



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE MESTRADO EM QUÍMICA DOS RECURSOS NATURAIS**

THIAGO PINOTTI SEGATO

**EFEITO DE SURFACTANTES NO
PROCESSO FOTOCATALÍTICO DE
DEGRADAÇÃO DOS AROMÁTICOS DE
PETRÓLEO UTILIZANDO TiO₂**

Orientadora: Dra. CARMEN LUISA BARBOSA GUEDES

**LONDRINA-PR
março/2006**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

THIAGO PINOTTI SEGATO

**EFEITO DE SURFACTANTES NO
PROCESSO FOTOCATALÍTICO DE
DEGRADAÇÃO DOS AROMÁTICOS DE
PETRÓLEO UTILIZANDO TiO₂**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Carmen Luisa Barbosa Guedes

LONDRINA-PR
março/2006

COMISSÃO EXAMINADORA

Profa. Dra. Carmen Luisa Barbosa Guedes
(UEL)

Dr. Miguel Guilherme Neumann
(IQSC/USP)

Dra. Adriana Ururahy Soriano
(CENPES/PETROBRAS)

Londrina, 15 de março de 2006.

DEDICATÓRIA

A Deus por estar sempre presente na minha vida;
Aos meus pais pelo amor e apoio;
À minha irmã pelo carinho e amizade.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Carmen Luisa Barbosa Guedes pela atenção e confiança depositados em mim durante a elaboração deste trabalho;

Aos professores do Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais e ao Prof. Dr. Eduardo Di Mauro pelos ensinamentos durante o curso;

À Universidade Petrobras pelo apoio financeiro;

À REPAR por ceder as amostras de petróleo utilizadas neste trabalho;

Ao Instituto Tecnológico SIMEPAR pelas medidas de intensidade de radiação solar na cidade de Londrina;

À Dafra Technologies pelo empréstimo do Turbiscan MA 2000;

Aos professores do Departamento de Química pela convivência durante o período do curso;

Aos amigos e colegas de laboratório, em especial a Vanessa, Karina, Daniele e Alex pela ajuda durante as etapas deste trabalho, pelo apoio e companheirismo.

SEGATO, T. P. **Efeito de surfactantes no processo fotocatalítico de degradação dos aromáticos de petróleo.** 2006, Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR.

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o processo de degradação fotocatalítica de componentes aromáticos de petróleo, irradiado sob lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão (400 W) sem o invólucro protetor e luz solar, utilizando AEROXIDE® TiO₂ P25 e os surfactantes: dodecil sulfato de sódio (SDS), brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) e polioxietileno p-tercetil fenol (Triton X-100). Como composto “modelo” de hidrocarboneto poliaromático de petróleo foi utilizado o fenantreno. Através da integração das áreas dos espectros de emissão por fluorescência, observou-se que a degradação fotocatalítica do fenantreno em óleo de silicone foi significativamente favorecida na presença do surfactante catiônico (CTAB), reduzindo a concentração relativa do HPA de 150 mg/L para 21 mg/L no meio micelar, após 100 horas de irradiação sob a lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo protetor. A cinética de pseudo-primeira ordem para o consumo de fenantreno na presença de CTAB ocorreu com k_{obs} igual a 0,038 h⁻¹. O efeito do surfactante aniônico (SDS) na fotocatalise micelar reduziu para 66 mg/L a concentração relativa do fenantreno e o tensoativo não iônico (Triton X-100) baixou para 98 mg/L, enquanto que na fotocatalise convencional a concentração de fenantreno caiu para 67mg/L e no processo natural de degradação (ausência de fotocatalisador ou surfactante), o HPA apresentou concentração relativa de 92mg/L. Todos os surfactantes testados no meio fotocatalítico desfavorecem o processo de degradação dos aromáticos de petróleo irradiado sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo protetor. A área do espectro de fluorescência *synchronous* do petróleo após 100h de processo fotocatalítico foi correspondente a 79% quando comparada aquela do óleo não irradiado e variou entre 81 e 84% nos meios contendo os tenso-ativos. Durante a fotocatalise do filme de petróleo irradiado 100 horas sob luz solar observou-se que o surfactante aniônico (SDS) desfavoreceu o processo de degradação de aromáticos do petróleo. A cinética de pseudo-primeira ordem para consumo de HPA de petróleo na presença de SDS ocorreu com k_{obs} igual a 0,015 h⁻¹. Os tensoativos CTAB e Triton X-100 não influenciam na degradação fotocatalítica dos componentes fluorescentes do óleo. A redução de fluorescência do petróleo decorrente da fotocatalise com SDS foi de aproximadamente 40% e no processo fotocatalítico convencional, assim como nos meios contendo CTAB e Triton X-100 ocorreu em torno de 50%. O processo fotocatalítico com TiO₂ e a fotocatalise com surfactantes contribuíram para o aumento da fração asfáltica do petróleo quando irradiado 100 horas sob luz solar.

Palavras-chave: fenantreno, surfactantes, fotodegradação, asfalteno, fluorescência.

SEGATO, T. P. **Effect of surfactants in the photocatalytic process of aromatics of the petroleum.** 2006, Master Thesis, Department of Chemistry, Universidade Estadual de Londrina, Londrina-PR.

ABSTRACT

In this work the photocatalytic degradation process of petroleum aromatic components was evaluated, irradiated under mercury vapor lamp of high pressure (400 W) without the protecting involucre and solar light, using AEROXIDE[®] TiO₂ P25 and the surfactants: sodium dodecyl sulphate (SDS), cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) and polyoxyethylene octyl phenyl ether (Triton X-100). The phenanthrene was used as "model" compound of polyaromatic hydrocarbon of petroleum. It was observed through the integration of the areas of the emission spectra for fluorescence that the photocatalytic degradation of the phenanthrene in oil of silicon was favored significantly in the presence of the cationic surfactant (CTAB), reducing the relative concentration of PAH from 150 mg/L to 21 mg/L in the micelle environment, after 100 hours of irradiation under mercury vapor lamp without the protecting bulb. The kinetics of pseudo first order for the phenanthrene consumption in the photocatalysis with CTAB happened with k_{obs} same to $3.8 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. The effect of the anionic surfactant (SDS) in the micelle photocatalysis reduced to 66 mg/L the relative concentration of the phenanthrene and the no ionic tense-active (Triton X-100) lowered to 98 mg/L, while in the conventional photocatalysis the phenanthrene concentration lowered to 67mg/L and in the natural process of degradation (photocatalyser absence or surfactant), the PAH presented relative concentration of 92mg/L. All of the surfactants tested in the photocatalytic environment disfavor the degradation process of the petroleum aromatics irradiated under mercury vapor lamp without protecting bulb. The area of the spectrum of fluorescence synchronous of the petroleum after 100 hours of photocatalytic process was corresponding to 79% when compared that of the oil no irradiated and it varied between 81 and 84% in the environments containing the tense-active. It was observed that the anionic surfactant (SDS) disfavor the degradation process of the petroleum aromatics during the photocatalysis of the petroleum film irradiated 100 hours under solar light. The kinetics of pseudo first order for consumption of PAH and asphaltene in the petroleum photocatalysis with SDS happened with k_{obs} same to $1.5 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ and $2.2 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$, respectively. The CTAB and Triton X-100 tense-actives did not influence in the photocatalytic degradation of the fluorescent components of the oil. The reduction of the petroleum fluorescence due to the phototcatalysis with SDS was approximately 40% and in the photocatalytic conventional process, as well as in the environments containing CTAB and Triton X-100 it happened around 50%. The photocatalytic process with TiO₂ and the photocatalysis with surfactants contributed to the increase of the asphaltenic fraction of the petroleum irradiated for 100 hours under solar light.

Key-words: phenanthrene, surfactants, photodegradation, asphaltene, fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da estrutura molecular representativa para dois diferentes asfaltenos (MULLINS e SHEU, 1998).	4
Figura 2 – Principais tipos de reações que ocorrem com os HPAs (LOPES <i>et al.</i> , 1996)	10
Figura 3 – Reação de foto-oxidação ao antraceno em solução (LOPES <i>et al.</i> , 1996)	11
Figura 4 – Produtos da fotólise ou termólise do endoperóxido em solução (LOPES <i>et al.</i> , 1996).....	12
Figura 5 – Transição eletrônica no semicondutor (DEGUSSA, 2002).....	14
Figura 6 – Estrutura esquemática de surfactantes e micelas (NITSCHKE e PASTORE, 2002)	18
Figura 7 – Possíveis interações entre o substrato e a micela (MANIASSO, 2001)	20
Figura 8 - Estruturas dos surfactantes utilizados neste trabalho	24
Figura 9 – Fotos da pulverização do TiO ₂ (à esquerda) e surfactantes (à direita)	26
Figura 10 – Exposição das amostras à lâmpada de vapor de mercúrio	26
Figura 11 – Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio (EMPALUX, 2005)	27
Figura 12 – Espectro de absorção eletrônica no ultravioleta e visível do vidro Pyrex® e do invólucro protetor da lâmpada.....	28
Figura 13 – Foto do Turbiscan MA 2000 (à esquerda) e seu esquema de funcionamento (à direita)	30
Figura 14 – Espectros de fluorescência <i>synchronous</i> de petróleo em diclorometano retirados após irradiação sob luz solar. (SEGATO, 2004).....	33
Figura 15 – Espectros de absorção eletrônica do óleo de silicone e do fenantreno na região de radiação ultravioleta incidente nas amostras a partir da lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo	34
Figura 16 – Espectros de emissão por fluorescência de fenantreno e óleo de silicone com excitação em 298 nm.....	35
Figura 17 – Espectros de emissão por fluorescência de fenantreno em óleo de silicone irradiado sob lâmpada de vapor de mercúrio.....	36
Figura 18 – Espectros de emissão por fluorescência de fenantreno em óleo de silicone durante processo fotocatalítico com TiO ₂ sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo	37
Figura 19 – Espectros de emissão por fluorescência de fenantreno com TiO ₂ e CTAB em óleo de silicone irradiado sob lâmpada de vapor de mercúrio	38
Figura 20 – Curva de calibração utilizada para determinar as concentrações de fenantreno no processo de degradação fotoquímica e fotossensibilizada sob radiação da lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo	39
Figura 21 – Representação esquemática do processo de adsorção do Triton X-100 na superfície do TiO ₂	41

Figura 22 – Ajuste cinético de primeira ordem para os dados da degradação fotocatalítica com TiO_2 e CTAB durante 100 horas de irradiação sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo	42
Figura 23 – Espectros de fluorescência <i>synchronous</i> de petróleo em diclorometano registrados após fotocatalise com TiO_2 sob luz solar	43
Figura 24 – Intensidade relativa de fluorescência a 480 nm correspondente a HPA de petróleo durante fotocatalise com TiO_2 e surfactantes sob luz solar	46
Figura 25 – Intensidade relativa de fluorescência a 580 nm correspondente a asfalto de petróleo durante fotocatalise com TiO_2 e surfactantes sob luz solar	46
Figura 26 – Cinética de redução na intensidade de fluorescência de HPAs (480 nm) do petróleo com TiO_2/CTAB durante 100 horas de irradiação solar	47
Figura 27 – Cinética de redução na intensidade de fluorescência de asfalto (580 nm) do petróleo com TiO_2 durante 100 horas de irradiação solar	47
Figura 28 – Transmissão ótica a 850 nm do petróleo após 100 horas de fotocatalise com TiO_2 sob luz solar	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais componentes do óleo bruto sob o aspecto ambiental.....	3
Tabela 2 – HPAs classificados como principais poluentes pela “U.S. Environmental Protection Agency”(EPA).	6
Tabela 3 – Comparação das características de diferentes tipos de agregados formados com o agente tensoativo.....	19
Tabela 4 – Agentes tensoativos mais comuns e sua classificação	21
Tabela 5 – Intensidades de radiação solar na cidade de Londrina-PR registrada dia 4 de junho de 2005	32
Tabela 6 - Porcentagem de fluorescência do fenantreno durante fotocátalise com surfactantes sob irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo	38
Tabela 7 – Concentração relativa de fenantreno (mg/L) calculadas a partir dos espectros de fluorescência registrados após exposição sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo	40
Tabela 8 – Porcentagem de fluorescência do petróleo após 100 horas de fotocátalise com surfactantes sob irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio	44
Tabela 9 – Porcentagem de fluorescência do petróleo após 100 horas de fotocátalise com surfactantes sob irradiação solar	45
Tabela 10 – Constantes de velocidade observadas para redução de fluorescência das frações de HPAs* e asfalteno** de petróleo	47
Tabela 11 – Asfalteno de petróleo durante o processo fotocatalítico com surfactantes.....	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Composição do petróleo	1
1.2 Intemperismo sofrido pelo petróleo	4
1.3 Toxicidade de HPA	7
1.4 Propriedades físicas do petróleo.....	8
1.5 Mecanismo de foto-oxigenação de HPA	9
1.6 Fluorescência no estudo de petróleo	12
1.7 Degradação fotocatalítica de poluentes	13
1.7.1 Mecanismo geral da fotocatalise com semicondutor.....	14
1.7.2 Mecanismos envolvendo lacuna (h^+) e $\bullet OH$ na fotocatalise com semicondutor	16
1.8 Uso de surfactantes em fotocatalise	17
1.9 Objetivo	22
2 PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1 Reagentes e solventes.....	23
2.2 Materiais e equipamentos	23
2.3 Fenantreno/TiO_2 e surfactantes sob luz artificial.....	24
2.3.1 Preparo das amostras de fenantreno	25
2.3.2 Aplicação de TiO_2 e surfactantes.....	25
2.3.3 Exposição das amostras à luz artificial.....	26
2.3.4 Análise por espectroscopia de fluorescência.....	28
2.4 Petróleo/TiO_2 e surfactantes sob luz natural e artificial.....	29
2.4.1 Preparo das amostras	29
2.4.2 Exposição das amostras	29
2.4.3 Análise por espectroscopia de fluorescência.....	29
2.4.4 Análise da fração asfáltica do petróleo	30
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1 Considerações gerais	32
3.2 Fotocatálise do fenantreno com TiO_2 e surfactantes.....	34
3.3 Fotocatálise de petróleo com TiO_2 e surfactantes.....	42
3.3.1 Fotocatálise de petróleo sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo	42
3.3.2 Fotocatálise de petróleo sob luz solar.....	44
3.3.3 Análise da fração asfáltica do petróleo	48
4 CONCLUSÕES.....	50
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

1 INTRODUÇÃO

O meio ambiente tem sido vítima freqüente da ação de poluentes. Este quadro tem estimulado vários trabalhos científicos na tentativa de monitorar a autodefesa do ambiente e minimizar os efeitos causados por tais agentes antrópicos. Dentre as várias substâncias que agridem o ambiente, o petróleo e seus derivados ocupam lugar de destaque no quadro da poluição.

A contaminação de águas no mundo por petróleo e derivados do óleo foi estimada em $3,2 \times 10^6$ toneladas por ano (CLARK, 1989), das quais 92% estão diretamente relacionadas às atividades humanas e um oitavo desta parcela é devido a acidentes com navios tanques. A recuperação do ambiente após um derramamento de óleo é lenta, e sua velocidade depende de vários fatores como a intensidade de luz natural, o local do derramamento do óleo (no solo, praias, mar aberto ou sedimentos) e composição deste óleo.

1.1 Composição do petróleo

A composição de petróleo é extremamente complexa e varia de acordo com o tipo de petróleo (NAS, 1985). Essa composição pode mudar com o tempo, mesmo quando o óleo é retirado de um mesmo poço.

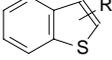
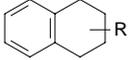
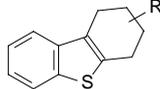
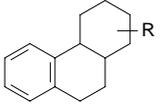
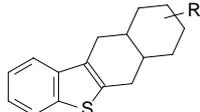
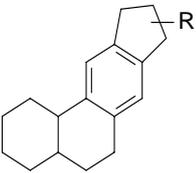
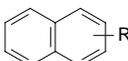
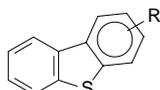
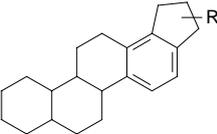
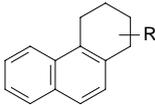
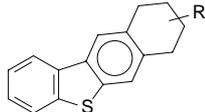
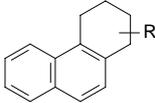
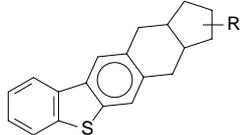
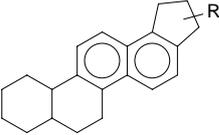
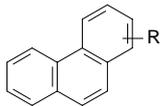
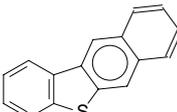
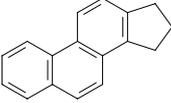
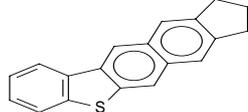
O petróleo é dividido em frações de acordo com a solubilidade, ponto de ebulição e propriedades cromatográficas em sílica gel. Em termos químicos, o óleo bruto é dividido em frações alifática, aromática, polar e asfáltica.

A fração alifática predominantemente apresenta hidrocarbonetos saturados de cadeia normal, além de muitos cíclicos e policíclicos (naftenos). A fração aromática apresenta hidrocarbonetos aromáticos alquilados contendo de um até cinco anéis aromáticos

conjugados. A fração polar contém muitos aromáticos heterocíclicos que pode incluir derivados de porfirinas e compostos alifáticos contendo nitrogênio e enxofre, além de apresentar traços de compostos como álcool, fenol, cetona e ácido carboxílico. A identificação de ácidos carboxílicos pode indicar o ano de formação do óleo. A fração asfáltica é definida como a fração insolúvel em pentano ou heptano. Essa fração pode variar de petróleo para petróleo e até mesmo pode estar ausente (NICODEM *et al.*, 2001).

Os aromáticos, nafteno-aromáticos e aromáticos com enxofre (tiofenos) ou derivados são os principais componentes do óleo bruto responsáveis pelos principais danos ao meio ambiente e a saúde humana. Esta fração de petróleo é usualmente constituída de hidrocarbonetos com alto ponto de ebulição. Eles incluem vários anéis aromáticos condensados os quais se fundem com anéis naftênicos e ramificações. As estruturas mais freqüentes estão representadas na tabela 1.

Tabela 1 – Principais componentes do óleo bruto sob o aspecto ambiental

Fórmula molecular	Mono-aromáticos	Di-aromáticos	Tri-aromáticos	Moléculas aromáticas com enxofre
C_nH_{2n-6}				 $C_nH_{2n-10}S$
C_nH_{2n-8}				 $C_nH_{2n-12}S$
C_nH_{2n-10}				 $C_nH_{2n-14}S$
C_nH_{2n-12}	 			 $C_nH_{2n-16}S$
C_nH_{2n-14}	 			 $C_nH_{2n-18}S$
C_nH_{2n-16}				 $C_nH_{2n-20}S$
C_nH_{2n-18}		 		 $C_nH_{2n-22}S$
C_nH_{2n-20}				 $C_nH_{2n-24}S$

Fonte: TISSOT e WELTE, 1984

Em média o petróleo apresenta aproximadamente 15% de asfaltenos em sua composição. Esta fração asfáltica possui alto peso molecular e é rica em aromáticos, heteroátomos e metais (Figura 1). Esta fração é extremamente recalcitrante e persiste no ambiente por um longo tempo. Estudos vêm sendo realizados utilizando espectroscopia de

fluorescência e ressonância paramagnética eletrônica (GUEDES *et al.*, 2003) (DI MAURO *et al.*, 2005), para elucidar a estrutura e o comportamento de asfaltenos de petróleo.

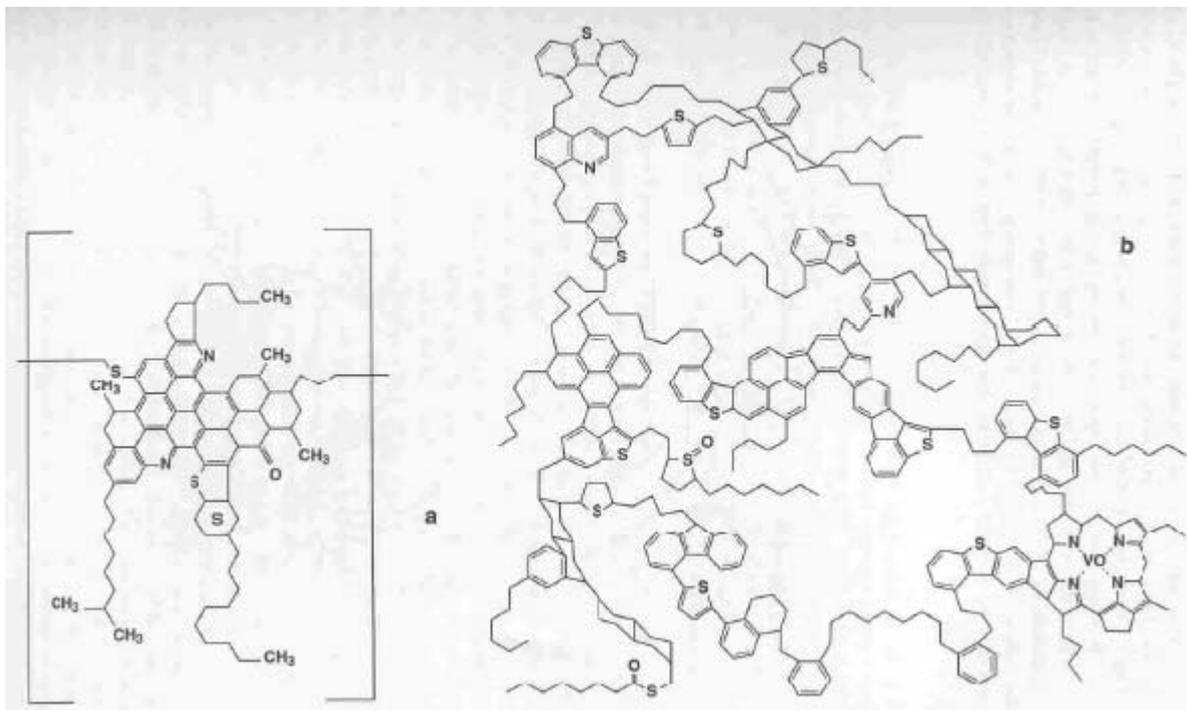


Figura 1 – Ilustração da estrutura molecular representativa para dois diferentes asfaltenos (MULLINS e SHEU, 1998).

1.2 Intemperismo sofrido pelo petróleo

O destino do óleo derramado em ambientes marinhos depende de uma série de processos físicos, químicos e biológicos, denominados de intemperismo.

Quando petróleo é derramado em águas naturais os processos físicos de intemperismo iniciam-se rapidamente e a degradação biológica é lenta devido à toxicidade de seus componentes e, algumas vezes, pela falta de nutrientes. As transformações químicas acontecem principalmente devido a processos fotoquímicos, os quais são significativos na oxidação dos componentes mais estáveis do óleo (NICODEM *et al.*, 1997).

O intemperismo fotoquímico ocorre por reações com oxigênio singlete e radicais livres (GUEDES, 1998). Produtos da foto-oxidação do óleo são foto-reativos em água, ocorrendo a degradação através de transferência de elétrons e formação de radicais livres (NICODEM *et al.*, 2001).

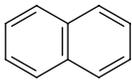
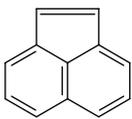
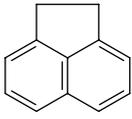
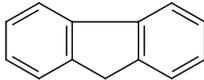
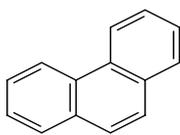
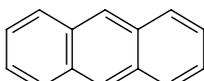
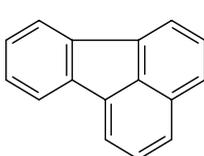
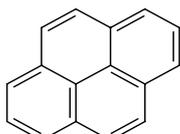
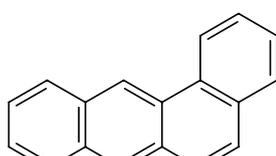
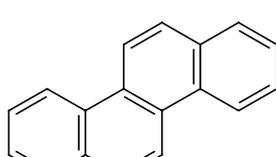
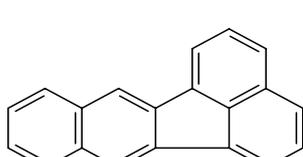
O intemperismo de petróleo é razoavelmente conhecido como resultado de análises ambientais, mas os processos pelos quais ocorrem as alterações não são bem definidos.

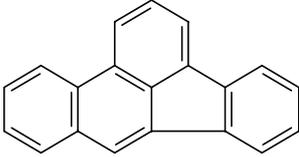
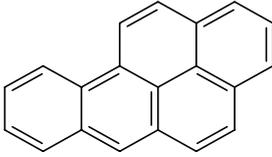
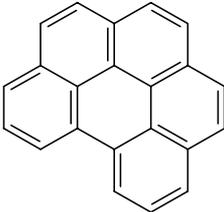
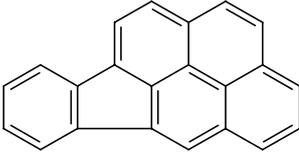
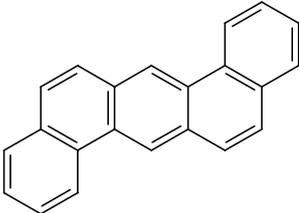
No início a evaporação aumenta a viscosidade e a densidade do petróleo e ainda inicia-se a formação de emulsões água em óleo, conhecidas como “mousse” (NICODEM *et al.*, 1998).

Processos fotoquímicos modificam as propriedades físicas, a composição do óleo, e a solubilidade. O aumento na solubilidade afeta a toxicidade e a biodegradação, além de permitir a fotodegradação na fase aquosa.

A tabela 2 mostra hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) considerados tóxicos aos seres vivos. São na maioria carcinogênicos e encontrados em quantidades variadas no petróleo, todos controlados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA e pela Associação Mundial de Saúde.

Tabela 2 – HPAs classificados como principais poluentes pela “U.S. Environmental Protection Agency”(EPA).

(HPAs)	nomenclatura	peso molecular	nº de anéis	λ máximo de absorção (nm)	λ máximo de emissão (nm)
	Naftaleno	128	2	319 302	322
	Acenaftileno	152	3	456 324	541
	Acenafteno	154	3	320 300	347
	Fluoreno	166	3	300	310
	Fenantreno	178	3	346 330	364
	Antraceno	178	3	374 356	399
	Fluoranteno	202	4	359	462
	Pireno	202	4	372 336	383
	Benzo[a] antraceno	228	4	385 300	385
	Criseno	228	4	362 321	381
	Benzo[k] fluoranteno	252	5	402 308	402

(HPAs)	nomenclatura	peso molecular	nº de anéis	λ máximo de absorção (nm)	λ máximo de emissão (nm)
	Benzo[b] fluoranteno	252	5	369 302	446
	Benzo[a] pireno	252	5	404 385	403
	Benzo[g,h,i] perileno	276	6	406 300	419
	Indeno [1,2,3-cd] pireno	276	6	460 302	503
	Dibenzo[a,h] antraceno	278	5	394 322	394

Fonte: GUEDES, 1998

1.3 Toxicidade de HPA

Os hidrocarbonetos poliaromáticos, presentes na fração aromática do petróleo, são compostos relativamente estáveis considerados como principais responsáveis pelo dano ambiental. São classificados pela Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (*U.S. - Environmental Protection Agency – EPA*) como poluentes prioritários que representam uma ameaça à saúde e à integridade dos ecossistemas marinhos. HPAs pertencem a uma classe de

compostos que têm apresentado efeitos biológicos, incluindo toxidez aguda, carcinoma, mutagênese, deformações orgânicas e interrupção da atividade endócrina (YAMADA *et al.*, 2003). Além disso, esses efeitos tendem a ser mais pronunciados em compostos com um número maior de anéis aromáticos condensados (YAMADA *et al.*, 2003), principalmente depois de expostos a luz solar (BOESE *et al.*, 1998) (LEE, 2003).

Embora alguns desses compostos sejam realmente tóxicos, é improvável que causem grandes efeitos se formados em mar aberto ou em grandes ambientes aquáticos (ATWOOD & FERGUSON, 1982). Em mangues, pântanos ou outros locais com movimentação de água limitada, a concentração destes compostos na água alcançam facilmente níveis tóxicos.

1.4 Propriedades físicas do petróleo

As mudanças físicas mais importantes que estão relacionadas com o impacto ambiental são: evaporação, difusão, emulsificação e dissolução. As transformações químicas afetam todos os processos físicos.

Quando o óleo é derramado na superfície da água, a ação dos ventos e o bater das ondas misturam e dispersam o óleo na água. Há emulsões água em óleo, as quais podem conter até 90% de água (THINGSTAS e PENGERUD, 1983), que se tornam completamente estáveis. Essas emulsões são denominadas “mousses de chocolate” devido a sua aparência.

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. É muito difícil a remoção e o tratamento do “mousse”, por isso ele aumenta o impacto ambiental. Sua formação está relacionada com a formação de material polar de alto peso molecular, e pode ser inibida por β -caroteno que é um bom supressor de oxigênio singlete e

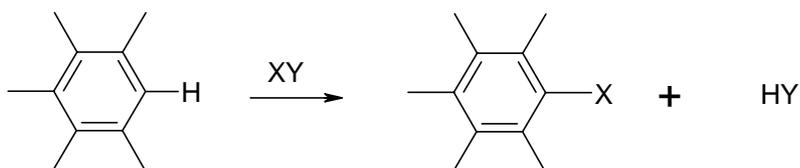
impede a formação de compostos de maior polaridade evitando assim a formação do “mousse” (THINGSTAD e Pengerud, 1983).

A capacidade do petróleo de não sofrer intemperismo para formar emulsões água-óleo depende da concentração da fração asfáltica (MACKAY *et al.*, 1973).

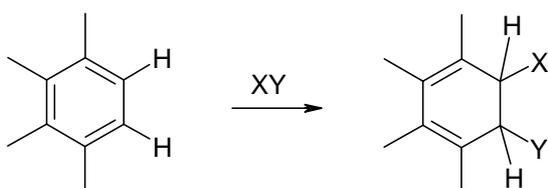
1.5 Mecanismo de foto-oxigenação de HPA

Genericamente as reações que envolvem HPA podem ser classificadas como de substituição (um átomo de hidrogênio é trocado por outro elemento do grupo) ou adição (uma ligação dupla é desfeita) seguida ou não de eliminação (regeneração da ligação dupla). O processo de adição seguido de eliminação resulta em reação de substituição. Os produtos destas reações podem, subseqüentemente, sofrer novas transformações, inclusive a abertura de anéis, e dar origem a substâncias mais complexas. A seguir são mostrados, esquematicamente, os principais tipos de reação que ocorrem com os HPAs (LOPES *et al.*, 1996).

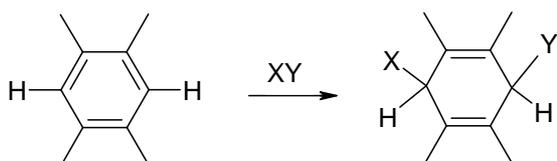
Substituição



Adição 1,2



Adição 1,4



Adição-Eliminação

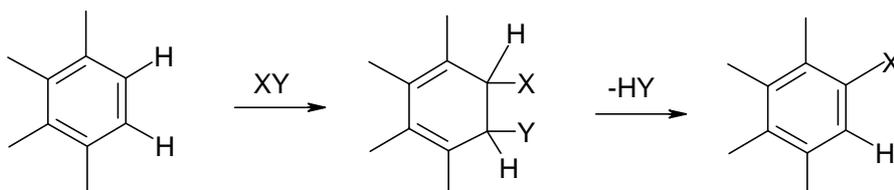


Figura 2 – Principais tipos de reações que ocorrem com os HPAs (LOPES *et al.*, 1996)

O tipo de reação que um HPA pode experimentar depende da sua própria estrutura e das espécies com quem interage. As posições em que ocorrem as reações são determinadas pela estabilidade das espécies intermediárias. São mais reativas aquelas adjacentes à fusão dos anéis por serem energeticamente favorecidas.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos absorvem fortemente na região do UV maior que 300 nm (presente na radiação solar) e muitos deles são rapidamente foto-oxidados.

A reação mais comum dos HPAs é a formação de endoperóxidos. Por exemplo o 9,10-dimetilantraceno reage com o oxigênio em presença de luz fornecendo o correspondente 9,10-endoperóxido (Figura 3).

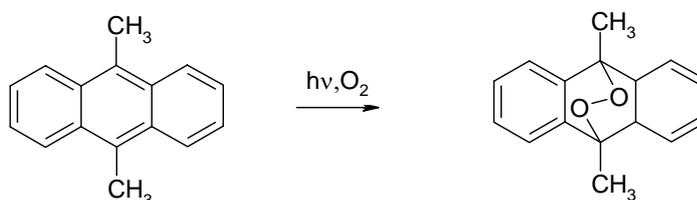


Figura 3 – Reação de foto-oxidação ao antraceno em solução (LOPES *et al.*, 1996)

O mecanismo envolvido nesta reação é o fotossensibilizado, onde um sensibilizador (sens) no estado fundamental, que pode ser o próprio HPA, absorve luz e origina um estado excitado singlete, seguindo para o estado tripleto através de um cruzamento inter-sistemas. O sensibilizador no estado tripleto pode transferir energia para o oxigênio no estado fundamental tripleto, originando o oxigênio singlete que é capaz de desencadear a reação descrita acima (GUEDES, 1989).

A fotólise ou termólise do endoperóxido é iniciada pela quebra homolítica da ligação O–O conduzindo a uma variedade de produtos (Figura 4).

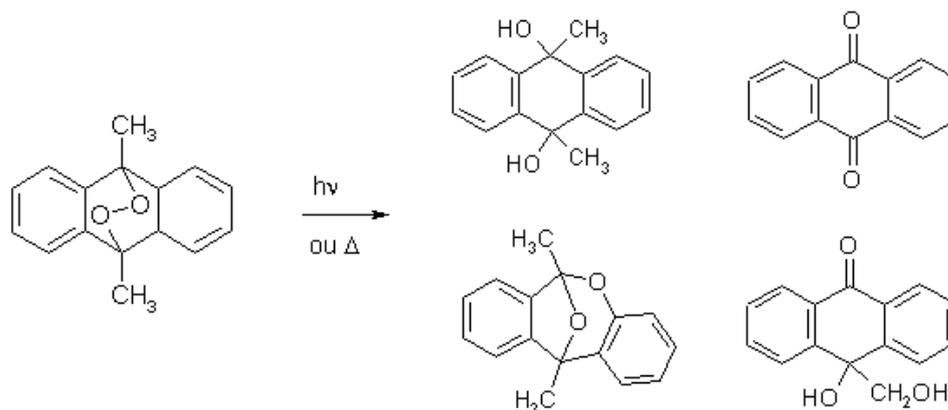


Figura 4 – Produtos da fotólise ou termólise do endoperóxido em solução (LOPES *et al.*, 1996).

1.6 Fluorescência no estudo de petróleo

Devido à presença de frações aromáticas em sua composição, todo petróleo é fluorescente. Componentes destas frações são ricos em elétrons π que quando excitados a um estado mais energético, sofrem processos de relaxação e retornam ao estado inicial emitindo energia que pode ser na forma de luz, caracterizando a emissão de fluorescência. Esta fluorescência é usada na prospecção para identificar e caracterizar óleo em rochas (BERTRAND *et al.*, 1985) ou sob água (MARTIN *et al.*, 1991). Embora a fluorescência seja largamente usada na análise de petróleo, ela tem sido pouco usada em estudos fotoquímicos (LITERATHY *et al.*, 1989).

Devido ao largo numero de cromóforos, transferência de energia e processos de supressão dentro da matriz do petróleo, a fluorescência do petróleo depende do comprimento de onda de excitação e concentração (WANG *et al.*, 1994). Para reduzir a complexidade de análise, a fluorescência sincronizada de excitação/emissão é freqüentemente utilizada (THEOBALD, 1989). Esta modalidade de análise consiste na varredura da amostra mantendo constante a diferença entre os monocromadores, $\Delta\lambda$, obtendo-se assim espectros

nos quais faixas de comprimentos de onda podem ser relacionadas às frações fluorescentes do óleo de acordo com o número de anéis aromáticos presentes nas estruturas químicas.

Tem sido reportado que todas as frações aromática, polar e asfáltica são fluorescentes (CORRÊA, 1997), sendo que a fração aromática absorve e emite principalmente no UV, a fração polar tem uma forte cauda de absorção no visível e emissão no visível, e a fração asfáltica é preta com absorção até o IR próximo (COUTINHO, 1999).

1.7 Degradação fotocatalítica de poluentes

Os processos oxidativos avançados (POA) são capazes de converter poluentes em espécies químicas inócuas, tais como gás carbônico e água. O termo POA é usado para definir o processo em que radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são gerados para atuar como agentes oxidantes químicos.

Os POAs podem ser classificados em dois grupos; os que envolvem reações homogêneas, usando H_2O_2 , O_3 e/ou luz, e os que empregam catálises heterogêneas.

A fotocatalise heterogênea é baseada na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico como TiO_2 , ZnO ou CdS , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual à energia do “*band gap*” do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação, figura 5). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes.

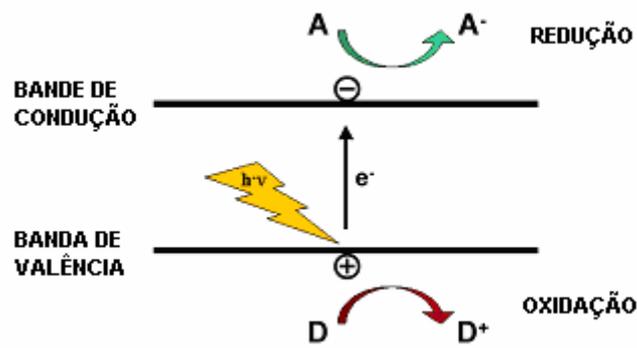
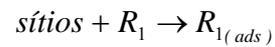
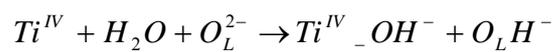
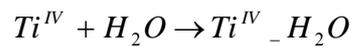


Figura 5 – Transição eletrônica no semicondutor (DEGUSSA, 2002).

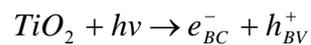
1.7.1 Mecanismo geral da fotocatalise com semicondutor

O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador segue as etapas descritas abaixo (HOFFMANN *et al.*, 1995).

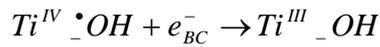
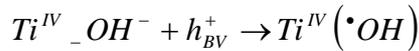
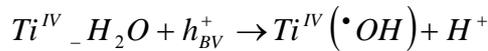
1.7.1.1 – A adsorção na partícula do catalisador



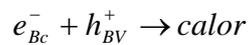
1.7.1.2 – Excitação do semicondutor



1.7.1.3 – Manutenção das cargas



1.7.1.4 – Recombinação das cargas



onde:

R_1 = é substrato;

h^+ = lacuna fotogerada;

$h\nu$ = irradiação incidente;

e^- = elétron fotogerado;

$_X$ = espécie adsorvida

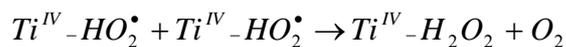
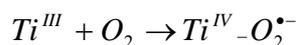
BV = banda de valência do semicondutor;

BC = banda de condução do semicondutor;

O_L^{2-} = oxigênio do retículo do TiO_2

Anpo e colaboradores em 1991 sugeriram que radicais hidroxila são formados não apenas via lacunas fotogeradas e água adsorvida em sítios de Ti^{IV} na superfície, mas também via elétrons e oxigênio (oxigênio é adsorvido exclusivamente sobre sítios de Ti^{III}) como descrito a seguir (item 1.5.1e). Foi proposto também que moléculas de oxigênio dissolvido atuam como sequestradores de elétrons para formar íons superóxido ($O_2^{\bullet -}$), precursores de peróxido de hidrogênio, o qual pode dissociar-se em radicais $\bullet OH$.

1.7.1.5 – Produção de radicais $\bullet\text{OH}$ via O_2



ou

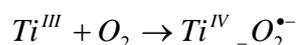


1.7.2 Mecanismos envolvendo lacuna (h^+) e $\bullet\text{OH}$ na fotocatalise com semiconductor

Vem sendo estudado o envolvimento de espécies como radical hidroxila (oxidação indireta), lacuna fotogerada (oxidação direta), oxigênio singlete e íon-radical superóxido em transformações fotocatalíticas com ZnO em meio aquoso (ZIOLLI e JARDIM, 1998).

Oxigênio singlete pode formar-se em fotocatalise de acordo com o mecanismo descrito a seguir (item 1.5.2a)

1.7.2.1 – Formação de oxigênio singlete

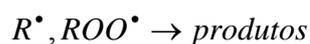
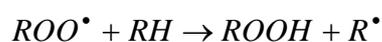
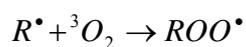
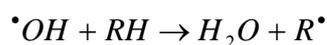
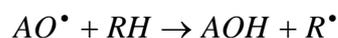
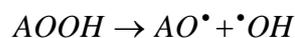
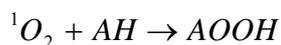


onde:

${}^1\text{O}_2$ = oxigênio singlete

A reatividade química do oxigênio singlete tem sido exaustivamente estudada. Ele pode interagir com substratos para gerar peróxidos, os quais podem iniciar um processo radicalar em cadeia, como demonstrado a seguir (item 1.5.2b).

1.7.2.2 – Oxidação envolvendo 1O_2



onde:

AH = receptor de 1O_2

RH = composto com hidrogênio ativo

1.8 Uso de surfactantes em fotocatalise

Os tensoativos são freqüentemente empregados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofilico, nucleofilico, etc) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc) da micela (MANIASSO, 2001).

Propriedades como umectação, emulsão e dispersão são características de sabões e detergentes, e estes fenômenos são devidos as micelas complexas presentes nas soluções destes tensoativos (BORSATO *et al.*, 1999).

As micelas são formadas pela interação entre as cadeias apolares do surfactante e pela repulsão dos grupos polares que formam pontes de hidrogênio com a água. A figura 6 mostra esquematicamente a formação de uma micela responsável pela solubilização de óleo em água.

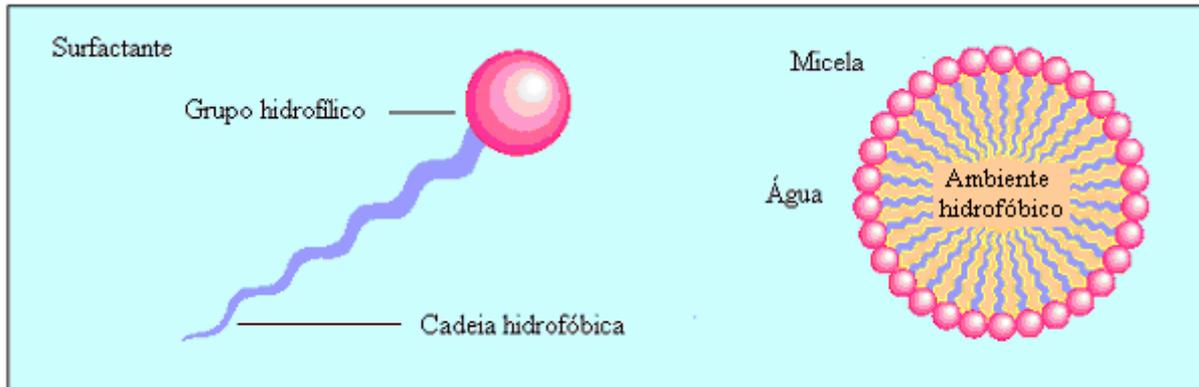
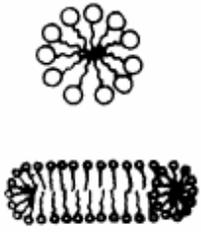
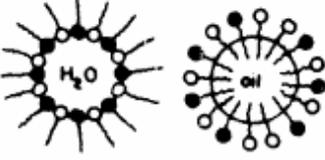
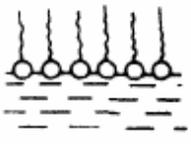
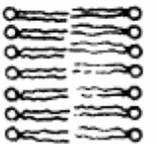


Figura 6 – Estrutura esquemática de surfactantes e micelas (NITSCHKE e PASTORE, 2002)

A tabela 3 mostra algumas características dos diferentes tipos de micelas que podem ser formadas.

Tabela 3 – Comparação das características de diferentes tipos de agregados formados com o agente tensoativo

Características	Micelas	Micelas Inversas	Micro Emulsões	Monocapas	Bicapas	Vesículas
Constituinte	Tensoativo	Tensoativo	Tensoativo, co-tensoativo, solvente apolar	Tensoativo	Tensoativo com duas caudas	Tensoativo com duas caudas
Método de preparação	dissolver o tensoativo [$>$ CMC] em água	Dissolver o tensoativo em solvente apolar	Dissolver o tensoativo e co-tensoativo numa mistura de solventes apolar-água	Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico volátil sobre a superfície aquosa	Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico sobre um furo que conecta duas soluções aquosas	Submetendo a solução a ultrassom
Estrutura						
Peso molecular médio	2000-6000	2000-6000	10^5 - 10^6	Depende da área coberta e da densidade da capa formada ϕ	Depende da área e da densidade coberta da bicapa formada ϕ	$>10^7$
Diametro (A)	30-60	40-80	50-100			300-10000
Estabilidade	Semanas, meses	Semanas, meses	Semanas, meses	Horas, dias	Horas	Semanas
Diluição em água	São destruídas	Formam micro emulsões aq/o	o/aq + água = micelas aquosas aq/o + água = separação de fases	São destruídas	São destruídas	Não se alteram

Fonte: MANIASSO, 2001

Estes agregados podem participar de numerosas reações nas quais a solubilização de um ou mais reagentes na micela leva a uma significativa alteração na cinética reacional. Este efeito de solubilização é extremamente importante porque determina a localização do substrato ao solubilizar na micela, assim como o grau de incorporação do mesmo (Figura 7).

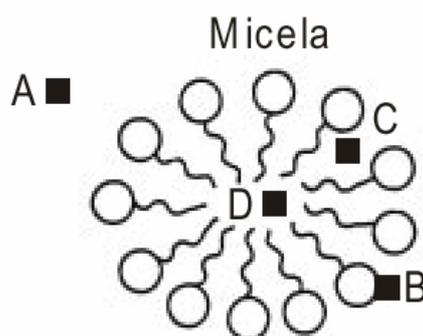


Figura 7 – Possíveis interações entre o substrato e a micela, A, B, C e D simbolizam diferentes graus de incorporação (MANIASSO, 2001)

A capacidade dos surfactantes para emulsificar e dispersar hidrocarbonetos em água aumenta a possibilidade de degradação destes compostos no ambiente, fator este que justifica a utilização de surfactantes em processos de biorremediação (NITSCHKE *et al.*, 2002).

Os problemas iniciais relacionados ao uso de tensoativos nas mais diferentes aplicações eram relativos ao emprego de compostos não biodegradáveis, os quais proporcionavam sérios problemas de contaminação ao ambiente. Para solucionar estes inconvenientes, novos tensoativos biodegradáveis denominados "produtos verdes" foram desenvolvidos (MANIASSO, 2001).

O surfactante dodecilsulfato de sódio (SDS), também conhecido comercialmente como lauril sulfato de sódio, é altamente biodegradável, sendo metabolizado rapidamente por microrganismos a CO₂ e também incorporado à biomassa microbiana (SCOTT *et al.*, 2000).

Um tensoativo típico possui a estrutura R-X, onde R é uma cadeia de hidrocarboneto variando de 8 –18 átomos (normalmente linear) e X é o grupo polar. Dependendo de X, os tensoativos podem ser classificados como não-iônicos, catiônicos, aniônicos ou anfóteros. A tabela 4 trás alguns agentes tensoativos, suas fórmulas moleculares e classificação.

Foram utilizados neste trabalho dois surfactantes iônicos, sendo um catiônico (CTAB) e um aniônico (SDS), e um surfactante não-iônico (Triton X-100). Os nomes e fórmulas moleculares de alguns surfactantes estão listados na tabela 4.

Tabela 4 – Agentes tensoativos mais comuns e sua classificação

TIPO	AGENTE TENSOATIVO	FORMULA
CATIÔNICOS	Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de dodeciltrimetil amônio (DTAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Cloreto de cetilpiridino (CICP)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{Cl}^-$
ANIÔNICOS	Dodecil sulfato sódico (SDS)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
	Bis(2-etilhexil) sulfosuccinato sódico (Aerosol OT)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3^-\text{Na}^+$
	Di-hexadecil fosfato (DHF)	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}]_2\text{PO}_2^-$
NÃO IÔNICOS	Polioxietileno (9-10) p-tercotil fenol (Triton X-100)	$(\text{CH}_2)_9\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$
	Polioxietileno (23) dodecanol (brij 35)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
ANFÓTEROS	3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$

Fonte: MANIASSO, 2001

1.9 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito de surfactantes (catiônico, aniônico e neutro) no processo fotocatalítico de degradação dos componentes aromáticos de petróleo utilizando AEROXIDE[®] TiO₂ P25 suportado em filme de óleo, visando a futura aplicação desta tecnologia na recuperação de matrizes ambientais impactadas por hidrocarbonetos de petróleo.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes e solventes

- Diclorometano da marca Nuclear, grau PA, PM 84,93 e 99,5 % de pureza;
- n-heptano da marca Synth, grau PA, PM 100,20 e 99,0 % de pureza;
- Dióxido de titânio (P25) da marca Degussa;
- Petróleo, mistura para refino, fornecido pela REPAR-PETROBRAS;
- Solução comercial de tensoativo aniônico SDS (dodecilsulfato de sódio a 25% m/v) da marca All Chemistry do Brasil;
- Solução comercial de tensoativo não-iônico Triton X-100 (polioxietileno (9-10) p-tercetil fenol) da marca Vetec;
- Tensoativo catiônico CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) da marca Vetec;
- Óleo de silicone 200/350 (dimeticone) da marca All Chemistry do Brasil.

2.2 Materiais e equipamentos

- Balança analítica;
- Balão volumétrico;
- Bomba pulverizadora;
- Funil;
- Micropipeta;
- Pipeta volumétrica;
- Placas de Petri (vidro *Pyrex*) com 5 cm de diâmetro interno;
- Refrigerador;

2.3.1 Preparo das amostras de fenantreno

Foi preparada uma solução de fenantreno em diclorometano na concentração de 7,5 g/L. Foi transferido 10 mL desta solução para um béquer e após completa evaporação do solvente adicionou-se 500 mL de óleo de silicone que foi submetido ao ultrassom por 10 minutos e agitação magnética por 30 minutos para completa dissolução do fenantreno. A concentração final de fenantreno no óleo de silicone (solução estoque) foi de 150 mg/L. Foram preparados filmes de óleo em placas de Petri pipetando-se 5 mL da solução de fenantreno.

2.3.2 Aplicação de TiO₂ e surfactantes

Foram pulverizados 2,6 mg de TiO₂ na superfície do filme de óleo utilizando-se uma bomba compressora e uma pistola, e em seguida foram pulverizadas as soluções de cada surfactante (Figura 9). A concentração dos surfactantes (SDS, CTAB e Triton X-100) em solução aplicada na superfície do óleo contendo o catalisador suportado foi escolhida com base na concentração micelar crítica (CMC) de cada tensoativo, sendo o valor utilizado 100 vezes maior para garantir a formação de micelas no meio reacional.

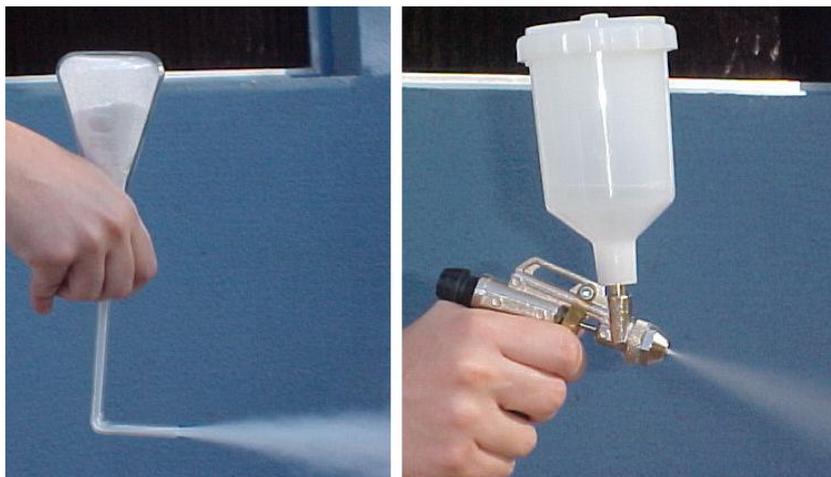


Figura 9 – Fotos da pulverização do TiO_2 (à esquerda) e surfactantes (à direita)

2.3.3 Exposição das amostras à luz artificial

As exposições foram realizadas utilizando-se um reator fotoquímico que consiste em uma câmara fechada de dimensões 50x50x50 cm com uma lâmpada de vapor de mercúrio, com 400 W de potência sem o invólucro protetor, afixada na parte superior da câmara (Figura 10).



Figura 10 – Exposição das amostras à lâmpada de vapor de mercúrio

A Figura 11 mostra o espectro da luz solar que atinge a superfície terrestre e o espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio. Estes diferem-se pois apresentam diferentes formas espectrais: contínua e raias, respectivamente.

Foi removido invólucro da lâmpada (bulbo protetor), pois poderia funcionar como bloqueador de radiação UV emitida pela fonte (Figura 11), o que afetaria o processo de ativação do fotocatalisador. O espectro de absorção eletrônica do invólucro da lâmpada está mostrado na figura 12.

As amostras foram cobertas com vidro Pyrex[®], o qual apresenta o espectro de absorção no UV mostrado na figura 12, atuando como um filtro bloqueador de radiação abaixo de 300 nm, região de absorção do fenantreno que poderia promover a fotólise direta do mesmo.

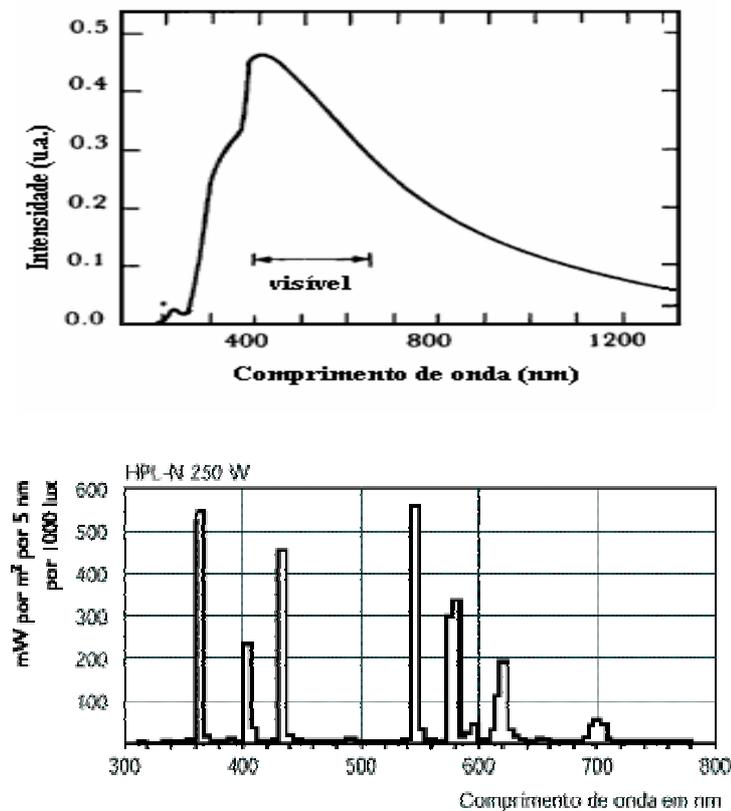


Figura 11 – Espectro da luz solar na superfície terrestre e espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio (EMPALUX, 2005)

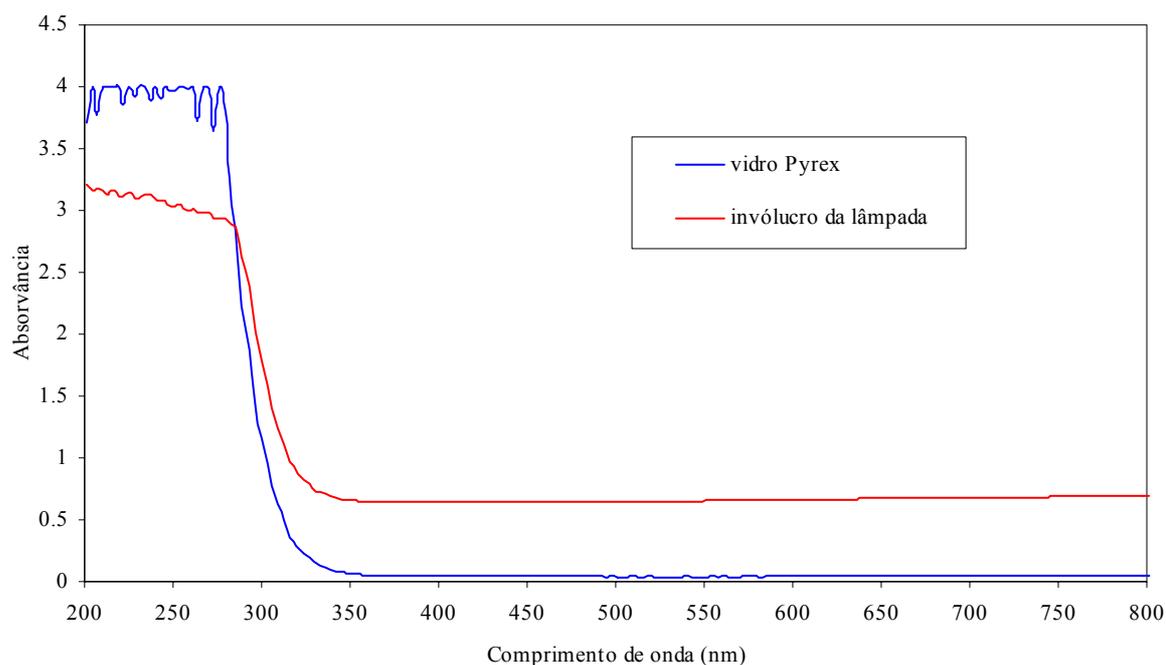


Figura 12 – Espectro de absorção eletrônica no ultravioleta e visível do vidro Pyrex® e do invólucro protetor da lâmpada

2.3.4 Análise por espectroscopia de fluorescência

Após a exposição à lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo, o óleo de silicone foi transferido das placas de Petri para frascos de vidro âmbar e foram armazenados ao abrigo da luz para posterior análise.

As análises do fenantreno em óleo de silicone foram realizadas utilizando-se um espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301 PC. Espectros de emissão por fluorescência foram registrados de 300 a 500 nm com excitação a 298 nm, 1,5 μm de abertura de fenda e velocidade rápida de varredura. Foram utilizadas células de quartzo para análise.

A partir de concentrações conhecidas de fenantreno em óleo de silicone (25, 50, 80, 100, 120 e 150 mg/L) e das respectivas áreas dos espectros de fluorescência foi construída uma curva de calibração.

2.4 Petróleo/TiO₂ e surfactantes sob luz natural e artificial

2.4.1 Preparo das amostras

Foram preparadas amostras contendo 2 mL de óleo bruto em cada placa de Petri. As aplicações de TiO₂ e surfactantes seguiram a mesma metodologia utilizada para preparo das amostras contendo fenantreno (item 2.3.2).

2.4.2 Exposição das amostras

As amostras foram expostas à luz natural e artificial durante os tempos: 0, 5, 10, 20, 40, 60 e 100 horas. As exposições à luz solar foram realizadas no pátio do Departamento de Química da UEL, em dias de céu claro, das 09:00 às 15:00h durante o inverno de 2005. Entre os intervalos de irradiação e no aguardo das análises, as amostras foram estocadas no escuro a aproximadamente 10°C. As exposições à luz artificial foram realizadas utilizando-se o reator fotoquímico descrito no item 2.3.2.

2.4.3 Análise por espectroscopia de fluorescência

Após exposição à luz natural e artificial o óleo contido em cada placa foi totalmente recolhido e diluído em diclorometano na proporção de 1:9 v/v (petróleo:diclorometano). Para análise por fluorescência foi realizada outra diluição totalizando 1:1000 v/v em diclorometano. Espectros de fluorescência *synchronous* (sincronismo dos monocromadores) foram registrados de 300 a 800 nm. O $\Delta\lambda$ entre excitação

e emissão foi de 30 nm, com abertura da fenda de 1,5 μm e velocidade rápida de varredura. Foram utilizadas células de quartzo para análise.

2.4.4 Análise da fração asfáltica do petróleo

As amostras de petróleo após irradiação ao Sol foram analisadas utilizando um instrumento (Turbiscan MA-2000) com dispositivo de varredura ótica no infravermelho (850 nm) para avaliar o processo de separação da fração asfáltica do petróleo em n-heptano. No experimento foram realizadas múltiplas análises do óleo inserido em tubo de vidro (similar a um tubo de ensaio) na posição vertical. A técnica baseia-se na detecção de transmissão em função do tempo de precipitação do asfalto no petróleo (Figura 13).

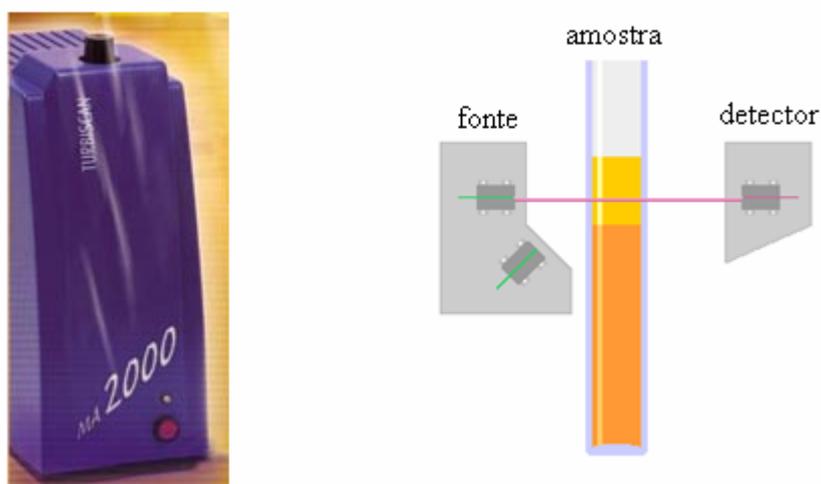


Figura 13 – Foto do Turbiscan MA 2000 (à esquerda) e seu esquema de funcionamento (à direita)

Aliquotas de 2 mL de solução contendo petróleo em diclorometano (1:9, respectivamente) foram colocadas numa proveta provida de tampa, onde foram adicionados 23 mL de n-heptano, quando agitou-se manualmente durante aproximadamente 6 segundos. Logo após, 7 mL desta mistura (petróleo/diclorometano/n-heptano) foram transferidos para a célula de análise (tubo cilíndrico de vidro). O tubo foi introduzido no instrumento e a análise

foi iniciada imediatamente. A transmissão de radiação infravermelho pela amostra foi medida a cada 60 segundos durante 40 minutos.

Como parâmetro de análise foi utilizada a altura da coluna correspondente à precipitação da fração do óleo equivalente a asfalteno.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Considerações gerais

A tabela 5 mostra as intensidades de radiação solar monitoradas durante 24 horas no dia 4 de junho de 2005 (inverno) na cidade de Londrina-PR pela estação de monitoramento instalada no IAPAR Londrina-PR (Instituto Agrônomo do Paraná) pelo SIMEPAR Curitiba-PR (Sistema Meteorológico do Paraná). Com base nestes dados optou-se por expor as amostras ao Sol entre 9:00 e 15:00h quando os valores de intensidade foram mais significativos.

Tabela 5 – Intensidades de radiação solar na cidade de Londrina-PR registrada dia 4 de junho de 2005

Hora	Radiação solar (W/m ²)
00:00	1.0
01:00	1.0
02:00	1.0
03:00	0.0
04:00	0.0
05:00	1.0
06:00	0.0
07:00	1.0
08:00	55.0
09:00	200.0
10:00	342.0
11:00	456.0
12:00	524.0
13:00	541.0
14:00	412.0
15:00	296.0
16:00	206.0
17:00	128.0
18:00	24.0
19:00	0.0
20:00	0.0
21:00	0.0
22:00	0.0
23:00	0.0

Fonte: Instituto Tecnológico SIMEPAR, Curitiba-PR

Uma tampa de vidro Pyrex[®] foi utilizada para cobrir as amostras tanto nos experimentos sob irradiação natural (solar) como naqueles sob luz artificial (lâmpada de

vapor de mercúrio sem o invólucro protetor), funcionando como filtro para radiação com comprimento de onda (λ) menor que 300 nm.

A fluorescência na modalidade *synchronous* é geralmente utilizada para análise de misturas complexas sem a necessidade de separar os diversos componentes, o que seria praticamente impossível em se tratando de petróleo. A figura 14 mostra alguns espectros da fluorescência *synchronous* de petróleo durante processo fotocatalítico com TiO_2 sob luz solar. Faixas de comprimentos de onda estão relacionadas com as frações fluorescentes em mistura no óleo (fração aromática, polares e asfaltenos), quanto maior o número de anéis aromáticos conjugados, maior é o comprimento de onda de emissão. Os heteroátomos (O, N e S) presentes no anel aromático também contribuem para o deslocamento da fluorescência (NICODEM *et. al.*, 2001).

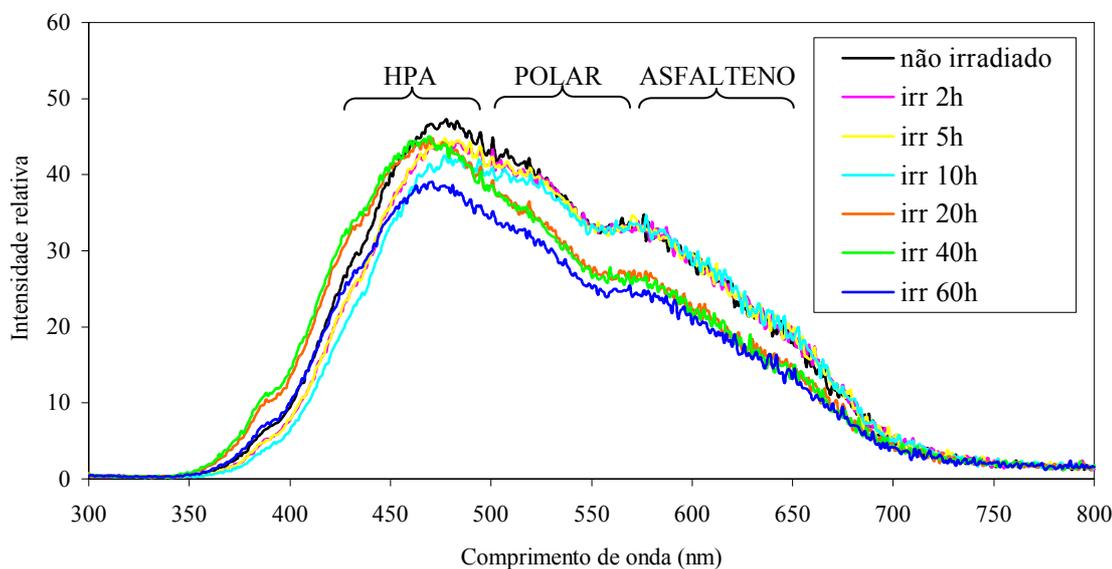


Figura 14 – Espectros de fluorescência *synchronous* de petróleo em diclorometano retirados após irradiação sob luz solar. (SEGATO, 2004)

3.2 Fotocatálise do fenantreno com TiO_2 e surfactantes

Foram registrados espectros de absorção no UV-vis do óleo de silicone, com e sem fenantreno (Figura 15), para investigar a possível interferência de contaminantes do óleo na região de absorção do fotocatalisador (TiO_2) na faixa de 385 a 420 nm, como também durante as análises por emissão de fluorescência. Observou-se que o óleo de silicone não absorve radiação na região de ativação do fotocatalisador ou do hidrocarboneto poliaromático (HPA).

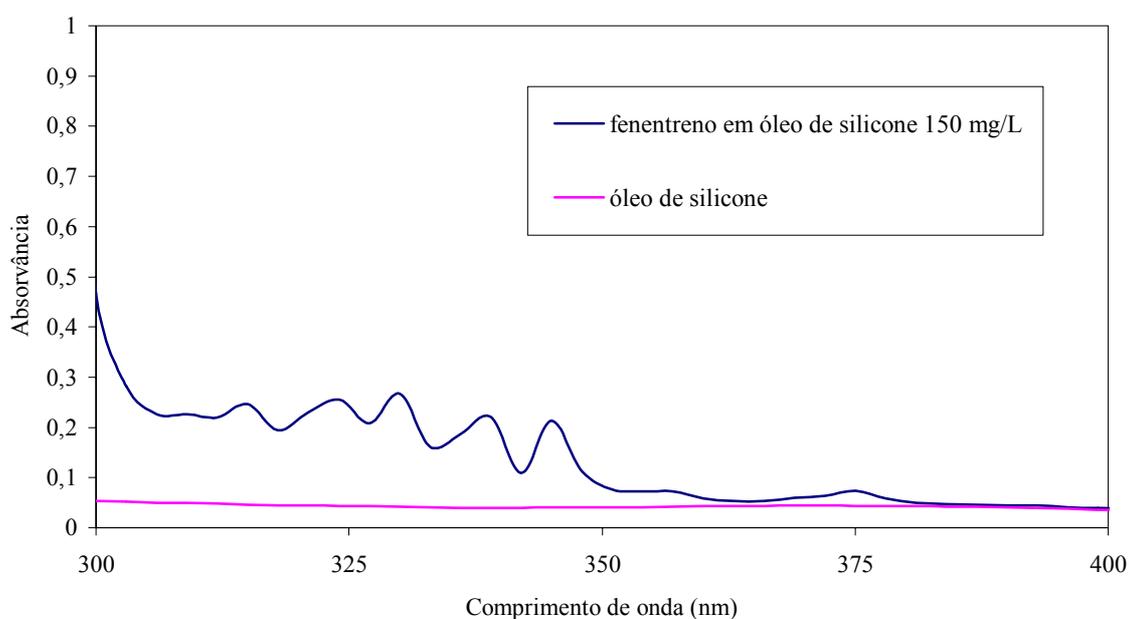


Figura 15 – Espectros de absorção eletrônica do óleo de silicone e do fenantreno na região de radiação ultravioleta incidente nas amostras a partir da lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo

Foram também obtidos espectros de emissão por fluorescência do óleo de silicone e fenantreno em solução neste mesmo óleo a partir da excitação em 298 nm (Figura 16). Este comprimento de onda de excitação foi selecionado a partir do espectro de absorção e do perfil de fluorescência de maior intensidade e de melhor resolução.

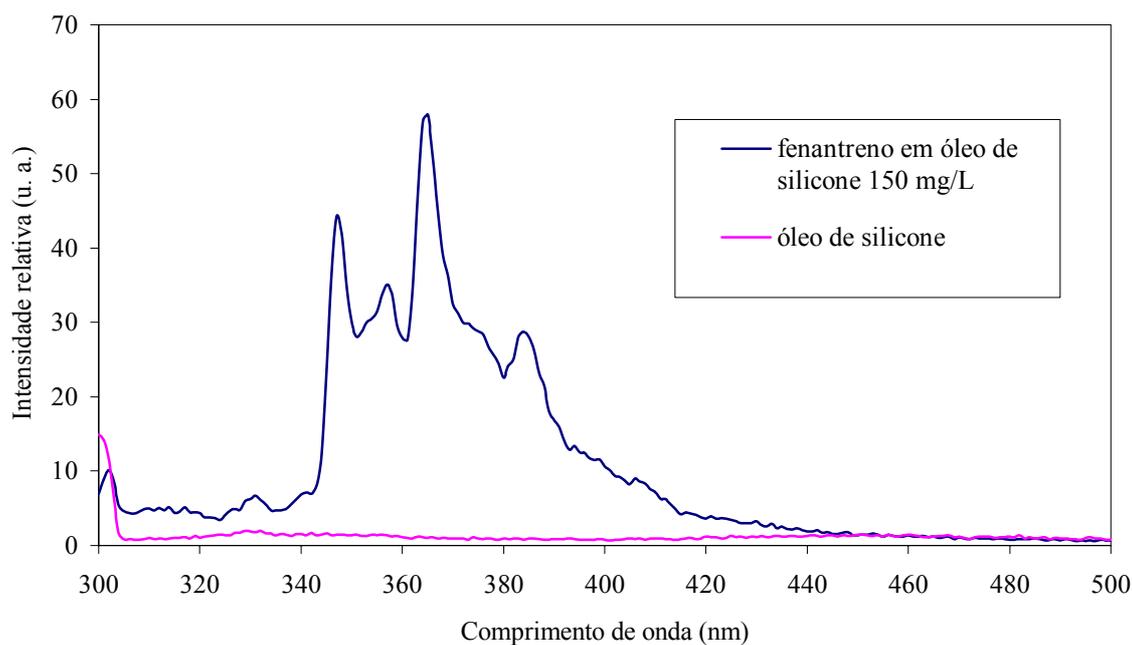


Figura 16 – Espectros de emissão por fluorescência de fenantreno e óleo de silicone com excitação em 298 nm

O espectro de emissão por fluorescência do fenantreno em óleo de silicone é semelhante àquele registrado na análise por fluorescência na modalidade *synchronous*.

As amostras contendo fenantreno em óleo de silicone foram irradiadas, sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo, até 100 horas, na presença e ausência de TiO_2 e surfactantes. Todo procedimento experimental nesta etapa foi realizado com amostras em duplicata (série A e série B).

A figura 17 registra os espectros de emissão por fluorescência do fenantreno irradiado sob lâmpada, sem catalisador ou surfactante. Através destes espectros observou-se o efeito fotoquímico da radiação proveniente da lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo sobre o fenantreno, retratado pela redução na intensidade de fluorescência nos espectros (Tabela 6). A degradação fotoquímica do fenantreno, neste caso, decorre de processo fotossensibilizado pelo próprio HPA e/ou fotólise sob radiação UV. Processos de dimerização, térmico ou fotoquímico (BOUAS-LAURENT *et al.*, 1980), não devem ocorrer no caso do fenantreno,

pois o impedimento estérico dificulta a aproximação das moléculas. Estas reações também podem alterar o perfil de fluorescência de um HPA.

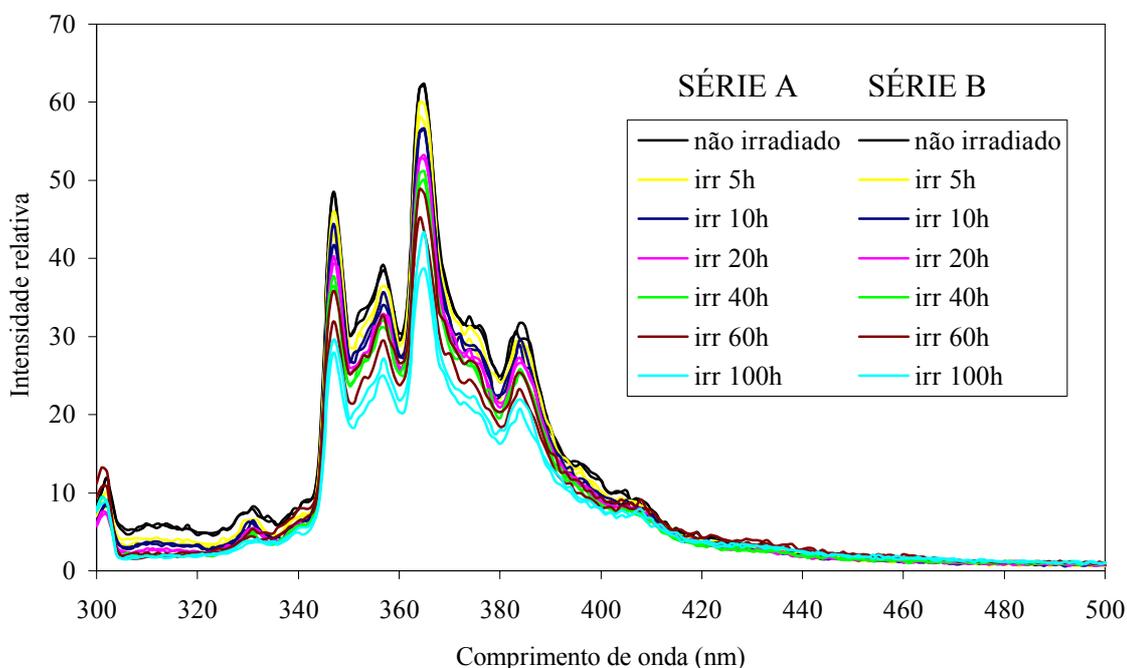


Figura 17 – Espectros de emissão por fluorescência de fenantreno em óleo de silicone irradiado sob lâmpada de vapor de mercúrio

A figura 18 mostra os espectros de emissão por fluorescência do fenantreno irradiado sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo durante processo fotocatalítico na presença de TiO_2 suportado na superfície do óleo. Observou-se que a redução na intensidade de fluorescência do fenantreno foi mais acentuada do que aquela observada no processo de degradação fotossensibilizada ou fotólise (Tabela 6). Neste caso, o processo fotocatalítico atuou em sinergia com o fotoquímico, possibilitando maior consumo de fenantreno.

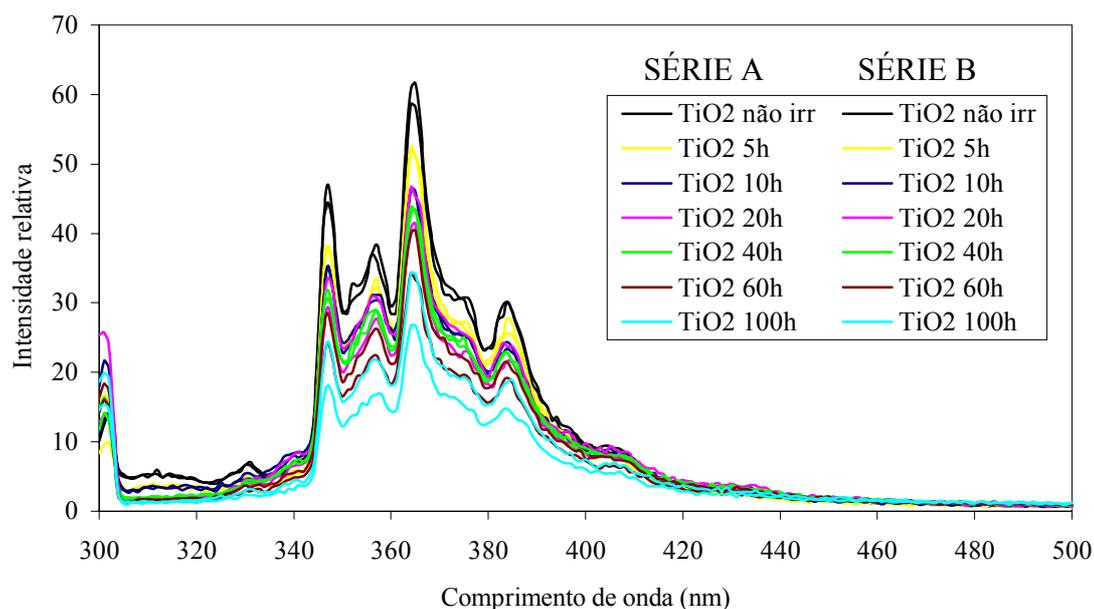


Figura 18 – Espectros de emissão por fluorescência de fenantreno em óleo de silicone durante processo fotocatalítico com TiO_2 sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo

Dentre os tensoativos testados no processo fotocatalítico, o que apresentou maior efeito sobre a degradação do fenantreno no meio micelar foi o surfactante catiônico, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), quando foi detectada nos espectros (Figura 19) maior redução na intensidade de fluorescência do HPA (Tabela 6) exposto à radiação sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo. A estrutura micelar que pode ser formada pelo surfactante catiônico pode solubilizar o fenantreno de tal forma que favoreça a reação deste HPA e um nucleófilo, formado durante o processo fotossensibilizado e fotocatalítico.

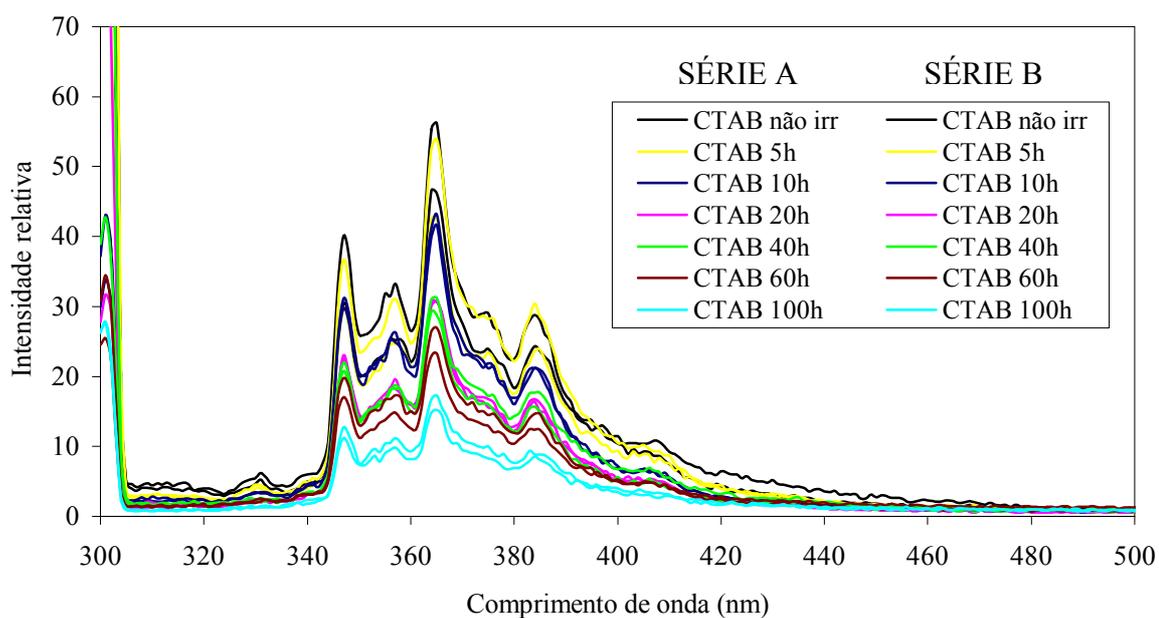


Figura 19 – Espectros de emissão por fluorescência de fenantreno com TiO_2 e CTAB em óleo de silicone irradiado sob lâmpada de vapor de mercúrio

Tabela 6 - Porcentagem* de fluorescência do fenantreno durante fotocatalise com surfactantes sob irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo

Tempo de irradiação	Não irradiado	Irradiado	Irradiado c/ TiO_2	TiO_2/SDS	TiO_2/CTAB	$\text{TiO}_2/\text{Triton}$
controle	100±3%	100±1%	100±2%	100±1%	100±6%	100±3%
5 horas	99±2%	91±4%	86±2%	86±3%	92±11%	100±2%
10 horas	100±1%	87±1%	86±1%	94±2%	77±1%	103±1%
20 horas	95±1%	82±1%	81±6%	83±2%	59±1%	93±1%
40 horas	97±3%	78±1%	80±1%	77±9%	63±5%	99±2%
60 horas	119±1%	79±6%	69±7%	67±3%	54±3%	90±7%
100 horas	117±3%	67±3%	59±8%	60±1%	37±3%	80±1%

* As porcentagens são correspondentes à área integrada dos espectros de fluorescência.

O valor médio obtido pela integração da área dos espectros de emissão por fluorescência do fenantreno sob degradação foi calculado com base na curva de calibração construída a partir das áreas dos espectros do HPA em óleo de silicone nas concentrações de 25, 50, 80, 100, 120 e 150 mg/L (Figura 20), obtendo-se assim, as concentrações relativas de fenantreno correspondentes à emissão do mesmo em todos os intervalos de exposição sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo (Tabela 7).

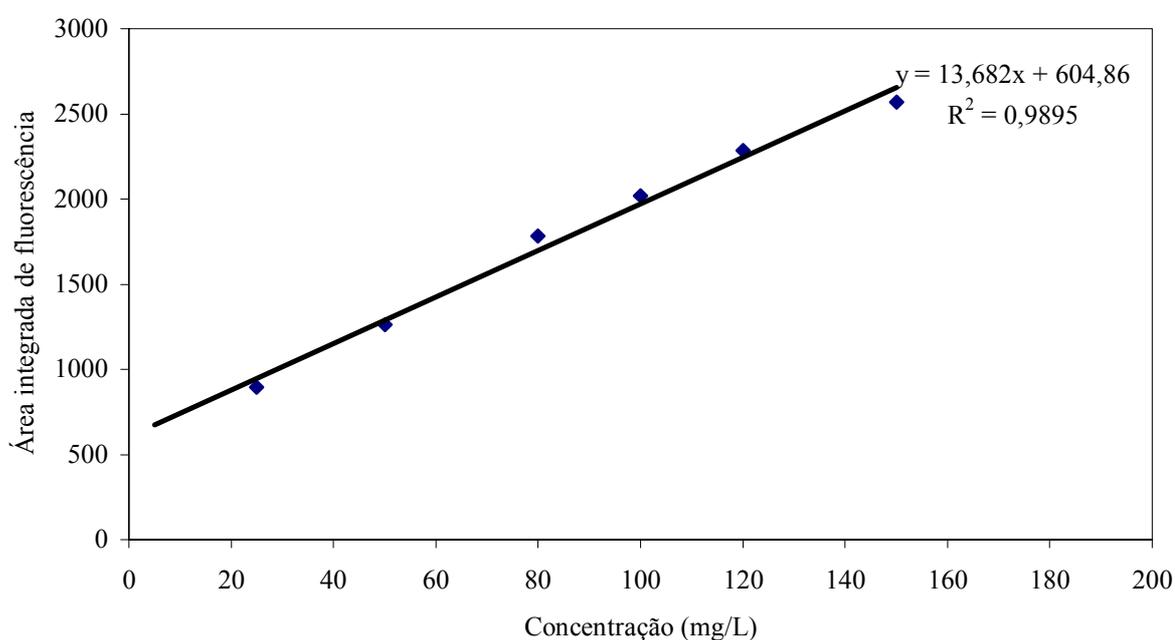


Figura 20 – Curva de calibração utilizada para determinar as concentrações de fenantreno no processo de degradação fotoquímica e fotossensibilizada sob radiação da lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo

Tabela 7 – Concentração relativa de fenantreno (mg/L) calculadas a partir dos espectros de fluorescência registrados após exposição sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo

	Irradiado	Irr. c/ TiO ₂	TiO ₂ /SDS	TiO ₂ /CTAB	TiO ₂ /Triton
Controle	158±1	146±4	141±2	134±11	134±7
5 horas	139±8	120±4	115±5	120±20	133±4
10 horas	131±2	118±1	130±3	94±3	139±3
20 horas	121±1	110±11	108±4	61±1	121±2
40 horas	113±1	108±2	97±16	68±9	132±4
60 horas	115±11	87±14	79±5	51±6	117±13
100 horas	92±6	67±15	66±1	21±5	98±1

O efeito térmico observado nas amostras de fenantreno expostas sob a radiação da lâmpada, praticamente não alterou a concentração do HPA no óleo de silicone. A temperatura média que as amostras atingiram durante a irradiação sob a lâmpada foi 34° C.

A partir dos dados da tabela 7, comparando as amostras irradiadas com e sem catalisador, fica claro que a presença do TiO₂ promove a degradação do fenantreno após 100 horas de exposição à irradiação sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo. Comparando os valores de concentração calculada para o fenantreno durante a degradação fotocatalítica nos meios micelares, notou-se que somente o CTAB (catiônico) aumentou a eficiência do processo fotocatalítico de degradação do fenantreno. O surfactante SDS (aniônico) praticamente não contribuiu para a degradação fotocatalítica do fenantreno e o Triton X-100 (não-iônico) interferiu negativamente, ou seja, desfavoreceu a fotocatalise. A ação do Triton X-100 pode ser explicada pela desativação dos sítios de adsorção na superfície do TiO₂. A estrutura do surfactante não-iônico (Figura 21) apresenta um poli-álcool [(O-CH₂-CH₂)_x] que pode ligar-se à superfície do catalisador, lacuna foto-gerada, através da nuvem eletrônica do oxigênio, competindo com outras espécies no processo de adsorção e posterior degradação do poluente, podendo assim, interferir também na geração de espécies reativas durante a fotocatalise do fenantreno.

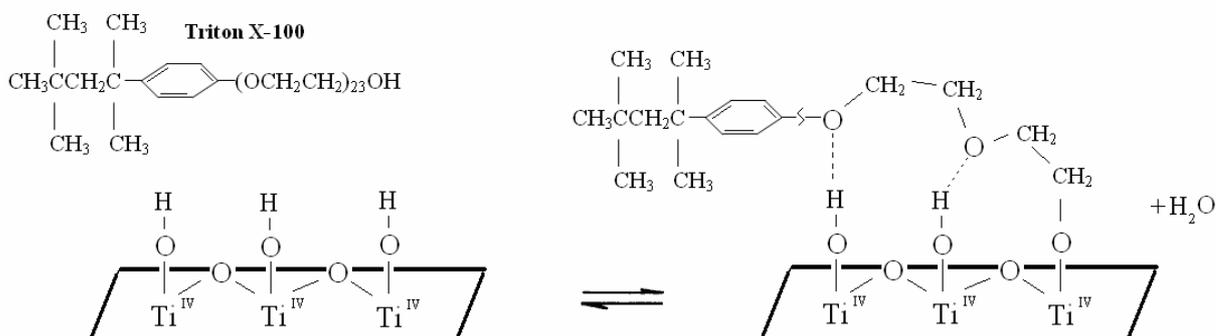


Figura 21 – Representação esquemática do processo de adsorção do Triton X-100 na superfície do TiO_2

A cinética de fotocatalise do fenantreno com TiO_2 apresentou comportamento de pseudo-primeira ordem com constante de velocidade observada ou aparente (k_{obs}) igual a $0,010 \text{ h}^{-1}$. Ajustes cinéticos da degradação do fenantreno com TiO_2 em meio micelar catiônico (CTAB) mostrou também comportamento de pseudo-primeira ordem com k_{obs} igual a $0,038 \text{ h}^{-1}$ (Figura 22). Observou-se que no meio micelar catiônico a constante de velocidade foi aproximadamente quatro vezes maior do que no processo fotocatalítico convencional.

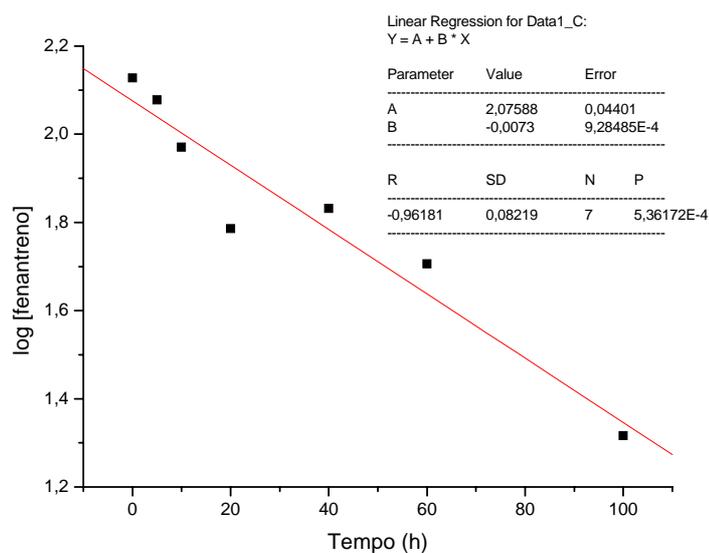


Figura 22 – Ajuste cinético de primeira ordem para os dados da degradação fotocatalítica com TiO_2 e CTAB durante 100 horas de irradiação sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo

3.3 Fotocatálise de petróleo com TiO_2 e surfactantes

3.3.1 Fotocatálise de petróleo sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo

Observou-se redução das áreas dos espectros de fluorescência dos componentes aromáticos de petróleo ou derivados após fotocatalise com TiO_2 (Figura 23)

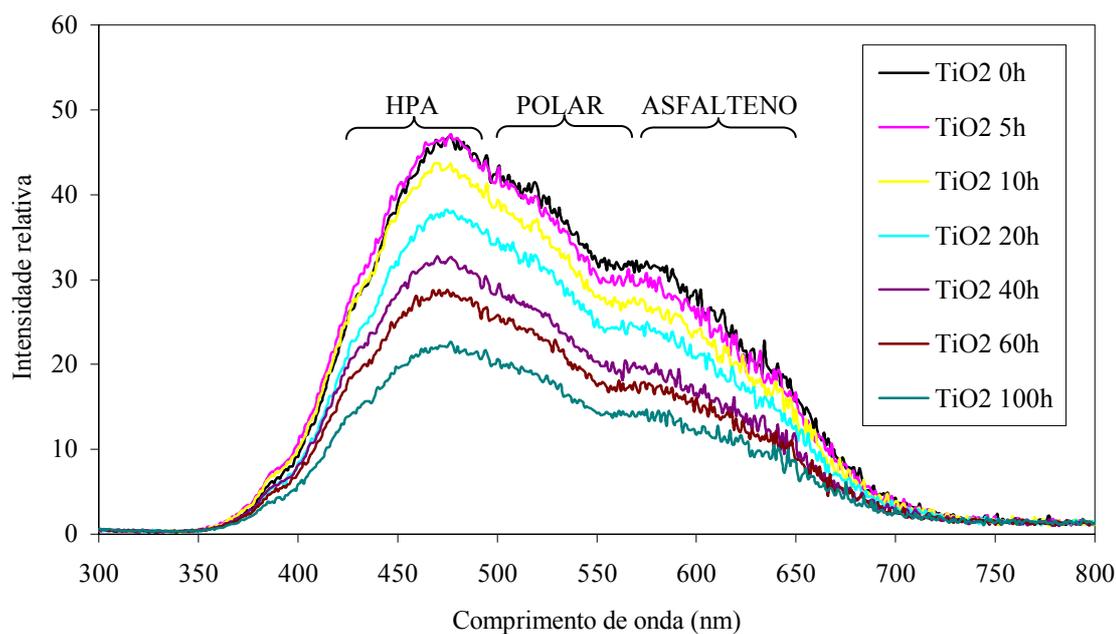


Figura 23– Espectros de fluorescência *synchronous* de petróleo em diclorometano registrados após fotocatalise com TiO_2 sob luz solar

A tabela 8 mostra as porcentagens das áreas dos espectros de fluorescência do petróleo irradiado sob luz artificial.

No processo fotocatalítico de degradação do petróleo em meio micelar não foi observado nenhum efeito favorável dos surfactantes após 100 horas de irradiação sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo.

Tendo em vista que o petróleo apresenta uma composição extremamente complexa, podendo absorver radiação na região do ultravioleta, visível e infravermelho, os mecanismos envolvidos no processo de fotodegradação deste óleo são variados (SANTANA, 2005). O mecanismo de degradação fotossensibilizada de petróleo, favorecido por componentes fotoreativos, absorvendo luz inclusive no visível, deve contribuir de forma significativa para a degradação do óleo, principalmente da fração mono e poliaromática com baixa massa molecular. Esta mesma fração do óleo bruto pode também sofrer fotólise quando exposta a radiação UV.

Tabela 8 – Porcentagem* de fluorescência do petróleo após 100 horas de fotocatalise com surfactantes sob irradiação com lâmpada de vapor de mercúrio

Tempo de irradiação	Petróleo/TiO ₂	Petróleo/TiO ₂ /SDS	Petróleo/TiO ₂ /CTAB	Petróleo/TiO ₂ /Triton
não irradiado	100 %	100 %	100 %	100 %
5 horas	95,8 %	98,7 %	99,3 %	96,7 %
10 horas	95,2 %	97,3 %	100,2 %	96,4 %
20 horas	92,2 %	96,1 %	98,2 %	97,0 %
40 horas	89,2 %	87,6 %	94,6 %	89,6 %
60 horas	83,9 %	83,5 %	88,1 %	88,4 %
100 horas	78,8 %	82,8 %	84,2 %	80,7 %

* As porcentagens são correspondentes à área integrada dos espectros.

3.3.2 Fotocatálise de petróleo sob luz solar

A tabela 9 mostra as porcentagens das áreas integradas dos espectros de fluorescência no petróleo durante o processo fotocatalítico com TiO₂ e surfactantes sob irradiação solar. Valores próximos a 50% foram encontrados para a degradação da fração fluorescente do petróleo após irradiação solar com intensidade média de 151 W/m², com exceção da amostra contendo o surfactante aniônico (SDS), a qual apresentou redução de aproximadamente 40% na área integrada dos espectros de fluorescência. Este tipo de surfactante (aniônico) não interferiu no processo de degradação do fenantreno (HPA de baixa massa molecular), mas neste caso de degradação de petróleo (HPA, polares e asfalteno) o surfactante aniônico provavelmente desfavoreceu a degradação fotocatalítica da fração mais pesada e refratária presente no petróleo.

Tabela 9 – Porcentagem* de fluorescência do petróleo após 100 horas de fotocatalise com surfactantes sob irradiação solar

Tempo de irradiação	Petróleo/TiO ₂	Petróleo/TiO ₂ / SDS	Petróleo/TiO ₂ / CTAB	Petróleo/TiO ₂ / Triton
não irradiado	100 %	100 %	100 %	100 %
5 horas	98,8 %	100 %	96,0 %	96,7 %
10 horas	91,5 %	95,8 %	92,6 %	89,6 %
20 horas	80,3 %	87,2 %	82,1 %	80,5 %
40 horas	67,0 %	73,5 %	70,6 %	67,1 %
60 horas	60,9 %	66,9 %	61,4 %	62,3 %
100 horas	49,2 %	58,1 %	49,8 %	49,5 %

* As porcentagens são correspondentes à área integrada dos espectros.

As figuras 24 e 25 mostram as intensidades de fluorescência com máximo a 480 e 580 nm, correspondente a HPA e asfalto de petróleo, respectivamente, durante 100 horas de fotocatalise com surfactantes sob luz solar. A análise cinética destes dados demonstrou que o decaimento na intensidade de fluorescência segue o mecanismo de pseudo-primeira ordem, tanto para o consumo de HPA (Figura 26) como para asfalto (Figura 27), ou seja, a velocidade da reação depende da concentração do substrato. As constantes de velocidade observadas (k_{obs}) e os respectivos coeficientes de correlação estão listados na tabela 10.

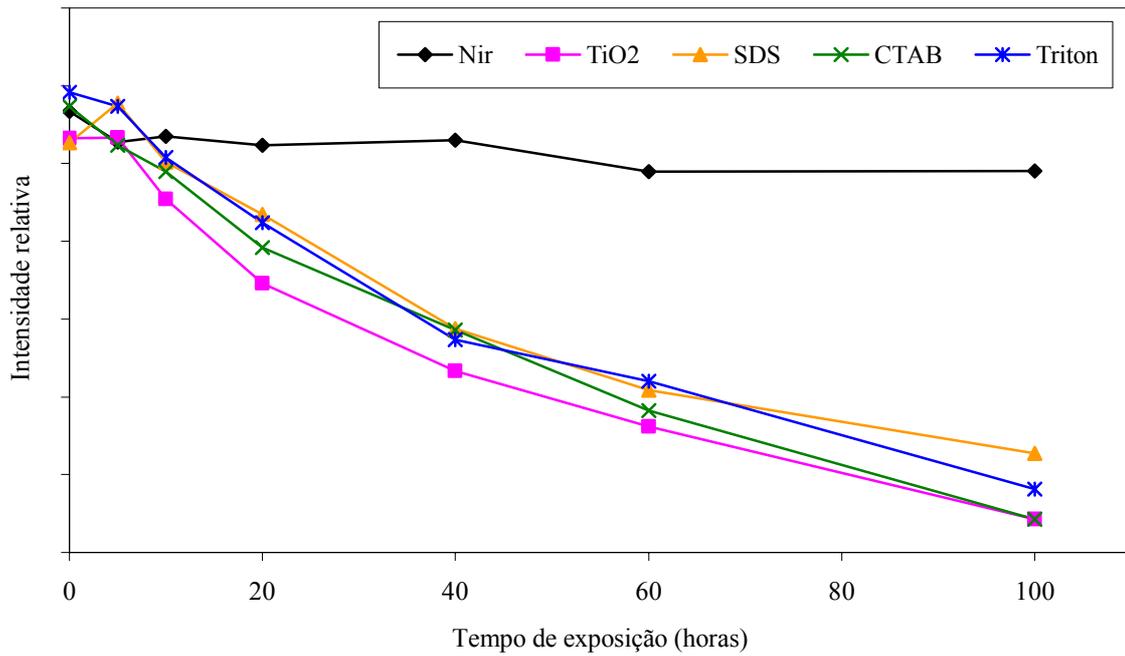


Figura 24 – Intensidade relativa de fluorescência a 480 nm correspondente a HPA de petróleo durante fotocatalise com TiO_2 e surfactantes sob luz solar

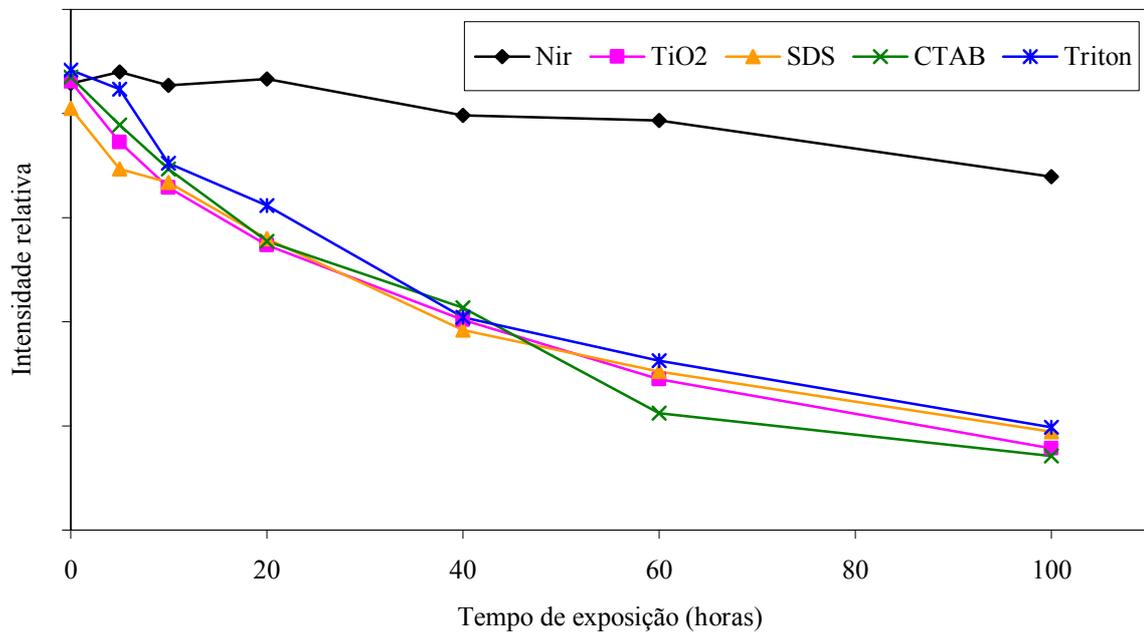


Figura 25 – Intensidade relativa de fluorescência a 580 nm correspondente a asfalto de petróleo durante fotocatalise com TiO_2 e surfactantes sob luz solar

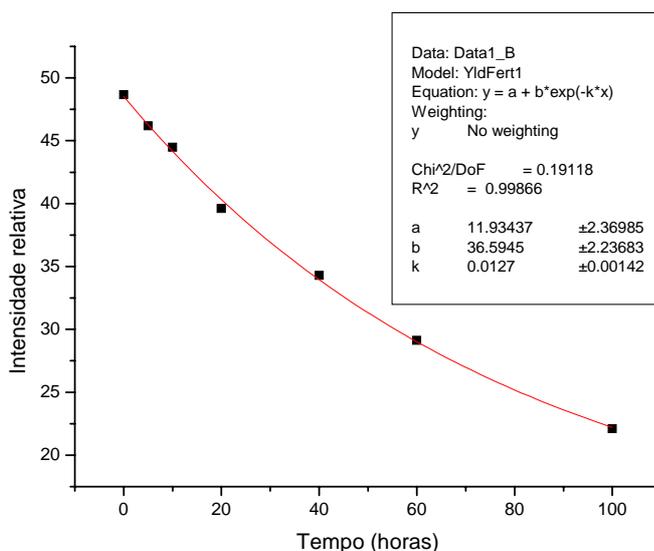


Figura 26 – Cinética de redução na intensidade de fluorescência de HPAs (480 nm) do petróleo com TiO₂/CTAB durante 100 horas de irradiação solar

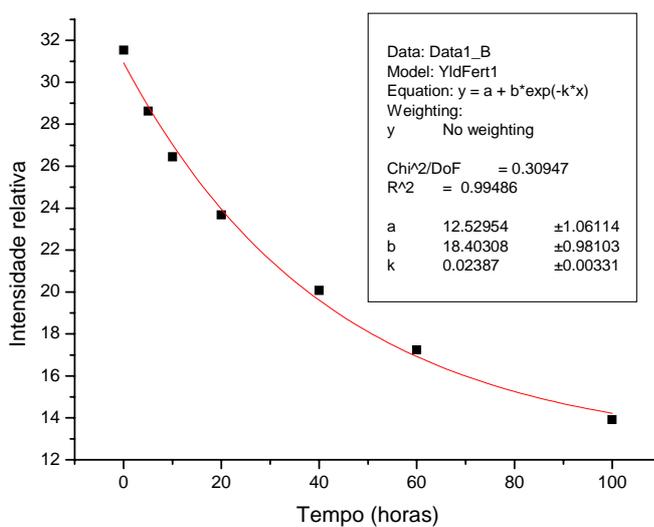


Figura 27 – Cinética de redução na intensidade de fluorescência de asfalto (580 nm) do petróleo com TiO₂ durante 100 horas de irradiação solar

Tabela 10 – Constantes de velocidade observadas para redução de fluorescência das frações de HPAs* e asfalto** de petróleo

λ_{\max}	TiO ₂		TiO ₂ /SDS		TiO ₂ /CTAB		TiO ₂ /Triton	
	k_{obs} (h ⁻¹)	R ²						
* 480 nm	0,0186	0,9901	0,0154	0,9700	0,0127	0,9987	0,0165	0,9939
** 580 nm	0,0239	0,9949	0,0224	0,9952	0,0223	0,9918	0,0237	0,9927

3.3.3 Análise da fração asfáltica do petróleo

A figura 28 mostra transmissão ótica registrada pelo Turbiscan durante 40 minutos de análise do petróleo após 100 horas de processo fotocatalítico sob irradiação solar. No eixo X e Y estão indicados respectivamente os valores de altura da célula ótica em milímetros e porcentagem de transmissão da amostra a 850 nm. A variação da transmissão pela amostra é decorrente da precipitação da fração correspondente a asfalteno de petróleo.

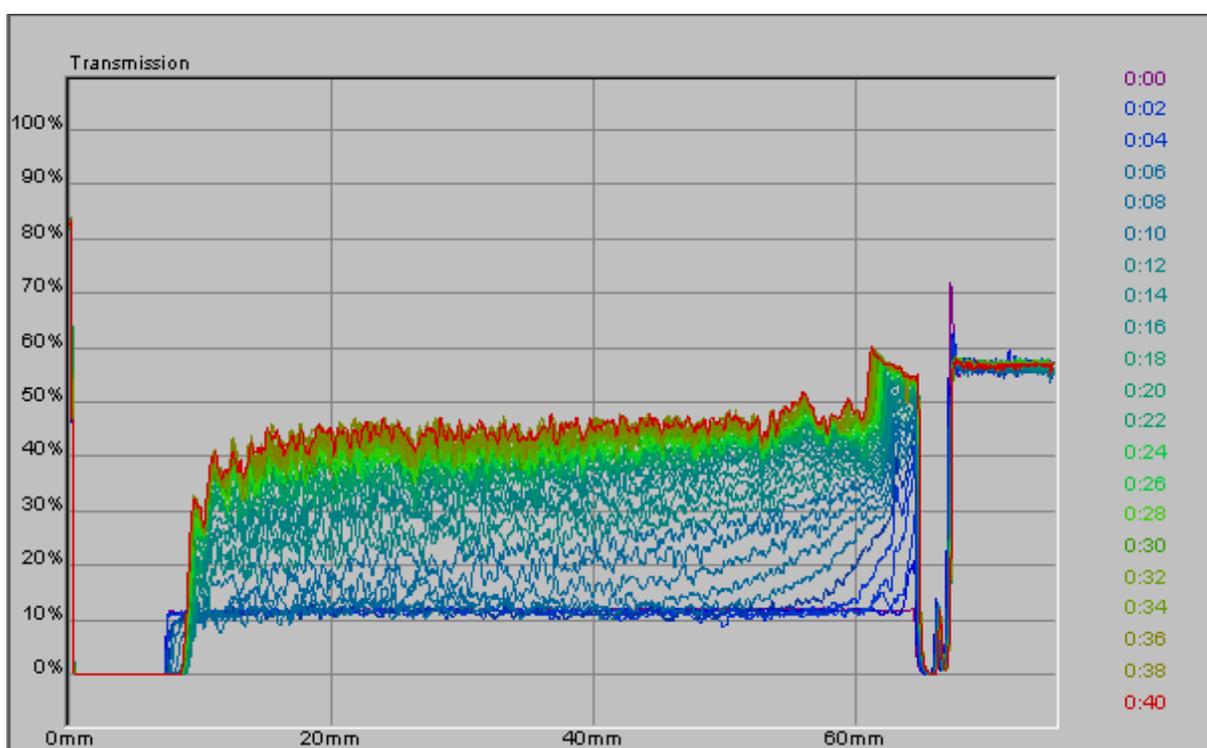


Figura 28 – Transmissão ótica a 850 nm do petróleo após 100 horas de fotocatalise com TiO_2 sob luz solar

Na tabela 11 estão registrados os valores de altura da coluna do precipitado correspondente à fração asfáltica do petróleo após 100 horas de fotocatalise micelar sob luz solar.

Tabela 11 – Asfalteno de petróleo durante o processo fotocatalítico com surfactantes

	Petróleo/TiO ₂	Petróleo/TiO ₂ / SDS	Petróleo/TiO ₂ / CTAB	Petróleo/TiO ₂ / Triton
Altura da coluna de asfalteno na célula de análise				
0 h	0,47 mm	0,47 mm	0,47 mm	0,47 mm
100 h	1,32 mm	0,89 mm	1,17 mm	1,42 mm
Δ altura	0,85 mm	0,42 mm	0,70 mm	0,95 mm
Porcentagem de asfalteno no petróleo irradiado				
Petróleo não irradiado 0,8%	2,3%	1,6%	2,0%	2,5%

Através dos valores correspondentes à altura da coluna do precipitado foi possível correlacionar o efeito da radiação solar com a alteração da fração asfáltica do óleo. Observou-se que o processo fotocatalítico micelar alterou a transmissão do petróleo a 850 nm em função do tempo de precipitação. Na amostra de petróleo com TiO₂ e o surfactante aniônico (SDS), a altura da célula de análise correspondente à coluna do precipitado (asfalteno), inicialmente equivalente a 0,47 mm, foi alterada para 0,89 mm após 100 horas de reação fotocatalítica de degradação do petróleo. O teor de asfalteno dobra durante a irradiação de petróleo com TiO₂ e SDS, porém torna-se em média três vezes maior no processo fotocatalítico convencional com TiO₂ ou durante a fotocatalise com CTAB ou Triton X-100.

O processo fotocatalítico com TiO₂, na presença ou não dos surfactantes testados neste trabalho, contribui para o aumento relativo da fração de asfalteno no óleo avaliado, o que pode ser discutido em função da degradação da fração aromática (HPA), mais reativa, cujos intermediários são espécies radiculares que podem agregar na fração mais estável do petróleo (asfalteno), aumentando a concentração relativa destes refratários. O surfactante aniônico (SDS) é aquele que menos contribuiu para a degradação da fração aromática do petróleo quando submetido ao processo fotocatalítico sob luz solar, fato este, observado na análise por fluorescência, e conseqüentemente este meio reacional é aquele que menos contribuiu para o aumento relativo da fração asfáltica do petróleo.

4 CONCLUSÕES

A degradação fotocatalítica do fenantreno em óleo de silicone foi significativamente favorecida na presença do surfactante catiônico (CTAB), reduzindo a concentração relativa do HPA de 150 mg/L para 21 mg/L no meio micelar, após 100 horas de irradiação sob a lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo protetor. A cinética de pseudo-primeira ordem para o consumo de fenantreno ocorreu com k_{obs} igual a $0,038 \text{ h}^{-1}$, isto é, quatro vezes maior que no processo fotocatalítico convencional com TiO_2 .

As áreas dos espectros de fluorescência *synchronous* do petróleo após 100 horas de processo fotocatalítico sob lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo protetor indicaram que todos os surfactantes testados desfavorecem o processo de degradação dos aromáticos de petróleo.

Durante a fotocatalise do filme de petróleo irradiado durante 100 horas sob luz solar observou-se que o surfactante aniônico (SDS) desfavoreceu o processo de degradação de aromáticos do petróleo. Os tensoativos CTAB e Triton X-100 não influenciaram na degradação fotocatalítica dos componentes fluorescentes do óleo. A análise cinética destes dados demonstrou que o decaimento na intensidade de fluorescência segue o mecanismo de pseudo-primeira ordem, tanto para o consumo de HPA como para asfalteno, ou seja, a velocidade da reação depende da concentração do substrato.

O processo fotocatalítico com TiO_2 e a fotocatalise com surfactantes contribuíram para o aumento da fração asfáltica do petróleo quando irradiado 100 horas sob luz solar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). ASTM D 7061-04: Test method for measuring n-heptane induced phase separation of asphaltene-containing heavy fuel oils as separability number by an optical scanning device. West Conshohocken, 2004.

ANPO, M.; CHIBA, K.; TOMONARI, M.; COLUCCIA, S.; CHE, M.; FOX, M. A. Photolysis on native and platinum-loaded TiO₂ and ZnO catalysts: Origin of different reactivities on wet and dry metal oxides. *Bull. Chem. Soc. Jpn*, v. 64, p. 543-551, 1991.

ATWOOD, D.K.; FERGUSON, R.L., An example study of the weathering of spilled petroleum in a tropical marine environment: IXTOC-1 *Bull. Mar Sci.*, v. 32(1), p. 1-13, 1982.

BEDDING, N. D.; TAYLOR, P. N.; LESTER, J. N. Physicochemical behaviour of polynuclear aromatic hydrocarbons in primary sedimentation I: Batch studies. *Environmental technology*, v. 16, p. 801-812, 1995.

BERTRAND, P.; PITTION, J. L.; BERNAUD, C. Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its chemical composition. *Adv. Org. Geochem.*, v. 10, p. 641-647, 1985.

BOESE, B. L.; LAMBERSON, J. O.; SWARTZ, R. C.; OZRETICH, R.; COLE, F. Photoinduced toxicity of HPAs and alkylated HPAs to a marine infaunal amphipod. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, v. 34, p. 235-240, 1998.

BORSATO, D.; MOREIRA, I.; GALÃO, O. F. **Detergentes Naturais e Sintéticos**. Londrina: editora UEL, 1999.

BOUAS-LAURENT, H.; CASTELLAN, A.; DESVERGNE, J. P. From anthracene photodimerization to jaw photochromic materials and photocrows. *Pure Appl. Chem.* v. 52, p. 2633, 1980.

CLARK, R. B. **Marine Pollution**. Oxford: Oxford University Press, 1989.

CORRÊA, R. J. **Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete para petróleo e algumas de suas frações**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.

COUTINHO, M. C. **Estudo dos efeitos da irradiação solar no rendimento quântico de fluorescência de petróleo**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.

DEGUSSA. **Aerosil & Silanes, Technical Information**, 2002.

DI MAURO, E.; GUEDES, C. L. B., NASCIMENTO, O. R. Multifrequency (x-band to w-bando) CW EPR of the organic free radical in petroleum asphaltene. *Appl. Magn. Reson.* v. 29, p. 569-575, 2005.

EMPALUX. Lâmpada de vapor de sódio e mercúrio. Disponível em: <<http://www.empalux.com.br>>. Acessado em: 27 abr. 2005.

GUEDES, C. L. B. **Foto-oxigenação sensibilizada de ricinoleato de metila: Estudos visando aproveitamento de óleo de mamona.** Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1989.

GUEDES, C. L. **Intemperismo fotoquímico de petróleo brasileiro sobre água do mar: Estudo do processo natural e do efeito da adição de tetrafenilporfina** B. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.

GUEDES, C. L. B.; DI MAURO, E.; ANTUNES, V.; MANGRICH, A. S. Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy. *Marine Chemistry*, v. 84, p. 105, 2003.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* v. 95, p. 69-96, 1995.

LEE, R. F. Photo-oxidation and photo-toxicity of crude and refined oils. *Spill Sci. Tech. Bull.*, v. 8, p. 157-161, 2003.

LITERATHY, P.; HAIDER, S.; SAMBAN, O.; MOREL, G. Experimental studies on biological and chemical oxidation of dispersed oil in seawater. *Water Sci. Technol.*, v. 24, p. 845-856, 1989.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*, v. 19, p. 497, 1996.

MACKAY, G. D. M.; MCLEAN, A. Y.; BETANCOURT, O. J.; JOHSON, B. D. The formation of water-in-oil emulsions subsequent to an oil spill. *J. Inst. Pet.*, v. 59, p. 164-172, 1973.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. *Química Nova*, v.24, p. 87, 2001.

MARTIN B. A.; CAWLEY S. J. Onshore and offshore petroleum seepage: Contrasting a conventional study in Papua New Guinea and airborne laser fluorosensing over the Arafura sea. *APEA J.*, v. 31, p. 333-353, 1991.

MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y. **Structure and Dynamics of Asphaltenes.** NY: Plenum Press, 1998.

National Academy of Sciences. **Oil in the Sea, Inputs, Fates and Effects.** Washington, DC: National Academy Press, 1985.

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, p. 121, 1997.

NICODEM, D. E.; FERNANDES, M. C. Z.; GUEDES, C. L. B.; CORREA, R. J.; SEVERINO, D.; COUTINHO, M.; SILVA, J. Photochemistry of petroleum. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, v. 26, p. 219-238, 2001.

NICODEM, D. E.; GUEDES, C. L. B.; CORREA, R. J. Photochemistry of petroleum - I. Systematic study of a brazilian intermediate crude oil. *Marine Chemistry*, v. 63, p. 93-104, 1998.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biosurfactantes: Propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 25, p. 772, 2002.

SANTANA, E. F. **Estudos mecanísticos de fotooxidação do petróleo** Tese de doutorado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

SCOTT, M. J.; JONES, M. N. The biodegradation of surfactants in the environment. *Biochimica et Biophysica Acta*, v. 1508, p. 235, 2000.

SEGATO, T. P. **Estudo e otimização da fotocatalise com TiO₂ (P25) aplicado e suportado em superfície de filme de petróleo sob luz solar**. Trabalho de conclusão de curso, Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, 2004.

THEOBALD, N. Investigation of 'petroleum hydrocarbons' in seawater, using high performance liquid chromatography with fluorescence detection. *Mar Pollut. Bull.*, v. 20(3), p. 134-140, 1989.

THINGSTAD, T.; Pengerud, B. The Formation of "Chocolate. Mousse" from Statfjord Crude Oil and Seawater. *Marine Pollution Bulletin*, v. 14, p. 214-216, 1983.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. 2 ed. NY: Springer-Verlag, 1984.

WANG, X.; MULLINS, O. C. Fluorescence lifetime studies of crude oils. *Appl. Spect.*, v. 48(8), p. 977-984, 1994.

YAMADA, M., TAKADA, H., TOYODA, K., YOSHIDA, A. SHIBATA, A. NOMURA, H., WADA, M., NISHIMURA, M., OKAMOTO, K. and OHWADA, K. Study on the fate of petroleum-derived polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the effect of chemical dispersant using an enclosed ecosystem, mesocosm. *Mar. Pollut. Bull.*, v. 47, p. 105-113, 2003.

ZIOLLI, R. L.; JARDIM, W. F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. *Química Nova*, v. 21, p. 319-325, 1998.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)