

Artigo

Oxidação do Benzo(a)pireno em Matrizes Aquosas por Magnetita Dopada com Cobalto Combinada com Peróxido de Hidrogênio

Biazati, L. B.; Moreira, T. F. M.; Neto, R. R.; Teixeira, A. L.; Freitas, M. B. J. G.; Lelis, M. F. F.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (3), no prelo. Data de publicação na Web: 11 de maio de 2017

<http://rvq.sbg.org.br>

Oxidation of Benzo(a)pyrene in Aqueous Matrices by Cobalt Doped Magnetite Combined with Hydrogen Peroxide

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), are substances of increasing concern to the environment due to their toxic, carcinogenic and mutagenic character. Major anthropogenic sources of PAHs include the incomplete combustion of organic materials (e.g. oil, petrol, coal, and wood). The concern about water contamination and the consequent human exposure has encouraged the development of new methods for PAHs removal. The purpose of this work was to study the feasibility of a degradation process of benzo(a)pyrene in aqueous matrices by oxidation with Fenton's reagent and utilization of pure and doped magnetites (with Co^{+2} ions replacing some of the Fe^{2+} ions) and hydrogen peroxide. Under the best experimental conditions, a modified Fenton-type reaction was performed at near neutral pH (pH = 6.0); H_2O_2 dose = $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; benzo(a)pyrene = $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$ and doped magnetites with $\text{Co}^{+2} = 30,0 \text{ mg}$. The presence of Co^{+2} in the magnetite structure produced a remarkable increase in the degradation of benzo(a)pyrene. It was possible to remove about 53,0% of benzo(a)pyrene in 300 minutes of reaction at 25°C . This study showed that the degradation of benzo(a)pyrene by magnetites doped with cobalt is a viable process in water matrices. It was observed that the substitution of some Fe^{2+} ions with Co^{+2} ions in magnetite produced an increase in the activity of degradation of benzo(a)pyrene.


Keywords: Fenton; PAHs; benzo(a)pireno; magnetite; cobalt.

Resumo

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são substâncias que suscitam cada vez mais preocupações ambientais devido ao seu caráter tóxico, carcinogênico e mutagênico. As principais fontes antropogênicas de HPAs incluem a combustão incompleta de materiais orgânicos (por exemplo, petróleo, gasolina, carvão e madeira). A preocupação com a contaminação da água e a consequente exposição humana tem estimulado o desenvolvimento de novos métodos para a remoção dos HPAs. O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade de um processo de degradação de benzo(a)pireno em matrizes aquosas por oxidação com reagente de Fenton e utilização de magnetita pura e dopada (com íons Co^{+2} substituindo alguns íons Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio. Sob as melhores condições experimentais, uma reação Fenton modificada foi realizada a um pH quase neutro (pH = 6,0); dose de $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$; benzo(a)pireno = $4,0 \text{ mg.L}^{-1}$ e magnetita dopada com $\text{Co}^{+2} = 30,0 \text{ mg}$. A presença de Co^{+2} na estrutura da magnetita produziu um notável aumento na degradação do benzo(a)pireno. Foi possível remover cerca de 53,0% de benzo(a)pireno em 300 minutos de reação a 25°C . Este estudo mostrou que a degradação do benzo(a)pireno por magnetitas dopados com cobalto é um processo viável em matrizes aquosas. Observou-se que a substituição de alguns íons Fe^{2+} por íons Co^{+2} na magnetita levou a um aumento na atividade de degradação do benzo(a)pireno.

Palavras-chave: Fenton; HPAs; benzo(a)pireno; magnetita; cobalto.

* Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, Campus de Goiabeiras, Av. Fernando Ferrari, 514, CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil.

 mfflelis@yahoo.com.br

DOI:

Oxidação do Benzo(a)pireno em Matrizes Aquosas por Magnetita Dopada com Cobalto Combinada com Peróxido de Hidrogênio

Luciana B. Biazati,^a Thamyres F. M. Moreira,^a Renato Rodrigues Neto,^b
Agostinho L. Teixeira,^a Marcos B. J. G. de Freitas,^a Maria de Fátima F. Lelis^{a,*}

^a Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Química, Campus de Goiabeiras, Av. Fernando Ferrari, 514, CEP 29075-910, Vitória-ES, Brasil.

^b Universidade Federal do Espírito Santo, Departamento de Oceanografia e Ecologia, Av. Fernando Ferrari, 514, CEP 29075-910 Vitória-ES, Brasil.

* mfflelis@yahoo.com.br

Recebido em 6 de junho de 2016. Aceito para publicação em 11 de maio de 2017

1. Introdução

2. Parte experimental

- 2.1. Preparo e caracterização das magnetitas
- 2.2. Degradação do benzo(a)pireno
- 2.3. Extração de benzo(a)pireno residual e de seus produtos de oxidação
- 2.4. Análise por CG/EM
- 2.5. Análise da atividade das magnetitas após utilização

3. Resultados e discussão

- 3.1. Caracterização das magnetitas
- 3.2. Análise por CG/EM
- 3.3. Análises da atividade da magnetita após reação

4. Conclusão

1. Introdução

Na formação do reservatório de petróleo, água e óleo permanecem em contato por longos períodos geológicos, propiciando pequena solubilidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).^{1,2} A concentração média de HPAs na água

produzida varia de 0,04 mg.L⁻¹ a 3,00 mg.L⁻¹.³ São substâncias cada vez mais preocupantes aos órgãos ambientais, principalmente em ambientes aquáticos. Apesar da pouca solubilidade em água, os HPAs podem ser transportados em meios aquáticos, adsorvidos em partículas em suspensão e matéria orgânica, ficando posteriormente depositados nos sedimentos.⁴ Devido à

habilidade em filtração de água e por não apresentarem capacidade de biotransformá-los, determinados animais marinhos, como ostras e mexilhões, acabam acumulando os HPAs em seus organismos.^{4,5} Isto tem motivado as pesquisas e o desenvolvimento de métodos eficientes de tratamento, capazes de satisfazerem as normas ambientais, e, simultaneamente, apresentarem baixo custo de aplicação e manutenção.⁶⁻⁹

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA – *Environmental Protection Agency*) classificou os HPAs como poluentes de alto risco em águas superficiais, sendo o benzo(a)pireno um dos HPAs mais tóxicos e a espécie química indicadora da presença de outros agentes poluentes. Estes têm alto potencial de toxicidade quando presentes no meio ambiente em quantidades maiores que $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ na água potável.¹⁰

Os principais processos de degradação dos HPAs em meio aquoso são fotooxidação,

oxidação química e a biodegradação por microrganismos aquáticos. São bioacumuláveis, especialmente nos organismos aquáticos,¹¹⁻¹³ representando outra forma de transporte destes compostos aos seres humanos.^{6,14} Essas substâncias, ao sofrerem oxidação, formam compostos intermediários capazes de se ligarem ao material genético (DNA e/ou RNA) ou a proteínas, alterando suas funções.^{11,12} Segundo alguns autores,^{13,15,16} a oxidação do benzo(a)pireno no meio ambiente, resulta em misturas complexas dos compostos 7,8-epóxido-benzo(a)pireno, 7,8-diol-benzo(a)pireno e o 7,8-diol-9,10-epóxido-benzo(a)pireno, que são compostos intermediários com elevado nível de carcinogenicidade (Figura 1). O carbono benzílico do epóxido de um destes intermediários pode reagir com a guanina do DNA e formar um aduto (Guanina-DNA-7,8-diol-9,10-epóxido-benzo(a)pireno) dando origem a processos mutagênicos.¹⁶

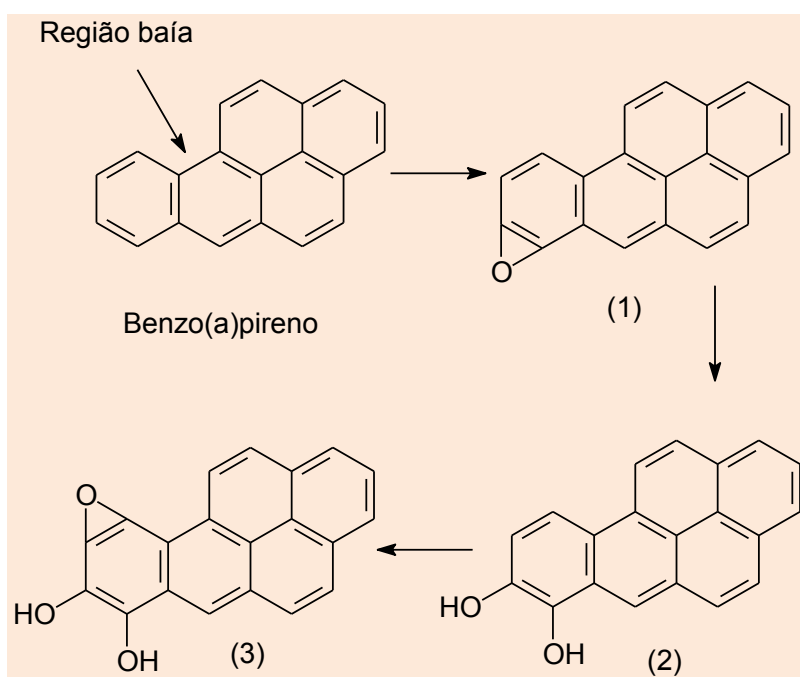


Figura 1. Representação dos intermediários 7,8-epóxido-benzo(a)pireno (1), 7,8-diol-benzo(a)pireno (2) e 7,8-diol-9,10-epóxido-benzo(a)pireno (3).¹¹

A presença da região de baía no benzo(a)pireno aumenta a reatividade desses intermediários, quando comparado com

compostos que não possuem a região.¹¹ A região de baía é o local onde ocorre a perda de ressonância para o envelope aromático,

provocando a deslocalização dos elétrons π , o que aumenta o caráter eletrofílico da região, favorecendo o processo. O 7,8-diol-9,10-epóxido-benzo(a)pireno é altamente reativo, porém instável, e se hidrolisa facilmente.¹¹

A técnica que mais tem se destacado atualmente no tratamento de efluentes é o processo oxidativo avançado (POA) do tipo Fenton. O reagente de Fenton é conhecido há bastante tempo e consiste na combinação de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), levando à formação de radicais hidroxila, altamente reativos.¹⁷⁻¹⁹ A principal vantagem deste tipo de processo é a conversão em produtos menos agressivos ou mais biodegradáveis e com baixo custo.²⁰⁻²²

Estudos recentes mostraram que as magnetitas (Fe_3O_4) são muito promissoras no desenvolvimento de sistemas do tipo Fenton heterogêneo para a oxidação de contaminantes orgânicos em meio aquoso,²³⁻²⁵ utilizando H_2O_2 . Uma das vantagens da magnetita é a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua estrutura, o que permite a oxidação e redução e também pelo fato do ferro poder ser substituído por cátions metálicos, provocando mudanças nas propriedades catalíticas desses materiais.²³⁻²⁵ Em um trabalho preliminar observou-se que, de fato, os cátions metálicos na estrutura da magnetita desempenham um papel importante na química de Fenton.²³ O ferro possui baixa solubilidade em água e por isso o interesse de encontrar sistemas Fenton heterogêneos, com os íons férricos parcialmente substituídos por íons de um outro cátion metálico. Além disso, as magnetitas são materiais magnéticos facilmente separados do meio de reação por um procedimento de separação magnética simples.

O presente estudo aborda a aplicabilidade do processo Fenton na degradação do benzo(a)pireno em solução aquosa, utilizando óxidos de ferro magnético (magnetita e magnetita dopada com cobalto) na presença de H_2O_2 . A degradação do benzo(a)pireno na presença de magnetita

dopada com cobalto (catálise heterogênea) não foi descrita até o momento na literatura. Desta forma, o efeito de íon cobalto na estrutura de magnetita para promover a reação de Fenton foi investigada no presente trabalho.

2. Parte experimental

2.1. Preparo e caracterização das magnetitas

A magnetita pura (Fe_3O_4) e a magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$) foram preparadas a partir do método de coprecipitação, baseado na síntese do precursor hidróxidoacetato férrico convertido à magnetita por aquecimento, em forno mufla, à temperatura de 430 °C em atmosfera de N_2 .²⁶ Após aquecimento, lavou-se várias vezes com água destilada e etanol. As magnetitas foram caracterizadas por análise química (Fe^{2+} e Fe total por dicromatometria e cobalto por absorção atômica) para verificar a composição química, difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer. O difratograma de raios X foi obtido utilizando um espectrômetro do tipo Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre. As magnetitas foram submetidas à análise Mössbauer, utilizando um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE. As calibrações foram feitas com folha de ferro metálico e o espectro Mössbauer foi obtido à temperatura ambiente, a uma velocidade de 10 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

2.2. Degradação do benzo(a)pireno

Na degradação do benzo(a)pireno por oxidação com o reagente de Fenton, foram utilizados em todos os experimentos, inclusive na limpeza de material, solventes grau cromatográfico bidestilados. O benzo(a)pireno com 99,8% de pureza, foi

obtido da Sigma-Aldrich (USA). Os experimentos foram realizados no pH natural da solução (pH = 6.0) e a concentração de peróxido e quantidade de magnetita foram as mesmas de estudos preliminares.²³

O estudo de degradação foi realizado com uma solução aquosa do padrão de benzo(a)pireno de concentração = 4,0 mg.L⁻¹. Retirou-se 2,0 mL dessa solução, adicionou-se 18 mL de água deionizada e 2,0 mL de uma solução de H₂O₂ (0,3 mol L⁻¹), resultando em um volume total de 22,0 mL e como fonte de ferro 30 mg de magnetita (Tabela 1) em pH = 6,0 e temperatura controlada em 25 ± 1 °C. A degradação do benzo(a)pireno foi

monitorada após 30; 60; 90; 120; 180 e 360 minutos de reação. As magnetitas, por possuírem características magnéticas, foram separadas da solução com a ajuda de um imã e lavadas com acetona para análise de sua atividade após a reação. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Após a degradação do benzo(a)pireno utilizando a magnetita dopada com cobalto, as soluções foram analisadas por cromatografia de íons (CI), em um cromatógrafo de íons da Metrohm modelo 881, para a verificação dos possíveis ácidos orgânicos formados.

Tabela 1. Composição dos sistemas de degradação do benzo(a)pireno

| Sistema | Solução de benzo(a)pireno | Água deionizada | Solução de H ₂ O ₂ | Fe ₃ O ₄ | Fe _{2,68} Co _{0,32} O ₄ |
|---------|---------------------------|-----------------|--|--------------------------------|--|
| 1 | 2,00 mL | 18,00 mL | 2 mL | -- | -- |
| 2 | 2,00 mL | 18,00 mL | 2 mL | 30 mg | -- |
| 3 | 2,00 mL | 18,00 mL | 2 mL | -- | 30 mg |

2.3. Extração de benzo(a)pireno residual e de seus produtos de oxidação

Foi realizada a extração em fase sólida para retirada do benzo(a)pireno residual e de seus produtos de oxidação com utilização de cartuchos de C18 (Agilent Technologies). O condicionamento do cartucho foi realizado com três frações de 3,0 mL de acetona, com fluxo de eluição de 10 mL.min⁻¹. Após o condicionamento, a amostra de água foi inserida diretamente na coluna.

A extração dos possíveis intermediários de oxidação e/ou do benzo(a)pireno remanescente adsorvidos na coluna foi realizada com uma mistura de acetona:diclorometano (1:1). O volume total utilizado foi de 5 mL, com fluxo de eluição de 2 mL.min⁻¹. Após a extração em fase sólida, o cartucho de C18 foi esvaziado e preenchido com Na₂SO₄ anidro e o líquido eluído na coluna para a eliminação total de água. Foram adicionados mais 2,0 mL de acetona/diclorometano (1:1) no cartucho

para a extração de componentes que poderiam ficar adsorvidos no Na₂SO₄. Os extratos obtidos foram, então, concentrados em corrente de gás nitrogênio até o volume de aproximadamente 1,0 mL.

2.3. Análise por CG/EM

A análise quantitativa dos produtos de reação foi realizada em um equipamento de cromatografia gasosa acoplado com espectrometria de massas (CG/EM - Shimadzu QP 5050A) com amostrador manual. Foi utilizada uma coluna capilar de 30 m x 0,25 mm DI e 0,25 µm de espessura do filme (DB-5). A temperatura da coluna foi programada para iniciar em 40°C, sendo mantida nessa temperatura por 4 min. Houve um aumento de 10 °C.min⁻¹, até chegar a 320 °C, sendo mantida nessa temperatura por 2 min. A temperatura do injetor foi mantida em 250 °C no modo *splitless*. A fonte do detector estava em 290°C e a energia para o processo

de fragmentação foi fixada em 70 eV.

A etapa de silanização, que consiste em uma reação de derivatização das hidroxilas, foi conduzida com uma mistura de BSTFA (N,O-Bis (trimetil-silil-trifluor-acetamida com 1% de trimetil-cloro-silano ($C_8H_{18}F_3NOSi_2$)). Após a silanização das amostras, foi adicionado 1 mL de solução de fenantreno deuterado D10 (Intecrom) em acetona como padrão interno, cuja finalidade é ajudar na determinação das massas dos compostos orgânicos.

Foi injetado 1 μ L de amostra, utilizando hélio como gás de arraste a um fluxo de 1,0 mL.min⁻¹. A identificação dos compostos foi realizada pelo tempo de retenção e pelos espectros de massas individuais, comparados com a biblioteca do equipamento e a literatura.²⁷ A metodologia utilizada para analisar as amostras foi retirada da USEPA, METHOD 8270D, 2007.²⁸

2.4. Análise da atividade das magnetitas após utilização

A análise da atividade das magnetitas, após reação Fenton, foi feita utilizando uma solução de azul de metileno (Sigma) e um equipamento de espectrofotometria Micronal modelo B582 no comprimento de onda 660 nm.

A metodologia desenvolvida se apresentou como uma alternativa à CG/EM, visto que a análise por espectrofotometria é menos dispendiosa e o equipamento é de simples operação. O estudo de descoloração foi realizado com 23,0 mL da solução de azul de metileno na concentração de 0,01 g.L⁻¹, e 2,0 mL de uma solução de H₂O₂ (0,3 mol.L⁻¹), 30 mg de magnetita (Tabela 2) em pH = 6,0, resultando num volume total de 25,0 mL. A temperatura foi controlada em 25 \pm 1 °C durante todo o experimento. A partir da adição do oxidante (H₂O₂) a degradação do azul de metileno foi monitorada por medições de UV-Vis nos seguintes períodos de tempo: 30; 60; 90; 120; 180 e 360 min.. As magnetitas foram separadas da solução com a ajuda de um ímã. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

Tabela 2. Sistemas de degradação do azul de metileno

| Sistema | Solução de azul de metileno | Solução de H ₂ O ₂ | Fe ₃ O ₄ | Fe _{2,68} Co _{0,32} O ₄ |
|---------|-----------------------------|--|--------------------------------|--|
| 1 | 23 mL | 2 mL | -- | -- |
| 2 | 23 mL | 2 mL | 30 mg | -- |
| 3 | 23 mL | 2 mL | -- | 30 mg |

3. Resultados e discussão

3.1. Caracterização das magnetitas

As fórmulas químicas foram propostas a partir dos dados das análises químicas do Fe²⁺, ferro total por dicromatometria e

cobalto por absorção atômica. As fórmulas químicas alocadas para a magnetita (Fe₃O₄) e para a magnetita dopada com cobalto (Fe_{2,68}Co_{0,32}O₄) são apresentadas na Tabela 3. Os resultados mostraram que as condições de síntese foram favoráveis à formação das magnetitas, podendo ser evidenciados pelos valores das concentrações de íons Fe⁺² e Co⁺².

Tabela 3. Fórmulas químicas e composição das magnetitas

| Composição Química (g/100 g) * | | | |
|--|--------------------------------|------|------|
| Fórmula | Fe ₂ O ₃ | FeO | CoO |
| Fe ₃ O ₄ | 70,5 | 29,5 | 0 |
| Fe _{2,68} Co _{0,32} O ₄ | 69,6 | 10,3 | 20,1 |

* média de 3 determinações independentes.

Os difratogramas de raios X são mostrados na Figura 2. As intensidades e posições dos picos de difração em cada fase correspondem à magnetita, magnetita dopada com cobalto e o padrão interno NaCl, não existindo pico de difração associado à formação de qualquer outra fase. Ambos os

difratogramas indicam a presença majoritária de uma fase espinélio (grupo espacial Fd-3m cúbica), como descrito nas fichas JCPDS n° 03-0864 e 19-629. Estes picos de reflexão são: (220), (311), (222), (400), (440), (442) e (511).

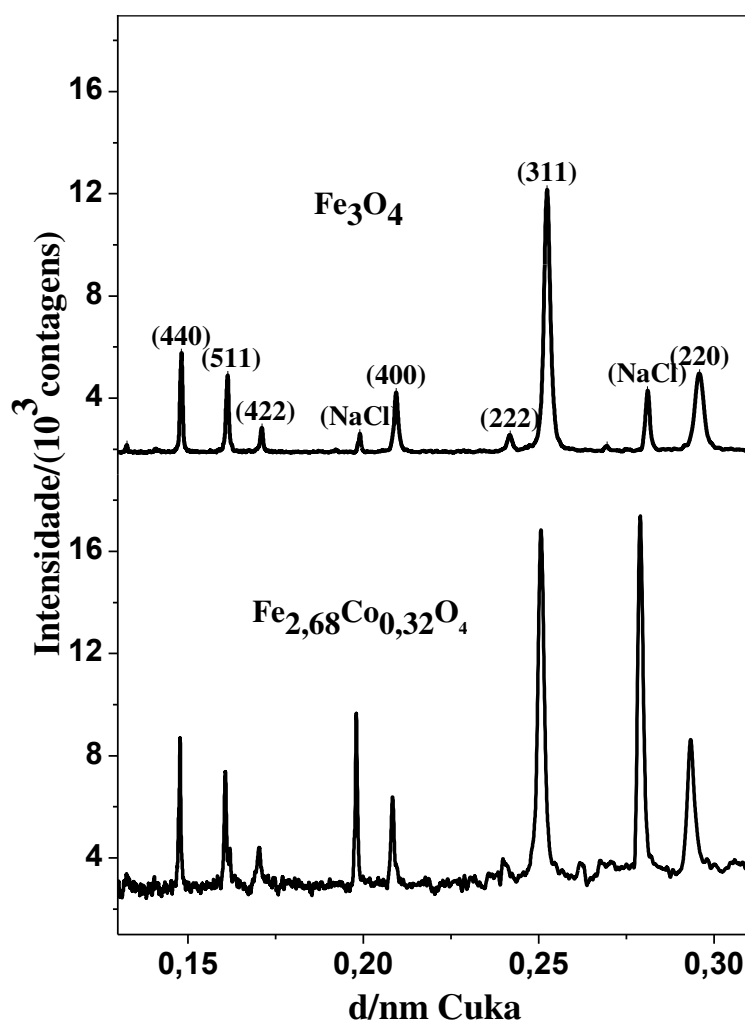


Figura 2. Difratogramas de DRX da magnetita pura (Fe₃O₄) e dopada com cobalto (Fe_{2,68}Co_{0,32}O₄) obtidos com Cu $\kappa\alpha$.

No intuito de analisar os sítios ocupados pelo ferro dentro da estrutura do espinélio da magnetita dopada com cobalto, as amostras foram submetidas à espectroscopia Mössbauer. Os resultados de DRX são consistentes com os dados Mössbauer (Figura 3) e com a análise química. O espectro Mössbauer da magnetita (Fe_3O_4) e da magnetita dopada com cobalto

($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$), obtido à temperatura ambiente, mostra a presença de dois sextetos atribuídos aos sítios tetraédrico (sítio A) e octaédrico (sítio B). Observa-se uma inversão das intensidades dos sítios A e B, indicando que na magnetita dopada com o cobalto os íons Co^{+2} substituem preferencialmente os de Fe^{2+} na estrutura da magnetita.

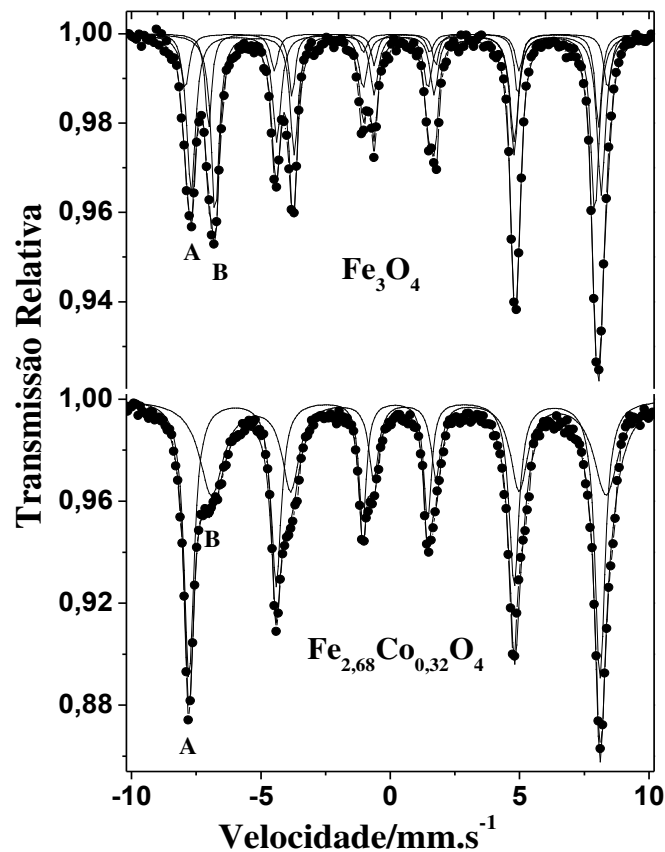


Figura 3. Espectros Mössbauer da magnetita pura (Fe_3O_4) e dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$), a 298 K

3.2. Análise por CG/EM

A eficiência de degradação do benzo(a)pireno foi determinada pela equação (1).

$$\alpha = \frac{C_0 - C_t}{C_0} = \frac{C}{C_0} \quad \text{Eq. 1}$$

onde C_0 (mg.L^{-1}) e C_t (mg.L^{-1}) são a concentração inicial e a concentração no tempo t da solução do benzo(a)pireno.

Para detecção e quantificação do benzo(a)pireno foi utilizada a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), onde a solução da amostra foi analisada antes e após a reação de Fenton. As análises da eficiência de degradação e da concentração relativa (C/C_0) são representadas pelas curvas na

Figura 4. De maneira geral pode-se observar que o processo Fenton modificado, utilizando-se magnetita dopada com cobalto, apresentou, de modo global, maiores eficiências do que aquele em que foi utilizada a magnetita sem dopagem.

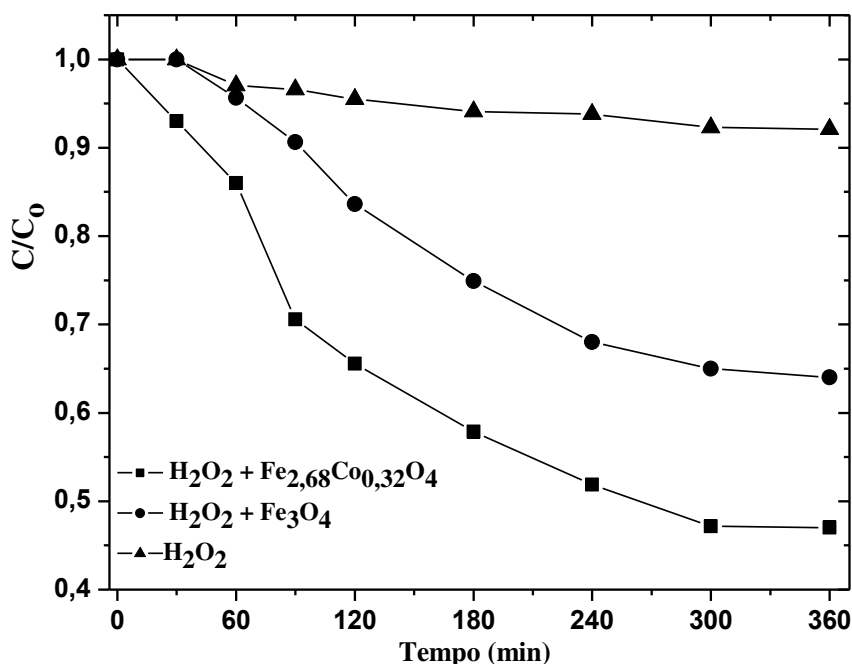


Figura 4. Gráfico que representa a degradação do benzo(a)pireno com magnetita pura (Fe_3O_4) e dopada com cobalto ($Fe_{2,68}Co_{0,32}O_4$) e somente com H_2O_2

Observa-se que em presença da magnetita dopada com cobalto ($Fe_{2,68}Co_{0,32}O_4$), a degradação do benzo(a)pireno foi de 53,0%, e em presença da magnetita pura (Fe_3O_4) foi de 36,0%, após 300 min. de reação. Para comparação, um branco foi realizado na ausência de magnetita (benzo(a)pireno e peróxido de hidrogênio). As amostras de branco apresentaram uma alteração na massa de benzo(a)pireno de apenas 7,7%, após 300 min. de reação, não mostrando atividade significativa na ausência da magnetita, sugerindo que a decomposição de H_2O_2 ocorre principalmente na superfície do óxido.

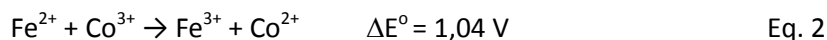
Como se pode observar, no período inicial da reação a concentração do benzo(a)pireno diminuiu muito rapidamente. Em 300 e 360 minutos de reação a concentração de benzo(a)pireno, permanece praticamente constante. A estabilização da concentração de benzo(a)pireno depois de alguns minutos de reação pode ser devido à cinética rápida

do reagente de Fenton que resultou no consumo total de Fe^{2+} na reação de decomposição de H_2O_2 . O cobalto também atua como um catalisador na decomposição de H_2O_2 , de modo similar ao ferro, formando o radical $\cdot OH$. Observou-se que a presença do cobalto na estrutura da magnetita aumentou a eficiência dessas reações, mas o mecanismo da reação não é muito claro.

A eficiência da oxidação em presença de magnetita tem sido atribuída à presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura, o que permite a oxidação e redução reversíveis em um ciclo redox catalítico. Alguns trabalhos²²⁻²⁴ relataram que a substituição do ferro por outros metais de transição melhorou o desempenho catalítico da magnetita com base em dois possíveis mecanismos. Primeiro é a conjugação de pares redox de espécies de ferro e íons ativos importados do ciclo de produção de radicais hidroxila e em segundo lugar, a geração de vacâncias de oxigênio como sítios ativos na superfície do

catalisador. As espécies oxidadas superficiais $\text{Co}^{3+}_{\text{sup}}$ poderiam ser reduzidas por Fe^{2+} estrutural, regenerando o $\text{Co}^{2+}_{\text{sup}}$ que

novamente pode ativar a magnetita. Estes processos são termodinamicamente favoráveis.



A desativação gradativa das magnetitas para oxidar o benzo(a)pireno está provavelmente relacionada com processo de oxidação da magnetita.

Em trabalhos envolvendo a degradação de micropoluentes pelo reagente de Fenton verifica-se dois problemas principais, o primeiro relacionados a produção de lodo, devido a baixa solubilidade do ferro,²⁵ e o segundo a geração de compostos intermediários.²⁹ Do ponto de vista de uma aplicação industrial, o sistema heterogêneo é mais vantajoso que o homogêneo, visto que não é necessário o controle do pH, reduzindo então gastos com reagentes ácidos e básicos, além da não geração de lodo, como acontece no processo homogêneo. No entanto, a eficiência deste processo quando aplicado de forma isolada, pode não permitir o enquadramento deste efluente tratado nos padrões de lançamento de efluentes vigente, sugerindo a necessidade de um tratamento complementar.

As análises por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) foram realizadas na solução, após degradação do benzo(a)pireno utilizando a magnetita dopada com cobalto. Não foi possível verificar a presença dos compostos intermediários de oxidação do benzo(a)pireno após a reação de Fenton heterogênea pelo método de íons monitorados (MIC). A análise da solução por cromatografia de íons, após reação de Fenton, mostrou a presença de compostos mais simples e menos tóxicos como os ácidos fórmico, maleico e propanoico. Porém, é necessária a continuação de investigação

mais detalhada para melhor compreensão das reações de oxidação e elucidação do mecanismo de degradação do benzo(a)pireno na presença de magnetitas dopadas com cobalto para um melhor entendimento da ocorrência destas espécies. A grande vantagem da magnetita é que ela pode ser facilmente recuperada magneticamente e reutilizada.

3.3. Análises da atividade da magnetita após reação

A Figura 5 resume a eficiência de cada magnetita aplicada à descoloração do corante azul de metileno. Observa-se que usando magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$) a eficiência de descoloração do corante azul de metileno em presença de peróxido, em pH = 6,0 e temperatura ambiente, foi de 73,0% em 360 min.

Após a reação de degradação do benzo(a)pireno, as magnetitas pura e dopada com cobalto foram reutilizadas na oxidação do corante azul de metileno em presença de peróxido, em pH = 6,0 e temperatura ambiente. A eficiência de descoloração da solução do corante azul de metileno usando a magnetita pura (Fe_3O_4) foi de 37,0% em 360 min. Com a magnetita dopada com cobalto ($\text{Fe}_{2,68}\text{Co}_{0,32}\text{O}_4$) a eficiência de descoloração da solução do corante azul de metileno foi de 48,0% em 360 min. de reação, mostrando que ambas ainda possuem atividade catalítica, podendo ser usadas novamente em outros processos (Figura 5).

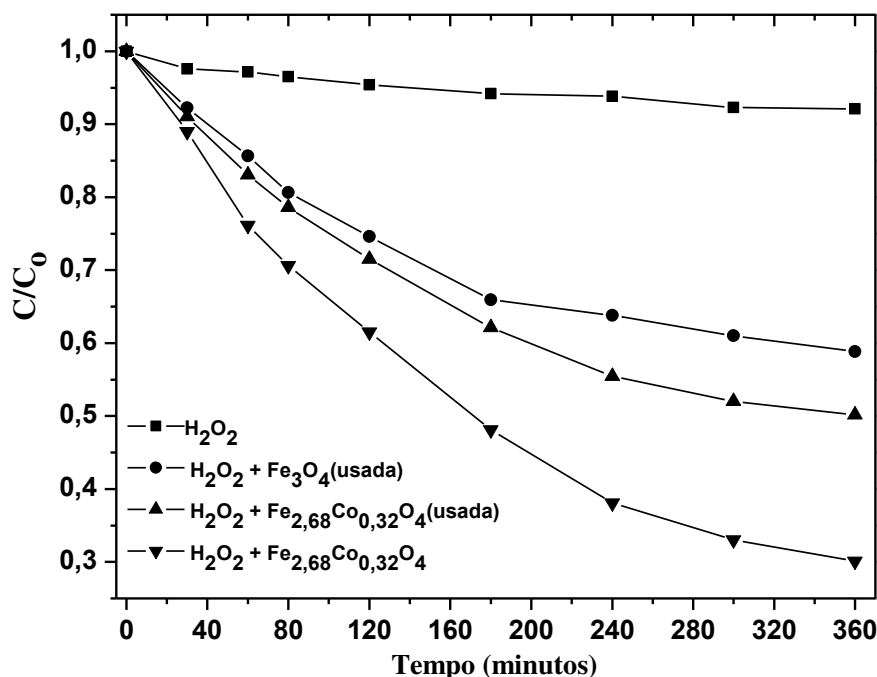


Figura 5. Gráfico que representa oxidação do corante azul de metileno

A exigência de condições ácidas para evitar a precipitação de ferro continua a ser uma limitação prática para as reações de Fenton em aplicações ambientais. O uso da magnetita dopada com cobalto apresenta uma alternativa para a ativação de peróxido de hidrogênio em meio neutro. O cobalto decompõem o H₂O₂ produzindo radicais hidroxila pelo mesmo mecanismo da reação de Fenton.²² Embora o sistemas Fenton funcionem eficientemente mesmo a pH neutro, o mecanismo de ativação de H₂O₂ é muito específico para a natureza do catalisador e depende da sua composição.

4. Conclusão

No presente estudo verificou-se que a inclusão de Co⁺² na estrutura da magnetita aumenta a sua atividade catalítica na degradação de benzo(a)pireno pela reação de Fenton heterogênea. Verifica-se a degradação de 53,0%, do benzo(a)pireno através da reação Fenton, para um período de exposição de 300 minutos na presença de Fe_{2,68}Co_{0,32}O₄ e 35,0 % do benzo(a)pireno na presença de Fe₃O₄. Em 300 e 360 minutos de

reação a concentração de benzo(a)pireno, permanece praticamente constante. Não foi observada atividade significativa na ausência da magnetita, sugerindo que a decomposição de H₂O₂ ocorre principalmente na superfície do óxido.

Os resultados obtidos são de grande importância do ponto de vista de uma aplicação industrial, visto que não é necessário o ajuste do pH para o descarte do efluente, reduzindo gastos com reagentes ácidos e básicos, além da não geração de lodo.

Não foi possível verificar a presença dos compostos intermediários 7,8-diol-benzo(a)pireno e o 7,8-diol-9,10-epóxido-benzo(a)pireno provenientes da oxidação do benzo(a)pireno após a reação de Fenton heterogênea. Portanto, ainda se faz necessária uma investigação mais detalhada para melhor compreensão das reações de oxidação e elucidação do mecanismo de degradação do benzo(a)pireno na presença de magnetitas dopadas com cobalto.

A degradação da molécula de azul de metileno realizada com as magnetitas, após a sua utilização na degradação do benzo(a)pireno, sugere que elas podem ser

reutilizadas em outro ciclo catalítico. Todavia, estudos mais específicos devem ser realizados com o intuito de determinar o tempo de atividade dessas magnetitas. Deve-se considerar que um estudo do ajuste dos reagentes também é importante para tornar o processo mais viável, e possibilitar a degradação total do benzo(a)pireno.

Agradecimentos

À Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), ao Laboratório de Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo (LABPETRO) e à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

- ¹ Sun, C.; Zhang, J.; Ma, Q.; Chen, Y. Human Health and Ecological Risk Assessment of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Source Water from a Large Mixed-Use Reservoir. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2015**, *12*, 13956. [CrossRef]
- ² Yang, Y.; Woodward, L. A.; Li, Q. X.; Wang, J. Concentrations, Source and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Midway Atoll, North Pacific Ocean. *PLoS One* **2014**, *9*, e86441. [CrossRef]
- ³ Zhao, L.; Hou, H.; Shangguan, Y.; Cheng, B.; Xu, Y.; Zhao, R.; Zhang, Y.; Hua, X.; Huo, X.; Zhao, X. Occurrence, sources, and potential human health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils of the coal production area surrounding Xinzhou, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2014**, *108*, 120. [CrossRef] [PubMed]
- ⁴ Haritash, A. K.; Kaushik, C. P. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *169*, 1. [CrossRef] [PubMed]
- ⁵ Essumang, D. K.; Doodoo, D. K.; Obiri, S.; Oduro, A. K. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Street Soil Dust in Kumasi Metropolis of Ghana. *Environmental Monitoring and Assessment* **2006**, *121*, 401. [CrossRef]
- ⁶ Shemer, H.; Linden, K. G. Aqueous photodegradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorene, dibenzofuran and dibenzothiophene. *Water Research* **2007**, *41*, 853. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷ Brittingham, M. C.; Maloney, K. O.; Farag, A. M.; Harper, D. D.; Bowen, Z. H. Ecological risks of shale oil and gas development to wildlife, aquatic resources and their habitats. *Environmental Science & Technology*. **2014**, *48*, 11034. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸ Chen, B.; Xuan, X.; Zhu, L.; Wang, J.; Gao, Y.; Yang, K.; Shen, X.; Lou, B. Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China. *Water Research* **2004**, *38*, 3558. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹ CONAMA *Resolução Conama N° 393. Ministério do Meio Ambiente* 2006. [Link]
- ¹⁰ Environmental Protection Agency *Code of Federal Regulations* USA, 2003.
- ¹¹ Pereira Netto, A. D.; Moreira, J. C.; Dias, A. E. X. O.; Arbilla, G.; Ferreira, L. F. V.; Oliveira, A. S.; Barek, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova* **2000**, *23*, 765. [CrossRef]
- ¹² Silva, B. A. K. da; Silva, I. S.; Pereira, D. M.; Aydos, R. D.; Carvalho, P. de T. C. de Usefulness of argyrophilic nucleolar organizer regions in detection of lung cells alterations after benzo[a]pyrene instillation. *Acta Cirurgica Brasileira* **2006**, *21*, 36. [CrossRef]
- ¹³ Sisinno, C. L. S.; Pereira Netto, A. D.; Rego, E. C. P. do; Lima, G. dos S. V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. *Cadernos de Saúde Pública* **2003**, *19*, 671. [CrossRef]
- ¹⁴ Wu, J.; Hou, H.; Ritz, B.; Chen, Y. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and missed abortion in early pregnancy in a

- Chinese population. *Science of The Total Environment* **2010**, *408*, 2312. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁵ Kraiss, A. M.; Speksnijder, E. N.; Melis, J. P. M.; Indra, R.; Moserova, M.; Godschalk, R. W.; van Schooten, F.-J.; Seidel, A.; Kopka, K.; Schmeiser, H. H.; Stiborova, M.; Phillips, D. H.; Luijten, M.; Arlt, V. M. The impact of p53 on DNA damage and metabolic activation of the environmental carcinogen benzo[a]pyrene: effects in Trp53(+/+), Trp53(+/-) and Trp53(-/-) mice. *Archives of Toxicology* **2016**, *90*, 839. [[CrossRef](#)]
- ¹⁶ Formenton-Catai, A. P.; Machado, R. P.; Lanças, F. M.; Carrilho, E. Solid-Phase purification of deoxyguanosine-benzo[a]pyrene diol epoxide adducts from genomic DNA adduct synthesis. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2005**, *16*, 808. [[CrossRef](#)]
- ¹⁷ Neyens, E.; Baeyens, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* **2003**, *98*, 33. [[CrossRef](#)]
- ¹⁸ Pham, A. L.-T.; Lee, C.; Doyle, F. M.; Sedlak, D. L. A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, 8930. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁹ Kwan, W. P.; Voelker, B. M. Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral-Catalyzed Fenton-like Systems. *Environmental Science & Technology* **2003**, *37*, 1150. [[CrossRef](#)]
- ²⁰ Ortiz de la Plata, G. B.; Alfano, O. M.; Cassano, A. E. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I. Proposal of a feasible, combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *95*, 1. [[CrossRef](#)]
- ²¹ Menini, L.; da Silva, M. J.; Lelis, M. F. F.; Fabris, J. D.; Lago, R. M.; Gusevskaya, E. V. Novel solvent free liquid-phase oxidation of β -pinene over heterogeneous catalysts based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Co and Mn). *Applied Catalysis A: General* **2004**, *269*, 117. [[CrossRef](#)]
- ²² Costa, R. C. C.; Lelis, M. de F. F.; Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Rios, R. R. V. A.; Silva, C. N.; Lago, R. M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H_2O_2 . *Catalysis Communications* **2003**, *4*, 525. [[CrossRef](#)]
- ²³ Costa, R. C. C.; Lelis, M. F. F.; Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; Rios, R. R. V. A.; Silva, C. N.; Lago, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, *129*, 171. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁴ Magalhães, F.; Pereira, M. C.; Botrel, S. E. C.; Fabris, J. D.; Macedo, W. A.; Mendonça, R.; Lago, R. M.; Oliveira, L. C. A. Cr-containing magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$: The role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *332*, 115. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Bokare A. D.; Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *275*, 121. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. *Química Nova* **2013**, *36*, 123. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Lelis, M. F. F.; Porto, A. O.; Gonçalves, C. M.; Fabris, J. D. Cation occupancy sites in synthetic Co-doped magnetites as determined with X-ray absorption (XAS) and Mössbauer spectroscopies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *278*, 263. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Citac; Eurachem Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement 2000.
- ²⁹ US EPA Method 8270D – Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) 2007.
- ³⁰ Moravia, W. G.; Lange, L. C.; Amaral, M. C. S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. *Química Nova* **2011**, *34*, 1370. [[CrossRef](#)]