

## **XV SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO NORDESTE**

### **DESASTRE AMBIENTAL NO LITORAL NORDESTINO: ESTUDO DA DISSOLUÇÃO E FOTODEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO ORIUNDO DO DERRAMAMENTO.**

*Jeferson Alves de Alcântara<sup>1</sup>; Rômulo André Santos Silva<sup>2</sup>; Adnivia Santos Costa Monteiro<sup>3</sup>;*

*Carlos Alexandre Borges Garcia<sup>4</sup> & Silvânio Silvério Lopes da Costa<sup>5</sup>*

**RESUMO:** Um dos maiores derramamentos de óleo cru em mar já registrado em todo o mundo em termos de extensão ocorreu no litoral nordestino do Brasil, com início registrado em agosto de 2019, atingindo uma faixa de 4.334 km. Em decorrência da dificuldade em estudar componentes dissolvidos do petróleo, se faz necessário o uso de técnicas que sejam capazes de identificar as substâncias provenientes do óleo, como a espectroscopia de Ultravioleta e visível (UV-Vis) e fluorescência molecular. Neste trabalho analisou-se a degradação do petróleo com exposição solar e no escuro, simulando as condições naturais do seu comportamento no mar, como também a caracterização através das técnicas de UV-Vis e fluorescência. Com as análises de UV-Vis, obteve-se valores de absorvância entre 200 e 380 nm, cuja maior contribuição adquiriu-se através da exposição solar, já através da fluorescência notou-se que a substância oriunda do processo de fotodegradação possui características semelhantes ao fenantreno, por apresentar pico na região de 300 a 450 nm. Com base nos resultados obtidos a partir da espectroscopia de UV-VIS, percebeu-se que o uso da energia solar contribuiu para o processo de fotodegradação do petróleo, podendo deduzir através da análise de fluorescência a presença de uma substância proveniente deste processo.

**ABSTRACT:** One of the largest crude oil spills at sea ever recorded worldwide in terms of extent occurred on the northeastern coast of Brazil, beginning in August 2019, reaching a range of 4,334 km. Due to the difficulty in studying dissolved components of oil, it is necessary to use techniques that are able to identify substances derived from oil, such as Ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis) and molecular fluorescence. In this work, oil degradation with sun and dark exposure was analyzed, simulating the natural conditions of its behavior at sea, as well as the characterization using UV-Vis and fluorescence techniques. With the UV-Vis analyzes, absorbance values were obtained between 200 and 380 nm, whose greatest contribution was acquired through sun exposure, already

1) Graduando, Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe. Av. Marechal Rondon, s/n, São Cristóvão, SE, CEP: 49100-000  
jeferson.alcantara97@hotmail.com

2) Mestrando, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais. Universidade Federal de Sergipe. Av. Marechal Rondon, s/n, São Cristóvão, SE, CEP: 49100-000, romuloandre.555@gmail.com;

3) Bolsista PNPd do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, Avenida Marechal Rondon, s/n, Jardim Rosa Elze, São Cristóvão, SE, CEP: 49100-000

4) Professor, Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marechal Rondon, s/n, São Cristóvão, SE, CEP: 49100-000;

5) Professor, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Ambientais e Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marechal Rondon, s/n, São Cristóvão, CEP 49100-000.

through fluorescence it was noted that the substance from the photodegradation process has characteristics similar to phenanthrene, for having a peak in the region of 300 to 450 nm. Based on the results obtained from UV-VIS spectroscopy, it was realized that the use of solar energy contributed to the process of photodegradation of oil, being able to deduce through the fluorescence analysis the presence of a substance from this process.

**Palavras-Chave** – óleo cru, Fluorescência, UV-Vis.

## INTRODUÇÃO

O mais extenso desastre ambiental em escala global foi oficialmente identificado no dia 30 de agosto de 2019 no litoral nordestino brasileiro, considerado o maior derramamento de óleo bruto registrado na história do Brasil, alcançando uma faixa litorânea de 4.334 km (Pena *et al.*, 2020). Os estudos de detecção do material dissolvido proveniente do petróleo apresentam dificuldades devido as baixas concentrações, necessitando de técnicas mais sensíveis e rápidas para realizar o monitoramento, como as técnicas de espectroscopia molecular, muito embora não ofereçam informações precisas em termos quantitativos elas ainda são as mais utilizadas (Zahed *et al.*, 2010).

As técnicas espectroscópicas de absorvância na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) e da fluorescência molecular têm sido utilizadas para a caracterização de substâncias aromáticas (Domenico, De *et al.*, 1994; Li e Hur, 2017; Shiu *et al.*, 1990). Estas técnicas tornam-se atrativas por apresentarem baixo custo operacional, não necessitando de um tratamento prévio da amostra, não destrutiva e de fácil manuseio, podendo obter informações mais completas a respeito da substância presente na amostra através da fluorescência molecular que apresenta maior sensibilidade e rápida obtenção de dados (~10s) (Nascimento *et al.*, 2020).

Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo analisar o processo de dissolução do petróleo através do processo de fotodegradação com uso da energia solar e sob proteção da luz, simulando as condições naturais do ambiente, como também caracterizar a substância dissolvida oriunda do petróleo através das técnicas analíticas de espectroscopia de UV-Vis e fluorescência.

## METODOLOGIA

A amostra estudada no presente trabalho foi coletada na praia de Atalaia, situada na cidade de Aracaju, capital do Estado de Sergipe. O óleo foi armazenado em frasco reagente de vidro e levado para laboratório para realização do estudo.

## Fotodegradação

Para a realização do experimento de fotodegradação utilizou-se uma parte da amostra para cada cem partes de água do mar (Ali, Mantoura e Rowland, 1995), produzida em laboratório conforme as especificações da *American Society For Testing and Materials* (2013).

As soluções petróleo-água foram acondicionadas em frascos de vidro com capacidade volumétrica de 200 mL, totalizando seis amostras, onde três delas foram expostas à luz solar e outras três sob proteção da luz (escuro), todas foram submetidas à agitação lenta. O tempo de exposição de cada uma delas encontra-se especificado na tabela 1.

Tabela 1: Tempo de exposição das amostras no experimento de fotodegradação.

Tempo de exposição	Solar			Escuro		
	5 horas	15 horas	25 horas	5 horas	15 horas	25 horas

As amostras submetidas a exposição solar e agitação foram dispostas no período das 10 h às 15 h, com variação de temperatura no sistema de 38 °C a 40 °C. Após transcorrido o tempo especificado as amostras foram filtradas à 0,45 µm e deu-se prosseguimento as análises. A amostra de 15 horas precisou ser exposta durante 3 dias no mesmo intervalo de tempo (10 h às 15 h) a cada dia, o tempo em que a amostra permaneceu em repouso até completar as 15 horas de exposição foi de 38 horas, utilizou-se então uma amostra de controle (C1), onde ela permaneceu em contato com o óleo durante 38 horas sob as mesmas condições de descanso da amostra de 15 horas.

Da mesma forma procedeu-se para a amostra de 25 horas que precisou de 5 dias de exposição, utilizando um controle (C2) cujo tempo em contato com o óleo foi de 56 horas, totalizando o tempo em que a amostra 25 horas permaneceu em repouso até ser exposta a cada dia.

As amostras que estavam sob proteção da luz estiveram em agitação durante o mesmo tempo das amostras que foram expostas a luz solar, a temperatura no sistema se manteve constante em torno de 25 °C, posteriormente foram tratadas e analisadas conforme transcorrido o tempo especificado.

## UV-Vis

As análises na região do UV-Vis foram realizadas observando os picos de absorbância que se deram entre 200 nm a 300 nm, com varredura de 200 nm a 600 nm, utilizando um espectrofotômetro da marca FEMTO modelo 700 PLUS e cubetas de quartzo de 1 cm. Os espectros foram posteriormente corrigidos com o branco (água do mar sintética).

## Fluorescência

Os espectros de fluorescência das amostras foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro da marca Perkin Elmer modelo LS45, cuja fonte de excitação é oriunda de uma lâmpada de xenônio, utilizando uma cubeta de quartzo de 10 cm e uma varredura de 200 a 600 nm. Neste estudo foi usado comprimento de onda de excitação fixada em 230 nm (Ostgaard e Jensen, 1983). Os espectros foram posteriormente corrigidos com o branco (água do mar sintética).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A absorção na região do UV-Vis por uma molécula depende do tipo de ligação que compõe sua estrutura, em que espectros obtidos entre 200 e 380 nm indicam a presença de substâncias aromáticas (Weishaar *et al.*, 2003). A Figura 1 expressa os espectros de absorbância obtidos das amostras, fornecendo informação quanto ao tipo de estrutura da substância liberada pelo processo de dissolução do petróleo.

Os espectros obtidos ilustram maiores valores de absorbância na região entre 200 e 380 nm, indicando que a substância dissolvida apresenta estrutura característica de substâncias aromáticas, como as que compõe o petróleo (Nicodem *et al.*, 1997; Shiu *et al.*, 1990), ratificando que a substância liberada foi oriunda do óleo cru em análise.

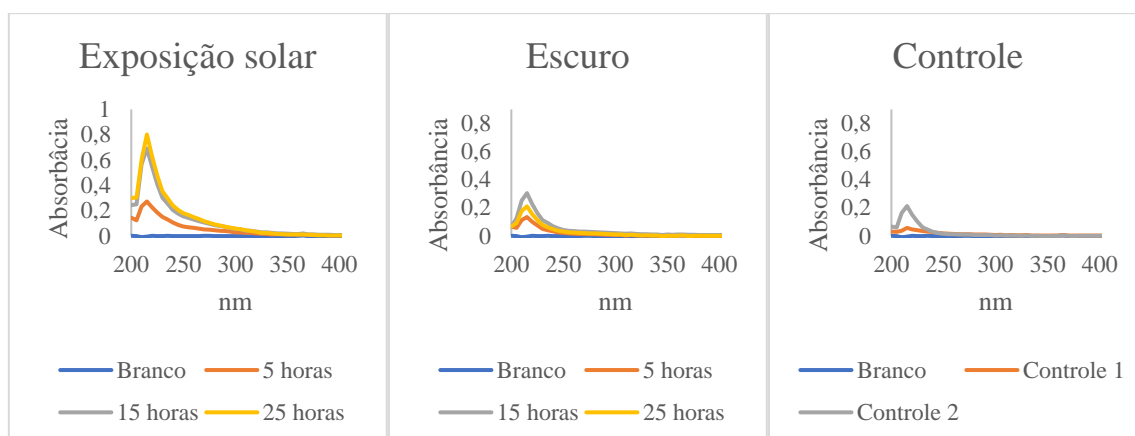


Figura 1 – Absorção na região do UV-Vis com picos entre 200 nm e 300 nm, representando os espectros obtidos no experimento com o uso da energia solar, no escuro e as amostras de controle.

As amostras submetidas à exposição solar apresentaram maiores valores de absorbância que as demais amostras, evidenciando a contribuição da energia solar para o processo de fotodegradação do petróleo (Scheier e Gominger, 1976; Ostgaard e Jensen, 1983). Os experimentos de controle, C1 e C2, apresentaram baixos valores de absorbância, indicando uma pequena contribuição para a fotodegradação do petróleo durante o tempo em que as amostras de 15 horas e 25 horas permaneceram em repouso.

Os espectros de absorbância para o experimento realizado no escuro, revelam que o experimento de 15 horas apresentou absorbância maior que a amostra que estava em contato com o óleo sob agitação durante 25 horas, um comportamento diferente do que foi observado para as amostras que foram expostas ao sol, onde o maior tempo de exposição resultou em uma maior dissolução e, conseqüentemente, maior absorbância entre 200 e 380 nm. Essa anomalia pode estar associada a degradação substância dissolvida através da atividade microbial dentro do sistema, que acabam destruindo a aromaticidade do elemento (Ali, Mantoura e Rowland, 1995; Iwabuchi *et al.*, 2002).

Através da análise de fluorescência foi possível obter informações que puderam apontar a possível composição da substância dissolvida, como ilustra a figura 2.

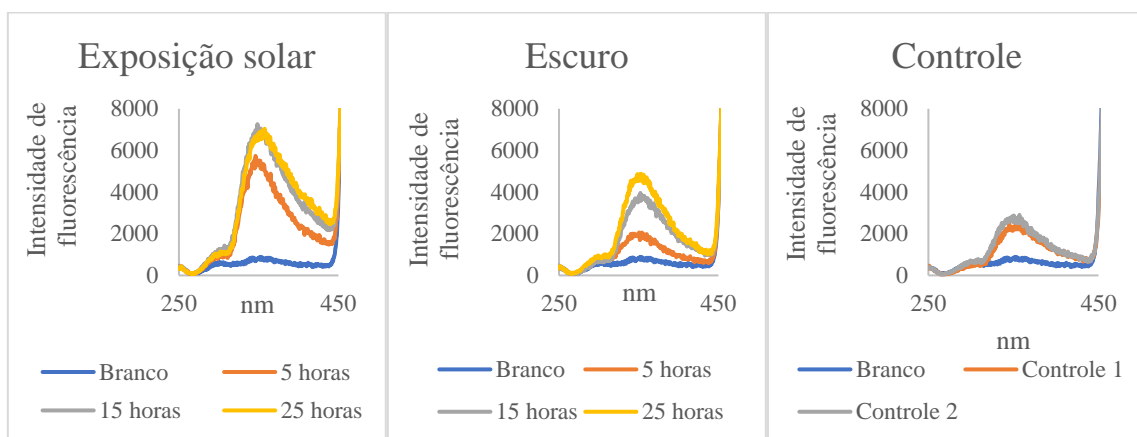


Figura 2: Espectros de fluorescência analisados na região entre 250 e 450 nm com Comprimento máximo de onda de excitação fixo em 230 nm.

Os espectros ilustrados na Figura 2 indicam que a substância dissolvida apresenta maior intensidade de fluorescência na região entre 300 e 450 nm, característica semelhante aos picos de intensidade de fluorescência do fenantreno (Ostgaard e Jensen, 1983), um hidrocarboneto policíclico

aromático presente na composição do petróleo cru (Celino e Queiroz, 2006), corroborando com os resultados obtidos pela análise de UV-Vis.

A redução de absorvância notada através da espectroscopia UV-Vis na amostra de 25 horas no escuro não se repetiu na análise de fluorescência, levando a supor que haja a presença de outras substâncias aromáticas, além do fenantreno, e que acabaram sendo degradadas (Pinhati *et al.*, 2014), enquanto o fenantreno teve tendência a aumentar a sua dissolução com o passar do tempo de exposição, já que essa substância apresenta resistência à degradação (Díaz Schultze *et al.*, 2008).

Estudos comprovam que o fenantreno possui uma rápida absorção pela pele, cuja exposição direta possui altas propensões ao desenvolvimento de tumores e câncer (Meire, Azeredo e Torres, 2007). Além disso, pode causar irritações não somente à pele, como também aos olhos, nariz e provocar dores abdominais (Silva, da *et al.*, 2019). Tais sintomas foram apresentados por voluntários que entraram em contato com o óleo enquanto trabalhavam para a retirada do material das praias (Carmo e Teixeira, 2020).

## CONCLUSÃO

Mediante os resultados obtidos foi possível avaliar o processo fotodegradação petróleo em água através do uso da energia solar, que se mostrou eficiente evidenciando uma maior contribuição para a liberação de substâncias na água durante a exposição solar. Foi possível analisar a presença de uma substância com características típicas do fenantreno através das técnicas apresentadas, atendendo aos objetivos propostos para este estudo.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologia e Monitoramento Ambiental (LTMA) por promover esta pesquisa e a Universidade Federal de Sergipe (UFS) por ainda ser um sistema de ensino democrático, do qual faço parte.

## REFERÊNCIAS

- ALI, L. N.; MANTOURA, R. F. C.; ROWLAND, S. J. The dissolution and photodegradation of Kuwaiti crude oil in sea water. Part 1: Quantitative dissolution and analysis of the seawater-soluble fraction. **Marine Environmental Research**, v. 40, n. 1, p. 1–17, 1995.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D1141. Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. **ASTM International**, v. 98, n. Reapproved 2013, p. 1–3, 2013.
- CARMO, E. H.; TEIXEIRA, M. G. Desastres tecnológicos e emergências de saúde pública: o caso do derramamento de óleo no litoral do Brasil. **Cadernos de saude publica**, v. 36, n. 2, p. e00234419, 2020.
- CELINO, J. J.; QUEIROZ, A. F. D. S. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. **Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 3, p. 265–270, 2006.
- DÍAZ SCHULTZE, O.; ENCINA M., F.; RECARBARREN G., E.; VALLE C., S. DEL; PASTENE O., R.; MONTES S., S.; FIGUEROA Q., A. Estudio de la concentración de arsénico, mercurio, plomo y fenantreno en la macha (*Mesodesma donacium*). Implicancias alimentarias y toxicologicas. **Revista Chilena de Nutricion**, v. 35, n. 1, p. 53–60, 2008.
- DOMENICO, L. DE; CRISAFI, E.; MAGAZZÙ, G.; PUGLISI, A.; ROSA, A. LA. Monitoring of petroleum hydrocarbon pollution in surface waters by a direct comparison of fluorescence spectroscopy and remote sensing techniques. **Marine Pollution Bulletin**, v. 28, n. 10, p. 587–591, 1994.
- IWABUCHI, N.; SUNAIRI, M.; URAI, M.; ITOH, C.; ANZAI, H.; NAKAJIMA, M.; HARAYAMA, S. Extracellular polysaccharides of *Rhodococcus rhodochrous* S-2 stimulate the degradation of aromatic components in crude oil by indigenous marine bacteria. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 68, n. 5, p. 2337–2343, 2002.
- LI, P.; HUR, J. Utilization of UV-Vis spectroscopy and related data analyses for dissolved organic matter (DOM) studies: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 3, p. 131–154, 2017.
- MEIRE, R. O.; AZEREDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n. 2, p. 188–201, 2007.



NASCIMENTO, R. S.; ALCÂNTARA, J. A.; SALES, J. M. J.; COSTA, S. S. L.; MONTEIRO, A. S. C. “*Caracterização da matéria orgânica dissolvida presente em águas superficiais dos rios São Francisco e Jacaré utilizando fluorescência molecular*”, in *Olhar dos recursos e do meio ambiente do estado de Sergipe*. Org. por SOUSA, I. F.; MONTEIRO, A. S. C. e SANTANA, N. R. F., ed. Editora Poisson, Belo Horizonte – MG, pp. 101 – 111.

NICODEM, D. E.; FERNANDES, M. C. Z.; GUEDES, C. L. B.; CORREA, R. J. Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills. **Biogeochemistry**, v. 39, n. 2, p. 121–138, 1997.

OSTGAARD, K.; JENSEN, A. Evaluation of direct fluorescence spectroscopy for monitoring aqueous petroleum solutions. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 55–72, 1983.

PENA, P. G. L.; NORTHCROSS, A. L.; LIMA, M. A. G. DE; RÊGO, R. DE C. F. Derramamento de óleo bruto na costa brasileira em 2019: emergência em saúde pública em questão. **Cadernos de saude publica**, v. 36, n. 2, p. e00231019, 2020.

PINHATI, F. R.; AGUILA, E. M. DEL; TÔRRES, A. P. R.; SOUSA, M. P. DE; SANTIAGO, V. M. J.; SILVA, J. T.; PASCHOALIN, V. M. F. Avaliação da eficiência de degradação de hidrocarbonetos aromáticos por bactérias provenientes de estação de tratamento de efluente de refinaria de petróleo. **Quimica Nova**, v. 37, n. 8, p. 1269–1274, 2014.

SCHEIER, A.; GOMINGER, D. A Preliminary study of the toxic effects of irradiated vs. Non-irradiated water soluble fractions of #2 fuel oil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 16, n. 5, p. 595–603, 1976.

SHIU, W. Y.; BOBRA, M.; BOBRA, A. M.; MAIJANEN, A.; SUNTIO, L.; MACKAY, D. The water solubility of crude oils and petroleum products. **Oil and Chemical Pollution**, v. 7, n. 1, p. 57–84, 1990.

SILVA, C. R. DA; PIRACELLI, V. P.; SABINO, F. C.; AMADOR, I. R.; PINTO, J. P.; SOLCI, M. C. Phenanthrene in ambient air due to addition of biodiesel in diesel used in heavy-duty engines. **Revista Virtual de Quimica**, v. 11, n. 1, p. 297–309, 2019.

WEISHAAR, J. L.; AIKEN, G. R.; BERGAMASCHI, B. A.; FRAM, M. S.; FUJII, R.; MOPPER, K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 20, p. 4702–4708, 2003.



ZAHED, M. A.; AZIZ, H. A.; ISA, M. H.; MOHAJERI, L. Effect of initial oil concentration and dispersant on crude oil biodegradation in contaminated seawater. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 84, n. 4, p. 438–442, 2010.