
Fenantreno	0,113	$1,31 \times 10^{-3}$	2d
Antraceno	0,0778	$1,60 \times 10^{-3}$	50d – 1,3 <sup>a</sup>
Pireno	0,0119	$3,72 \times 10^{-4}$	210d -5,2 <sup>a</sup>
Benzo[a]pireno	$2,13 \times 10^{-5}$	$1,86 \times 10^{-5}$	269d – 8,2 <sup>a</sup>
Benzo[ghi]perileno	$2,25 \times 10^{-5}$	$3,03 \times 10^{-5}$	<9,5 <sup>a</sup>

d = dias e a = ano.

**Fonte:** Pereira Netto et al., 2000

#### 3.1.2.4 Origem e Distribuição dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

A distribuição dos compostos aromáticos difere em função das diferentes fontes e da composição química e temperatura de combustão da matéria orgânica.

A assinatura (*fingerprints*) dos HPA de origem pirolítica ou petrogênica pode ser acessada através do uso de índices baseados nas razões das concentrações de HPA selecionados (READMAN *et al.*, 2002).

As dificuldades na identificação da origem dos HPA em sedimentos podem estar relacionadas à coexistência de várias fontes de poluição e às transformações intempéricas sofridas pelos HPA em meio natural. Alguns HPA ocorrem naturalmente em minerais (coroneno) e outros são sintetizados por bactérias, fungos ou algas (perileno), embora o aporte natural de HPA ao meio marinho seja geralmente baixo se comparado com fontes antropogênicas (READMAN *et al.*, 2002; WITT *et al.*, 1995).

O perileno, considerado o mais importante HPA encontrado em sedimentos marinhos, embora produzido *in situ* por degradação biogênica sob condições anóxicas de precursores, também é relacionado a fontes petrogênicas e pirolíticas (BAUMARD *et al.*, 1998). Colônias de microalgas (as diatomáceas, por exemplo) têm sido apontadas como prováveis precursores marinhos para o perileno em ambientes marinhos e lacustres. No entanto, as fontes naturais de perileno podem incluir organismos terrestres (MAI *et al.*, 2002). O perileno está freqüentemente associado à erosão fluvial em sedimentos estuarinos.

A grande abundância do perileno quando comparada aos demais HPA pode ser usada como indicativo de origem natural deste composto. Concentrações de perileno superiores a 10% do total de isômeros penta-aromáticos indicam uma provável fonte diagenética e inferiores a 10%, uma provável origem pirolítica deste composto (WANG *et al.*, 2000). Os compostos fluoranteno, pireno, benzo (a) pireno podem ser derivados de restos de incêndios. Ainda com relação ao benzo(a)pireno, ele é considerado um marcador potencial da origem pirolítica dos HPA's, uma vez que sua concentração no petróleo é desprezível (STOUT *et al.*, 2001).

O naftaleno é derivado principalmente de atividades antropogênicas, em especial relacionadas ao aporte de petróleo no ambiente. Esse composto ocorre como uma fração significativa no petróleo cru ou derivados com frações leves e pode ser usado como marcador de origem petrogênica dos HPA (TAM *et al.*, 2001).

A origem de HPA pode ser identificada por razões entre compostos individuais, baseados em peculiaridades da sua composição e distribuição em função da fonte emissora (COLOMBO *et al.*, 1989). Razões entre Fenantreno e Antraceno, e, Fluoranteno e Pireno foram usadas por diversos autores, com este propósito (SOCLO *et al.*, 2000; BUDZINSKI *et al.*, 1997; ZHENG *et al.*, 2002; ZHENG *et al.*, 1999; FANG *et al.*, 2003).

O fenantreno é termodinamicamente mais estável que o antraceno e ocorre em maior concentração no petróleo, enquanto que o antraceno é normalmente associado a fontes pirolíticas, em decorrência de refino de petróleo ou incêndios em florestas. Compostos HPAPetrogênicos são normalmente caracterizados por altas razões entre fenantreno e antraceno. O fluoranteno é termodinamicamente menos estável que o pireno, e a predominância de fluoranteno sobre pireno em sedimentos é classicamente atribuído a fontes pirolíticas com altas temperaturas de combustão (LEDREAU *et al.*, 1997).

A razão entre as concentrações dos compostos benzo(a)antraceno (BaA) e criseno (Ch) tem sido usada como auxiliar no diagnóstico da origem dos HPA sedimentares. Valores de BaA / Ch < 0,4 são relacionados à lenta maturação da matéria orgânica durante o soterramento da matriz mineral, indicando origem petrogênica (PEREIRA NETO, 2000; FANG *et al.*, 2003; SOCLO *et al.*, 2000).

Comparando-se o comportamento dos compostos HPA de baixo e alto peso moleculares, observa-se que as mudanças intempéricas de intensidades diferenciadas na composição final dos HPA ocorrem porque as reações de evaporação, dissolução e biodegradação são mais efetivas sobre os compostos aromáticos de baixo peso molecular,

sendo, portanto usadas como índices para avaliar o estado de intemperismo do petróleo (ZAKARIA *et al.*, 2001).

Adicionalmente, a abundância relativa de razão entre HPA de alto em relação aos de baixo peso moleculares é tipicamente encontrada em aerosol urbano e é característica de uma origem pirolítica enquanto que poluição petrogênica é caracterizada pela predominância de compostos HPA de baixo peso molecular (TAM *et al.*, 2001; SOCLO *et al.*, 2000).

Uma vez que a maturação lenta da matéria orgânica a baixas temperaturas promove a formação de HPA alquilados, as altas razões entre HPA alquilados e seus homólogos não alquilados, a exemplo do metilfenantreno / fenantreno, sugerem origem petrogênica para os compostos poliaromáticos (FANG *et al.*, 2003).

O uso dos índices acima mencionados deve ser levado a termo com reservas, uma vez que em áreas costeiras normalmente coexistem mais de uma fonte de matéria orgânica antropogênica (petrogênica e pirolítica), o que pode proporcionar interpretações conflitantes quanto à definição da origem da matéria orgânica estocada nos sedimentos marinhos.

### **3.1.2.5 Principais Características Geoquímicas dos Hidrocarbonetos**

A avaliação de áreas contaminadas por hidrocarbonetos de petróleo exige o conhecimento dos processos de acumulação e dispersão dos compostos considerados contaminantes nos diversos compartimentos ambientais (solo, água, ar, biota). São apresentadas, a seguir, algumas das principais características dos hidrocarbonetos que regulam sua permanência e toxidez no meio ambiente.

Os hidrocarbonetos são compostos químicos apolares (hidrófobos), o que limita sua solubilidade na água do mar, favorecendo a tendência de associação a partículas sólidas (material em suspensão, tecidos biológicos e sedimentos) e a destinação final em deposição sedimentar. Assim sendo, os sedimentos são matrizes ambientais propícias ao registro dos padrões de distribuição temporal destes compostos (READMAN *et al.*, 2002).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são produtos primários de processos de combustão incompleta a diferentes temperaturas e compreendem moléculas com 2 a 6 anéis aromáticos (ZAKARIA *et al.*, 2001).

Dentre os HPA, o composto mais simples é o naftaleno, e o de maior massa molecular detectável por cromatografia gasosa é o coroneno (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>). Com base no peso molecular, os HPA podem ser divididos em dois grupos: aqueles com baixos pesos

moleculares, que possuem dois ou três anéis aromáticos e os de altos pesos moleculares, compostos por quatro a seis ou sete anéis aromáticos.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) figuram nas listas de poluentes prioritários estabelecidas pela US Environmental Protection Agency (USEPA) e pela Comunidade Européia. A Tabela 3.4 mostra algumas características dos principais HPA como número de anéis aromáticos, fórmula molecular e peso molecular.

**Tabela 3.4** - Características dos principais HPA

		Compostos HPA	Nº de Anéis	Fórmula Molecular	Massa Molecular (gmol)
PETROGÊNICO	1	Naftaleno	2	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	128,19
	2	Acenaftileno	3	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	150,20
	3	Acenafteno	3	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21
	4	Fluoreno	3	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,20
	5	Fenantreno	3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,20
	6	Antraceno	3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,20
	7	Fluoranteno	4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,30
	8	Pireno	4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,30
PIROLÍTICO	9	Benzo (a) antraceno	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,30
	10	Criseno	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,30
	11	Benzo (b) fluorateno	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32
	12	Benzo (k) fluorateno	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32
	13	Benzo (a) píreno	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,30
	14	Ideno (1,2,3-cd) pireno	6	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,34
	15	Dibenzo (a,h) antraceno	5	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,35
	16	Benzo (g,h,i) perileno	6	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub>	276

**Fonte:** LEE *et al.*, 1999

A composição dos HPA depende da temperatura de formação em que os HPA de baixo peso molecular e grande proporção de homólogos alquilados são formados a partir de alteração de matéria orgânica a baixas temperaturas (HPA's petrogênico, derivado da formação de petróleo ou da queima de madeira para fabricação de carvão, por exemplo), enquanto que os processos de combustão a altas temperaturas produzem HPA de alto peso molecular e poucos produtos alquilados (TOLOSA *et al.*, 1996; OANH *et al.*, 1999).

Diferentes tipos de petróleo fornecem concentrações de HPA petrogênicos que podem variar entre 0,2 – 7,0 %. Esses compostos petrogênicos podem facilmente sofrer intemperismo, quando comparados com HPA pirolíticos de alto peso molecular (ZAKARIA *et al.*, 2001).

Os processos de distribuição dos HPA mais importantes em áreas costeiras são a partição entre ar e água, entre água e sedimentos e entre água e biota, e são controlados pelos seguintes parâmetros: massa molecular, coeficiente de partição octanol – água, coeficiente de

partição com carbono, ponto de fusão, ponto de ebulição e solubilidade em água (SIMONEIT *et al.*, 2000).

A solubilidade e a concentração dos HPA na água do mar são baixas e diminuem com o aumento do peso molecular. Os HPA alquilados possuem, normalmente, solubilidade inferior a seus homólogos não-alkilados, sendo que a solubilidade é inversamente proporcional ao grau de alquilação, exemplificado pela baixa solubilidade do antraceno quando comparada à do fenantreno (WITT, 1995).

Observando-se os dados da Tabela 3.5 pode-se inferir que a biodisponibilidade dos compostos HPA cresce em proporção direta com a solubilidade dos mesmos em água enquanto que a sua volatilidade diminui à medida que aumenta a massa molecular dos compostos considerados. A tendência à bioacumulação dos HPA pode ser aferida pelo coeficiente de partição octanol – água ( $\log K_{ow}$ ), que é a razão entre as concentrações das substâncias em octanol e água, parâmetro que quantifica a partição dos compostos entre a água e a biota. Altos valores deste coeficiente indicam alta bioacumulação.

**Tabela 3.5** – Solubilidade dos principais HPA em água

HPA	Solubilidade em água A 25°C (mg/l)	$\log K_{ow}$	$\log K_{oc}$
1 – Naftaleno	30	3,4	3,11
2 – Acenaftileno	3,93	4,07	1,4
3 – Acenafteno	3,47	3,92	3,66
4 – Fluoreno	1,98	4,18	3,86
5 – Fenantreno	1,29	4,5	4,15
6 – Antraceno	$7 \times 10^{-2}$	4,6	4,15
7 – Fluoranteno	$2,6 \times 10^{-1}$	5,22	4,58
8 – Pierno	$1,4 \times 10^{-1}$	5,18	4,58
9 - Benzo (a) antraceno	$1,4 \times 10^{-2}$	5,61	5,3
10 – Criseno	$2 \times 10^{-3}$	5,91	5,3
11 - Benzo (b) fluorateno	$1,2 \times 10^{-3}$	6,12	5,74
12 - Benzo (k) fluorateno	$5,5 \times 10^{-4}$	6,84	5,74
13 - Benzo (a) pireno	$3,8 \times 10^{-3}$	6,5	6,74
14 - Ideno (1,2,3-cd) pireno	$6,2 \times 10^{-2}$	6,58	6,2
15 - Dibenzo (a,h) antraceno	$5,0 \times 10^{-3}$	6,5	6,52
16 - Benzo (g,h,i) perileno	$2,6 \times 10^{-4}$	7,1	6,2

$\log K_{ow}$ : Coeficiente de partição octanol-água;  $\log K_{oc}$ : Coeficiente de partição com carbono.

**Fonte:**(PETROBRAS, 2001).

Os HPA são biodegradáveis em condições aeróbicas, numa velocidade inversamente proporcional ao aumento da massa molecular. Os HPA podem ficar oclusos em partículas de fuligem, retardando possíveis alterações através da degradação microbiana, foto-degradação e oxidação química (READMAN *et al.*, 2002).

Alguns parâmetros meteorológicos influenciam diretamente na concentração e distribuição dos HPA no meio ambiente costeiro, dentre os quais destacam-se direção e intensidade dos ventos, temperatura ambiental e pluviosidade. O fluxo atmosférico é considerado um dos maiores contribuintes para os ecossistemas costeiros, sendo estimados em algumas ordens de grandeza superior às fontes de descargas fluviais e/ou esgotos (MOTELAY-MASSEI *et al.*, 2003).

Os HPA são compostos semivoláteis presentes na atmosfera, associados tanto à fase de vapor quanto à particulada, e podem ser depositados na superfície pelo impacto direto entre as partículas e as moléculas gasosas (deposição seca) ou por precipitação (deposição úmida).

Embora os HPA sejam principalmente concentrados em zonas urbanas com alta densidade populacional e/ou industrializadas, eles também podem ser encontrados em zonas remotas porque são persistentes no ambiente e têm a habilidade de serem transportados pelo vento por longas distâncias (MOTELAY-MASSEI *et al.*, 2003), favorecendo a contaminação de áreas remotas por via atmosférica (RAOUX *et al.*, 1999). Graças às precipitações pluviométricas, esses compostos podem chegar diretamente aos reservatórios hídricos superficiais e serem incorporados às águas do escoamento superficial (LIPIATOU *et al.*, 1997).

Uma vez que a maioria dos HPA é encontrada em aerossol, a deposição seca é a principal responsável pelo seu aporte nas proximidades de áreas urbanas e industriais enquanto que a deposição úmida predomina em áreas remotas, porque as nuvens acumulam HPA particulado e gasoso e os transportam para longe das suas fontes primárias (MOTELAY-MASSEI *et al.*, 2003).

A distribuição desses compostos no ambiente é regulada pelas suas propriedades físicas e químicas e pelas características climáticas. As baixas temperaturas típicas das condições ambientais do inverno diminuem a eficiência da degradação fotoquímica dos HPA e promove a maior acumulação dos HPA de alto e baixo peso molecular na atmosfera. Por outro lado, altas taxas de precipitação contribuem para aumentar a concentração dos HPA de baixo peso molecular (MOTELAY-MASSEI *et al.*, 2003). Estes fatos sugerem a

necessidade de se promover estudos para avaliação dos níveis de contaminação dos ambientes costeiros tanto em períodos de verão quanto no inverno.

### ***3.1.2.6 Contaminação de Ambientes Marinhos por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos oriundos do Petróleo***

A indústria petrolífera e de fundamental importância na economia mundial, pois esse recurso pode ser utilizado como fonte de energia ou fonte de matéria-prima para outros tipos de indústria. Apesar de sua importância econômica, a atividade da indústria petrolífera pode gerar impactos ambientais seja por derramamentos acidentais de petróleo ou por descargas crônicas de combustíveis utilizados nas cidades (FILHO, 2006).

Quando óleo cru ou produtos refinados de petróleo são derramados em ambiente aquático, imediatas mudanças em suas propriedades físicas e químicas ocorrem (PAYNE *et al.*, 1985). O deslocamento da mancha de óleo, devido ao vento e as correntes, e a difusão, devido a gravidade, aumenta a interface óleo-água e óleo-ar resultando em aumento na evaporação e dissolução (GUEDES, 1998).

Os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água em função da sua solubilidade em água ser da ordem de 3 a 5 vezes maior e seu coeficiente de partição octanol-água ser relativamente menor (ZAMOURA *et al.*, 2004).

Após o derramamento, os hidrocarbonetos de elevada solubilidade podem ser rapidamente dissolvidos. Esses compostos solúveis são também os que apresentam pontos de ebulição mais baixos, podendo também ser rapidamente volatilizados. Na realidade, a solubilidade de um petróleo na água é muito baixa (FERNANDES, 2001).

Diversos autores (COLOMBO *et al.*, 1989; WOODHEAD *et al.*, 1999; NOVELLI, 1995; NOVELLI *et al.*, 2000; FIGUEIREDO, 1999; NISHIGIMA *et al.*, 2001) identificaram as principais fontes de hidrocarbonetos antropogênicos e naturais em sedimentos marinhos, citadas a seguir.

- Fontes de hidrocarbonetos antropogênicos: efluentes industriais e esgotos urbanos; drenagem fluvial; derrames acidentais de óleo envolvendo operações de abastecimento e lavagem de tanques de navios petroleiros em zonas portuárias; produção de petróleo no mar: vazamentos de óleo produzido; drenagem de material presente nas estruturas das plataformas; água de produção; lama e cascalho decorrentes da perfuração; transporte (em especial por tubovias), estocagem e refino

de petróleo; aporte atmosférico, devido à queima de gás natural, carvão e derivados de petróleo (em especial, nos grandes centros urbanos e industriais).

- Fontes de hidrocarbonetos de ocorrência natural: atividades magmáticas em fundo oceânico; síntese por organismos marinhos ou terrestres; combustão espontânea de biomassa; diagênese de precursores naturais; erosão de sedimentos continentais.

A Tabela 3.6 mostra o volume de hidrocarbonetos de petróleo que é lançado anualmente ao mar.

**Tabela 3.6** - Contribuição das diferentes fontes de hidrocarbonetos em ambiente marinho

Fontes de Hidrocarboneto em Ambiente Marinho	MTA	HC (%)
Operações com navios e outras operações de transporte	1,10	34,30
Esgotos municipais e industriais e descargas pluviais	1,00	31,30
Acidentes com navios petroleiros	0,40	12,50
Deposição atmosférica	0,30	8,40
Exudação e erosão natural	0,25	7,80
Efluentes de refinarias	0,10	3,10
Produção de óleo no mar	0,05	1,60

HC = hidrocarbonetos; MTA = 106 toneladas de hidrocarbonetos / ano.

**Fonte:** PETROBRAS, 2001

As exudações naturais são responsáveis por aproximadamente 600.000 ton/ano de petróleo lançados ao ambiente. Normalmente, esses são locais onde também existem atividades de produção de petróleo, podendo ser considerados como laboratórios naturais muito importantes, pois permitem estudar e entender a dinâmica do óleo no ambiente, bem como estudar as respostas de organismos marinhos à presença de óleo. Exudações naturais de petróleo são freqüentes ao longo do tempo geológico, porém não há registros de acumulações dos compostos uma vez que ao ser introduzido no ambiente, sob condições favoráveis, o petróleo pode ser degradado.

A produção de óleo e gás responde por aporte de petróleo ao mar graças a derrames acidentais em decorrência da produção descontrolada de um poço de petróleo (*blow out*), descarte de água produzida e lama de produção impregnada com óleo. Tem-se verificado uma diminuição do volume de óleo aportado no mar em função da produção, principalmente devido à maior fiscalização dos órgãos regulamentadores. Apesar do pequeno volume comparado com outras atividades, esse óleo mineral pode provocar contaminação crônica no ambiente marinho (VEIGA, 2003).

### 3.1.2.7 *Dinâmica dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos oriundos do Petróleo na Água*

O comportamento de óleo derramado na água pode envolver vários processos, dentre eles estão:

a) Espalhamento: O espalhamento natural do óleo pode ser definido como o aumento da área da mancha devido à tendência que o óleo tem para se espalhar em água parada. Nos primeiros minutos após o derrame, o espalhamento é, provavelmente, o processo predominante. Após algum tempo, e mediante a existência de vento forte, mar agitado e efeito das correntes, a mancha pode ser deformada, fragmentada e dispersa (FERNANDES *et al.*, 2001).

b) Evaporação: A evaporação é o primeiro processo envolvido na remoção do óleo da superfície da água, onde há liberação rápida dos componentes mais voláteis. A evaporação desses compostos aumenta a densidade e viscosidade da mancha de óleo, podendo os compostos mais pesados continuar a sofrer os outros processos de envelhecimento (FERNANDES *et al.*, 2001).

c) Emulsificação: À medida que o óleo continua a envelhecer, e especialmente se formarem emulsões água-óleo denominadas “*mousse de chocolate*”, a evaporação vai diminuindo progressivamente. A formação do “*mousse*” é um processo importante no intemperismo de petróleo porque a emulsão água-óleo é altamente viscosa e fica aderida em areias e rochas, difícil remoção e o tratamento do “*mousse*” aumenta o impacto ambiental. A capacidade do petróleo de não sofrer intemperismo para formar emulsões água-óleo depende da concentração da fração asfáltica (MACKAY *et al.*, 1992).

d) Dispersão: A dispersão é um processo físico em que as gotículas de óleo são transportadas a partir da superfície para a coluna de água. Essas gotículas podem ter dimensões variáveis, sendo que as menores não voltam à superfície devido à turbulência natural da água, difundindo-se na coluna de água. Quanto maior for a viscosidade do produto, maior é a possibilidade de se formarem espessas camadas de óleo na superfície da água, e assim diminuir a dispersão do mesmo na água, ao contrário dos hidrocarbonetos menos viscosos que facilmente podem dispersar completamente ao fim de alguns dias. Estudos demonstraram que as presenças de quantidades significativas de asfaltenos retardam o processo de dispersão do óleo (THINGSTAD *et al.*, 1983)..

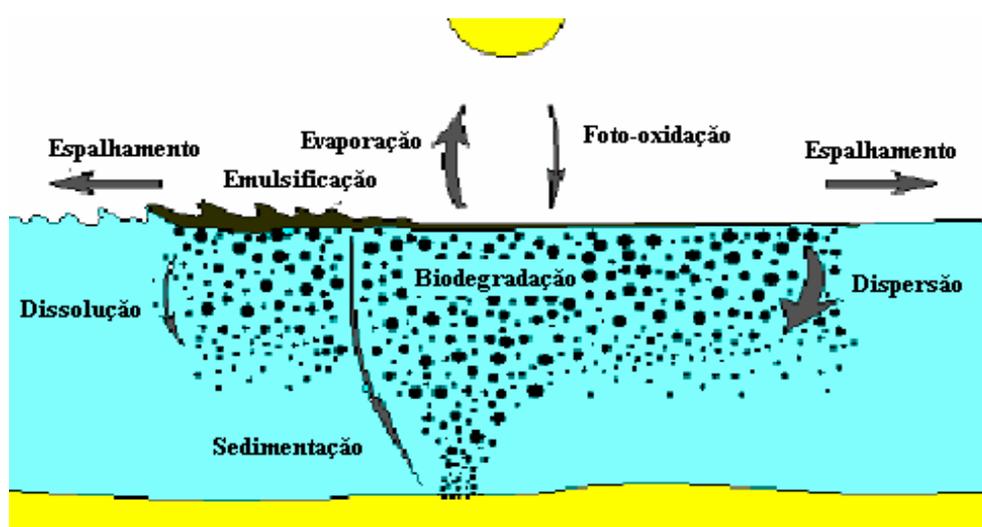
e) **Sedimentação:** A sedimentação é promovida por materiais particulados, que consiste no depósito dos produtos do óleo no fundo dos mares ou rios e dos sedimentos.

Parte do petróleo acaba por se sedimentar frequentemente associado a matéria em suspensão na coluna de água, originando um aumento do volume e conseqüentemente o movimento descendente das partículas na coluna de água até ao fundo (NICODEM *et al.*, 1998).

f) **Dissolução:** A dissolução é o processo através do qual os hidrocarbonetos solúveis se fragmentam em partículas pequeníssimas, misturando-se com água e originando uma massa líquida homogênea entre ambos. A reduzida presença de hidrocarbonetos solúveis no petróleo resulta numa baixa perda de hidrocarbonetos por dissolução, quando comparados com outros processos.

g) **Degradação:** A degradação do petróleo pode ocorrer como resultado da luz solar, oxidação fotoquímica, ou através de ação biológica, biodegradação (NICODEM *et al.*, 1998).

Todas as dinâmicas dos contaminantes da água citados acima estão representadas na Figura 3.6.



**Figura 3.6** - Comportamento de óleo derramado na água e principais processos envolvidos

Fonte: FERNANDES *et al.*, 2001.

### 3.1.2.8 Toxicidade Causadas pelos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Quando ocorrem acidentes ambientais envolvendo aporte de óleo e/ou derivados em ambientes marinhos, muitos são os tipos de problemas sentidos pela fauna e flora e, conseqüentemente, pela comunidade humana que vive nas proximidades das áreas atingidas pelos poluentes. De um modo geral, as conseqüências da poluição por hidrocarbonetos de

petróleo incluem: morte de organismos marinhos (como peixes, moluscos, crustáceos e aves marinhas); gosto de óleo mineral no marisco para consumo humano; presença de manchas de óleo nos sedimentos, água das praias e nos aquíferos costeiros; efeitos subletais em organismos; etc (FIGUEIREDO, 1999).

A magnitude dos efeitos da poluição por hidrocarbonetos está condicionada por natureza química e concentração dos compostos hidrocarbonetos aportados ao meio ambiente; fatores abióticos (como hidrodinâmica local, temperatura, oxigênio dissolvido, concentração de nutrientes inorgânicos na água do mar, tipo de substrato) e presença de organismos degradadores de hidrocarbonetos.

Dentre os hidrocarbonetos, aqueles que têm merecido especial atenção dos pesquisadores são os HPA. O interesse pela determinação da composição e concentração destes compostos decorre da sua ação tóxica sobre a biota e o homem. O conhecimento sobre suas fontes, comportamento e distribuição no meio ambiente é um requisito essencial para um melhor controle das atividades humanas responsáveis pela contaminação e poluições ambientais por HPA, podendo influenciar a tomada de decisão quanto à limpeza e remediação dos locais considerados contaminados (TAM *et al.*, 2001).

Os HPA de baixo peso molecular têm um significado de toxicidade aguda, enquanto que alguns HPA de alto peso molecular exibem grandes efeitos carcinogênicos e mutagênicos. O mais potente destes compostos é o benzo (a) pireno. Além deste, destacam-se benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)pireno e dibenzo(a,i)pireno são também carcinogênicos (WITT, 1995).

Alguns organismos marinhos filtradores apresentam a capacidade de acumular uma série de compostos, em especial os HPA's, servindo, portanto como indicadores de poluição nesses ambientes (STRACQUADANIO *et al.*, 2003).

Os hidrocarbonetos são apontados pela legislação ambiental e por especialistas como poluentes quando presentes no meio aquático em concentrações elevadas.

A Lei n. 6.938/81, que define a Polícia Nacional de Meio Ambiente, trata de definir nas alíneas do inciso III do art. 3º o que deve se entender por “poluição”, sendo:

*“a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; c) afetem desfavoravelmente a biota; d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos”.*

Em função da inexistência de critérios quantitativos na legislação brasileira, específicos para a avaliação da qualidade ambiental quanto às concentrações de hidrocarbonetos presentes, opta-se por adotar valores de concentrações estabelecidas para regiões de clima temperado, onde os processos de remoção do óleo não ocorrem na mesma velocidade que a observada em climas tropicais. Esses critérios devem, portanto, ser examinados com cautela uma vez que as condições climáticas brasileiras são distintas daquelas para as quais os valores limites de toxidez dos diversos compostos foram definidos (TAM *et al.*, 2001)..

A Tabela 3.7 mostra valores limites de concentração dos compostos HPA prioritários em sedimentos, admitidos por diferentes órgãos reguladores. Os valores ER – L (effects range-low) representam um limite inferior para as concentrações dos compostos, abaixo dos quais raramente são observados efeitos biológicos adversos. Quando as concentrações dos poluentes são superiores aos valores ER – M (effects range-median) ocorrem freqüentemente efeitos adversos nos sistemas biológicos (TAM *et al.*, 2001).

A agência ambiental canadense (ENVIRONMENT CANADA, 1998) estabelece padrões de qualidade temporários (PQT) e níveis de efeitos prováveis (NEP) para sedimentos marinhos. Efeitos biológicos adversos normalmente não são observados para valores de concentração inferiores ao PQT enquanto que são freqüentes para concentrações maiores que o NEP.

**Tabela 3.7** - Risco à saúde e valores de referência para toxicidade dos compostos HPA adotados por diversas agências regulamentadoras

Compostos	Riscos à Saúde	NOAA		EC	
		ERL (ng/g)	ERM (ng/g)	PQT (ng/g)	NEP (ng/g)
1 – Naftaleno	Não carcinogênico	160	2.100	34,6	391
2 – Acenaftileno	-	44	640	5,87	128
3 – Acenafteno	-	16	500	6,71	88,9
4 – Fluoreno	Não carcinogênico	19	540	21,2	144
5 – Fenantreno	Não carcinogênico	240	1.500	86,7	544
6 – Antraceno	Não carcinogênico	853	1.100	46,9	245
7 – Fluoranteno	-	600	5.100	113	1.494
8 – Pierno	Não carcinogênico	665	2.600	153	1.398
9 - Benzo (a) antraceno	Carcinogênico	261	1.600	74,8	363
10 – Criseno	Fracamente Carcinogênico	384	2.800	108	846
11 - Benzo (b) fluorateno	Fortemente Carcinogênico	-	-	-	-
12 - Benzo (k) fluorateno	-	-	-	-	-
13 - Benzo (a) pireno	Fortemente Carcinogênico	430	1.600	88,8	763
14 - Ideno (1,2,3-cd) pireno	Carcinogênico	na	na	na	Na
15 - Dibenzo (a,h) antraceno	Fortemente Carcinogênico	63,4	260	6,2	135
16 - Benzo (g,h,i) perileno	Não Carcinogênico	-	-	-	-
TOTAL HPA (ng/g)		4022	44.792	-	-

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration, ERL: limite inferior (effective range low); ERM: limite médio (effective range medium); EC: Environment Canadá, PQT = padrões de qualidade temporários; NEP = níveis de efeitos prováveis.

**Fonte:** TAM *et al.*, 2001; LEE, 1999.

Os HPA causam danos à saúde humana. Indivíduos expostos a misturas de HPAs e outros compostos através da respiração e do contato na pele, durante longos períodos de tempo, podendo desenvolver câncer (ATSDR, 2007).

O primeiro indício de carcinogenicidade química de produtos de combustão orgânica foi publicado em 1775, quando foi observada uma maior incidência de cânceres em limpadores de chaminés (POTT, 1775).

Há relato de efeitos adversos produzidos pelos HPAs, principalmente os efeitos relacionados ao desenvolvimento de câncer. Segundo a International Agency for Research on Cancer (IARC), seis HPA são provavelmente carcinogênicos para o homem: benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-c,d)pireno (Faria *et al.*, 2004).

A Tabela 3.8 apresenta algumas evidências de carcinogenicidade e/ou mutagenicidade referente aos processos industriais e misturas complexas.

**Tabela 3.8** - Evidências de carcinogenicidade e/ou mutagenicidade de alguns processos industriais e misturas complexas

Processos/misturas	Evidências epidemiológicas	Evidências experimentais	Classificação pelo IARC. Grupo
Produção de alumínio	Suficientes	--	1
Gaseificação de carvão	Suficientes	--	1
Produção de coque	Suficientes	--	1
Produção de eletrodos de carbono	Suficientes	--	1
Betumes (extratos)	--	Suficientes	2B
Negro de carvão	Inadequada	Suficientes	2B
Exaustão de motores a diesel	Limitadas	Suficientes	2 <sup>a</sup>
Exaustão de motores a gasolina	Inadequadas	Suficientes	2B
Óleos minerais (não ou pouco tratados)	Suficientes	Suficientes	1
Óleo de xisto	Suficientes	Suficientes	1
Fuligem	Suficientes	--	1

**Fonte:** PEREIRA NETTO, 2000

Vários em diversas matrizes ambientais como o efluente da combustão de carvão, a exaustão veicular, óleos lubrificantes, fumaça do cigarro, entre outras, têm demonstrado que os HPAs presentes nestas misturas são os principais responsáveis pelo seu potencial de

toxicidade (FARIA *et al.*, 2004). Dados sobre a carcinogenicidade, genotoxicidade e mutagenicidade de alguns HPA e seus derivados encontram-se na Tabela 3.9 (BOUCHEZ *et al.*, 1996).

Estudos de laboratório mostram que ratos que foram alimentados com alta concentração de HPA tiveram dificuldades de se reproduzir. Além disto, sua prole apresentou uma alta taxa de filhotes com defeitos de formação e baixo peso corporal. Outro aspecto é que esses animais, quando em contato com HPA's, podem desenvolver diversos tipos de câncer: por via respiratória – câncer de pulmão, por ingestão – câncer de estômago, ou quando aplicados sobre a pele – câncer de pele (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY, 2002).

**Tabela 3.9** - Dados relativos aos efeitos carcinogênicos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPA's.

HPA	Carcinogenicidade	Genotoxicidade	Mutagenicidade
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Fluoranteno	N	L	+
Pireno	N	L	+
Benzo[fluor]antenos	S	I	+
Benzo[a]antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Benzo[e]pireno	I	I	+
Perileno	I	I	+
Dibenzo[ac]antraceno	L	S	+
Antraceno	L	I	+

Onde: S= Suficientes; I= insuficientes; L= limitado; N= não carcinogenicidade; A genotoxicidade foi avaliada através dos testes de deterioração do DNA; aberração cromossômica, mutagenicidade. Mutagenicidade (teste de Ames): + positivo; - negativo.

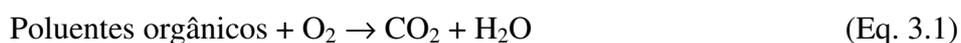
**Fonte:** (BOUCHEZ *et al.*, 1996).

Em relação a humanos, a exposição pré e pós-natal a HPA poderiam produzir efeitos adversos na reprodução e no desenvolvimento dos fetos. A maioria dos HPA e seus metabólitos atravessam a placenta, devido à sua solubilidade em lipídeos (ATSDR, 2007). A exposição a grandes quantidades de HPA pode também danificar ou destruir algumas células vermelhas do sangue humano.

### 3.1.2.9 Processos Oxidativos Avançados (POA)

Em 1987 surge outra tecnologia, conhecida como Processos Oxidativos Avançados (POA) proposta por (GLAZE *et al.*, 1995), que tem se destacado nos últimos anos como uma

tecnologia alternativa para o tratamento de várias matrizes ambientais. A grande vantagem dos POA é que eles são tratamentos destrutivos, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação por adsorção com carvão ativo, por exemplo, filtração, injeção de vapor e dissorção térmica, mas sim degradado através de uma série de reações químicas, resumidas na Equação 3.1 (PANDIYAN *et al.*, 2002; AMIRI *et al.*, 1997).



Em 1998 a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) reconheceu a importância deste processo, ao publicar o Handbook of Advanced Oxidation Processes (GHISELLI *et al.*, 2002).

Os POA baseiam-se na formação de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), altamente oxidantes e capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, como pode ser observado na Tabela 3.10 (BIGDA, 1995; RODRIGUEZ, 2003; FARES *et al.*, 1993). Estes processos vêm sendo utilizado como alternativas promissoras no tratamento de efluentes e ou na remediação de solos contaminados com substâncias altamente tóxicas e recalcitrantes (LEGRINI *et al.*, 1993; GHALY *et al.*, 2001; RODRIGUEZ, 2003; Al Momani *et al.*, 2007, Amin *et al.*, 2008, Mounteer *et al.*, 2009, Fernandez *et al.*, 2010, Rosario-Ortiz, *et al.* 2010, Parilti *et al.*, 2011).

**Tabela 3.10** - Compostos oxidáveis por radicais hidroxilas.

COMPOSTOS	
<i>Ácidos</i>	Fórmico, glucônico, láctico, propiônico, tartárico
<i>Álcoois</i>	Benzil, ter-butil, etanol, etileno glicol, glicerol, isoporpanol, metanol, propenodiol
<i>Aldeídos</i>	Acetaldeído, benzaldeído, formaldeído, isobutaraldeído, tricloroacetaldeído
<i>Aromáticos</i>	Benzeno, clorobenzeno, clorofenol, diclorofenol, hidroquinona, p-nitrofenol, fenol, tolueno, triclorofenol, xileno e trinitrotolueno
<i>Aminas</i>	Anilina, dietil amina, dimetil formamida, EDTA, n-propil amina
<i>Corantes</i>	Antraquinona, diazo, monoazo
<i>Éteres</i>	Tetrahidrofurano
<i>Cetonas</i>	Dihidroxi acetona, metil etil cetona

Em relação a outros agentes oxidantes, o radical hidroxila apresenta alto potencial de oxidação termodinâmico, conforme mostra a Tabela 3.11. Além disto, a maioria dos contaminantes ambientais reage de  $10^6$  a  $10^9$  vezes mais rápido com o radical hidroxila do que com o ozônio, por exemplo, um oxidante convencional (BELTRÁN *et al.*, 1997; OUSSI *et al.*, 1997).

**Tabela 3.11** - Potencial de oxidação para alguns oxidantes.

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ )	2,80
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,07
$\text{O}_2$	1,23
Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,77
Permanganato ( $\text{KMnO}_4$ )	1,67
$\text{Cl}_2$	1,50
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54
Radical peroxila( $\bullet\text{OOH}$ )	1,70

O radical ( $\bullet\text{OH}$ ) é o maior intermediário reativo, responsável pela oxidação da maioria dos compostos orgânicos. Os radicais ( $\bullet\text{OOH}$ ) e  $\text{O}_2^-$  também estão envolvidos nestes processos de degradação, porém são menos reativos (CHIRON *et al.*, 2000). O radical hidroxila reage por adição nas duplas ligações dos compostos orgânicos, pela retirada de hidrogênio de um grupo alquila ou grupo hidroxila, ou por transferência de elétrons. Também reage com o oxigênio molecular, gerando radical peroxila e iniciando uma seqüência de reações de degradação que podem levar à completa mineralização do contaminante ou à formação de intermediários mais biodegradáveis (BOSSMANN *et al.*, 1998).

Radicais OH podem atacar anéis aromáticos em posições ocupadas por um grupo de halogênios, gerando fenóis substituídos. Embora seja um radical muito reativo a hidroxila, reage lentamente com alguns compostos, como acético, maléico e oxálico (CHIRON *et al.*, 2000).

A eficiência dos POA depende basicamente de três parâmetros: produção e reatividade do radical gerado e capacidade de reação entre o substrato radicalar formado e o oxigênio molecular presente no meio (CHIRON *et al.*, 2000).

A Tabela 3.12 mostra a classificação em dois grandes grupos dos POA, compreendidos em sistemas homogêneos ou heterogêneos. Os sistemas homogêneos podem

envolver reações com ozônio ( $O_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) com ou sem luz UV. Nos sistemas homogêneos os catalisadores estão dissolvidos na massa líquida. Denominam-se sistemas heterogêneos aqueles que utilizam semicondutores foto-sensíveis no estado sólido que, em contato com a massa líquida, catalisam a reação de geração do radical  $OH^\bullet$ .

**Tabela 3.12** - Processos oxidativos homogêneos e heterogêneos.

HOMOGÊNEO		HETEROGÊNEO	
Com radiação	Sem radiação	Com radiação	Sem radiação
$O_3/UV$	$O_3/H_2O_2$	$TiO_2/O_2/UV$	Eletro-Fenton
$H_2O_2/UV$	$O_3/OH^-$	$TiO_2/H_2O_2/UV$	—
$O_3/H_2O_2/UV$	$H_2O_2/Fe^{2+}$ ( <i>Reagente de Fenton</i> )	—	—
Foto-Fenton	$KMnO_4$	—	—

Atualmente, outros oxidantes estão sendo utilizados nos processos oxidativos homogêneos como por exemplo o persulfato de potássio (YEBER *et al.*, 2010).

As técnicas de oxidação que mais se destacam nos POA são: reagente de fenton, permanganato de potássio e ozônio. Essas técnicas precisam empregar a radiação UV, torna o custo do processo muitas vezes alto, por exemplo, o  $O_3$  em que a fonte de radiação precisa de energia elétrica e lâmpada UV. Uma possibilidade de reduzir esses custos é utilizar luz solar no lugar da lâmpada UV. Existem alguns trabalhos na literatura que fizeram essa opção (KRUTZLER *et al.*, 1999; MINERO *et al.*, 1993; MALATO *et al.*, 2002; HIGARASHI, 1999).

Estudos vêm apontando para a utilização de processos de tratamentos combinados, reúnem as vantagens de dois ou mais tipos de tratamento como, por exemplo: utilizar Reagente de Fenton para degradar moléculas persistentes e gerar intermediários menos tóxicos que podem ser, posteriormente, destruídos por Tratamentos Biológicos (FARES *et al.*, 2003; ADAMS *et al.*, 1997, FERNANDEZ *et al.*, 2010, ROSARIO-ORTIZ, *et al.* 2010, PARILTI *et al.*, 2011).

Uma alternativa que poderia ser avaliada é a utilização de dois tipos de POA, como, por exemplo, o Reagente de Fenton, que degradaria rapidamente os compostos alvos seguido da fotocatalise que agiria como um polimento do tratamento, degradando qualquer intermediário que porventura possa ter restado no meio (MUNOZ *et al.*, 2006; LUCAS *et al.* 2008, ZHANG *et al.*, 2010).

Pode-se combinar os POA com algumas técnicas de remediação clássicas, como a extração por solvente. Essa combinação muitas vezes melhora a eficiência do tratamento de remoção do contaminante (ADAMS *et al.*, 1997).

O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tem sido usado como agente oxidante para alguns compostos orgânicos por ser adequado a uma série de aplicações na prevenção de contaminação. Sozinho o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não é um bom oxidante para a maioria das substâncias orgânicas, mas torna-se um bom oxidante quando combinado: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV; Fenton (Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); foto- Fenton (Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV). Dessas combinações as mais empregadas são Fenton e foto-Fenton.

### 3.1.2.9.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV

O radical hidroxila, principal agente oxidante dos POA, pode ser gerado com eficiência a partir de sistemas que envolvam radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV). O sucesso desse processo tem sido geralmente atribuído à estequiometria de formação de radicais hidroxilas, pois a combinação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV é uma das maneiras mais fáceis de produzir radicais hidroxilas (BELTRÁN *et al.*, 1997)..

As radicais hidroxilas reagem rapidamente e não seletivamente com a maioria dos compostos orgânicos pela abstração do próton ou pela adição C-C da ligação insaturada. O processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV envolve a fotólise de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O mecanismo que é aceito para essa fotólise é a ruptura da ligação O-O pela luz ultravioleta, formando dois radicais hidroxilas (Equação 3.2) .Outras reações também podem ocorrer (Equações 3.3 – 3.7).



Segundo RODRIGUEZ (2003), existem alguns problemas que influenciam a eficiência desse processo tais como: comprimento de onda abaixo de 200nm, pois o processo só se torna eficiente com comprimentos de onda de 200-400nm; efluentes turvos contendo fortes absorvedores UV; como compostos orgânicos aromáticos, requerem alta incidência de luz, o que aumenta o custo do processo; sistema aplicado em tratamento in-situ; processo requer pH ácido (TACHIEV, 1998).

Os radicais hidroxilas gerados na presença de compostos orgânicos podem reagir de três diferentes maneiras Equações 3.8- 3.10 (LEGRINI *et al.*, 1993).

I – Retirada do hidrogênio:



II – Adição eletrofílica:



III – Transferência de elétrons:



A elevada eficiência da degradação dos sistemas fotoquímicos auxiliada por  $\text{H}_2\text{O}_2$  tem sido bastante documentada, dentre os resultados importantes encontram-se a completa e rápida degradação de 1,4-dioxano (Stefan *et al.*, 1998), pentaclorofenol (TE-FU *et al.*, 1998), 2-clorobifenil (WANG *et al.*, 1999) e fenol (MARTYANOV *et al.*, 1997) em meio aquoso.

A degradação eficiente de espécies orgânicas presentes em águas residuais de refinarias e em outros efluentes da indústria petroquímica foi relatada recentemente (SEDLACK *et al.*, 1991; STEPNOWSK *et al.*, 2002; BANDALA *et al.*, 2008; BAAWAIN *et al.*, 2009; CORREA *et al.*, 2010).

Em geral admite-se que o sistema UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresenta uma excelente potencialidade como tratamento terciário, promovendo a fragmentação de espécies recalcitrantes (D'AURIA *et al.*, 2009).

#### 3.1.2.9.2. Reagente de Fenton e Foto- Fenton

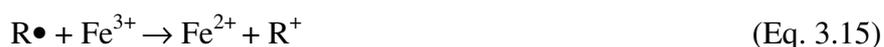
O Reagente de Fenton é composto de uma solução de peróxido de hidrogênio e um sal de Ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) em meio ácido, e produz radicais hidroxila com grande poder oxidante na degradação de contaminantes tóxicos (GHISELLI *et al.*, 2002).

Reações de Fenton tem sido largamente utilizadas na destruição de contaminantes orgânicos, incluindo compostos aromáticos policlorados (SEDLACK *et al.*, 1991). Vários herbicidas (PIGNATELLO, 1992; ARNOLD *et al.*, 1995) e pesticidas (BIER *et al.*, 1999) em solução aquosa ou em solos.

Em foi relatado por (FENTON, 1884) que íons ferrosos, na presença de peróxido de hidrogênio, promoviam a oxidação do ácido málico. Quarenta anos mais tarde o mecanismo da decomposição do peróxido catalisada pelo ferro foi postulado por HABER-WEISS, 1934, (Equações 11 e 12).



Além destas, uma série de outras reações podem ocorrer como as descritas pelas Equações 13-19 (WALLING, 1975).



A taxa de remoção inicial do poluente orgânico pelo reagente  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  é muito mais lenta que para o reagente  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , talvez pela baixa reatividade do íon  $\text{Fe}^{3+}$  com o peróxido.

O radical hidroxila é gerado por uma cadeia de mecanismos, e reage de maneira rápida e não seletiva com a maioria dos compostos orgânicos pela retirada de hidrogênio ou adição a ligação insaturada  $\text{C} = \text{C}$ . No ataque a ligações  $\text{C} - \text{H}$  por radicais hidroxila, a ordem de seletividade é carbono terciário > carbono secundário > carbono primário, porém a reatividade pode aumentar com grupos doadores de elétrons (-OH, -OR, amidas), e pode diminuir com a presença de grupos eletronegativos (ácido acético, acetona, halo alcoóis). O carbânion gerado pelo ataque do radical hidroxila reage com o  $\text{O}_2$  para formar organoperóxidos ( $\text{ROO}\bullet$ ) que pode se decompor, formando  $\text{HO}_2\bullet$ , ou um produto oxigenado (FARES *et al.*, 2003).

O processo que utiliza os Reagentes de Fenton combinados com radiação UV de fonte artificial ou fonte natural (luz solar) é chamado de reação Foto-Fenton. Esse processo é

capaz de aumentar a eficiência na degradação dos compostos orgânicos, devido à contínua regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  via foto-redução do  $\text{Fe}^{3+}$  (Equação 3.20). Os comprimentos de onda mais importantes nas reações Foto-fenton ficam entre 300 e 400nm (KRUTZLER *et al.*, 1999; NOGUEIRA *et al.*, 1996; CHUNCHENG *et al.*, 2004).



Para o sucesso das reações de Fenton devem ser estudados os seguintes parâmetros: concentração de peróxido de hidrogênio, íons ferrosos e férricos, e o pH do sistema. A concentração de peróxido e de íons ferro vai variar em função do tipo e concentração do contaminante.

Os valores de pH influenciam na geração de radicais hidroxila e também na eficiência da oxidação. Para valores de pH acima de quatro a degradação diminui, porque o ferro precipita na forma de hidróxido. Como o excesso de peróxido pode provocar autodecomposição, formando água e oxigênio e a recombinação dos radicais hidroxila, o peróxido deve ser adicionado à mistura numa concentração ótima, a fim de alcançar as maiores taxas de degradação. Foram observados por (LU, 2000) que o ótimo das reações ferro-catalisadas ocorre em pH 3. Segundo (UTSET *et al.*, 2000) a formação de radicais hidroxila no  $\text{pH} > 3$  tem sido questionada, apontando-se a existência de complexos  $\text{Fe(II)-H}_2\text{O}_2$  como responsáveis pelo ataque de moléculas orgânicas. Em soluções ácidas, a adição a uma ligação dupla ou a extração de um hidrogênio é admitida como o primeiro passo do ataque do radical hidroxila às espécies orgânicas. Foi avaliado por (GHALY *et al.* 2001) o efeito do pH na degradação do p-clorofenol. Em pH 3 houve 100% de degradação com o  $\text{Fe(III)}$  e 98% com o  $\text{Fe(II)}$ . No pH 5 a taxa de degradação caiu para 74% com  $\text{Fe(II)}$  e 68% com  $\text{Fe(III)}$ . As condições de pH baixo limitam o uso dos Reagentes de Fenton na remediação de solos.

No caso de descontaminação de solo deve-se verificar se ele não apresenta naturalmente altos teores de ferro, de modo a ser fonte geradora de ferro para a reação de Fenton. Alguns trabalhos encontrados na literatura relatam o uso do próprio mineral inorgânico presente no solo, principalmente magnetita, hematita e getita (KONG *et al.*, 1998).

No que se diz respeito a contaminação das águas, vários trabalhos tem sido realizados no sentido de utilizar os processos oxidativos para degradar principalmente alguns

contaminantes orgânicos presentes em meio aquoso (BOREEN *et al.*, 2004;. LATCH *et al.*, 2003; PACKER *et al.*, 2003).

Inúmeros íons metálicos nas suas formas reduzidas ( $\text{Cu}^{+1}$ ,  $\text{Ti}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ) também possuem características oxidantes nas reações de Fenton. Por isto, as misturas desses metais com peróxido de hidrogênio são denominadas de reagentes Tipo-Fenton. A maior vantagem do processo de Fenton sobre os outros sistemas de produção de radicais hidroxila é a sua simplicidade. Os reagentes são de fácil aquisição, baixo custo, e os produtos de reação não agridem o meio ambiente. Um ponto comum nos estudos de degradação de compostos tóxicos e que requer cuidado no método de Fenton é a mineralização incompleta do composto orgânico envolvido (ESPLUGAS *et al.*, 2007; GHISELLI *et al.*, 2004; MALATO *et al.*, 2002; NOGUEIRA *et al.*, 2002).

### 3.1.3 Planejamentos Fatoriais

O planejamento experimental é uma ferramenta poderosa para estudar o efeito conjunto de vários fatores sobre uma variável resposta de interesse. Uma das técnicas mais conhecidas é o planejamento fatorial, no qual estão envolvidos  $k$  fatores (ou variáveis) cada um deles presente em diferentes níveis. Utilizando-se um planejamento fatorial pode-se entender com maior clareza a natureza da reação em estudo e ainda facilitar a encontrar condições eficientes, econômicas de operação (BRUNS *et al.*, 2006) .

O caso mais simples é aquele em que cada fator  $k$  está presente em apenas dois níveis. Na realização de um experimento com  $k$  fatores em dois níveis, são feitas  $2 \times 2 \times \dots \times 2$  ( $k$  vezes) =  $2^k$  observações da variável resposta e, portanto, este planejamento é denominado experimento fatorial  $2^k$ . (BARROS NETO *et al.*, 2003).

No caso de trabalho de degradação de contaminantes em água por processos oxidativos avançados o planejamento fatorial poderá ser bastante útil para encontrar melhores condições de degradação dos contaminantes. Visto que é difícil de entender e quantificar a influencia de todas as variáveis, pois se tem dificuldade de se conhecer todas as equações e também as constantes cinéticas principalmente nos casos em estudos referentes a solos (RIVAS *et al.*, 2006).

---

---

**CAPÍTULO 4. Construção e avaliação de eletrodo íon-seletivo  
para determinação da histamina utilizando sistema descontínuo**

---

---

Nesse capítulo será apresentado todo sistema de construção dos eletrodos íon-seletivo, desde a preparação dos corpos até a composição otimizada da membrana sensora. Por fim, serão apresentados os resultados da avaliação das características gerais de funcionamento dessa unidade.

## **4.1 Experimental**

### **4.1.1 Reagentes e Materiais**

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de qualidade analítica p.a., não necessitando de tratamento ou purificação. As pesagens foram realizadas utilizando balança analítica, da marca Mettler Toledo, modelo AG285 (precisão igual a  $\pm 0,00001$ g).

Procedeu-se à dissolução dos reagentes com água desionizada (condutividade  $\leq 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ), ou com a solução de força iônica adequada, em balões volumétricos de vidro.

Para volumes inferiores a 5mL foram usadas micropipetas automáticas e calibradas da marca Gilson, modelos P20, P100, P1000 e P5000. Os volumes superiores a 5 mL foram medidos com pipetas volumétricas de vidro.

### **4.1.2 Preparação dos Eletrodos Íon-Seletivos**

A construção dos eletrodos íon-seletivos, com configuração convencional, baseou-se numa metodologia simples e de baixo custo, que consistiu na deposição da membrana sensora imobilizada num suporte acrílico, sob a superfície condutora dos corpos dos eletrodos. Para tanto, foram construídos eletrodos contendo pasta de grafite com e sem a fixação da placa de cobre de aproximadamente 0,25 mm de espessura e 7 mm de diâmetro ao cabo elétrico (BARROS *et al.*, 1983).

Esta placa de cobre foi soldada a um fio interno de um cabo coaxial blindado em seu centro e este conjunto foi introduzido no interior do corpo do eletrodo. Os eletrodos construídos sem placa de cobre registravam na maioria das vezes resistências inferiores a  $100\Omega$ .

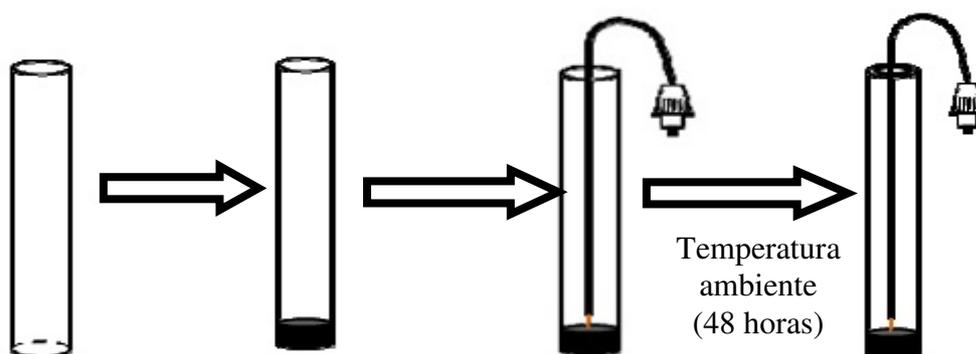
Os eletrodos foram construídos para serem utilizados em condições estáticas. A Figura 4.1 mostra a estrutura de um eletrodo do tipo convencional. Foram utilizados cilindros ocos de acrílico com as dimensões de aproximadamente 120 mm de comprimento, 7 mm de diâmetro interno e 10 mm de diâmetro externo (Figura 4.1a, b, c e d). Preencheu-se uma das extremidades do tubo, até uma altura de cerca de 6 mm, de pasta condutora,

devidamente homogeneizada, composta por Araldite M, endurecedor HY 5162 e grafite em pó, na relação percentual de 33%, 13% e 54% (m/m), respectivamente.

Na extremidade oposta introduziu-se um cabo coaxial blindado, de aproximadamente 25 cm de comprimento, com fio de cobre interno contactando diretamente com o suporte condutor de grafite.

O conjunto foi mantido em repouso durante 48 horas à temperatura ambiente. Durante este período ocorreu a polimerização e o endurecimento da mistura Araldite M/Endurecedor HY 5162, bem como a retenção eficiente do fio interno de cobre (Figura 4.1c).

Seguidamente fixou-se o cabo coaxial blindado com uma borracha, na parte superior (Figura 4.1d). Para criar uma ligeira depressão para deposição da mistura sensora dos eletrodos procedeu-se à abrasão da superfície de grafite, com lixa Rhynowood P240, reduzindo-se também a rugosidade existente e eliminando-se a superfície oxidada. Com papel adsorvente, embebido com tetrahidrofurano (THF) marca Sigma, eliminaram-se facilmente os resíduos de poeiras existentes na superfície condutora.



**Figura 4.1** - Preparação de corpos de eletrodos. a) tubo oco de acrílico; b) preenchimento com pasta condutora de grafite; c) introdução de cabo coaxial blindado; d) fixação do cabo coaxial blindado com uma borracha. **Fonte:** AMORIM, 2009.

#### ***4.1.2.1 Preparação e Aplicação das Membranas Sensoras***

No desenvolvimento das membranas sensoras foi avaliada a matriz imobilizadora poli (cloreto de vinila), normal e carboxilado (PVC / PVC-CCOH) da Fluka, para efeitos de comparação das características dos eletrodos.

Procedeu-se à dissolução do PVC em THF, posteriormente, esta solução foi misturada com a solução sensora, contendo ionóforo e diferentes plastificantes, para depois ser aplicada na superfície condutora do eletrodo. A composição das membranas preparadas

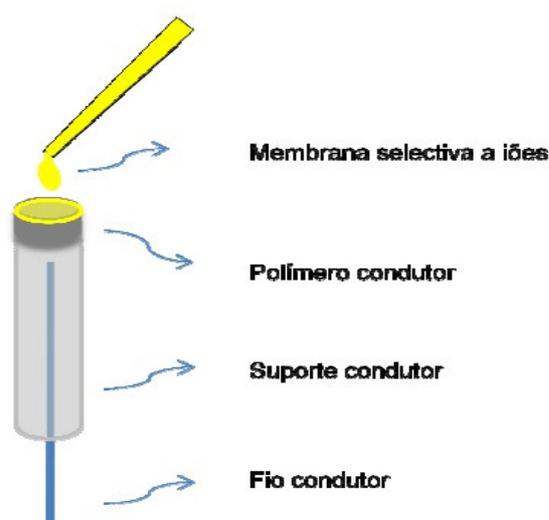
para construção dos diferentes eletrodos encontra-se descrita detalhadamente na Tabela 4.1 e foram fixadas a partir de estudos preliminares.

**Tabela 4.1** - Composição da membrana para diferentes tipos de eletrodos sensíveis a histamina.

Tipo	tetrakis(4-clorofenil) borato de potássio (mol/kg)	2-fluorofenil 2-nitrofenil eter % (m/m)	$\alpha$ -CD % (m/m)	PVC % (m/m)	PVC-COOH % (m/m)
I	$6,4 \times 10^{-3}$	68,3	1,0	-	30,4
II	$6,4 \times 10^{-3}$	68,3	1,0	30,4	-
III	$0,5 \times 10^{-3}$	69,8	1,0	29,2	-

Após homogeneização, as diferentes soluções sensoras foram depositadas na superfície condutora dos eletrodos (Figura 4.2). Independentemente do tipo de eletrodo utilizado a deposição do sensor foi efetuada por gotejamento, variando em cada tipo o tamanho da gota e o número de aplicações usadas. Enquanto nos eletrodos miniaturizados o volume de membrana aplicado foi da ordem dos microlitros, nos eletrodos convencionais este valor foi de cerca de 1-2 mL.

Entre cada aplicação de sensor, esperou-se tempo que permitisse a evaporação do THF, de forma a evitar a formação de bolhas de ar na superfície da membrana. Finalmente, os eletrodos foram deixados ao ar, para secagem da membrana por um período de cerca de 15 horas.

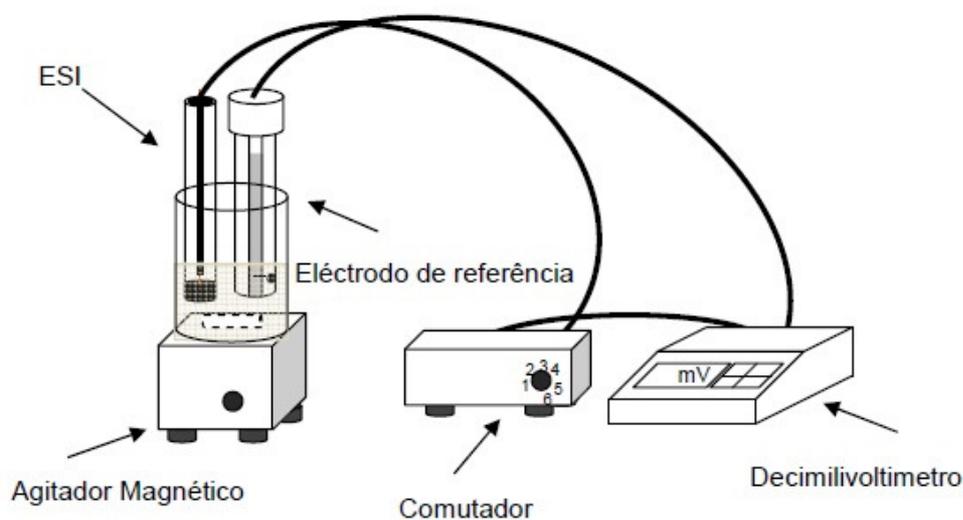


**Figura 4.2** - Aplicação da solução de membrana sensora sobre a superfície condutora dos corpos de configuração convencional. **Fonte:** AMORIM, 2009.

Sempre que a resposta dos eletrodos tornou-se deficiente, os eletrodos foram recuperados para que fosse reutilizado na construção de outras unidades. Para isso, procedeu-se à remoção da membrana presente no suporte do condutor manualmente. Para garantir a sua remoção completa, retirou-se uma camada fina de suporte condutor, com o auxílio de um objeto cortante, até o aparecimento de uma superfície externa lisa e brilhante. O suporte condutor, ausente de qualquer vestígio de membrana, foi então lavado com THF.

#### 4.1.3 Montagem Experimental e Metodologia de Caracterização dos Eletrodos Íon-Seletivos

As medidas de diferença de potencial entre o eletrodo de referência, Orion 90-02-00 de dupla junção AgCl/Ag e as unidades potenciométricas convencionais foram realizada por meio de um decimilivoltímetro, da marca Crison micropH 2002 (sensibilidade:  $\pm 0.1\text{mV}$ ) conectado a um comutador de eletrodos, Orion 605, de acordo com Barros *et al.*, 1983 (Figura 4.3).



**Figura 4.3** - Sistema utilizado para calibração dos eletrodos em condições estacionárias.

**Fonte:** AMORIM, 2009.

A caracterização das unidades potenciométricas convencionais, em estado estacionário, foi conseguida pela avaliação dos parâmetros gerais dedutíveis da respectiva curva de calibração. Os eletrodos construídos em conjunto com o eletrodo de referência, foram introduzidos num bequer de vidro para o qual se transferiu um volume de solução

ajustadora de força iônica e/ou de pH. Sob agitação constante, adicionaram-se sucessivos volumes reduzidos de uma solução concentrada da espécie a determinar, registrando-se para cada adição efetuada, o valor da diferença de potencial obtida. O registro de  $\Delta E$  para cada volume adicionado era efetuado quando os potenciais estabilizavam num intervalo de cerca de  $\pm 0,1$  mV/min.

Em cada uma das determinações efetuadas o eletrodo de referência usava como solução externa de referência, um eletrólito, cuja extensão de interferência era reduzida. Em cada um dos capítulos assinalou-se a correspondente solução. Para o estudo da influência do pH na resposta das unidades potenciométricas construídas utilizou-se um eletrodo de vidro Phillips GAH 110, ligado ao comutador de eletrodos. Na homogeneização das soluções recorreu-se, a um agitador magnético de marca Crison, modelo 2038.

## **4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

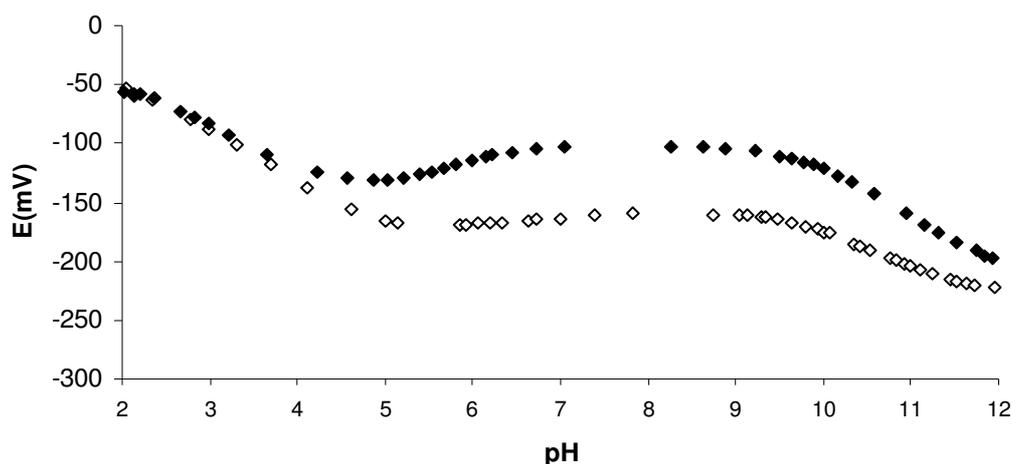
A solução de histamina foi preparada a partir de seu padrão (Sigma), na forma de cloridrato, afim de obter uma concentração igual  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. O reagente foi solubilizado com uma solução de cloreto de lítio ( $I = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>) juntamente com ácido acético  $0,5$  mol.L<sup>-1</sup>, formando um tampão (HCOOH/LiOH) ácido em pH 4.

As curvas analíticas da histamina foram preparadas no intervalo de concentração de  $1 \times 10^{-6}$  mol. L<sup>-1</sup> e  $1 \times 10^{-2}$  mol. L<sup>-1</sup>.

O comportamento dos eletrodos foi avaliado num intervalo de concentrações entre  $1,0 \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, obtendo um coeficiente de correlação de superior a 0,993. Os valores médios do sinal analítico foram calculados a partir de 5 medidas realizadas por 3 eletrodos (n=15). A partir das mesmas curvas analíticas foi ainda possível estimar o tempo de resposta dos eletrodos.

### **4.2.1 Efeito do pH e tempo de vida útil do eletrodo**

O pH operacional dos eletrodos de trabalho foram avaliados a partir de diferentes concentrações de histamina igual a  $1,0 \times 10^{-3}$  e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. O Diagrama de Reilley (Figura 4.4) foi traçado, com uma média de 3 ensaios para cada concentração.



**Figura 4.4** - Diagrama de Reilley com a membrana sensora do tipo II sem placa de cobre, onde:  $\diamond 1,0 \times 10^{-3}$  e  $\blacklozenge 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ .

Observa-se um patamar na resposta potenciométrica entre pH 6,0 e 9,0. Abaixo de 9,4 o átomo de nitrogênio do grupo amina alifática torna-se protonada em solução aquosa de histamina e, portanto, é extraído na membrana de forma monocatiônica.

A vida útil dos eletrodos em forma convencional foi maior que 10 meses sem qualquer procedimento de condicionamento especial. Este parâmetro é maior do que 1-2 meses descrito por Javanbakht *et al.* (2008), que ainda exigia um condicionamento especial antes da operação.

#### 4.2.2 Avaliação do Comportamento dos Eletrodos Seletivos a Histamina

Os eletrodos foram confeccionados com e sem placa de cobre a fim de avaliar se sua inserção alterava as condições de trabalho. A Tabela 4.2 apresenta o comportamento geral dos resultados dos sensores, utilizando os eletrodos com placa de cobre, suportados em diferente matriz imobilizadora (PVC/PVC-COOH).

**Tabela 4.2** - Características gerais dos eletrodos com placa de cobre utilizando membranas sensoras do tipo I e II sensíveis a histamina.

Tipo de Membrana	I	II
Declive ( $\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ )	$31,0 \pm 1,0$	$37,3 \pm 2,2$
LIRL ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$(8,3 \pm 3,1) \times 10^{-5}$	$(8,3 \pm 3,1) \times 10^{-6}$
LPD ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$(5,0 \pm 1,2) \times 10^{-6}$	$(5,6 \pm 1,1) \times 10^{-6}$
Tempo de resposta (s)	$\pm 25$	$\pm 25$
pH	[6,0-8,0]	[6,0-9,0]

A partir das características de funcionamento dos eletrodos, a membrana do tipo II apresentou resultados mais satisfatórios na construção dos eletrodos seletivos a histamina com placa de cobre, principalmente no que se refere ao valor de LIRL. Isto se deve a uma melhor interação da histamina com o PVC.

Visando encontrar melhores respostas, as curvas analíticas foram avaliadas a partir da construção de eletrodos sem placa de cobre, ou seja, apenas com o fio de cobre e mistura condutora (Tabela 4.3).

**Tabela 4.3** - Características gerais dos eletrodos tipo I e II sensíveis a histamina utilizando eletrodo sem placa de cobre.

<b>Tipo de Membrana</b>	<b>I</b>	<b>II</b>
Declive (mV.dec <sup>-1</sup> )	31,0±1,0	31,7±1,3
LIRL (mol.L <sup>-1</sup> )	(1,1±0,3) x 10 <sup>-5</sup>	(3,2±0,9) x 10 <sup>-6</sup>
LPD (mol.L <sup>-1</sup> )	(5,2±1,2) x 10 <sup>-6</sup>	(1,6±0,2) x 10 <sup>-6</sup>
Tempo de resposta (s)	±25	±25
pH	[6-8]	[6,0-9,0]

Observa-se novamente que o desempenho da membrana sensora do tipo II (PVC) apresentou um melhor resultado referente ao LIRL.

O declive obtido utilizando a membrana do tipo II sem placa de cobre apresentou melhores características em relação ao eletrodo contruído com placa. Isto se dá pelo fato de que o valor obtido com eletrodo sem placa de cobre aproximar-se do valor de resposta nertiana (±29,5mV) para histamina.

Javanbakht *et.al.* (2008) desenvolveram uma membrana sensora polimérica para a determinação de histamina e dentre os sensores avaliados, a melhor resposta foi obtida na faixa de concentração entre 2,5 x 10<sup>-6</sup> – 1,0 x 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>, declive de 27,8 ±0,7 mV dec<sup>-1</sup>.

Tendo em vista otimizar a concentração do aditivo tetratris(4-clorofenil) borato de potássio, foram realizadas curvas analíticas variando sua concentração (Tabela 4.4).

**Tabela 4.4** - Características gerais dos eletrodos tipo II e III sensíveis a histamina utilizando eletrodo sem placa de cobre.

<b>Tipo de Membrana</b>	<b>II</b>	<b>III</b>
Declive (mV.dec <sup>-1</sup> )	31,7±1,3	30,4±3,1
LIRL (mol.L <sup>-1</sup> )	(3,2±0,9) x 10 <sup>-6</sup>	(1,2±0,3) x 10 <sup>-5</sup>
LPD (mol.L <sup>-1</sup> )	(1,6±0,2) x 10 <sup>-6</sup>	(8,0±2,0) x 10 <sup>-6</sup>
Tempo de resposta (s)	±25	±30
pH	[6,0-9,0]	[6,5-9,0]

O objetivo deste estudo não foi alcançado, tendo em vista que em concentrações baixas do aditivo avaliado apresentou uma redução em suas características de decline, LIRL e tempo de resposta. Este comportamento evidencia que a quantidade de sítios aniônicos na membrana que influencia o desempenho da resposta, conforme pode ser confirmado por varios autores (KATSU *et al.*,1986; KATSU *et al.*, 1999; JAVANBAKHT *et al.*, 2008). Desta forma, o eletrodo escolhido para o trabalho proposto foi do tipo II.

#### 4.2.3 Coeficiente de Seletividade Potenciométrica com os Eletrodos de Histamina

Uma das características mais importantes de qualquer eletrodo íon-seletivo é uma maior resposta para o íon primário do que os outros íons presentes na solução, que é expressa em termos de coeficientes de seletividade potenciométricos ( $K_{Hist^{2+}, Interf^+}^{pot}$ ). A fim de estabelecer uma relação linear relação entre o potencial de resposta do eletrodo e da concentração de histamina em solução, um sal de ajustador de força iônica deve ser adicionada a todas as soluções. Para selecionar os melhores, os coeficientes de seletividade potenciométrica de sódio, potássio, lítio, cálcio e magnésio foram determinados pelo método de interferência fixa (UMEZAWA *et al.*, 2000)

**Tabela 4.5** - Determinação do coeficiente de seletividade potenciométrica  $K_{Hist^{2+}, Interf^+}^{pot}$  aplicando: (a) método de interferência fixa, (b) método de solução separada, (c) método de potencial equivalente.

Interferência	Histamina/Interferência	$K_{Hist^{2+}, Interf^+}^{pot}$ (a)
NaCl	1:1	$8 \times 10^{-1}$
LiCl	1:1	$1 \times 10^{-4}$
KCl	1:1	$4 \times 10^0$
CaCl <sub>2</sub>	1:1	$2 \times 10^{-2}$
MgCl <sub>2</sub>	1:1	$3 \times 10^{-3}$
		$K_{Hist^{2+}, Interf^+}^{pot}$ (b)
FeSO <sub>4</sub>		$7 \times 10^{-2}$
L-Histidina		$2 \times 10^{-1}$
Outros Aminoácidos		-
		$K_{Hist^{2+}, Interf^+}^{pot}$ (c)
	<b>1:1</b>	<b>1:100</b>
Cadaverina	1,3	0,46
Tiramina	1,6	0,98
Putrescina	0,59	0,18

O lítio foi escolhido como regulador de força iônica, pois apresentou um menor valor de  $K_{pot}$  (Tabela 4.5). Além dos coeficientes de 0,2 para L-histidina e de 0,07 para o ferro, nenhum dos aminoácidos respondeu dentro do intervalo  $10^{-6}$  e  $10^{-2}$  molL<sup>-1</sup> (Tabela 4.5).

Vários autores (TROJANOWICZ, MATUSZEWSKI, 1983; ILCHEVA, CAMMANN, 1985; SHPIGUN *et al.*, 1992) concordam que, para os eletrodos de membrana de estado sólido a medida coeficientes de seletividade em condições de injeção de fluxo transiente podem diferir significativamente. O processo de interferência é altamente dependente a taxa de difusão e interface reacional do íon interferente (HULANICKI & LEWENSTAM, 1981). Portanto, para as espécies que mostra interferência, tais como putrescina, cadaverina e tiramina foram avaliados através do método do potencial equivalente. Os resultados mostram claramente o grau de interferência dessas três substâncias na resposta potenciométrica (Tabela 4.5). Resultados similares foram obtidos por outros autores (T. KATSU *et al.*, 1986).

---

---

**CAPÍTULO 5. Degradação dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) da Fração Solúvel do Petróleo (FSA) por Processos Oxidativos Avançados (POA)**

---

---

Nesse capítulo dar-se-à ênfase à degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticosS da fração solúvel do petróleo (FSA) utilizando os processos oxidativos avançados (POA's), Fenton e foto-Fenton. Ressalta-se que neste último processo serão avaliadas como fonte de radiação as lâmpadas de luz negra, branca, UV-C e luz solar. Posteriormente, os resultados obtidos serão comparados para avaliação da eficiência de cada um desses processos. Para os processos Fenton ( $H^2O^2/Fe^{2+}$ ), foto-Fenton ( $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ ) e fotólise (UV-C), foram utilizados planejamentos fatoriais completos  $2^3$ ,  $2^3$  e  $2^2$ , respectivamente.

## **5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DO MAR E DO PETRÓLEO BRUTO**

Para todos os experimentos deste capítulo foram utilizadas as mesmas amostras de água do mar e de petróleo bruto em toda sua extensão, sendo estes caracterizados uma única vez.

### **5.1.1 Caracterização da Água do Mar**

A amostra de água do mar utilizada no trabalho foi coletada no na Ilha de São Paulo localizada a 627 quilômetros no Arquipélago de Fernando de Noronha cuja coordenada geográfica aproximada é N00°55.1', W29°20.7', a aproximadamente 500m de profundidade.

No momento da sua coleta (*in loco*) foram realizadas as deterninações de pH, salinidade, temperatura e oxigênio dissolvido (OD) com a sonda, comercial da YSI - Yellow Spring Incorporated Environmental, YSI – 6820. O sistema de monitoramento ambiental Série 6, YSI – 6820, são sistemas multiparâmetros de medição de qualidade de água e de coleta de dados. São utilizados para pesquisa, avaliação e conformidade com as regulações

Antes do seu armazenamento sob refrigeração a 4°C, procedeu-se a filtração com membrana de celulose (0,45µm) para eliminação de partículas em suspensão.

A extração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticosS contidos na água do mar foi realizada segundo Ziolli (1999) e a quantificação foi realizada segundo EPA 8270 - Semivolatile Organic Compound by Gas Cromatography Mass Spectrometry (USEPA, 1996) respectivamente. Ressalta-se que a quantificação foi realizada para 16 HPA listados pela EPA (1980).

### **5.1.2 Caracterização do Petróleo Bruto**

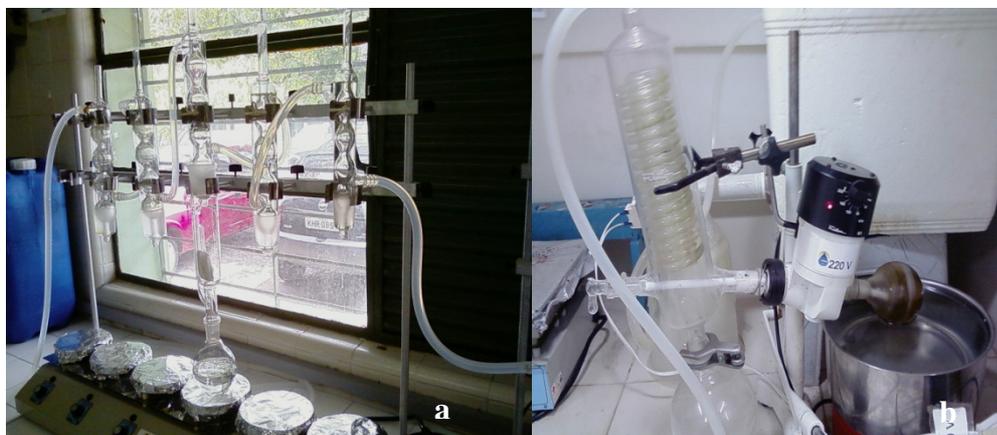
O petróleo bruto utilizado no presente trabalho foi proveniente de tanques do campo de exploração da Petrobrás, situados em Guamaré no Rio Grande do Norte. A amostra foi mantida a 4°C em refrigerador durante todo período do experimento para minimizar a degradação biológica, uma vez que, quando mantidas à temperaturas entre 4 e 5°C são preservadas durante o período de 3 a 5 anos.

A análise física do petróleo foi realizada segundo o método NBR7148 da ASTM D 1298 e PETROBRAS (2000). Na análise química do petróleo foram determinados apenas os teores dos metais Fe, Cu, Mn, Zn, e Ni segundo a metodologia padrão (APHA, 2005).

A extração e quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticosS contidos no petróleo foi realizada segundo as normas EPA 3540 – Soxhlet extraction method (USEPA, 1995) e EPA 8270 - Semivolatile Organic Compound by Gas Chromatography Mass Spectrometry (USEPA, 1996) respectivamente. A quantificação foi realizada para os 16 HPA prioritários listados pela EPA (1980).

#### **5.1.2.1 Método EPA 3540**

Pesou-se 300 mg da amostra em para o envelope de papel de filtro, posteriormente foi colocado de forma apropriada no extrator de soxhlet. Montou-se o sistema de soxhlet sobre um balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 150 mL da mistura hexano e acetona na proporção 1:1 (V:V). Logo após, controlou-se a temperatura de modo a ter-se 4 ciclos/hora e extraiu-se o contaminante por um período de 8 horas (Figura 5.1.a). Ao final da extração, levou-se o balão para o rotoevaporador a fim de reduzir o volume a aproximadamente 1 mL de extrato (Figura 5.1.b).



**Figura 5.1** - Montagem Experimental: a) sistema soxhlet de extração; b) rotoevaporador.

Para purificação do extrato, montou-se a coluna de clean-up adicionando-se a lã de vidro, 8g de alumina e 0,5g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro (Figura 5.2).



**Figura 5.2** - Coluna Clean-up: a) sem passagem da solução; b) com a passagem da solução.

Adicionou-se 10 mL da solução de eluição (70% v/v de hexano + 30% v/v diclorometano). Em seguida lavou-se o balão 2 vezes com 2 mL da mesma solução e essa mistura foi colocada na coluna. Lavaram-se o balão mais vezes com a solução de eluição até que todo o resíduo do balão ser passado para a coluna. Esse novo extrato foi recolhido em outro balão. Continuou-se a adicionar solução de eluição até perceber a passagem de todo material para o balão (cerca de 150 ml da solução de eluição). O balão com esse extrato foi levado novamente para o rotaevaporador até o volume de 1 mL. O extrato foi então aferido numa proveta para o volume de 5 mL, com diclorometano. Ao final dessa etapa o extrato foi colocado num recipiente apropriado e levado para a temperatura de aproximadamente 4°C para posteriormente ser analisado, seguindo-se o método EPA 8270 – Semi volatile organic compounds by gás chromatography/massspectrometry CG-MS.

#### **5.1.2.2 Método EPA 8270**

A quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticosS (HPA) foram realizadas por um Cromatógrafo a Gás acoplado a um Espectrômetro de Massa da marca Shimadzu (modelos GC-2010 e QP2020 Plus) (Figura 5.3), utilizando uma coluna capilar

DB-5 MS de 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25  $\mu\text{m}$  (J&W Scientific).



**Figura 5.3** - Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa da marca Shimadzu, modelo GC-2010 e QP2020 Plus.

O modo de análise empregado foi a de monitoramento de íon seletivo (SIM), para aumentar a sensibilidade do método, pois este modo que detecta apenas os compostos que apresentarem os íons moleculares predeterminados em seu espectro de massa assim como os íons de referência selecionados para cada um desses compostos. Inicialmente, obtiveram-se os tempos de retenção dos HPA através da injeção de um padrão de HPA (nesse trabalho foi utilizado um *mix* contendo os 16 pela EPA (1980) (AccuStandard, código Z-014G-FL) em modo de varredura (SCAN). Posteriormente, procedeu-se a leitura da curva analítica em modo SIM, onde a sua faixa linear estava entre 10  $\mu\text{gL}^{-1}$  - 3000  $\mu\text{gL}^{-1}$ . As condições de operação do cromatógrafo estão descritas na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1** - Condições cromatográficas na identificação dos HPA's.

Parâmetro	Condição
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura da interface	280°C
Gradiente de temperatura	45°C (1 min) até 130° a 45°C min <sup>-1</sup>
	130°C até 180°C (10 min)
	180°C a 240°C (6 min)
	240°C a 310°C (5min)
Pressão	66,4kPa
Gás de arraste	He 5,0 analítico (White Martins)
Fluxo do gás de arraste	5,0 mL min <sup>-1</sup>
Modo de injeção	Splitless

### 5.1.3 Obtenção e Caracterização Da Fração Solúvel Do Petróleo Bruto (FSA)

Após caracterizar as duas matrizes que foram trabalhadas neste estudo procedeu-se o processo de obtenção da fração solúvel dos hidricarbonetos poliaromáticos do petróleo (FSA). Com o intuito de simular o processo de derramamento de petróleo em águas marinhas e assim obter a FSA, adicionou-se petróleo a água de mar na proporção 1:20 (v/v), conforme descrito em ZIOLLI (1999). Utilizou-se cubas de vidro com volume aproximado de 1L, que possui um orifício na parte lateral - inferior por onde as amostras são retiradas (Figura 5.4a).

A mistura foi agitada durante 30 minutos utilizando um agitador magnético, e deixada em repouso por 30 minutos a temperatura ambiente (Figura 5.4b).



**Figura 5.4** Obtenção da FSA: a) Cuba de vidro confeccionada; b) Preparação da amostra.

Transcorrido esse tempo, as amostras eram retiradas cuidadosamente pela torneira acoplada no reator de vidro em bequeres para posterior ajuste de pH conforme planejamento fatorial de cada ensaio. Uma alíquota da FSA foi retirada para extração e quantificação dos HPA realizada segundo ZIOLLI (1999) e EPA 8270 (USEPA, 1996), respectivamente.

## 5.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.2.1 Caracterização da Água do Mar

A Tabela 5.2 mostra a análise físico-química da água do mar utilizada em todos experimentos referentes a este capítulo.

**Tabela 5.2** - Análise físico-química da água do mar utilizada.

Parâmetros	Resultados	CONAMA <sup>1</sup>
<i>Análise Química</i>		
Temperatura (°C)	26	29,0 – 35,0
Salinidade (%)	32	≥ 30%
Ph	6,96	6,5 a 8,5
OD (mg L <sup>-1</sup> )	6,7	≥ 6,0

<sup>1</sup> Resolução CONAMA nº 357 (2005).

No Brasil, o órgão responsável pela política nacional do meio ambiente é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Ele estabelece normas e critérios para o controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, principalmente dos recursos hídricos. De acordo com a Resolução do CONAMA nº 357 (2005), as águas salinas consideradas como classe especial são águas destinadas à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral e à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas, nesses ambientes a temperatura da águas devem variar de 29 a 35°C, com salinidade igual ou superior a 30 %, o pH na faixa de 6,5 a 8,5, o OD não inferior a 6 mg/L O<sub>2</sub>. Segundo os parâmetros estabelecidos pelo CONAMA nº 357 (2005), a amostra analisada encontra-se dentro dos padrões típicos de águas salinas.

A análise de HPA na água do mar mostrou ausência desses compostos , comprovando que a mesma estava livre de qualquer contaminação.

### 5.2.2 Caracterização do Petróleo Bruto

De acordo com os dados mostrados na Tabela 5.3, podemos observar a partir da análise física que o petróleo utilizado no experimento foi classificado segundo PETROBRAS (2001) como petróleo médio ou de base aromática (massa especifica ou aus densidade °API = 920 kg/m<sup>3</sup> - 870 kg.m<sup>-3</sup> ou 22,3 °API - 31, 1 °API).

**Tabela 5.3** - Análise física e química do petróleo bruto.

<b>Propriedades</b>	<b>Resultados</b>
<i>Aspecto</i>	
Estado Físico	Líquido viscoso
Cor	Escura
<i>Análise Física</i>	
Densidade a 20/4°C (kg. m <sup>-3</sup> )	875,4
Densidade em °API	29,4
<i>Análise Química</i>	
Fe (mg.Kg <sup>-1</sup> )	27.100
Cu (mg.Kg <sup>-1</sup> )	210
Mn (mg.Kg <sup>-1</sup> )	580
Zn (mg.Kg <sup>-1</sup> )	682
Cd (mg.Kg <sup>-1</sup> )	124

Pode-se observar na Tabela 5.3 que dentre todos os metais analisados, o teor de ferro (27100 mg.Kg<sup>-1</sup>) destaca-se perante aos demais metais. Esta quantidade de ferro pode ser explicada pelo fato de que o petróleo bruto utilizado no experimento ter sido proveniente de tanques de armazenamento do Campo de Guamaré – Rio Grande do Norte, o que possibilita a contaminação do mesmo com materiais provenientes do desgaste do tanque (possíveis corrosões), ocasionando assim uma maior quantidade deste metal na amostra.

Vale salientar que devido o teor de ferro encontrado na amostra de petróleo, optou-se por não adicionar ferro nos ensaios realizados neste trabalho, servindo como catalizador o ferro já existente na amostra de petróleo (ferro endógeno). Essa opção foi ratificada com a realização de um experimento, onde, fazendo uso de uma solução de ferro, após o tempo estabelecido para a reação de degradação (6 horas), observou-se a formação de um precipitado de coloração laranja, em quantidade considerável, atribuída a formação de hidróxido férrico, na placa de petri.

Os resultados mostrados na Tabela 5.4 referem-se às concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados na amostra de petróleo com seus respectivos desvios. A quantificação dos HPA contidos no petróleo bruto foi realizada em triplicata, isto é, em três amostras diferentes de petróleo bruto.

**Tabela 5.4** - Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados na amostra de petróleo.

HPA	[C] (mg.Kg <sup>-1</sup> )	σ
Naftaleno	8,95	±0,68
Acenaftileno	15,02	±0,01
Acenafteno	9,77	±0,00
Fluoreno	10,29	±0,06
Fenantreno	11,38	±0,08
Antraceno	15,34	±0,10
Fluoranteno	11,93	±0,02
Pireno	13,14	±0,00
Benzo(a)antraceno	17,15	±0,02
Criseno	15,03	±0,02
Benzo(b)fluoranteno	20,05	±0,01
Benzo(k)fluoranteno	13,56	±0,01
Benzo(a)pireno	21,00	±0,00
Indeno(1,2,3-cd)pireno	24,76	±0,01
Dibenzo(a,h)antraceno	21,11	±0,01
Benzo(ghi)perileno	13,81	±0,01
<b>∑ HPA's</b>	<b>242,29</b>	<b>±1,02</b>

### 5.2.3 Caracterização da Fração solúvel em água (FSA) dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) contidos no Petróleo Bruto

A Tabela 5.5 apresenta as concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados na amostra de FSA com seus respectivos desvios. A quantificação dos HPA contidos na FSA foi realizada em triplicata.

**Tabela 5.5** - Concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos encontrados na FSA contidos no petróleo.

HPA	[C] (ug.Kg <sup>-1</sup> )	$\sigma$
Naftaleno	10,24	±1,16
Acenaftileno	1,15	±0,53
Acenafteno	1,42	±0,41
Fluoreno	2,06	±1,27
Fenantreno	2,72	±0,96
Antraceno	2,34	±0,07
Fluoranteno	0,66	±0,93
Pireno	0,00	±0,55
Benzo(a)antraceno	0,48	±0,38
Criseno	0,40	±1,58
Benzo(b)fluoranteno	1,04	±0,47
Benzo(k)fluoranteno	1,18	±1,88
Benzo(a)pireno	0,85	±1,35
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,76	±1,36
Dibenzo(a,h)antraceno	0,55	±0,91
Benzo(ghi)perileno	0,48	±0,89
<b><math>\Sigma</math> HPA's</b>	<b>26,34</b>	<b>±4,41</b>

### 5.3 PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) DA FRAÇÃO SOLÚVEL DO PETRÓLEO (FSA) POR PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

#### 5.3.1 Fotólise

O experimento de fótólise foi realizado utilizando placas de petri com uma área de aproximadamente 63 cm<sup>2</sup>, contendo uma alíquota de 60 mL de FSA, colocadas em um reator de descontinuo. O reator de descontinuo foi confeccionado a partir de uma caixa de madeira com as seguintes dimesões: 72cm x 28cm x 4 cm, onde em sua tampa era acoplado três lâmpadas tubulares do tipo UV-C (Philips, TUV 30W / G30 T8, Long Life), conforme mostra a Figura 5.5.



**Figura 5.5** - Reator descontínuo contendo lâmpadas UV-C.

### 5.3.1.1 Planejamento Experimental do Experimento de Fótólise

A aplicação do planejamento fatorial em sistema de batelada teve como objetivo avaliar as variáveis que exibem efeitos significativos na resposta e que podem ser ajustadas para melhorar a eficiência do método de degradação dos HPA..

Foi construída a matriz de um planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central (triplicata), cujo as variáveis escolhidas foram o pH do sistema e o tempo de exposição à radiação.

Os níveis foram escolhidos a partir de experimentos preliminares A Tabela 5.6 mostra as variáveis e os níveis estudados desse experimento.

**Tabela 5.6** - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial  $2^2$ .

Variáveis	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
Tempo (h)	2	4	6
pH	4	5	6

### 5.3.1.2 Procedimento Experimental

Após a obtenção da FSA ajustou-se o pH do sistema conforme descrito pelo planejamento fatorial. Posteriormente, retirou-se alíquotas de 60,00mL da FSA, com o pH já ajustado, com auxílio de uma proveta, para cada unidade experimental (placa de petri). Estas

unidades foram submetidas à radiação artificial (UV-C) no reator descontínuo, pelos tempos estabelecidos no planejamento fatorial.

### **5.3.1.3 Extração e Quantificação dos HPA contidos na FSA**

Após a degradação, as FSAs foram extraídas pelo método de extração simples líquido-líquido segundo ZIOLLI (1999): 30 mL da amostra foram extraídos com três porções de 6 mL de diclorometano (DCM) Merck. Cada extração foi agitada vigorosamente durante 5 minutos. Posteriormente, as amostras ficaram em repouso por alguns minutos para em seguida serem recolhidas em um recipiente de aproximadamente 20,0 mL. As amostras armazenadas sob refrigeração (aproximadamente 4°C), para que em momento oportuno fossem submetidas às análises em GC-MS.

Vale salientar que, o modo de extração e quantificação dos HPA contidos na FSA será o mesmo para todos os experimentos deste Capítulo.

### **5.3.1.4 Resultados e Discussão**

As percentagens de degradação dos HPA contidos na FSA do petróleo bruto utilizando a Fotólise a partir do planejamento fatorial  $2^2$  estão exibidas na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7** - Matriz do planejamento fatorial  $2^2$  do experimento de fótólise

<b>Ensaio</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>pH</b>	<b>Degradação (%)</b>
1	-	-	82,69
2	+	-	88,15
3	-	+	80,86
4	+	+	89,07
5	0	0	88,15
6	0	0	84,51
7	0	0	89,98

Os percentuais de degradação apresentados na Tabela 5.7, sugere como maior eficiência a taxa de degradação obtida quando os dois fatores encontram-se nos pontos centrais, cuja média é de 87,5%. Esta condição torna-se favorável, tendo em vista que o pH 5,0 é próximo ao meio obtido antes do ajuste, necessitando desta maneira uma menor quantidade de ácido. Vale salientar que o ensaio 4 apresenta uma taxa de degradação satisfatória (89,07%), porém esta taxa só pode ser obtida quando foram adotados os níveis

máximos do planejamento fatorial (tempo= 6h e pH=6), o que ocasionou desvantagem comparado ao n

A Figura 5.6 apresenta através do Diagrama de Pareto, gerado pelo programa Statistica Experimental Design 8.0 que teve como base as variáveis dependentes tempo de radiação e pH, a influência de tais variáveis na degradação dos HPA contidos na FSA utilizando a luz UV-C.

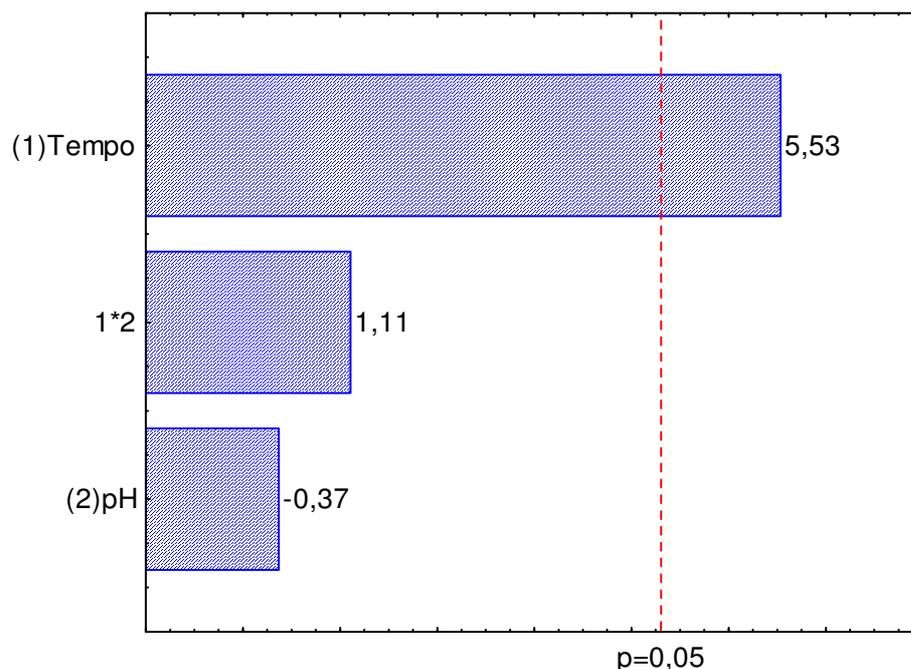


Figura 5.6 - Diagrama de Pareto no processo de Fotólise para a degradação dos HPA contidos na FSA do petróleo.

O gráfico de Pareto ilustra as variáveis independentes e seus efeitos sobre o sistema, como também a interação entre eles. Na Figura 5.6, a linha tracejada representa 95% do intervalo de confiança. Os efeitos que cruzaram esta linha são valores significativos com respeito à resposta, na qual apenas o efeito principal Tempo é positivo, o que significa que aumentando o nível do valor mais baixo para o valor mais alto de desta variável, a degradação dos HPA da FSA tenderá a aumentar.

Uma vez que o experimento do ponto central foi realizado em triplicata, uma estimativa conjunta do erro puro associado com um efeito pode ser calculado. O erro puro estimado foi de 1,52% para qualquer um dos efeitos.

### 5.3.2 Fenton

O experimento utilizando o processo Fenton para a degradação dos HPA contidos na FSA do petróleo foi realizado de forma semelhante ao estudo anterior (Fotólise). Este estudo foi diferenciado pelo fato de não fazer uso de fonte de radiação no reator descontínuo e ter como uma de suas variáveis a concentração de peróxido de hidrogênio, além do tempo e do pH do sistema. O reator descontínuo utilizado neste ensaio foi o mesmo do ensaio anterior sem utilizar a fonte de radiação.

#### 5.3.2.1 Planejamento Experimental do Experimento utilizando reagente Fenton

A matriz de planejamento construída para este estudo foi o planejamento fatorial  $2^3$  com ponto central (triplicata), onde as variáveis escolhidas foram: concentração de peróxido de hidrogênio, tempo de exposição à radiação e pH do sistema. A Tabela 5.8 mostra as variáveis e os níveis avaliados nesse experimento.

**Tabela 5.8** - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial  $2^3$ .

Variáveis	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol.L <sup>-1</sup> )	0,4	0,6	0,8
Tempo (h)	2	4	6
pH	4	5	6

#### 5.3.2.2 Procedimento Experimental

O procedimento experimental realizado neste estudo foi semelhante ao procedimento utilizando processo de degradação por Fotólise, tendo a diferença da adição do peróxido de hidrogênio, conforme os níveis do planejamento fatorial, após ajustar o pH do sistema.

Posteriormente, as placas de petri eram colocadas no reator descontínuo, sem emissão de radiação, até transcorrer o tempo de reação pré-estabelecido no planejamento fatorial.

### 5.3.2.3 Resultados e Discussão

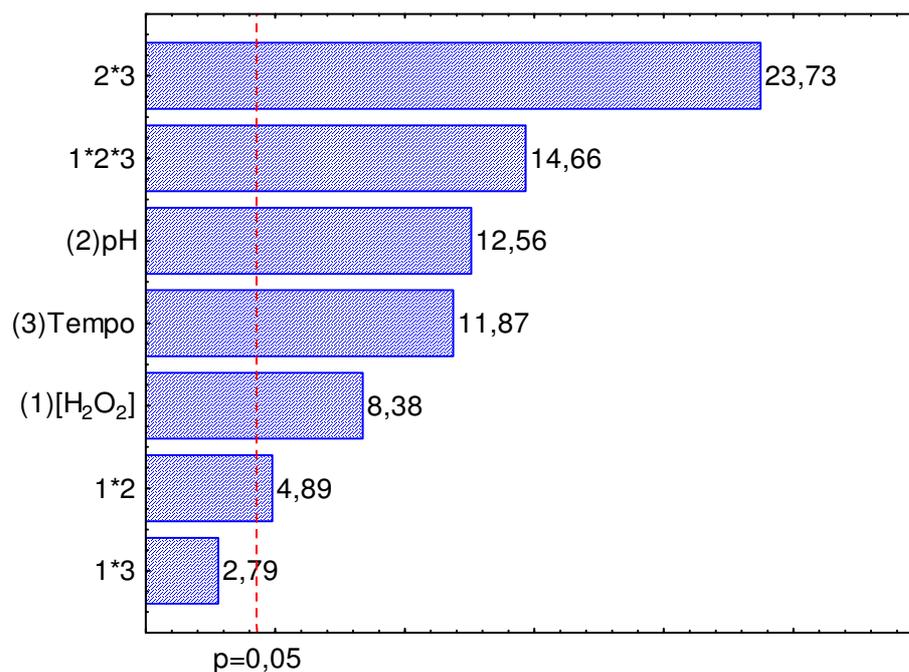
A Tabela 5.9 mostra os percentuais de degradação dos HPA contidos na FSA do petróleo bruto utilizando o reagente Fenton no processo oxidativo a partir do planejamento fatorial  $2^3$ .

**Tabela 5.9** - Matriz do planejamento fatorial  $2^3$  do experimento utilizando Reagente Fenton

Ensaio	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol.L <sup>-1</sup> )	Tempo (h)	pH	Degradação (%)
1	-	-	-	49,88
2	+	-	-	59,91
3	-	+	-	48,97
4	+	+	-	46,24
5	-	-	+	49,88
6	+	-	+	44,42
7	-	+	+	60,82
8	+	+	+	80,86
9	0	0	0	75,40
10	0	0	0	63,55
11	0	0	0	64,46

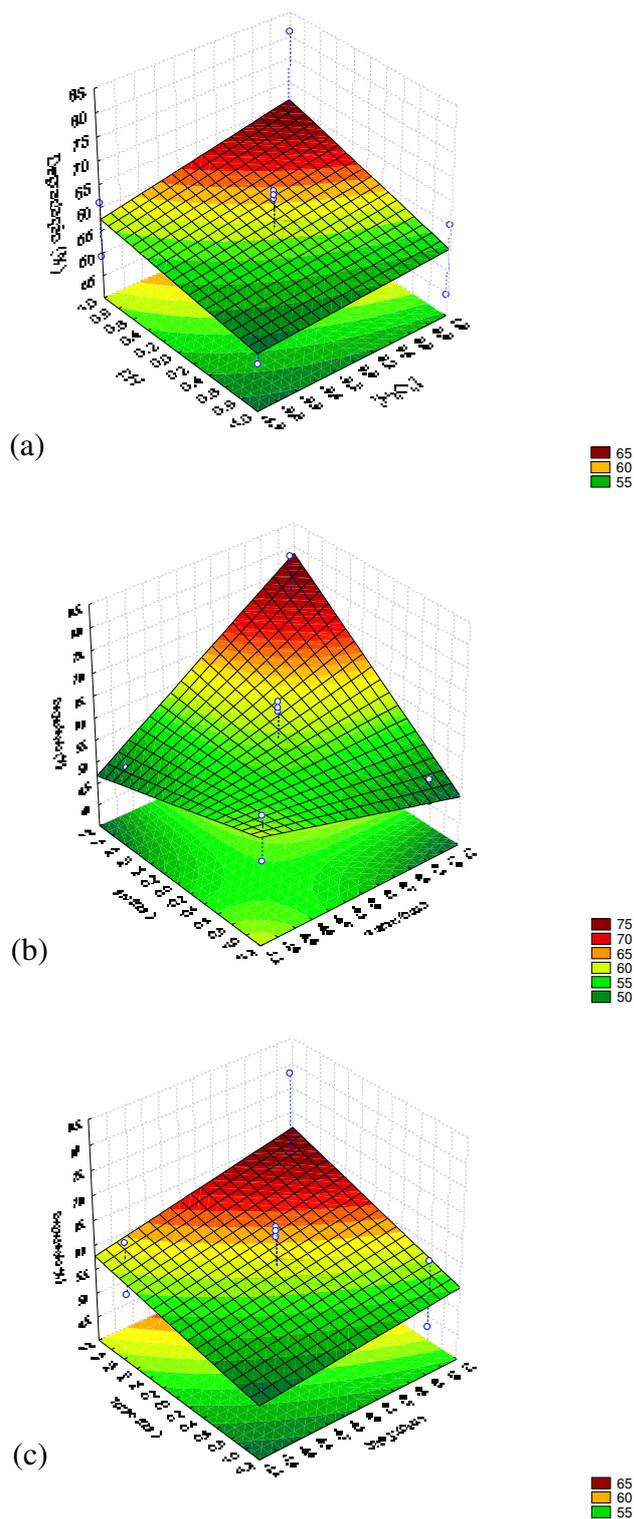
Os percentuais de degradação apresentados na Tabela 5.9 sugerem uma maior eficiência de degradação no ensaio 8 (80,86%), obtida quando os todos fatores encontram-se nos superiores ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0,8 mmol.L<sup>-1</sup>; Tempo = 4h e pH = 6).

Através do Diagrama de Pareto (Figura 5.7), pode-se perceber que todos os efeitos principais e as interações de dois e três fatores foram significativos ao nível de 95% de confiança, com exceção da interação entre as variáveis concentração de peróxido e pH. O erro puro estimado de 0,85% para qualquer um dos efeitos.



**Figura 5.7** - Diagrama de Pareto do processo Fenton para a degradação dos HPA contidos na FSA do petróleo.

Para avaliar melhor os resultados foi analisada a superfície de resposta gerada pelo programa Statistica Experimental Design 8.0 com base nas variáveis dependentes concentração de peróxido de hidrogênio e tempo de radiação, conforme Figura 5.8.



**Figura 5.8** - Superfície de resposta para o % de degradação HPAs contidos na FSA do petróleo utilizando o Reagente Fenton (a) pH vs concentração de peróxido, (b) pH vs tempo e (c) tempo vs concentração de peróxido.

A superfície de resposta ratifica o resultado mostrado no Diagrama de Pareto (Figura 5.7), onde a verifica-se que as variáveis principais (concentração de peróxido de hidrogênio, tempo e pH) estão diretamente relacionada com o percentual de degradação dos HPAs contidos na FSA do petróleo. Observa-se que, a degradação (%) é melhor à medida um aumento das três variáveis (nível +1).

### **5.3.3 Foto-Fenton (Luz Negra, Luz Branca, Luz UV-C e Luz Solar)**

O experimento utilizando o processo Foto-Fenton para a degradação dos HPA contidos na FSA do petróleo foi realizado utilizando de forma semelhante ao estudo de Fenton, sendo diferenciado por utilizar diferentes fontes de radiação artificial: luz negra (G-Light FL T8 20W BLB), luz branca ( Philips TL T20W / 75RS Extra Luz do Dia) e luz UV-C (Philips, TUV 30W / G30 T8, Long Life) cujos comprimentos de onda estão entre 315-280nm, 400-315 nm e 280-100 nm, respectivamente. Como fonte de radiação natural foi utilizada a luz solar.

#### **5.3.3.1 Planejamento Experimental do Experimento utilizando o Processo Foto-Fenton**

A Tabela 5.10 mostra as variáveis e os níveis estudados para o planejamento fatorial  $2^3$  utilizando processos de Foto-Fenton com diferentes fontes de radiação

**Tabela 5.10** - Variáveis e níveis estudados no planejamento fatorial  $2^3$ .

Variáveis	Inferior (-)	Central (0)	Superior (+)
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol.L <sup>-1</sup> )	0,4	0,6	0,8
Tempo (h)	2	4	6
pH	4	5	6

#### **5.3.3.2 Procedimento Experimental**

O procedimento experimental realizado neste estudo foi semelhante ao procedimento de degradação aplicando reagente de Fenton, tendo como diferença a fonte de radiação. Fez-

se uso nestes estudos de reatores descontínuos com luz negra, luz branca e luz UV-C como fonte de radiação artificial, e luz solar como fonte de radiação natural (Figura 5.9).



**Figura 5.9** - Reatores descontínuos utilizados neste experimento: a) reator utilizando luz negra; b) reator utilizando luz branca; c) reator utilizando luz UV-C.

### **5.3.3.3 Resultados e Discussão**

A Tabela 5.11 mostra os percentuais de degradação dos HPA contidos na FSA do petróleo bruto no processo Foto-Fenton utilizando como fonte de radiação da luz negra, luz branca e luz UV-C como fonte de radiação artificial e luz solar como fonte de radiação natural a partir do planejamento fatorial  $2^3$  para cada um desses processos.

Tabela 5.11 - Matriz do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>.

Ensaio	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mmol.L <sup>-1</sup> )	Tempo (h)	pH	DEGRADAÇÃO (%)			
				Luz Negra	Luz Branca	Luz UV-C	Luz Solar
1	-	-	-	10,00	67,52	71,23	89,07
2	+	-	-	23,85	75,87	87,01	82,69
3	-	+	-	52,69	86,08	87,93	<b>90,89</b>
4	+	+	-	60,77	84,22	87,93	83,60
5	-	-	+	34,23	75,87	85,15	79,95
6	+	-	+	50,38	66,59	80,51	78,13
7	-	+	+	55,00	81,44	85,15	85,42
8	+	+	+	4,23	84,22	81,44	76,31
9	0	0	0	45,77	77,72	<b>90,72</b>	89,98
10	0	0	0	<b>65,38</b>	86,08	79,58	85,42
11	0	0	0	59,62	<b>88,86</b>	82,37	87,24

Os melhores resultados de degradação utilizando diferentes fontes de radiação foram: 65,38% luz negra; 88,86% para luz branca 90,72% para luz UV-C e 90,89% luz solar.

Dentre os valores apresentados a melhor condição de degradação foi utilizando luz solar, tendo em vista que a diferença entre os resultados não foi estatisticamente significativa, além deste processo ser o mais economicamente viável, por apresentar baixo custo.

Rocha *et al.* (2010) degradando os hidrocarbonetos poliaromáticos contido na borra do petróleo observaram que os experimentos usando luz branca geralmente alcançaram maior mineralização do que aqueles realizados com luz negra.

Corroborando com resultado obtido no ensaio que utilizou luz solar como fonte de radiação, Erick *et al.* (2008) e Parilti (2010) mostraram a alta eficiência do processo foto-Fenton, com luz solar na degradação dos hidrocarbonetos totais de petróleo contidos na água residuária de lavagem do solo.

Tony *et al.* (2009) utilizando o processo de fotólise e os processos oxidativos avançados, Fenton e foto-Fenton, para o tratamento de um efluente contaminado com hidrocarbonetos policíclicos aromáticos derivados do petróleo, concluíram que dentre os processos utilizados o que apresentou maior taxa de degradação (70%) foi o processo foto-Fenton. Também perceberam que a taxa de degradação foi afetada pelos parâmetros foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>, concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH inicial) da solução aquosa.

Na Tabela 5.12 são mostrados os valores da estimativa dos efeitos principais e das suas interações, calculados para o planejamento  $2^3$  na degradação dos HPA da FSA do petróleo bruto utilizando processo foto-Fenton.

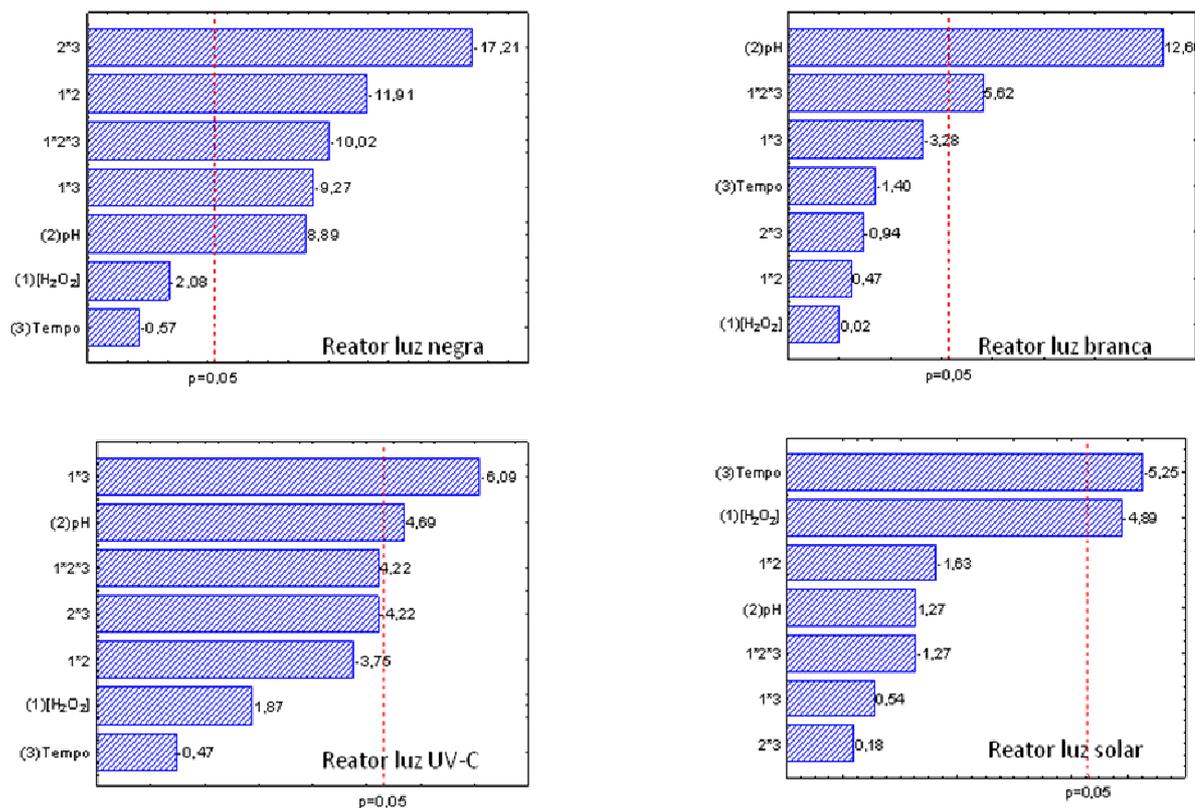
**Tabela 5.12** - Valores da estimativa dos efeitos para todas as variáveis estudadas e suas interações para processo foto-Fenton utilizando diferentes fontes de radiação.

Variáveis Independentes	Efeitos Estimados			
	Luz Negra	Luz branca	Luz UV-C	Luz Solar
Média	<b>44,81±0,65</b>	<b>80,41±0,42</b>	<b>80,41±0,42</b>	<b>84,34±0,54</b>
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-3,17±1,53	0,00±0,99	0,00±0,99	<b>-6,15±1,26</b>
pH	<b>13,56±1,53</b>	<b>12,53±0,99</b>	<b>12,53±0,99</b>	1,60±1,26
Tempo	-0,87±1,53	-1,39±0,99	-1,39±0,99	<b>-6,61±1,26</b>
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]*pH	<b>-18,17±1,53</b>	0,46±0,99	0,46±0,99	-2,05±1,26
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]*Tempo	<b>-14,13±1,53</b>	-3,2±0,99	-3,2±0,99	0,68±1,26
pH*Tempo	<b>-26,25±1,53</b>	-0,93±0,99	-0,93±0,99	0,23±1,26
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]*Tempo*pH	<b>-15,29±1,53</b>	<b>5,57±0,99</b>	<b>5,57±0,99</b>	-1,60±1,26

Pode-se perceber que no processo que utiliza luz negra dentre as variáveis independentes e suas interações de dois e três fatores, todas apresentaram significância ao nível de 95%, exceto as variáveis principais de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Tempo. Para os processos utilizando luz branca, pode-se notar que os efeitos só foram significativos ao nível de 95% para a variável independente pH e para interação dos três fatores [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]\*Tempo\*pH. Nos processos utilizando luz UV-C, os efeitos só foram significativos ao nível de 95% para a variável independente pH e para interação de dois fatores [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]\*Tempo.

Com a utilização da luz solar nos processos oxidativos avançados pode-se notar que os efeitos só foram significativos ao nível de 95% para a variável independente [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e Tempo. Parilti (2010), degradando os hidrocarbonetos poliaromáticos de um efluente de refinaria petroquímica em Izmir, Turquia, obteve uma redução de 49% na concentração com uma vazão igual a 10 L.h<sup>-1</sup> após 8 horas de exposição à radiação solar, utilizando 2,68 mg.L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,5 mM Fe (III).

Na Figura 5.10, o Diagrama de Pareto representa os resultados das diferentes fontes de radiação (luz negra, luz branca, luz UV-C e luz solar) e os efeitos das variáveis estudadas e suas interações.



**Figura 5.10** - Diagrama de Pareto do processo foto-Fenton utilizando diferentes fontes de radiação (luz negra, luz branca, luz UV-C e luz solar) na degradação dos HPA da FSA do petróleo.

Percebe-se que, para luz negra interação de dois fatores pH e Tempo foi a mais significativa, seguido das interações  $[H_2O_2]*pH$ ,  $[H_2O_2]*pH*Tempo$ ,  $[H_2O_2]*Tempo$ . Percebe-se que a variável principal pH apresentou um efeito positivo o que significa que ao elevar o nível dessa variável do valor mais baixo para o valor mais alto, a taxa de degradação aumenta 8,89%. O erro puro estimado foi de 4,65% para qualquer um dos efeitos.

Para o processo que utilizou a luz branca como fonte de radiação das variáveis avaliadas, apenas o pH é significativo positivamente, aumentando a taxa de degradação em 8,89%. O erro puro estimado foi de 1,96% para qualquer um dos efeitos.

De maneira semelhante, para a luz UV-C os efeitos só foram significativos ao nível de 95% para a variável independente pH e para interação de dois fatores  $[H_2O_2]*Tempo$ . A variável principal pH continua sendo a mais significativa dentre os efeitos avaliados, aumentando sua taxa de degradação em 4,69% quando eleva-se o nível dessa variável do valor mais baixo para o valor mais alto. O erro puro estimado foi de 1,96% para qualquer um dos efeitos.

No processo que utilizou a luz solar como fonte de radiação, diferentemente dos processos de foto-Fenton avaliados anteriormente, utilizando como fonte de radiação luz negra, branca e UV-C, a variável principal pH não foi significativa. Pode-se inferir a partir deste comportamento que o tipo de fonte de radiação (artificial e natural) proporciona grande influência mesmo utilizando condições de trabalho iguais. O erro puro estimado foi de 1,96% para qualquer um dos efeitos.

As variáveis principais  $[H_2O_2]$  e Tempo até então sempre não-significativas, utilizando luz solar comportou-se de modo significativo. Uma vez que o valor dessas variáveis é negativo, ela reflete um efeito antagônico, ou seja, significa que ao diminuir o nível das variáveis Tempo e  $[H_2O_2]$ , do valor mais alto para o valor mais baixo, aumenta a degradação dos HPA contidos na FSA do petróleo em 5,25% e 4,89%, respectivamente.

---

---

## CAPÍTULO 6. Conclusões

---

---

De posse dos resultados obtidos nos estudos realizados neste trabalho podemos concluir que:

### **6.1 Construção e Avaliação de Eletrodo Íon-Seletivo para Determinação da Histamina utilizando Sistema Descontínuo**

- A melhor seletividade do eletrodo íon-seletivo para determinação de cloridrato de histamina foi obtida com a membrana composta pela matriz polimérica PVC, usando  $\alpha$ -ciclodextrina como ionóforo, o tetrakis (4-clorofenil) borato de potássio como aditivo e o 2- fluorfenil 2- nitrofenil éter como solvente mediador, utilizando eletrodos sem placa de cobre;
- As unidades de tamanho convencional dos elétrodos de histamina possuem uma resposta linear, no intervalo de pH entre 6,0 e 9,0, com um declive de  $31,7 \pm 1,3$  mV.dec<sup>-1</sup> e um limite prático de detecção de  $(1,6 \pm 0,2) \times 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>.
- O tempo de vida útil do eletrodo foi de 10 meses sem qualquer procedimento de condicionamento especial;
- Os coeficientes de seletividade potenciométrica ( $\log K_{pot}$ ), onde mostra o acompanhamento da interferência causada por outras espécies com diferentes concentrações obtiveram valores inferiores a  $0,25 \times 10^{-5}$  (mol.L<sup>-1</sup>) nas concentrações testadas;
- Os dados para os sensores potenciométricos testados neste trabalho indicam que o ISE têm características de desempenho adequadas para o monitoramento do cloridrato de histamina em solução aquosa;
- Enfim, os eletrodos íon-seletivos mostraram-se ser bastante versáteis em sua construção e detecção do composto proposto, permitindo assim em um futuro próximo, diversas aplicações na área ambiental.

## 6.2 Degradação dos Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) da Fração Solúvel do Petróleo (FSA) por Processos Oxidativos Avançados (POA)

- Utilizando o processo de fotólise (UV-C) a taxa de degradação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) do petróleo bruto foi de 89,98% ajustando o sistema em pH 5 e utilizando um tempo reacional de 4h;
- Com o processo Fenton o percentual de degradação dos (HPA) obtido foi de 80,86%, a partir de uma concentração de peróxido de hidrogenio igual a 0,8 mol, com o pH do sistema igual a 6 e tempo reacional de 6h;
- Na avaliação das fontes de radiação (luz negra, branca, UV-C e solar) do processo foto-Fenton, o melhor resultado 90,89% obteve-se utilizando luz solar, partindo da menor concentração de peróxido de hidrogenio ( $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ), maior tempo de exposição a radiação (6h) e com pH do sistema igual a 4. Associado a taxa de degradação, este processo apresenta baixo custo operacional.

---

---

## CAPÍTULO 7. PERSPECTIVAS

---

---

## PERSPECTIVAS

- Avaliar a degradação do HPA em água salina pelo Processo de Fotólise utilizando como fonte de radiação a luz solar;
- Avaliar as vias preferenciais de degradação e transformações dos HPA submetidos aos processos de oxidação;
- Utilizar outras formas de utilização dos oxidantes como por exemplo na forma de esponjas cerâmicas;
- Avaliar a toxicidade dos compostos degradados.

---

---

## **CAPÍTULO 8. Referências**

---

---

- ABDEL-GHANI, N.T., HUSSEIN, S. H. Flow injection potentiometric determination of Chlorphenoxamine Hydrochloride. *Journal Of Applied Electrochemistry*. v.40, n.12, p.2077-2090, 2010.
- ADAMS, C.; RANDALL, A.; BYUNG, J. *Water. Res.*, 31, 2655-2663,1997.
- AJIT, K., SARMAH, A.K., MEYER, M.T., BOXALL, A.B.A. *Chemosphere*, 65, 725–759, 2006.
- AL MOMANI, F. A.; SHAWAQFEH, A. T.; SHAWAQFEH, M. S. *Solar Energy* . 2007, 81, 1213-1218.
- AMBIENTE BRASIL, disponível em <http://www.ambientebrasil.com.br>, acessada em fevereiro de 2008.
- AMIN, H.; AMER, A.; EL FECKY, A. *Physicochemical Problems Of Mineral Processing*. 2008, 42, 17-27.
- AMINI, M.K., SHAHROKHIAN, S., TANGESTANINEJAD, S. *Analyst*, 124, 1319–1322, 1999.
- AMIRI, A.S.; BOLTON, J.R. and CATER, S.R. *Water Research.*, 31, 787-798. 1997.
- AMORIM, C.M.P.G. *Avaliação da Utilização de Sensores Renováveis Miniaturizados na Análise de drogas e Tóxicos em Diversas Matrizes*. 2009, 185f. Tese (Doutorado em Química Analítica) do Curso de Pós Graduação em Química da Universidade do Porto.
- ANDREAUS, J., DALMOLIN, M. C., OLIVEIRA JUNIOR, I. B., BARCELLOS, I. O. *Quim. Nova*,2010, 33, 4, 929-937.
- ANDREOZZI, R.; VINCENZO, C.; MAROTTA, R.; RADOVNIKOVIC, A. *Journal of Hazardous Materials*, 190, 317-333, 2003.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 19 th edition. New York: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 2005.
- ARNOLD, S.M.; HICKEY, W.; HARRIS, R. *Environmental Science Technology*, 29, 2083-2089, 1995.

- ARVAND, M., POURHABIB, A., SHEMSHADI, R., GIAHI, M. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007, 387:1033.
- ASSUNÇÃO, J.V.; PESQUEIRO, C.R. Dioxinas e furanos: origens e riscos. *Revista de Saúde Pública*, São Paulo: v. 33, n. 5, out. 1999.
- ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Control. CERCLA priority list of hazardous substances, 2002.
- ATSDR. Disponível em: < <http://www.atsdr.cdc.gov>>. Acesso em dezembro de 2007.
- BAAWAIN, M; AL-ZIDI, B. *Water Environment Research* .2009, 81, 10, 1664-1686
- BAIRD, C. *Química Ambiental*, 2ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BALDINI,V.L.S. Aminas biogênicas e a deterioração do pescado. *Bol. ITAL*, Campinas, v.19, p.389-402, 1982.
- BANDALA, E.R.; VELASCO, Y.; TORRES, L.G. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 402-407, 2008.
- BAO, L.L., SUN, D.P., TACHIKAWA, H., DAVIDSON, V.L. *Anal. Chem.*, 74, 1144, 2002.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E.; *Planejamento e Otimização de Experimentos*; Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 14, 2003.
- BARROS, M.A.R.P.; LIMA, J.L.F.C.; MACHADO, A.A.S.C.; *Port. Electrochim. Acta*, 1, 277-281, 1983.
- BAUMARD, P.; BUDZINSKI, H.; MICHON, Q.; Garrigues, P.H.; Burgeot, T.; Bellocq, J. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 47, 77-90, 1998.
- BELTRÁN, F. J.; GONZÁLEZ, MAND ALVÁREZ, P. *Tratamiento de aguas mediante oxidación avanzada(II): Procesos con ozono, radiación ultravioleta y combinación ozono radiación ultravioleta. Ingeniería Química*, v. 331, p. 161-168, 1997.
- BENDZ, D.; PAXÉUS, N.A.; GINN, T.R.; LOGE, F.J. *J.Hazard Mater*, 122, 195-204, 2005.
- BIER, E.L.; LI,Z.; SINGH, J. Z.; CONFORT, S.; SHEA, P. *Environmental Toxicologic Chemistry*, 18, 1078-1084, 1999.
- BIGDA, R.J. *Chem Eng. Pr.*, 12, 62-66, 1995.

- BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process*, 1ªed., Lewis Publishers, 2003.
- BOREEN, A.L.; ARNOLD, W.A.; MCNEILL, K. *Environmental Science and Technology* **2004**, 38, 3933-3940.
- BOSSMANN, S.H.; OLIVERSOS, E.; GOB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E.P. *The Journal of physical chemistry A*, 102, 5542-5550, 1998.
- BOUCHEZ, M.; BLANCHET, D.; HAESLER, F.; VANDECASTEELE, J-P. *Ver. Inst. Fr. Petr.*, 51, 407, 1996.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n° 518, 2004.
- BRUNS, R.E., SCARMINIO, I.S., NETO, B.B. (2006). *Statistical Desing – Chemometrics*. Elsevier, Amsterdam.
- BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRIGUES, P. *Marine Chemistry*, 58, 85-97, 1997.
- BUSER, H.R.; POIGER, T.; MULLER, M.D. *Environ. Sci Technol.*, 33, 2529-2542, 1999.
- CAJARAVILLE, M.P. et al. Signs of recovery of mussels health two years after the Prestige oil spill. *Marine Environmental Research*, v. 62, p. 337-341, 2006.
- CARMO, F. B. T.; MARSICO, E. T., CLEMENTE, S. C. S. CARMO, R. P. FREITAS, M. Q. Histamina em conservas de sardinha. *Ci. Anim. Bras., Goiânia*, v. 11, n. 1, p. 174-180, 2010.
- CARRO, N.; COBAS, J.; MANEIRO, J. Distribution of aliphatic compounds in bivalve mollusks from Galicia after the Prestige oil spill: Spatial and temporal trends. *Environmental Research*, v.100, p. 339-348, 2006.
- CELINO, J.J.; QUEIROZ, A. F. S. *Geociências*, 59, 265-279, 2006.
- CHEN, Y.; ZHU, L.; ZHOU, R. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 148-155, 2007.
- CHIRON, S.; FERNANDES-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. *Water Research*, 34, 366-337, 2000.

CHU, W.; CHAN, K. H. The mechanism of the surfactant-aided soil washing system for hydrophobic organics. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 307, n. 1/3, p. 83-92, 2003.

CHUNCHENG CHEN, PENGXIANG LEI, HANGWEI, J.T.; WANHONG, M.A.; JINCAI ZHAO. *Environ. Sa. Technol.*, 38, 329-337, 2004.

COLEMAN, H. M.; ABDULLAH, M. I.; EGGINS, B. R.; PALMER, F. L. *Applied Catalysis B: Environmental*, 55, 23-30, 2005.

COLOMBO, J.C.; PELLETIER, E.; BROCHU, C.; KHALIL, M.; CATOGGIO, J.A. *Environmental Science and technology*, 23, 888-894, 1989.

COLUCCI, M. S.; TOPP, E. *J. Environ. Qual.*, 30, 2077, 2001.

COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES - CEC. Community strategy for endocrine disrupters: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. Communication from the commission to the council and the European parliament, Brussels, 1999.

COOPER, D.G., YOUNG, R.C., DURANT, G.J., GANELLIN, C.R. *Comprehensive Medicinal Chemistry*; Jammes, P.G., Taylor, J.B. Pergamon Press: Oxford, p. 3, 1990.

CORREA, A.X.R., TIEPO, E.N., SOMENSI, C.A., SPERB, R.M., RADETSKI, C.M. *Journal Of Environmental Engineering-Asce*. v.136, p.40-45, 2010.

CORREA, A.X.R.; TIEPO, E.M.; SOMENSI, C.A. *Journal Of Environmental Engineering-Asce*. 2010, 136, 1, 40-45.

CUNHA, C.O., SILVA, R.C.R., AMORIM, C.G., JUNIOR, S. A., ARAUJO, A. N., MONTENEGRO, M. C. B. S. M., SILVA, V. L. *Electroanalysis*. v. 22, n.24, p.2967-2972, 2010.

D'AURIA, M.; EMANUELE, L.; RACIOPPI, R.; VELLUZZI, V. *Journal of Hazardous Materials*. V.164, p.32-38, 2009.

DAUGHTON, C.G. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Overarching issues and overview. In: DAUGHTON, C.G.; JONES-LEPP, T. *Symposium Series 791*. American Chemical Society: Washington, D.C., 2001.

D'AURIA, M; EMANUELE, L; RACIOPPI, R. *Journal of hazardous materials*. 2009, 164, 1, 32-38

DEMELLO, J. A.; CARMICHAEL, C. A.; PEACOCK, E. E.; NELSON, R. K.; AREY, J. S.; REDDY, C. M. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 894-904, 2007.

DI PAOLA, A.; GARA-LÓPEZ, E.; IKEDA, S.; MARÀ,G.; OHTAMI, B.; PALMISANO,L. *Catalysis today*, 75, 87-93, 2002.

DOS SANTOS, J.B. *Estudos biogeoquímicos em substrato lamoso de zonas de manguezal da região norte da região de S. Francisco do Conde – recôncavo baiano: subsídios a um programa de diagnóstico e monitoramento ambiental para regiões de manguezal influenciadas por atividades petrolíferas*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia, p. 142, 2002.

DUSEK, L. *Chemicke Listy*. 2010, 104, 9, 846-854.

ENSAFI, A. A., MALLAKPOUR, S., DOOZANDEH, F., ALLAFCHIAN, A.R., TIRGIR, F. *Analytical Letters*. v. 43, n.18, p.2848-2858, 2010.

ENVIRONMENT CANADÁ. A Report on Plans and Priorities: Estimates, Minister of the Environment, 1999.

EPA (Environmental Protection Agency). Test Methods For Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods: EPA Publication SW-846, 1980. Disponível em:<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/main.htm>. Acesso em 20/05/2005

.EPICEPT. Disponível em:  
[http://www.epicept.com/Products\\_&\\_\\_Pipeline/Approved\\_Products/Ceplene](http://www.epicept.com/Products_&__Pipeline/Approved_Products/Ceplene). Acesso em: 05 fev. 2010).

ESPLUGAS, S.; BILA, D.M.; KRAUSE, L.G.T.; DEZOTTI, M. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 149, 631–642.

EUROPEAN MEDICINES AGENCY. Disponível em: <http://www.emea.europa.eu/humandocs/Humans/EPAR/ceplene/ceplene.htm>. Acesso em: 05 fev. 2010).

FANALI, S. J. *Chromatogr.* 735, 77–121, 1996.

FANG, M D.; LEE, C L.; YU, C S. *Marine Pollution Bulletin*, 46, 941-953, 2003.

FARES, AI-MOMANI.; ESPUGLAS, SANTIAGO. *Combination of photo-oxidation processes with biological treatment*. Tese de Doutorado, Universitat de Barcelona, Facultat de Química, Department d'enginyeria química/Metal-Lúrgia, 2003.

FARIA, P. M.; ROSA, H.V. *Revista Brasileira de Toxologia*, 17, 61-70, 2004.

FENTON, H.J.H. *J. Chem. Soc.*, 65, 889-910, 1884.

FERNANDES, J.B.C.; KUBOTA, L. T. *Química Nova*, Vol. 24, No. 1, 120-130, 2001

FERNANDES, R. Modelação de derrames de hidrocarbonetos. Trabalho Final de Curso - Licenciatura em Engenharia do Ambiente, Instituto Superior Técnico. 124f. 2001.

FERNANDEZ, C.; LARRECHI, M. S.; CALLAO, M. P. *Trac-Trends In Analytical Chemistry*. 2010, 29, 10, 1202-1211.

FIGUEIREDO, L.H.M. Investigação das contribuições orgânicas antrópicas e naturais em sedimentos costeiros utilizando-se hidrocarbonetos marcadores. *Tese de doutorado – PUC / RJ*, Rio de Janeiro, p. 169, 1999.

FILHO, A.M.S. Planos Nacionais de Contingência para Atendimento a Derramamento de Óleo: Análise de Países Representativos das Américas para Implantação no Caso do Brasil. 2006. 217 f. *Dissertação*. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FLOTTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. *Chemosphere*, 59, 1427-1437, 2005.

FREIRE, R. S.; PELEDINE, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. *Química Nova*, 4, 2000.

GANJALI, M.R., ABDI, M., PIRELAHI, H., MOURADZADEGUN, A., SOHRABI, M.R. *Anal. Sci.*, 19, 1387–1390, 2003.

GANJALI, M.R., ABDI, M., PIRELAHI, H., MOURADZADEGUN, A., SOHRABI, M.R. *Anal. Lett.*, 37, 179–190, 2004.

GHALY, M.Y.; HARTEL, G., MAYER, R. *Waste Manage*, 21, 41-47, 2001.

GHISELLI, GISLAINE.; JARDIM, W.F. *Remediação de solos contaminados com pesticidas organoclorados*. Tese de mestrado, UNICAMP, Departamento de Química, 2002.

GLAZE, W. H.; LAY, Y.; KANG, J. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34, 2314-2323, 1995.

GLÓRIA, M.B.A.; SOARES, V.F.M. *Arq. Biol. Tecnol.*, Curitiba, v.36, n.2, p.229-235, 1993

GREEN, J.P. *Histamine - Handbook of Neurochem.*, 4, 221, 1970

GUEDES, C. L. B. Intemperismo Fotoquímico de Petróleo Sobre Água do Mar: Estudo do Processo Natural e Efeito da Adição de Tetrafenilporfina. *Tese de Doutorado*, IQUFRRJ, Rio de Janeiro - RJ, 1998.

GUILLETTE, L.J.J.; PICKFORD, D.B.; CRAIN, D.A.; ROONEY, A.A.; PERCIVAL, H.F. *Gen. Comp. Endocrinol.* 101, 32, 1996.

HABER, F., WEISS, J.J. *Proc. Roy. Soc. London Biol.*, 147, 332-352, 1934.

HARRISON, J. F. Ozone for Point-of Use, Point-of Entry, and Small Water System Water Treatment Applications – A Reference Manual, *The Water Quality Association*, USA, 2000.

HEBERER, T. *Toxicol. Lett.*, 131, 5–17, 2002.

HEBERER, T.; REDDERSEN, K.; MECHLINSKI, A. *Water Sci. Technol.*, 46, 81-92, 2002.

HERRÁEZ-HERNÁNDEZ, R.; CAMPINS-FALCO, P. *Anal. Chim. Acta*, 434, 315–324, 2001.

HERRMANN, J.M. *Catalysis Today*, 53, 115-129, 1999.

HIGARASHI, M. M. Processos oxidativos avançados aplicados a remediação de solos brasileiros contaminados com pesticidas. *Tese de doutorado* – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química, Campinas, 1999.

- HIGARASHI, M. M; MOREIRA, J. C; OLIVEIRA, A. S. E FERREIRA, L. F. V. A. *Química Nova*, 79, 16-29, 2000.
- HULANICKI, A.; LEWENSTAM, A. *Analytical Chemistry*, 53, 1401-1420, 1981.
- ILCHEVA, L.; CAMMANN, K.; FRESENIUS, Z. *Analytical Chemistry*, 322, 323-338 1985.
- IWAKI, S., OGASAWARA, M., KURITA, R., NIWA, O., TANIZAWA, K., OHASHI, Y., MAEYAMA, K. *Anal. biochem.*, 304, 236-243, 2002.
- J. H. SHIM, I. S. JEONG, M. H. LEE, H. P. HONG, J. H. ON, K. S. KIM, H. S. KIM, B.H. KIM, G. S. CHA, AND H. NAM. *Talanta*. 2004, 63:61.
- JAVANBAKHT, M. R. GANJALI, P. NOROUZI, M. ABDOUSS, S. RIAHI. *Analytical Letters*, 41, 619–639, 2008.
- JAVANBAKHT, M., GANJALI, M.R., SHARGHI, H., SHAMSIPUR, M. *Electroanalysis*, 11, 81-84, 1999.
- KATSU, T., KANAMITSU, M., HIROTA, T., TASAKA, K., FUJITA, Y. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 34:3968 (1986);
- KATSU, T.; HIRODO H. *Analytica Chimica Acta*, 396, 189-198, 1999.
- KENNISH, M.J. *Ecology of Estuaries: Anthropogenic Effects*. Londres: CRC Press, 1992. 494 p.
- KOLPIN, D. W.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; THURMAN, E. M.; ZAUGG, S. D.; BARBER, L. B.; BUXTON, H. T. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1202-1211, 2002.
- KONG, S. H., WATTS, J. R., CHOI, J. H. *Chemosphere*, 37, 1473-1482, 1998.
- KOROLKOVAS, A. *Enlace Farmalab*, 2, 6-15, 1991.
- KRUTZLER, T.; BAUER, R. *Chemosphere*, 38, 2517-2532, 1999.
- KUTLÁN, D., PRESITS, P., MOLNÁR-PERL, I. *J. Chromatogr. A*, 949, 235-238, 2002.
- LAI, K.M.; JOHNSON, K.L.; SCRIMSHAW, M.D.; LESTER, J.N.; *Environ. Technol.*, 34, 3890, 2000.

- LATCH, D.E.; STENDER, B.L.; PACKER, J.L.; ARNOLD, W.A.; MCNEILL, K. *Environmental Science and Technology* **2003**, 37, 3342-3350.
- LEDREAU, Y.; JACQUOT, F.; DOUMENQ, P.; GUILIANO, M.; BERTRAND, J.C.; MILLE, G. *Marine Pollution Bulletin*, 34, 456-468, 1997.
- LEE, B.; YI, J. *Environmental Pollution*, 105, 391-396, 1999.
- LEGLER, J.; DENNEKAMP, M.; VETHAAK, A. D.; BROUWER, A.; KOEMAN, J. H.;VAN DER BURG, B.; MURK, A. J. *Sci. Total Environ.*, 69, 293, 2002.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. *Chemical Reviews*, 93 671-698, 1993.
- LEGUBER, B.; KARPEL N.V.L. *Catalysis Today*, 53, 61-72, 1999.
- LEWIS, N. S.; ROSENBLUTH, M. L. In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; Serpone, N. e Pelizzetti, E., Eds.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, p. 45, 1989.
- LINO, A. C. S. Estudo sobre o encapsulamento molecular de fármacos em ciclodextrinas. *Tese de doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, 2002.
- LINSENBIGLER, A.L.; GUANGQUAN, L.; YATES, J.T. *Chem.Rev.*, 95, 735-738. 1995.
- LIPIATOU, E.; TOLOSA, I.; SIMÓ, I.; BOULOUBASSI, I.; DACHS, J.; MARTI, S.; SICRE, M.A.; BAYONA, J.M.; GRIMALT, J.O.; SALIOT, A.; ALBAIGÉS, J. *Deep-sea Research II*, 44, 881-905, 1997.
- LU, M.C. *Chemosphere*, 40, 125-30, 2000.
- LUCAS, M.S.; DIAS, A.A.; BEZERRA, R.M. *Journal Of Environmental Science And Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* . 2008, 43, 11, 1288-1295.
- M. TROJANOWICZ and W. MATUSZEWSKI, *Analytica Chimica Acta*, 151, 77-90, 1983.
- MACKAY, D.; SHIU, W. Y.; MA, K. C. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate organic chemicals. *Lewis Publishers*, II, 1992.

- MAI, B.X.; SHENG, G.Y.; KANG, Y.H.; LIN, Z.; ZHANG, G.; MIN, Y.S.; ZENG, E.Y. *Environmental Pollution*, 117, 457-474, 2002.
- MALATO, S.; BLANCO, J.; VIDAL, A.; RICHTER, C. *Applied Catalysis Environmental*, 37, 1-15, 2002.
- MANZOCHI, C. De olho nos postos de abastecimento. *Ciência Hoje*, 29, 40-41, 2001.
- MARTINS, C. C.; MAHIQUES, M. M.; BÍCEGO, M. C.; FUKUMOTO, M. M.; MONTONE R.C. *Marine Pollution Bulletin*, v. 54, n. 2, p. 240-246, 2007.
- MARTYANOV, I.N. SAVINOV, E.N.; PARMON, V.N. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 107, 227-231, 1997.
- MEYER, A. *Caderno de Saúde Pública*, Rio de Janeiro: out-dez, p. 845-850, 1999.
- MICHEL, J.; REINHARZ, E. Preassessment Phase Guidance Document. Prepared for the Office of General Counsel, Damage Assessment Regulations Team, NOAA, Wash., D.C., 74 p., 1994.
- MINERO, C.; PELIZZETTI, E.; MALATO, S.; BLANCO, J. *Chemosphere*, 126, 2103-2119, 1993.
- MITA, H., YASUEDA, H., SHIDA, T. *J. Chromatogr.*, 221, 1-7, 1980.
- MOSINGER *et al.* *Analytical Letters*, 34, 12, 1979-2004, 2001.
- MOTELAY-MASSEI, A.; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; CHEVREUIL, M. *Atmospheric Environment*, 37, 135-146, 2003.
- MOUNTEER, A. H.; LEITE, T. A.; LOPES, A. C. *Water Science And Technology*. 2009, 60, 7, 1895-1902.
- MUNOZ, I.; RIERADEVALL, J.; TORRADES, F. *Chemosphere*. 2006, 62, 1, 9-16.
- NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F.;
- NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L. B.; CORREA, R. J. Photochemistry of Petroleum I: *Marine Chemistry*, 63, 93-104, 1998.

- NISHIGIMA, F.N.; WEBER, R.R.; BÍCEGO, M.C. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 1064-1072, 2001.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F.; *Quim. Nova*, 21, 69-75, 1998.
- NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. *Química Nova*, 30, 400-408, 2007.
- NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. *Solar Energy*, 56, 471-477, 1996.
- NOVELLI, Y.S. *Manguezal: ecossistema entre a terra e o mar*. Caribbean Ecological Research, SP, p. 64, 1995.
- NOVELLI, Y.S; CINTRÓN-MOLERO, G.; SOARES, M.L.G.; DE-ROSA, T. *Aquatic ecosystem health and management*, 3, 561-570, 2000.
- OANH, N.T.K.; REUTERGARDH, L.B.; DUNG, N.T. *Environmental Science and Technology*, 33, 2703-2709, 1999.
- OLIVEIRA, A. S.; BEREK, J. *Química Nova*, 23, 765-773, 2000.
- OLIVEIRA, F.J.S. Biorremediação de solo arenoso contaminado por óleo cru. *Dissertação* (Mestrado) – Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 101f. 2001.
- OUSSI, D.; ASMAE, MAND ESPLUGAS, S. *Recent Res.Devel In Photochem & photobiol*, 1, 83-177, 1997.
- PACKER, J.L.; WERNER, J.J.; LATCH, D.E.; MCNEILL, K.; ARNOLD, W.A. *Aquatic Sciences* **2003**, 65, 342-351.
- PANDIYAN, T.; RIVAS, O.M.; MARTÍNEZ, O.; AMEZCUA, BURILLO, MARTINEZ CARRILLO. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 146, 149-155, 2002.
- PARILTI, N. B.; AKTEN, D. *Desalination*. 2011, 265, 1-3, 37-42.
- PARILTI, N.B. *Ekoloji*, 19, 9-15, 2010
- PATNAIK, P. Guia geral: propriedades nocivas das substâncias químicas. Belo Horizonte: Ergo, v. 1, 2002, 546 p.

- PAYNE, J. R.; PHILLIPS, C. R. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 569-579, 1985.
- PEREIRA NETTO, A. D. *Química Nova*, 23, 765-773, 2000.
- PETROBRAS – Monitoramento das atividades de produção de petróleo na Bacia de Campos – RJ, p. 222, 2001.
- PETROVIC, M.; ELJARRAT, E.; LOPEZ DE ALDA, M. J.; BARCELÓ, D. *Trends Anal. Chem.*, 20, 637, 2001.
- PIGNATELLO, J.J. *Environmental Science and Technology*, 26, p. 944-51, 1992.
- PIHEL, K., HSIEH, S., JORGENSON, J.W., WIGHTMAN, R.M. *Anal. Chem.*, 67, 4514-4521, 1995.
- POTT, P. *Hawes, Clark & Collins*, 22, 63-68, 1775.
- POURSABERI, T.; HOSSEINI, M.; TAGHIZADEH, M.; PIRELAHI, H.; SHAMSIPUR, M.; GANJALI, M.R. *J Microchem.*, 72, 77-83, 2002.
- PRESS, B.P.; FLANNERY, S.A.; VETTERLING, W.T. *Numerical Recipes. The art of scientific computing*. Basic Version, Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- PROSAB. Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano. Válder Lucio de Pádua. Rio de Janeiro: ABES, 2009, 392p.
- PRUDEN, A.L.; OLLIS, D.F. *Journal of Catalysis*, 82, p.404-17, 1983.
- RAIMUNDO, C.M. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio. *Dissertação*. UNICAMP. Campinas/SP, 1999.
- RAOUX, C.; BAYONA, J.M.; MIQUEL, J.C.; TEYSSIE, J.L.; FOWLER, S.W.; ALBAIGÉS, J. *Estuarine, coastal and Shelf Science*, 48, 605-616, 1999.
- READMAN, J.W.; FILLMANN, G.; TOLOSA, I.; BARTOCCHI, J.; VILLENEUVE, J.P.; CATINNI, C.; LEE, L.D. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 48-62, 2002.
- REITE, O.B. *Physiol. Rev.*, 52, 778-819, 1972.

- RIAHI, S., MOUSAVI, M.F., BATHAIE, Z., SHAMSIPUR, M. *Anal. Chim. Acta*, 548, 192-198, 2005.
- RICHARDSON, S.D. *Anal. Chem.*, 75, 2831-2857, 2003.
- RICHARDSON, S.D.; TERNES, T.A.; *Anal. Chem.*, 77, 3807-3838, 2005.
- RIVAS, F.J. *Journal of Hazardous Materials*, 138, 234-251, 2006.
- RIZZO, A. C. L.; LEITE, S. G. F.; SORIANO, A. U.; SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S. *Série Tecnologia Ambiental*. Rio de Janeiro: CETEM, 2006, 37.
- ROCHA, O. R.S., DANTAS, R. F.; DUARTE, M.M.M.B.; DUARTE, M.M.L. *Journal Chemical Engineering*, 157, 80-85, 2010.
- RODRIGUEZ, M. Fenton and UV-Vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement, *Tese de Doutorado*, Universidade de Barcelona, Faculdade de Química, 2003.
- ROSARIO-ORTIZ, F. L.; WERT, E. C.; SNYDER, S. A. *Water Research*. 2010, 44, 5, 1440-1448
- SAIEN, J.; NEJATI, H. *J. Of Hazardous Materials*, 148, 491-495, 2007.
- SAITO, K.; HORIE, M.; NOSE, N.; NAKAGOMI, K.; NAKAZAWA, H. *J. Chromatogr.*, 595, 163–168, 1992.
- SANTODONATO, J. *Chemosphere*, 34, 835, 1997.
- SCHUTZ, D. E.; CHANG, G. W.; BJELDANES, L. F. Rapid thin layer chromatographic method for the detection of histamine in fish products. *Journal of AOAC*, v. 59, p. 1224-1225, 1976
- SEDLACK, D.L.; ANDREN, W. *Environmental Science and Technology*, 258, 1419-1427, 1991.
- SETTI, A A; LIMA, J. E. F.W.; CHAVES, A G.M.; PEREIRA, I. C. *Introdução ao Gerenciamento dos Recursos Hídricos*. Brasília: ANA/ANEEL, 2001.327p.
- SETURO, C.; SAPOZHNIKOVA, Y. SCHLENK, D. *Mar. Environ. Res.*, 60, 454-464, 2005.

SHAMSIPUR, M.; JAVANBAKHT, M.; MOUSAVI, M.F.; GANJALI, M.R.; LIPPOLISE, V.; GARAU, A.; TIE, L. *Talanta*, 55, 1047-1059, 2001.

SHPIGUN, L.K.; BASANOVA, O.V.; ZOLOTOV, Y.A. *Sensors and Actuators, B:Chemical Sensors and Materials*, 10, 15-32, 1992.

SILVA, D. N. Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos. *Dissertação de Mestrado* – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, p. 106, 2002.

SILVA, T. F.; AZEVEDO, D. A.; NETO, F. R. A. *J. Braz. Chem. Soc*, 18, 628-637, 2007.

SILVESTER, D. S., GRYGOLOWICZ-PAWLAK, E., BAKKER, E. *Analytica Chimica Acta*. 2010, 683,1, 92-95.

SIMONEIT, B.R.T.; ELIAS, V.O. *Marine Chemistry*, 69, 301-315, 2000.

SOCLO, H.H.; GARRIGUES, P.H.; EWALD, M. *Marine Pollution Bulletin*, 40, 387-396, 2000.

STEFAN, M.J.; BOLTON, J.R. *Environmental Science and Technology*, 32, 11, 1588-1595, 1998.

STEPNOWSK, P.; SIEDLECKA, E.M.; BEHREND, P.; JASTORFF, B. *Water Research*, 36, p. 2167-2172, 2002.

STOUT, S.A.; MAGAR, V.S.; UHLER, R.M.; ICKES,J.; ABBOTT, J.; BRENNER, R. *Environmental Forensics*, 2, 287-300, 2001.

STRACQUADANIO, M.; DINELLI, E.; TROMBINI, C. *J. Environ Monitor.*, 5, 984-988, 2003.

TACHIEV, G. Hydrogen peroxide oxidation of phenol catalyzed by iron ions chemical oxidation. *Chemical Oxidation Symposium*, 1998.

TAM, N.F.Y.; KE, L.; XANG, X.H.; WONG, Y.S. *Environmental Pollution*, 114, 255-263, 2001.

TE-FU, L.H.; BOLTON, J.R. *Water Research*, 32, 489-497, 1998.

- THINGSTAD, T.; Pengerud, B. *Marine Pollution Bulletin*, 14, 214-216, 1983.
- THOMAS, T.J.; ASHLEY, C.; THOMAS, T.; SHIRAHATA, A.; SIGAL, L.H.; LEE, J.S. *Cell Biol.*, 75, 207-215, 1997.
- TIBURTIUS, L.R.E.; PERALTA-ZAMORA, P.; LEAL, E.S. *Química Nova*, 27, 441-446, 2004.
- TIMEA, P.; IMRE, P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 230, 191-199, 2004.
- TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. *Petroleum formation and occurrence: a new approach to oil and gas exploration*. Springer-Verlag, Berlin, 1984.
- TOLOSA, I.; BAYONA, J.M.; ALBAIGÉS, J. *Environmental Science and Technology*, 30, 2495-2503, 1996.
- TONY, M. A., PURCELL, P.J.; ZHAO, Y.Q.; TAYEB, A.M.; EL-SHERBINY, M.F. *Journal Of Environmental Science And Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 44, 179-187, 2009.
- UMEZAWA, Y.; BUHLMANN, P.; UMEZAWA, K.; TOHDA, K.; AMEMIYA, S. *Pure And Applied Chemistry*, 72, 1851-1869, 2000.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. (1995). Method 3545, Pressurised Fluid Extraction. Test method for evaluating solid waste, 3rd ed, Update III, EPA SW-846.USGPO, Washington, DC.
- USEPA - United States Environmental Protection Agency. (1996). Method 8270 C: Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- USEPA. Special Report on Environmental Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis, U.S. Environmental Protection Agency, Report No. EPA/630/R-96/012, Washington D. C, 1997
- UTSET, B.; GARCIA, J.; CASADO, J.; DOMENECH, X.; PERAL, J. *Chemosphere*, 41, 1187-1192, 2000.

- VANDERSCHANS, M.J.; REIJENGA, J.C.; EVERAERTS, F.M. *J. Chromatogr. A*, 735, 387-393, 1996.
- VASILIOS, A.S.; T SAKKA, V.A.; TRIANTAFYLLOS. *Applied catalysis B: Environmental*, 46, 175-188, 2003.
- VEIGA, I. G. Avaliação da origem dos hidrocarbonetos em sedimentos superficiais de manguezais da região norte da Baía de todos os Santos/Bahia. *Dissertação de Mestrado*. Macaé: Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro / Laboratório de Engenharia e Exploração de Petróleo, 2003.
- VILHUNEN, S.; SILLANPAA, M. *Reviews In Environmental Science And Bio-Technology*. 2010, 9, 4, 323-330.
- WAISSMANN, W. Health surveillance and endocrine disruptors. *Cad. Saúde Pública*, Rio de Janeiro: v.18, n.2, mar./abr. 2002.
- WALLING, C. *Accounts of Chemical Research*, 4, 125-131, 1975.
- WANG, Y. FENGKAI, L.; ZHULU, L.; ZHENG, X. YUBIN, T. *Chemosphere*, 38, 1273-1278, 2000.
- WANG, Y.; HONG, C.S. *Water Research*, 33, 2031-2036, 1999.
- WENG, Q.F.; XIA, F.Q. *Electroanalysis*, 13, 1459-1461, 2001.
- WILCKE, W.; AMELUNG, W.; KRAUSS, M.; MARTIUS, C.; BANDEIRA, A.; GARCIA, M. *Org. Geochem.*, 34, 1405-1417, 2003.
- WITT, G. *Marine Pollution Bulletin*, 31, 237-248, 1995.
- WOODHEAD, R.J.; LAW, R.J.; MATTHIESSEN, P. *Marine Pollution Bulletin*, 38, 773-790, 1999.
- XELEGATI, R.; ROBAZZI, M.L. Riscos químicos a que estão submetidos os trabalhadores de enfermagem: uma revisão de literatura. *Rev. Latino-Am. Enfermagem*, Ribeirão Preto, 2000.
- YAMAMOTO, K.; TAKAGI, K.; KANO, K.; IKEDA, T. *Electroanalysis*, 13, 375-379, 2001.

YAMAZAKI, S.; TSUKAMOTO, H.; ARAKI, K.; TANIMURA, T.; TEJEDOR, I.; ANDERSON, M.A. *Applied Catalysis B: Environmental*, 33, 109 -117, 2001.

YAN, J.; WANG, L.; FU, P. P.; YU, H. *Mutation Research*, 557, 99-108, 2004.

YEBER, M.C.; DIAZ, L.; FERNANDEZ, J. *Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry*.2010, 215, 1, 90-95.

ZAKARIA, M.P.; OKUDA, T.; TAKADA, H. *Marine Pollution Bulletin*, 42, 1357-1366, 2001.

ZAMOURA, P. P.; TIBURTIUS, E. R. L.; LEAL, E. S. *Química Nova*, 27, 441-446, 2004.

ZENG, K.; TACHIKAWA, H.; ZHU, Z. *Anal. Chem.*, 72, 2211–2215, 2000.

ZHANG, Y. M.; PAGILLA, K. *Desalination*. 2010, 263, 1-3, 36-44.

ZHENG, G.J.; MAN, B.K.W.; LAM, J.C.W.; LAM, M.H.W.; LAM, P.K.S. *Water Research*, 36, 1457-1468, 2002.

ZHENG, G.J.; RICHARDSON, B. *Chemosphere*, 38, 2625-2632, 1999.

ZHOU, H.; SMITH, D.W. *Journal Environmental Engineering And Science*, 1, 247-264, 2002.