

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

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

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

## RESUMO

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

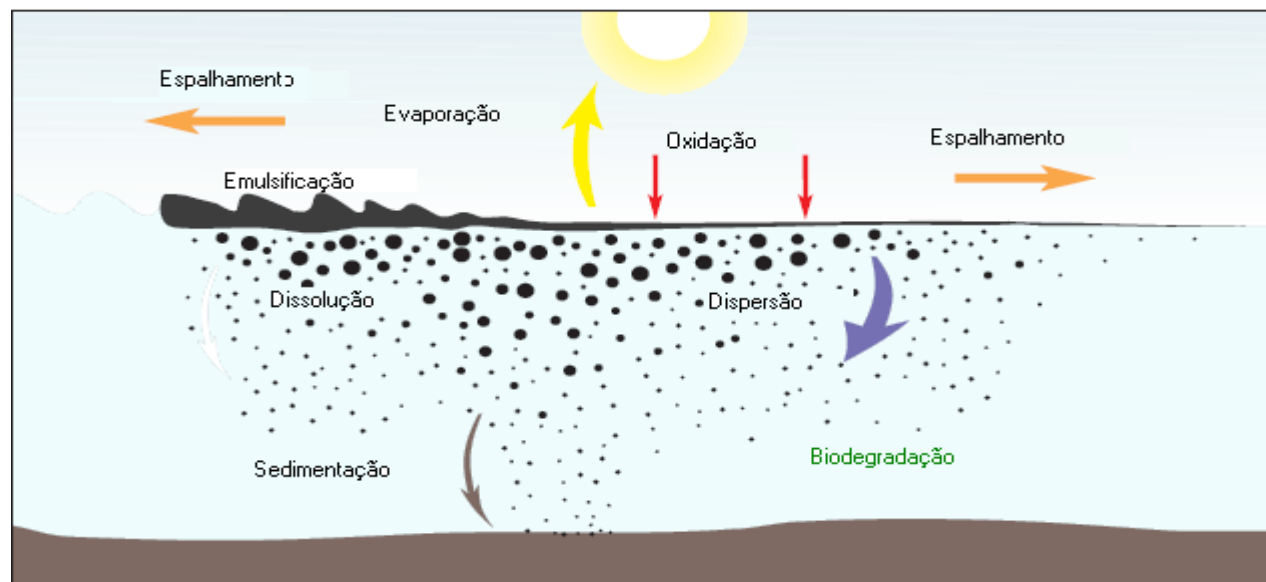
## 1. INTRODUÇÃO

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

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

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

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



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

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

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

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

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

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Procedimento Experimental

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

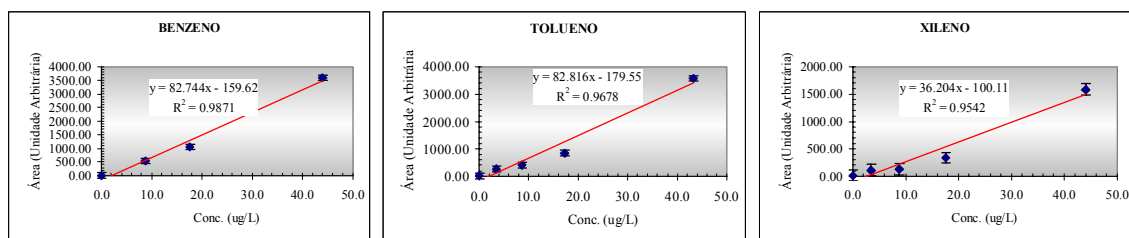
As análises dos compostos orgânicos antes e depois do processo de irradiação, foram realizadas utilizando-se o concentrador de amostras do tipo “Purge in Trap”, O. I. Analytical, modelo 4560, associado ao Cromatografo a Gás (GC), modelo 17A da Shimadzu, com detector de ionização de chama (FID) e com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

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

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Análises Químicas

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



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

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

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

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

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

### 3.2. Degradação de BTX com radiação gama

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

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

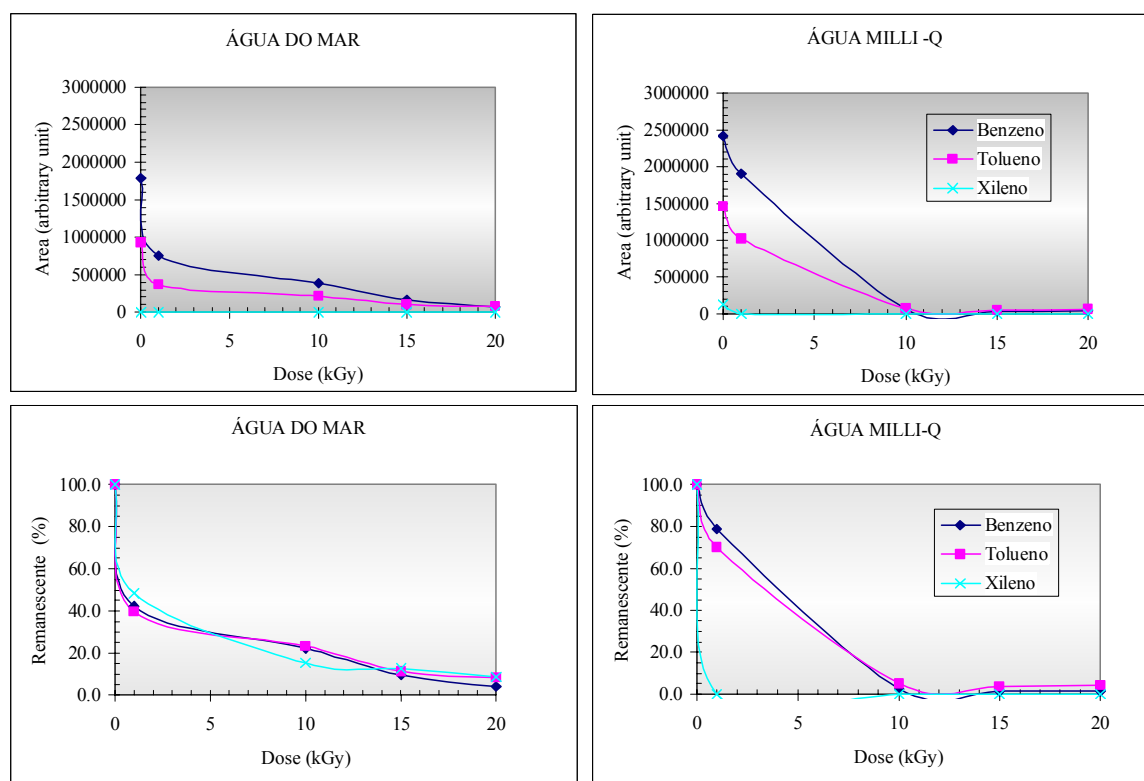


Figura 3 Degradação de BTX (44mg/L) em água do mar e água purificada com Milli Q, usando “Purge in Trap” como concentrador de amostra e GC com FID como detector.

### 4. CONCLUSÕES

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

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

## AGRADECIMENTOS

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

## REFERÊNCIAS

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