

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA

LABORATÓRIO DE FOTOQUÍMICA

TESE DE DOUTORADO:

**ESTUDOS MECANÍSTICOS DE FOTOOXIDAÇÃO
DO PETRÓLEO**

DOUTORANDA:

ELIZABETE FRANCISCA DE SANTANA

ORIENTADOR:

DAVID ERNEST NICODEM

RIO DE JANEIRO

2005

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Tese submetida ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, junto ao Departamento de Química Orgânica.

Dr. David Ernest Nicodem IQ-UFRJ (orientador e presidente da banca)

Dra. Carmen Luisa Barbosa Guedes DQ- UEL/PR

Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado IQ- UFU/MG

Dra. Nanci C. de Lucas Garden IQ- UFRJ

Dra. Elizabeth Roditi Lachter IQ-UFRJ

Dra. Rosaly Silveira Silva IQ-UFF (suplente)

Dr. Simon Garden IQ- UFRJ (suplente)

FICHA CATALOGRÁFICA

SANTANA, Elizabete Francisca de

**Estudos Mecanísticos de Fotooxidação do Petróleo.
Rio de Janeiro, UFRJ, IQ, 2005.**

xxv, 167 p.

Tese: Doutor em Ciências (Química Orgânica)

1. Petróleo 2. HPA 3. Radicais livres
4. Oxigênio singlete 5. Fotoquímica

I. Universidade Federal do Rio de Janeiro

II. Título

RESUMO

Os mecanismos envolvidos no intemperismo fotoquímico do petróleo foram investigados através das transformações observadas em amostras submetidas à irradiação solar, a processos com geração de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e a processos com geração de radicais livres. Oxigênio singlete foi gerado a partir da irradiação de tetrafenilporfina (TFP) por um laser de comprimento de onda de 632,8 nm. Radicais livres foram gerados a partir da decomposição térmica do peróxido de benzoíla.

Esse estudo focalizou a fração aromática do petróleo, especificamente alguns compostos chave reativos a fotooxidação presentes na fração aromática, possíveis de serem monitorados por fluorescência e CG/EM.

A reatividade de seis marcadores HPA (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) foi estudada em clorobenzeno. Posteriormente, a reatividade de antraceno e fenantreno foi estudada em três meios reacionais diferentes: clorobenzeno, fração aromática e petróleo que foram submetidos à ação de radicais livres, de oxigênio singlete e da irradiação solar. Análises por fluorescência de emissão mostraram a participação efetiva do $^1\text{O}_2$ na fotodegradação dos compostos submetidos à irradiação solar. Os rendimentos quânticos de consumo de antraceno e fenantreno por $^1\text{O}_2$ foram calculados.

Análises por CG/EM e por fluorescência sincronizada monitoraram as transformações do extrato da fração aromática submetida à ação de radicais livres, de oxigênio singlete e da irradiação solar e da fração aromática do petróleo bruto submetido à ação de radicais livres e da irradiação solar.

As análises por CG/EM mostraram que na irradiação solar de petróleo bruto, o papel dos radicais livres na fotodegradação e intemperismo dos compostos presentes na fração aromática foi predominante enquanto que na irradiação solar direta do extrato da fração aromática, os dois mecanismos, radicais livres e oxigênio singlete, foram competitivos.

As análises por fluorescência sincronizada mostraram que os compostos fluorescentes presentes na fração aromática do petróleo submetido à luz solar sofreram influência das duas espécies enquanto que no extrato da fração aromática diretamente exposta à luz solar houve maior influência do oxigênio singlete.

Estudos de fluorescência sobre a influência do meio oxigenado na fração aromática durante a irradiação solar demonstraram que o consumo dos compostos aromáticos foi inibido pela ausência de oxigênio e que dentro das condições experimentais realizadas, os processos de degradação sem oxigênio não ocorreram.

Foi mostrado, a partir dos resultados obtidos, que nos processos de fotooxidação de petróleo no ambiente, oxigênio singlete é importante na oxidação dos HPA de maior massa molecular e que radicais livres tem alguma importância na oxidação dos HPA de menor massa molecular.

ABSTRACT

The mechanisms involved in the photochemical weathering of the petroleum were investigated through the transformations observed in samples submitted to solar irradiation, to processes with generation of singlet oxygen and to processes with generation of free radicals. Singlet oxygen was generated in the system starting from the tetraphenylporphine (TFP) irradiation for a laser of wavelength of 632,8 nm. Free radicals were generated in the system by thermal decomposition of benzoylperoxide.

This study focused on the aromatic fraction of petroleum, specifically some components key reactive to photooxidation present in the aromatic fraction, which could be monitored by fluorescence and GC/MS.

The reactivity of six markers PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) were studied in chlorobenzene. Later, the reactivity of anthracene and phenantrene were studied to three different systems, chlorobenzene, the aromatic fraction and petroleum. This was submitted to the action of free radicals, of singlet oxygen and of solar irradiation. Analyses for fluorescence emission showed the effective participation of $^1\text{O}_2$ in the photodegradation of the components submitted to the solar irradiation. The quantum yields of anthracene and phenantrene consumption by $^1\text{O}_2$ were calculated.

Analyses by GC/MS and synchronous fluorescence monitored the transformations of the extract of aromatic fraction submitted to the action of free radicals, to singlet oxygen and solar irradiation and of aromatic fraction of the petroleum submitted to free radicals and solar irradiation.

Analyses by GC/MS showed that in the solar irradiation of crude petroleum, the role of free radicals in the photodegradation and weathering of the aromatic fraction was predominant while for solar irradiation of the extract of aromatic fraction, both mechanisms: free radicals and singlet oxygen, were competitive.

Analyses by synchronous fluorescence showed that the fluorescent components present in the aromatic fraction of petroleum submitted to the solar light presented influence of the two species while the extract of aromatic fraction directly exposed to the solar light suffered a larger influence by singlet oxygen.

Fluorescence studies on the influence of the oxygen on the aromatic fraction during solar irradiation demonstrated that the consumption of the aromatic components was inhibited by the absence of oxygen and that under the experimental conditions used, the degradation processes required oxygen.

It was shown here that singlet oxygen, in the processes of environmental photooxidation of the petroleum, is important for the oxidation of higher molecular weight PAH and that free radicals have some importance in the oxidation of smaller PAH.

ÍNDICE GERAL

PÁGINA DE ASSINATURAS	ii
FICHA CATALOGRÁFICA.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	vi
ÍNDICE GERAL	viii
ÍNDICE DE TABELAS	xviii
ÍNDICE DE FIGURAS	xix
ÍNDICE DE ESQUEMAS	xxiv
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xxv

I -INTRODUÇÃO

I.1 - Acidentes com petróleo.....	1
I.2 - A natureza do petróleo	1
I.3 - Intemperismo	3
I.4 - INTEMPERISMO FOTOQUÍMICO	4
I.4.1- Composição do óleo alterado pelo intemperismo	4
I.4.2 - Mudanças fotoquímicas no óleo	5
I.4.3 – Toxicidade.....	8
I.5 - Fluorescência.....	11
I.5.1 - A técnica	12
I.5.2 - Efeito filtro.....	12
I.6 - Cromatografia Gasosa.....	13
I.7 - MECANISMOS DE FOTODEGRADAÇÃO	14
I.7.1 - Oxidação via oxigênio singlete	17
I.7.2 - Oxidação via radicais livres	21
I.8 - OBJETIVOS	26

II - EXPERIMENTAL

II.1 – REAGENTES E SOLVENTES	27
------------------------------------	----

II.2 – EQUIPAMENTOS.....	28
II.3 - ESTUDO DOS MARCADORES QUÍMICOS DO TIPO HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)	29
II.3.1 - Estudos preliminares de absorção eletrônica (UV-VIS).....	29
II.3.2 – Seleção do método de fluorescência	29
II.3.3 - ESTUDOS DE REATIVIDADE DOS MARCADORES QUÍMICOS HPA EM CLOROBENZENO	29
II.3.3.a - REATIVIDADE DOS MARCADORES QUÍMICOS HPA COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)	30
II.3.3.a.1 - Preparação das amostras	30
II.3.3.a.2 - Geração de radicais livres	30
II.3.3.a.3 - Análise dos HPA por fluorescência de emissão.....	31
II.3.3.b - REATIVIDADE DOS MARCADORES QUÍMICOS HPA COM USO DO LASER/TFP (AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE)	31
II.3.3.b.1 - Geração de Oxigênio Singlete - Sistema de irradiação com <i>laser/</i> TFP	31
II.3.3.b.2 - Preparação das amostras	32
II.3.3.b.3 - Irradiação com <i>laser/</i> TFP – Geração de $^1\text{O}_2$	32
II.3.3.b.4 - Análise dos HPA por fluorescência de emissão	32
II.3.3.c - CINÉTICA DE CONSUMO DO ANTRACENO	33
II.3.3.c.1 - Preparação da amostra e Irradiação com <i>laser/</i> TFP – Geração de $^1\text{O}_2$	33
II.3.3.c.2 - Análise de antraceno por fluorescência de emissão	33
II.4 - ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE FORMAÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE - LASER/ TETRAFENILPORFINA (TFP)	33
II.4.1 - Pureza de TFP	33
II.4.2 - Evidência de formação de $^1\text{O}_2$ no sistema <i>laser/</i> TFP	33
II.4.3 - Aferição da potência do <i>laser</i> He-Ne	34
II.4.3.a - Análise de DFBB por fluorescência sincronizada	34
II.5 - SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA DO PETRÓLEO	35

II.6 - ESTUDO DA REATIVIDADE DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS À FRAÇÃO AROMÁTICA	36
II.6.1 - Preparação da amostra adicionada de antraceno e fenantreno	36
II.6.2 - Tratamentos efetuados sobre o extrato da fração aromática adicionada de antraceno e fenantreno	36
II.6.2.a - TRATAMENTO DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS À FRAÇÃO AROMÁTICA COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES).....	38
II.6.2.a.1 - Preparação das amostras	38
II.6.2.a.2 - Geração de radicais livres	38
II.6.2.a.3 - Análise de antraceno e fenantreno por fluorescência de emissão	38
II.6.2.b - TRATAMENTO DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS À FRAÇÃO AROMÁTICA COM USO DE LASER/TFP (AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE).....	39
II.6.2.b.1 - Preparação das amostras	39
II.6.2.b.2 - Irradiação com <i>laser</i> /TFP - Geração de $^1\text{O}_2$	39
II.6.2.b.3 - Análise de antraceno e fenantreno por fluorescência de emissão.....	39
II.6.2.c - TRATAMENTO DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS À FRAÇÃO AROMÁTICA SOB IRRADIAÇÃO SOLAR	40
II.6.2.c.1 - Preparação das amostras	40
II.6.2.c.2 - Exposição das amostras do extrato da fração aromática de petróleo	40
II.6.2.c.3 - Análise de antraceno e fenantreno por fluorescência de emissão	40
II.7 - ESTUDO DA REATIVIDADE DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS AO PETRÓLEO BRUTO	41
II.7.1 - TRATAMENTO DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS AO PETRÓLEO COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES).....	42
II.7.1.a - Preparação das amostras	42
II.7.1.b - Geração de radicais livres	42
II.7.1.c - Separação da Fração Aromática.....	42

II.7.1.d - Análise de antraceno e fenantreno por fluorescência de emissão	42
II.7.2 - TRATAMENTO DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS AO PETRÓLEO SOB IRRADIAÇÃO SOLAR	43
II.7.2.a - Preparação das amostras para irradiação.....	43
II.7.2.b - Exposição das amostras de petróleo bruto.....	43
II.7.2.c - Metodologia de cálculo de diluições.....	44
II.7.2.d - Separação da fração aromática.....	44
II.7.2.e - Análise de antraceno e fenantreno por fluorescência de emissão	45
II.8 - ESTUDO DA REATIVIDADE DA FRAÇÃO AROMÁTICA	46
II.8.1 - Separação da fração aromática.....	46
II.8.2 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)	46
II.8.2.a - Preparação das amostras	46
II.8.2.b - Geração de radicais livres	47
II.8.2.c - Análise da fração aromática tratada com peróxido de benzoíla (ação de radicais livres)	47
II.8.2.c.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)	47
II.8.2.c.2 - Fluorescência sincronizada	47
II.8.2.c.3 - Preparação da amostra para análise cromatográfica.....	48
II.8.2.c.4 - Cromatografia em fase gasosa (CG /DIC)	48
II.8.2.c.5 - Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM).....	48
II.8.2.c.6 – Repetibilidade.....	49
II.8.3 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA COM USO DE LASER/TFP (AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE).....	49
II.8.3.a - Preparação das amostras	49
II.8.3.b - Irradiação com <i>laser</i> /TFP	49
II.8.3.c - Extração de TFP	50
II.8.3.d - Análise da fração aromática submetida ao oxigênio singlete	50

II.8.3.d.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)	50
II.8.3.d.2 - Fluorescência sincronizada	51
II.8.3.d.3 - Preparação das amostras para análise cromatográfica	51
II.8.3.d.4 - Cromatografia em fase gasosa (CG/ DIC)	51
II.8.3.d.5 - Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM).....	51
II.8.4 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA SOB IRRADIAÇÃO SOLAR....	
II.8.4.a - Preparação das amostras	52
II.8.4.b - Exposição das amostras do extrato da fração aromática de petróleo.....	52
II.8.4.c - Análise da fração aromática.....	52
II.8.4.c.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)	52
II.8.4.c.2 - Fluorescência sincronizada	53
II.8.4.c.3 - Preparação das amostras para análise cromatográfica	53
II.8.4.c.4- Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM).....	53
II.8.4.d- ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO NA DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA DURANTE A IRRADIAÇÃO SOLAR	54
II.8.4.d.1 - Preparação das amostras	54
II.8.4.d.2 - Irradiação solar	54
II.8.4.d.3 - Análise de fluorescência sincronizada.....	54
II.9 - ESTUDO DA REATIVIDADE DO PETRÓLEO BRUTO	55
II.9.1 – DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO BRUTO COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)	55
II.9.1.a - Preparação das amostras	55
II.9.1.b - Geração de radicais livres.....	55
II.9.1.c - Separação da fração aromática.....	55
II.9.1.d - Análise da fração aromática.....	56
II.9.1.d.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)	56
II.9.1.d.2 - Fluorescência sincronizada.....	56

II.9.1.d.3 - Preparação da amostra para análise cromatográfica	56
II.9.1.d.4 - Cromatografia em fase gasosa (CG/ DIC)	57
II.9.1.d.5 - Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM).....	57
II.9.2 – DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO BRUTO SOB IRRADIAÇÃO SOLAR	57
II.9.2.a - Preparação das amostras	57
II.9.2.b - Exposição das amostras de petróleo bruto.....	57
II.9.2.c - Separação da fração aromática	58
II.9.2.d - Análise da fração aromática.....	58
II.9.2.d.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)	58
II.9.2.d.2 - Fluorescência sincronizada.....	58
II.9.2.d.3 - Preparação da amostra para análise cromatográfica	59
II.9.2.d.4 - Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM).....	59
II.9.2.d.5 - Medidas de fluorescência sincronizada, em meios oxigenado e desoxigenado, da fração aromática do petróleo irradiado sob luz solar	59
II.9.2.d.5.1 - Preparação das amostras	59
II.9.2.d.5.2 - Análise de fluorescência sincronizada.....	60
III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	
III.1 - ESTUDO DOS MARCADORES QUÍMICOS DO TIPO HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) – REATIVIDADE À AÇÃO DO OXIGÊNIO SINGLETE E A RADICAIS LIVRES	61
III.1.1 - Considerações gerais	61
III.1.2 - Estudos preliminares de absorção eletrônica (UV-VIS).....	62
III.1.3 – Seleção do método de fluorescência.....	62
III.1.4 - METODOLOGIA DE GERAÇÃO DE RADICAIS LIVRES	63
III.1.5 - METODOLOGIA DE GERAÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE ($^1\text{O}_2$).....	64
III.1.5.a - Eficiência de formação de $^1\text{O}_2$ - <i>laser</i> /TFP.....	64

III.1.5.a.1 - Formação de $^1\text{O}_2$ no sistema <i>laser</i> /TFP utilizado – consumo do DFBB por $^1\text{O}_2$ gerado pelo <i>laser</i> /TFP	65
III.1.5.a.2 - Aferição da potência do <i>laser</i> Hélio-Neônio (632,8 nm) em função do rendimento de formação de oxigênio singlete da TFP.....	66
III.1.5.a.3 - Tratamento dos dados	70
III.1.6 - ESTUDOS DA REATIVIDADE DOS MARCADORES QUÍMICOS HPA EM CLOROBENZENO (AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE E DE RADICAIS LIVRES) ...	74
III.1.7 - ESTUDO DA REATIVIDADE DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS À FRAÇÃO AROMÁTICA	76
III.1.7.a - TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)	76
III.1.7.b - TRATAMENTO COM <i>LASER</i> /TFP (AÇÃO DO OXIGÊNIO SINGLETE)	77
III.1.7.b.1 - RENDIMENTO QUÂNTICO	78
III.1.7.c - TRATAMENTO COM IRRADIAÇÃO SOLAR.....	81
III.1.8 - ESTUDO DA REATIVIDADE DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS AO PETRÓLEO BRUTO	82
III.1.8.a - TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)	82
III.1.8.b - TRATAMENTO COM <i>LASER</i> /TFP (AÇÃO DO OXIGÊNIO SINGLETE)	83
III.1.8.c - TRATAMENTO COM IRRADIAÇÃO SOLAR.....	83
III.2 - PREDIÇÃO DAS TAXAS DE DEGRADAÇÃO DOS HPA.....	84
III.2.1 - CINÉTICA DE CONSUMO DO ANTRACENO.....	86
III.3 - TRATAMENTOS DE DADOS	88
III.4 - ESTUDO DA REATIVIDADE DA FRAÇÃO AROMÁTICA.....	93
III.4.1 - Considerações Gerais	93
III.4.2 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	93

III.4.3 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)	95
III.4.3.a - Análise cromatográfica da fração aromática	95
III.4.3.a.1 - Análises por CG/EM	95
III.4.4 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA COM <i>LASER</i> /TFP (AÇÃO DO OXIGÊNIO SINGLETE)	97
III.4.4.a - Considerações gerais	97
III.4.4.b - Análise cromatográfica da fração aromática	98
III.4.4.b.1 - CG/DIC	98
III.4.4.b.2 - CG/EM	100
III.4.5 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA SOB IRRADIAÇÃO SOLAR	101
.....	101
III.4.5.a - Considerações gerais	101
III.4.5.b - Análise cromatográfica da fração aromática	101
III.4.5.b.1 - CG/EM	101
III.5 - ESTUDO DA REATIVIDADE DO PETRÓLEO BRUTO	104
III.5.1 - Considerações gerais	104
III.5.2 - DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)	104
III.5.2.a - Análise cromatográfica da fração aromática do petróleo.....	104
III.5.2.a.1 - CG/DIC	105
III.5.2.a.2 - CG/EM	107
III.5.3 - DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO SOB IRRADIAÇÃO SOLAR	108
III.5.3.a - Considerações gerais	108
III.5.3.b - Análise cromatográfica da fração aromática do petróleo	108
III.5.3.b.1 - CG/EM	109

III.6 - CORRELAÇÃO ENTRE CROMATOGRAMAS OBTIDOS DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS AOS DIVERSOS TRATAMENTOS.....	112
III.6.1 - OXIGÊNIO SINGLETE E RADICAIS LIVRES.....	113
II. 6.2 -IRRADIAÇÃO SOLAR	116
III.7 - ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA	117
III.7.1 - Considerações.....	117
III.8 - ESTUDO POR FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA DA REATIVIDADE DA FRAÇÃO AROMÁTICA.....	118
III.8.1 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA SOB AÇÃO DE RADICAIS LIVRES	118
III.8.1.a - Absorção eletrônica (UV-VIS)	118
III.8.1.b - Análise por fluorescência sincronizada	119
III.8.2 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA SOB AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE	121
III.8.2.a - Considerações	121
III. 8.2.a.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)	121
III.8.2.a.2 - Análise por fluorescência sincronizada	121
III.8.3 - Estudo da eficiência de recuperação dos compostos aromáticos durante a extração da TFP em coluna de sílica	124
III.8.3.a – Considerações	124
III.8.3.b - Estudo inicial por fluorescência sincronizada	125
III.8.3.c - Sobre o desenvolvimento da metodologia de extração da TFP	125
III.8.3.d - Controle por fluorescência sincronizada	126
III.8.3.e - Controle por absorção eletrônica (UV-VIS).....	126
III.8.4 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA SOB IRRADIAÇÃO SOLAR .	126
III.8.4.a - Absorção eletrônica (UV-VIS)	126
III.8.4.b - Análise por fluorescência sincronizada	127

III.8.5 - INFLUÊNCIA DO MEIO OXIGENADO NA FRAÇÃO AROMÁTICA DURANTE A IRRADIAÇÃO SOLAR - ESTUDO POR FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA	129
III.9 - ESTUDO POR FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA DA REATIVIDADE DO PETRÓLEO.....	131
III.9.1 - Considerações Gerais	131
III.9.2 - DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO SOB AÇÃO DE RADICAIS LIVRES	131
III.9.2.a - Absorção eletrônica (UV-VIS)	131
III.9.2.b - Fluorescência sincronizada	132
III.9.3 - DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO SOB AÇÃO DA LUZ SOLAR	134
III.9.3.a - Absorção eletrônica (UV-VIS)	134
III.9.3.b - Fluorescência sincronizada.....	135
III.9.4 - ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA EM MEIOS OXIGENADO E DESOXIGENADO	138
III.10 - CORRELAÇÃO ENTRE AMOSTRAS SUBMETIDAS AOS DIVERSOS TRATAMENTOS - FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA.....	143
III.10.1 - Amostras de fração aromática	144
III.10.2 - Amostras de Petróleo	146
IV – CONCLUSÕES.....	151
V – BIBLIOGRAFIA	153

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- HPA classificados como principais poluentes pela “U.S. EPA”	9
Tabela 2 - Comprimentos de onda máximos de absorção eletrônica encontrados para os diversos marcadores químicos	62
Tabela 3 - Consumo de DFBF por $^1\text{O}_2$ gerado por TFP irradiado com <i>laser</i> He/Ne	66
Tabela 4 - Correlações encontradas para construção da figura 7 (Variação da intensidade de fluorescência do DFBF com o tempo de irradiação).....	70
Tabela 5 – Reatividade de marcadores químicos em clorobenzeno submetidos a tratamentos com geração de oxigênio singlete e com geração de radicais livres	74
Tabela 6 - Reatividade de antraceno e fenantreno em clorobenzeno submetidos a tratamentos com geração de oxigênio singlete e com geração de radicais livres	75
Tabela 7 - Reatividade de antraceno e fenantreno adicionados à fração aromática de petróleo, submetida a tratamentos com geração de oxigênio singlete, com geração de radicais livres e de irradiação solar.....	76
Tabela 8 - Reatividade de antraceno e fenantreno adicionados ao petróleo submetido a tratamentos com geração de radicais livres e irradiação solar	82
Tabela 9 - Reatividade relativa dos marcadores químicos antraceno e fenantreno em clorobenzeno submetidos a tratamentos	88
Tabela 10 - Reatividade relativa dos marcadores químicos antraceno e fenantreno adicionados à fração aromática submetida a tratamentos	89
Tabela 11 - Reatividade relativa dos marcadores químicos antraceno e fenantreno adicionados ao petróleo submetido a tratamentos	90
Tabela 12 - Eluição de alguns compostos característicos do petróleo segundo banco de dados de fragmentogramas do CG/EM.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma dos experimentos e análise realizados com os marcadores químicos (HPA) em clorobenzeno	30
Figura 2 - Fluxograma dos experimentos e análise realizados com o extrato da fração aromática do petróleo adicionado de antraceno e fenantreno	37
Figura 3 - Fluxograma dos experimentos e análise realizados com o petróleo adicionado de antraceno e fenantreno, extração da fração aromática e análise dos marcadores químicos	41
Figura 4 - Espectros de fluorescência sincronizada. Antraceno 10^{-5} M e fenantreno 10^{-5} M em clorobenzeno.	63
Figura 5 - Reação de DFBB com Oxigênio Singlete	64
Figura 6 - Espectro de fluorescência sincronizada - Consumo de DFBB por $^1\text{O}_2$	65
Figura 7 - Variação da intensidade de fluorescência do [DFBB] com o tempo de irradiação.	71
Figura 8 - Reação do antraceno com $^1\text{O}_2$	79
Figura 9 - Reação do fenantreno com $^1\text{O}_2$	79
Figura 10 - Espectro de fluorescência de emissão. Cinética de consumo do antraceno com $^1\text{O}_2$	86
Figura 11 - Intensidade de fluorescência de antraceno 10^{-3} M <i>versus</i> tempo de irradiação <i>laser</i> /TFP	87
Figura 12 - Cromatograma típico de uma fração aromática de petróleo bruto - CG/EM. .	94
Figura 13 - Área relativa CG/EM. Razão entre áreas de constituintes presentes no extrato da fração aromática tratada com 5% peróxido de benzoíla em relação ao controle <i>versus</i> tempo de retenção	96
Figura 14 - Espectro de absorção da TFP.	98
Figura 15 - Áreas relativas CG/DIC. Razões entre áreas de constituintes presentes no extrato da fração aromática irradiada com <i>laser</i> /TFP ($^1\text{O}_2$) durante 40h e seu controle e entre as de 120h de <i>laser</i> /TFP e seu controle <i>versus</i> tempo de retenção.	99

- Figura 16** - Área relativa CG/EM. Razão entre áreas de constituintes presentes no extrato da fração aromática irradiada com *laser*/TFP ($^1\text{O}_2$) durante 120h e seu controle *versus* tempo de retenção 100
- Figura 17** - Área relativa CG/EM. Razão entre áreas de constituintes presentes no extrato da fração aromática irradiada sob luz solar durante 40 min e seu controle *versus* tempo de retenção..... 102
- Figura 18** - Áreas relativas CG/DIC. Razões entre áreas de constituintes presentes na fração aromática de petróleo tratado com 5% e 20% peróxido de benzoíla durante 3h a 90°C e seu controle *versus* tempo de retenção 106
- Figura 19** - Área relativa CG/EM. Razão entre áreas de constituintes presentes na fração aromática de petróleo tratado com 20 % de peróxido de benzoíla durante 3h a 90°C e seu controle *versus* tempo de retenção 107
- Figura 20** - Áreas relativas CG/EM. Razões entre áreas de constituintes presentes na fração aromática de petróleo irradiado 60 h sob luz solar e o padrão C_{18} e entre as do controle (0h) e o padrão C_{18} *versus* tempo de retenção. 110
- Figura 21** - Área relativa CG/EM. Razão entre áreas de constituintes presentes na fração aromática de petróleo irradiado 60 h sob luz solar e seu controle *versus* tempo de retenção 111
- Figura 22** - Fluxograma das amostras de petróleo e do extrato da fração aromática submetidas a diversos tratamentos e analisadas por CG. 112
- Figura 23** - Áreas relativas CG/DIC. Razão entre áreas de constituintes presentes no extrato da fração aromática irradiada 120h com *laser*/TFP ($^1\text{O}_2$) e entre áreas de constituintes presentes na fração aromática de petróleo tratado com 5% peróxido de benzoíla (radicais livres) 114
- Figura 24** - Áreas relativas CG/EM. Razões entre áreas de constituintes do extrato da fração aromática irradiada 120h com *laser*/TFP e seu controle e entre as da fração aromática de petróleo tratado com 20% peróxido de benzoíla e seu controle. 114
- Figura 25** - Áreas relativas CG/EM. Razões entre o extrato da fração aromática irradiada 120h com *laser*/TFP e seu controle (oxigênio singlete) e entre a fração aromática de petróleo tratado com 5% peróxido de benzoíla e seu controle (radicais livres). 115

Figura 26 - Espectro de fluorescência sincronizada de fração aromática obtida de petróleo bruto indicando regiões do espectro características de alguns HPA.....	117
Figura 27 - Espectro de absorção UV e VIS de petróleo	118
Figura 28 - Espectros de fluorescência sincronizada. Fração aromática original (sem qualquer tratamento). Extrato da fração aromática tratada 5% de peróxido de benzoíla. Amostra controle colocada sob as mesmas condições da tratada, sem adição de peróxido de benzoíla.....	120
Figura 29 - Intensidade relativa – Fluorescência sincronizada. Razão entre intensidades da fração aromática (extrato) tratada com 5% peróxido de benzoíla e o controle	120
Figura 30 - Espectro de fluorescência sincronizada. Extrato da fração aromática irradiada com <i>laser</i> /TFP ($^1\text{O}_2$) durante 40h e 120h e amostra controle (0h), não irradiada.	122
Figura 31 - Intensidade relativa – Fluorescência sincronizada. Razão entre intensidades da fração aromática (extrato) irradiada com <i>laser</i> /TFP ($^1\text{O}_2$) durante 40h e 120h e amostra controle, não irradiada	124
Figura 32 - Espectro de fluorescência sincronizada. Extrato da fração aromática original (sem qualquer tratamento). Extrato da fração aromática irradiada com luz solar durante 20 min, 40 min e 60min e amostra controle, submetida às mesmas condições das irradiadas, mas protegida da luz solar	127
Figura 33 - Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre intensidades da fração aromática (extrato) irradiada com luz solar durante 20min, 40min e 60min e a amostra controle, submetida às mesmas condições das irradiadas, mas protegida da luz solar	128
Figura 34 - Espectros de fluorescência sincronizada. Extrato da fração aromática irradiada sob luz solar durante 45 min em meios oxigenado (ar) e não oxigenado (N_2) em ampolas seladas. Amostra controle, submetida às mesmas condições de irradiação, sem contudo ser selada.	129
Figura 35 - Espectros de fluorescência sincronizada. Fração aromática de petróleo bruto tratado com 5%, 10% e 20% de peróxido de benzoíla e amostra controle, submetida às mesmas condições, sem adição de peróxido de benzoíla.	132

Figura 36 - Intensidades relativas – Fluorescência sincronizada. Razões entre intensidades da fração aromática de petróleo tratado com 5%, 10% e 20% peróxido de benzoíla e a amostra controle, submetida às mesmas condições, sem adição de peróxido de benzoíla...	134
Figura 37 - Espectros de fluorescência sincronizada. Fração aromática de petróleo irradiado com luz solar durante 20h, 40h e 60h e amostra controle, submetida às mesmas condições durante 60h, mas protegida da luz.	136
Figura 38 - Intensidades relativas – Fluorescência sincronizada. Razões entre intensidades da fração aromática de petróleo irradiado sob luz solar durante 20h, 40h e 60h e a amostra controle, submetida às mesmas condições durante 60h, mas protegida da luz.....	137
Figura 39 - Espectros de fluorescência sincronizada medida em meios oxigenado e desoxigenado (ampolas seladas) de uma mesma amostra controle de fração aromática de petróleo, não irradiadas, mas submetidas às mesmas condições de amostra irradiada sob luz solar durante 60 horas.....	138
Figura 40 - Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as medidas realizadas em meios oxigenado e desoxigenado (ampolas seladas) de amostra controle de fração aromática de petróleo, não irradiadas, mas submetida às condições da amostra irradiada sob luz solar durante 60 horas	139
Figura 41 - Espectros de fluorescência sincronizada medidos em meio oxigenado e desoxigenado (ampolas seladas) e em condições naturais (ampola aberta) de uma uma mesma amostra de fração aromática de petróleo irradiado sob luz solar durante 60 horas	140
Figura 42 - Espectros de fluorescência sincronizada. Fenantreno 10^{-4} M e 3,6-dimetil – fenantreno 10^{-4} M em clorobenzeno.	141
Figura 43 - Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada de fração aromática de petróleo irradiado 60h sob luz solar. Razões entre medidas feitas em meio oxigenado (ar) e desoxigenado (N ₂) e as amostras controle.	142
Figura 44 - Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as intensidades do extrato da fração aromática tratada com 5% peróxido de benzoíla e controle e entre as da fração aromática de petróleo tratado com 5% peróxido de benzoíla e controle	143

- Figura 45** - Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as intensidades do extrato da fração aromática tratada com 5% de peróxido de benzoíla e o controle, entre as do extrato da fração aromática tratada com *laser*/TFP durante 120h e o controle e entre as do extrato da fração aromática irradiada sob luz solar durante 20 min e 60 min e o controle. 145
- Figura 46** - Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as intensidades do extrato da fração aromática submetida à irradiação solar durante 20min, 40min e 60min e os controles e entre as da fração aromática do petróleo submetido à irradiação solar durante 20h, 40h e 60h e o controle 146
- Figura 47** - Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as intensidades do extrato da fração aromática irradiada com *laser*/TFP ($^1\text{O}_2$) durante 120h e o controle, entre as da fração aromática de petróleo tratado com irradiação solar durante 20h e 60h e os controles e entre as da fração aromática do petróleo tratado com 5% de peróxido de benzoíla e o controle 148
- Figura 48** - Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as intensidades do extrato da fração aromática irradiada com *laser*/TFP durante 40h ($^1\text{O}_2$) e o controle, entre as da fração aromática de petróleo irradiado sob luz solar durante 20h e 60h e os controles e entre as da fração aromática do petróleo tratado com 5% peróxido de benzoíla e o controle 149

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 - Reatividade do oxigênio singlete.....	18
Esquema 2 - Processo de transferência de energia para formação de oxigênio singlete ...	19
Esquema 3 - Processo via radical livre tipo 1.....	22
Esquema 4 - Processo via radical livre tipo 2.....	22
Esquema 5 - Mecanismos de geração do $^1\text{O}_2$ a partir da TFP e reações posteriores do $^1\text{O}_2$	66

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	antraceno
C	criseno
C₁₈	octadecano
CG	cromatografia gasosa
CG/DIC	cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama
CG/EM	cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas
DBT	dibenzotiofeno
DCM	diclorometano
DFBF	1,3- difenil-isobenzofurano
F	fenantreno
FL	fluoreno
HPA	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
LASER/TFP	sistema de geração de ¹ O ₂ com a irradiação de TFP por um laser de 632,8nm
¹O₂	oxigênio singlete
P	pireno
TFP	meso-tetrafenilporfina

I - INTRODUÇÃO

I.1 - Acidentes com petróleo

A contaminação do solo e da água causada por acidentes de transporte e derrames de petróleo é uma consequência da industrialização e da demanda crescente por energia no mundo. Os riscos pela utilização do petróleo começam no processo de extração, transporte, refino, e alcançam o consumo da sociedade, com a produção de gases que poluem a atmosfera. (NAS, 1985a).

Quando o óleo derrama na água, os primeiros e mais rápidos processos são físicos. O óleo espalha, componentes com baixos pontos de ebulição volatilizam e os componentes mais solúveis, de menor massa molecular dissolvem na água. A solubilidade do petróleo é muito baixa, os componentes solúveis em água têm uma tendência a se equilibrarem com a atmosfera e serem perdidos da coluna de água. Dependendo das condições atmosféricas e da água, as dispersões na coluna de água podem ocorrer. Dispersões óleo em água não são estáveis, mas as de água em óleo podem ser muito estáveis e podem incorporar até 90% de água (Thingstad & Pengerud, 1983). Essa dispersão, chamada de “mousse chocolate” ou apenas “mousse” por causa de sua aparência, é de alta viscosidade, alta aderência em areia e pedra e muito difícil de tratar ou remover da água (Thingstad & Pengerud, 1983). Geralmente é entendido que a formação do mousse está relacionada com o conteúdo de asfalteno presente, uma vez que essa classe de componentes é mais efetiva no abaixamento da tensão interfacial, o que favorece a estabilização da emulsão. (Bongiovanni *et al.*, 1989) (Desmaison *et al.*, 1984) (Daling *et al.*, 1990).

I.2 - A natureza do petróleo

A composição do petróleo varia de acordo com a região e o tipo de petróleo e pode frequentemente mudar com o tempo (NAS, 1985b). O petróleo é usualmente dividido em frações de acordo com solubilidade, ponto de ebulição e propriedades cromatográficas em

silica gel. Em termos químicos ele é dividido em frações alifática, aromática, polar e asfálticas (Gill & Robothan, 1989). A fração alifática, que é a maior fração, contém uma série de hidrocarbonetos lineares saturados, cuja série de carbonos se encontra em iguais concentrações para números pares e números ímpares. Também contém hidrocarbonetos ramificados e muitos hidrocarbonetos cíclicos e policíclicos (naftenos), não contendo alquenos.

A fração aromática contém hidrocarbonetos aromáticos com um a cinco ou mais anéis aromáticos conjugados, também conhecidos como HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos). Compostos tais como esteranos parcialmente aromáticos e hopanos também estão presentes. Tiofenos são também incluídos nesta fração porque eles eluem da sílica junto com os aromáticos carbocíclicos. O grau de alquilação dos núcleos aromáticos varia com o modo de formação e maturidade do petróleo (Radke *et al.*, 1994), mas núcleos não alquilados são usualmente presentes em baixas concentrações quando comparados com os derivados alquilados (NAS, 1985a).

A fração polar é complexa, mas contém muitos heterocíclicos aromáticos, que incluem derivados porfirínicos e componentes alifáticos contendo nitrogênio e enxofre. Grupos polares contendo oxigênio tais como fenóis, álcoois, cetonas, ácidos carboxílicos estão presentes somente em quantidade de traços.

A fração asfáltica é definida como a fração insolúvel em pentano ou heptano. Sua composição pode variar muito de um petróleo para outro ou pode estar ausente. Embora a fração asfáltica seja usualmente pequena, sua quantidade é um fator muito importante na extração do petróleo, transporte e refino. Ela também afeta a reologia do petróleo quando há um derrame na água. Os “asfaltenos” possuem massa molecular superior às outras frações e contem policíclicos aromáticos e grupos funcionais polares. Eles têm a tendência à associação, formando complexos ou agregados de alta massa molecular. A fração asfáltica é também a fração mais absorvente de luz UV e visível seguida pela fração polar (Gill & Robothan, 1989).

Todo petróleo assim como algumas de suas frações fluorescem, e por isso a fluorescência tem sido largamente utilizada na prospecção para descobrir depósitos de petróleo e monitorar o ambiente quando um derrame ocorre (Brooks *et al.*, 1983).

I.3 - Intemperismo

Intemperismo consiste de transformações físicas, biológicas e químicas que sofre o petróleo no meio ambiente. Embora os processos físicos sejam rápidos, eles levam a um resíduo viscoso, não volátil que é assimilado pelo ambiente com dificuldade.

A degradação biológica tem sido muito estudada (NAS, 1985c) e é lenta porque o petróleo é tóxico e contém muito poucos componentes metabolizáveis. O petróleo que sofre intemperismo apresenta uma interface pequena, necessária para os microorganismos, entre os glóbulos de petróleo hidrofóbico ou filme e o meio aquoso. Embora o petróleo forneça uma fonte de carbono para os microorganismos, ele não os abastece de outros nutrientes necessários, como nitrogênio e fósforo. A ausência desses nutrientes secundários pode reduzir drasticamente a velocidade da degradação biológica (Ehrhardt *et al.*, 1992).

Transformações químicas também ocorrem (Bongiovanni *et al.*, 1989). Embora algumas dessas transformações possam ser térmicas, a maior parte é fotoquímica. Mesmo pouco estudadas, as transformações fotoquímicas são muito importantes (Payne & Philips, 1985) (Nicodem *et al.*, 1997) e em ambientes tropicais podem ser tão importantes quanto os processos biológicos (Ehrhardt *et al.*, 1992). Sinergismo tem sido observado entre degradação biológica e fotoquímica, no qual as transformações fotoquímicas oxidam componentes orgânicos recalcitrantes em derivados que são biologicamente metabolizados (Rontani *et al.*, 1985) (Rontani *et al.*, 1987) (Literathy *et al.*, 1989) (Dutta & Harayama, 2000) (Prince *et al.*, 2003). Muitos desses compostos fotooxidados são muito mais rapidamente degradados pelos micróbios residentes na água do que os compostos de origem não oxidados (Lee, 1980) (Rontani *et al.*, 1987) (NAS, 1985d).

Componentes polares oxidados, geralmente sob irradiação são mais solúveis em água mesmo em condições árticas (Sydnes *et al.*, 1985). Como resultado, a solubilidade do petróleo em água aumenta e seu efeito tóxico é elevado (Bongiovanni *et al.*, 1989) (Sydnes *et al.*, 1985) (Scheier & Gominger, 1976) (Larson *et al.*, 1977) (Larson *et al.*, 1979) (Larson *et al.*, 1988) devido ao aumento de concentração de orgânicos na água.

I.4 - INTEMPERISMO FOTOQUÍMICO

I.4.1 - Composição do óleo alterado pelo intemperismo

Para o óleo bruto, sua composição depende grandemente de sua fonte geológica; para o óleo derramado (óleo alterado) a distribuição depende não somente das condições de intemperismo, mas também do período de tempo no meio ambiente (Prince *et al.*, 2003).

É geralmente observado que o intemperismo do óleo leva à formação de funções oxigenadas mais polares tais como álcoois, cetonas, e ácidos (Jacquot *et al.*, 1996) e essas mudanças podem ser causadas por processos fotoquímicos e biológicos (Ducreux *et al.*, 1986).

A irradiação do óleo sob condições não naturais também produz um aumento na absorção no infravermelho (Thominette & Verdu, 1984) devido à incorporação de oxigênio (carbonila e outras ligações) embora tal mudança varie com o óleo usado. A irradiação de diferentes óleos crus sob luz solar artificial causou uma redução na fração aromática e um aumento nas frações asfálticas e polares (Daling *et al.*, 1990).

Experimentos usando um petróleo Brasileiro demonstraram a dependência de resultados com o método de análise. Irradiação por 100h (18 dias) sob condições naturais, com exclusão dos processos biológicos, não mostraram mudanças mensuráveis por CHN, NMR ou GC/DIC (Nicodem *et al.*, 1998). A análise por IR mostrou pequena formação de grupos carbonila e éter (Nicodem *et al.*, 1998). Por outro lado, a separação do óleo irradiado em frações mostrou que as mudanças na composição foram observadas depois de sete dias de irradiação: a fração alifática decresceu e as frações polar e asfáltica aumentaram (Corrêa, 1997).

Estudos de CCF e CG/EM (SIM) com petróleo irradiado sob luz UV (Garret, 1998; Douglas, 1992) mostraram que compostos saturados não são muito afetados e a perda oxidativa dos HPA é preferencialmente para os de maior número de anéis e mais alquilados (Elmendorf *et al.*, 1994). A maior parte dos HPA foi convertido a resinas ou moléculas polares (Garret, 1998).

Um aumento na quantidade do material de massa molecular superior foi observado quando um óleo bruto, rico em aromáticos, foi irradiado por 500h com uma lâmpada UV

(Thominette & Verdu, 1984). Neste artigo também foi reportada a perda de componentes de menor massa molecular (Thominett & Verdu, 1984). A formação de dióxido de carbono e de aldeídos e cetonas voláteis também foi observada (Erhardt & Weber, 1991).

A viscosidade do óleo aumenta com o intemperismo (Desmaion *et al.*, 1984), inicialmente devido à volatilização de componentes de menor massa molecular e de baixa viscosidade. Estudos de irradiação solar por 8h sobre o petróleo mostrou um leve aumento na viscosidade (Fernandes, 1994) em relação à amostra de controle. Entretanto, o efeito das transformações fotoquímicas na viscosidade é ainda discutível (Payne & Philips, 1985) (Nicodem *et al.*, 1997).

A análise do óleo contendo fenantreno e hexadecano enriquecido com C¹⁴ mostrou que estes compostos foram oxidados e incorporados à fração asfáltica (Tjessem *et al.*, 1983). Ácidos fenantróicos são formados quando o petróleo sofre intemperismo por processos biológicos e fotoquímicos (Atwood & Ferguson, 1982). Ácidos carbonílicos sulfonados com atividade surfactante são observados quando o óleo é fotooxidado (Lamathe, 1982). Estudos de um óleo derramado, mostraram que tiofenos são rapidamente oxidados a sulfóxidos (Patel *et al.*, 1979) (Overton *et al.*, 1979) (Burwood & Speers, 1974) e que a irradiação rapidamente produz essa transformação, embora esta provavelmente não seja a única causa (Burwood & Speers, 1974).

I.4.2 - Mudanças fotoquímicas no óleo

A maioria dos estudos ambientais e em laboratório publicados sobre a transformação do óleo não separa as transformações químicas das biológicas. O número de publicações nos quais os filmes de óleo bruto são irradiados sob condição solar ou simulando a luz solar de modo que transformações biológicas não estejam ocorrendo, é muito limitado. Estudos em laboratório dizem respeito a frações refinadas (Jacquot *et al.*, 1996) ou destiladas de petróleo, reações em fase aquosa ou fração do petróleo solúvel em água e ainda compostos modelos (Rontani, 1997) que produzem resultados valiosos, mas que não representam as reais transformações no ambiente.

Transformações fotoquímicas certamente oxidam o óleo bruto, mas as principais questões estão no grau de importância que este processo apresenta no intemperismo do óleo como um todo e o quanto isto depende das condições ambientais e da composição do óleo.

Com respeito, em particular, ao processo fotoquímico, alguns trabalhos *in vitro* em condições ambientais têm sido feitos separadamente com hidrocarbonetos saturados ou aromáticos (Erhardt & Petrick, 1985) (Rontani, 1991) (El Anba-Lurot, F. *et al.*, 1995) e óleo bruto (Rontani & Giral, 1990) (Ehrhardt *et al.*, 1992) com o objetivo de identificar fotoprodutos e discutir os mecanismos envolvidos. Outros trabalhos estudam, em especial, HPA em água sob luz artificial e natural (Mill *et al.*, 1981) ou ainda sobre matrizes sólidas (Barbas *et al.*, 1996) (Dabestani *et al.*, 1995) e predizem mecanismos utilizando sensibilizadores e inibidores de oxigênio singlete e de radicais livres (Gesser *et al.*, 1977) (Dabestani *et al.*, 1995) (Barbas *et al.*, 1996).

Muito dos trabalhos publicados sobre fotoquímica de filmes de óleo tem relação com a observação das alterações químicas e físicas do óleo. Embora haja alguma especulação sobre como o processo fotoquímico está envolvido, os mecanismos propostos ainda são muito contraditórios. A análise de resultados existentes é complicada porque estudos diferentes têm empregado condições de irradiação, métodos analíticos e óleos com diferentes composições. Como resultado, as conclusões são freqüentemente divergentes.

A fração solúvel do petróleo em águas naturais é removida rapidamente e este processo é parcialmente fotoquímico (Ehrhardt & Burns, 1990) (Anba-Lurot *et al.*, 1995). Apesar de ter sido mostrado que esses componentes solúveis sofrem oxidação fotoquímica, o conhecimento sobre as etapas químicas é ainda muito fragmentado (Ehrhardt & Burns, 1993). A fração hidrocarbônica dissolvida em água é essencialmente transparente a luz solar e por isso a maioria dos estudos tem usado sensibilizadores, dos quais o mais usado é a 9,10-antraquinona. Este é um componente da água do mar contaminada (Ehrhardt and Burns, 1993) (Ehrhardt *et al.*, 1982) e acredita-se que seja formado a partir da oxidação do antraceno.

Antraceno ao absorver luz solar é fotooxidado a 9,10-endoperóxido (Sigman *et al.*, 1991) e antraquinona (Rontani *et al.*, 1985) (Sigman *et al.*, 1991). Curiosamente, a antraquinona é mais biodegradável que o antraceno (Rontani *et al.*, 1985).

Tem-se reportado que a irradiação de alquilbenzenos em presença de antraquinona resulta 1-fenilalcanonas, álcoois e benzaldeído (Ehrhardt *et al.*, 1984) (Desmaion *et al.*, 1984). Esses compostos que tem sido isolados de água do mar contaminada e o mecanismo fotoquímico foi sugerido (Ehrhardt *et al.*,1982) (Ehrhardt & Burns,1990) (El Anba-Lurot *et al.*,1995). A fotooxidação da fração de gasolina solúvel em água usando antraquinona resultou nos mesmos produtos de reação. Perinaftenona, fenalen-1-ona e 9-fluorenona foram isoladas após irradiação solar do petróleo (Lee, 2003).

A irradiação de alquilnaftalenos em presença de óleo ou um sensibilizador de oxigênio singlete também resulta em produtos polares de oxidação, incluindo álcoois, aldeídos, ácidos e quinonas. Quando nenhum sensibilizador foi adicionado, a oxidação foi muito mais lenta, mas ainda assim observada (Sydnés *et al*, 1985).

Larson *et al.* (1979), Larson & Hunt (1977) e Larson & Hunt (1978) estudaram o mecanismo de fotooxidação dos componentes do petróleo, incluindo HPA em água e os principais produtos de fotooxidação identificados foram peróxidos, fenóis, ácidos e compostos contendo carbonilas.

Mill *et al.* (1981) estudou a fotólise de benzo(a)pireno e benzo(a)antraceno sob radiação solar natural e simulada em água pura e natural e identificou quinonas como produtos.

Tem-se reportado, ainda, que uma série de outros HPA incluindo o benzo(a)pireno são também fotoquimicamente oxidados (Paalme *et al.*,1990) (Kirso *et al.*,1993). HPA com maior número de anéis aromáticos condensados são consumidos mais rapidamente que os de menor número e os compostos mais alquilados são consumidos antes que seus congêneres menos alquilados, um resultado diferente da biodegradação (Brooks & Kennicutt II, 1983). Também, tem-se mostrado que o benzotiofeno é rapidamente fotooxidado na água do mar e que os produtos observados indicam que os componentes iniciais também são foto-reativos (Anderson & Bobinger, 1992).

O benzotiofeno e o dibenzotiofeno presentes nas frações de petróleo são rapidamente oxidados seguindo um derrame de óleo (Burwood & Speers, 1974) (Patel *et al.*, 1979) (Overton *et al.*, 1979) e os produtos são muito mais solúveis e tóxicos do que os tiofenos originais (Patel *et al.*,1979).

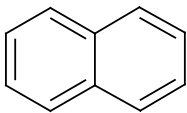
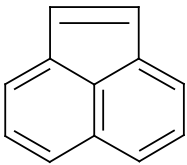
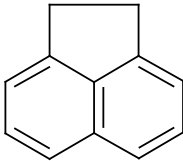
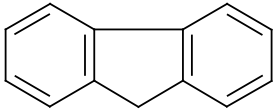
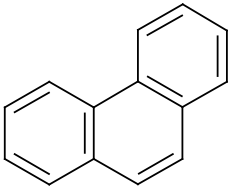
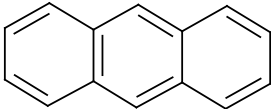
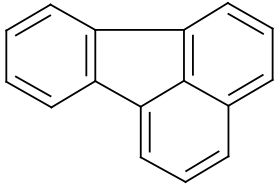
I.4.3 - Toxicidade

A irradiação do óleo pode aumentar sua solubilidade em água (Sydnes *et al.*, 1985) (Scheier & Gominger, 1976) (Griffin & Calder, 1977) (Klein & Pilpel, 1974) e esta água residuária acaba sendo tóxica para muitos organismos aquáticos (Sydnes *et al.*, 1985) (Scheier & Gominger, 1976) (Larson *et al.*, 1979) (Griffin & Calder, 1977) (Patel *et al.*, 1979). Este aumento da toxicidade é principalmente devido às concentrações superiores do material, com a mesma toxicidade específica para a fração solúvel do petróleo não irradiado. (Sydnes *et al.*, 1985) (Griffin & Calder, 1977). Dentre os componentes mais tóxicos estão os hidroperóxidos (Sydnes *et al.*, 1985) (Larson *et al.*, 1979). Além dos hidroperóxidos (Sydnes *et al.*, 1985) (Larson *et al.*, 1979), ácidos (Sydnes *et al.*, 1985) (Larson *et al.*, 1979) (Fernandes, 1994), fenóis (Larson *et al.*, 1977) (Larson *et al.*, 1979), cetonas (Larson *et al.*, 1977) (Jacquot *et al.*, 1996), álcoois (Sydnes *et al.*, 1985) (Jacquot *et al.*, 1996), lactonas (Jacquot *et al.*, 1996) e sulfóxidos (Patel *et al.*, 1979) (Burwood & Speers, 1974) são encontrados.

Os HPA, presentes na fração aromática do petróleo, são compostos relativamente estáveis considerados como os principais responsáveis pelo dano ambiental. São classificados pela Agência Americana de Proteção ao Meio Ambiente (U.S. - *Environmental Protection Agency – EPA*) como poluentes que representam uma ameaça à saúde e à integridade dos ecossistemas marinhos. Estes pertencem a uma classe de compostos, aos quais tem-se atribuído efeitos biológicos nocivos, incluindo toxidez aguda, carcinogênese, 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 à luz solar (Boese *et al.*, 1998) (Lee, 2003). A lista dos principais HPA, com algumas de suas características, encontra-se na tabela 1.

Embora alguns desses compostos sejam realmente tóxicos, é improvável que causem grandes efeitos nocivos à saúde se formados em mar aberto ou em grandes ambientes aquáticos, em virtude de sua rápida diluição (Atwood & Ferguson, 1982). Diferentemente, em mangues, pântanos ou outros locais com movimentação de água limitada, a concentração orgânica na água alcançaria uma concentração tóxica.

Tabela 1: HPA classificados como principais poluentes pela “U.S. Environmental Protection Agency” (EPA) (Guedes, 1997).

<i>HPA</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Peso molecular</i>	<i>Número de anéis</i>	$\lambda_{\max}(abs)$ (nm)	$\lambda_{\max}(emi)$ (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

<i>HPA</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Peso molecular</i>	<i>Número de anéis</i>	$\lambda_{\max}(abs)$ (nm)	$\lambda_{\max}(emi)$ (nm)
	Pireno	202	4	372	383 336
	Benz[a] antraceno	228	4	385	385 300
	Criseno	228	4	362	381 321
	Benzo[k] fluoranteno	252	5	402	402 308
	Benzo[a] pireno	252	5	404	403 385
	Benzo[g,h,i] perileno	276	6	406	419 300
	Indeno [1,2,3-cd] pireno	276	6	460	503 302

I.5 - Fluorescência

Todo petróleo é fluorescente (Brooks & Kennicutt II, 1983). Esta fluorescência é usada na prospecção para identificar e caracterizar óleo em rochas (Bertrand *et al.*, 1985) ou sobre água (Martin & Cawley, 1991). É também largamente utilizada para localizar e seguir derrames de óleos e medir o nível de poluição do óleo na água contaminada (Ehrhardt & Petrick, 1989) (Ehrhardt & Knap, 1989). Devido ao largo número 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 dos componentes (Wang & Mullins, 1994). Para reduzir a complexidade da análise, a fluorescência sincronizada de excitação/emissão é freqüentemente utilizada (Theobald, 1989).

Embora fluorescência seja largamente usada na análise de petróleos, ela tem sido pouco usada em estudos fotoquímicos (Literathy *et al.*, 1989), uma vez que fluorescência é um indicador sensível de transformações fotoquímicas. No estudo de óleo disperso em água do mar, tem-se observado que a fluorescência sincronizada decresce com a irradiação (Literathy *et al.*, 1989). Um decréscimo mensurável na fluorescência foi observado após 2 horas de irradiação solar (Fernandes, 1994) e após 100h de irradiação observou-se um decréscimo de mais de 60% (Nicodem *et al.*, 1998).

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 na direção do visível e emissão no visível, e a fração asfáltica é preta com absorção até o IR próximo (Coutinho, 1999).

Análises de fluorescência mostraram que no petróleo irradiado sob luz solar há um consumo fotoquímico de compostos alifáticos e aromáticos e formação de compostos polares e asfaltenos (Nicodem *et al.*, 2001).

I.5.1 - A técnica

Fluorescência sincronizada é uma técnica de análise onde a amostra é analisada em comprimento de onda superior ao que ela é irradiada. Esta diferença, constante para todo o experimento, é marcada entre os monocromadores de emissão e excitação, que se movimentam em sincronismo.

Na fluorescência no modo excitação, o monocromador de emissão é fixado em comprimento de onda característico da emissão do composto analisado, enquanto que o de excitação se desloca em uma faixa de comprimento de onda.

Na fluorescência no modo emissão, o monocromador de excitação é que é fixado em comprimento de onda característico do composto analisado, enquanto que o de emissão se desloca em um intervalo de comprimento de onda.

I.5.2 - Efeito filtro

As amostras analisadas devem apresentar baixa absorção, o que significa estar em baixas concentrações para que os efeitos de filtro sejam atenuados. Efeitos filtro ocorrem quando uma amostra apresenta uma alta absorção e a análise é efetuada de modo angular. No efeito filtro de pré-absorção, os fótons são quase todos absorvidos antes da região na cubeta onde é efetivamente feita a análise por fluorescência. Se a amostra possuir uma alta absorção, por absorver a maior parte dos fótons incidentes, ela vai exibir uma intensidade relativa reduzida dos compostos em análise devido ao efeito filtro.

I.6 - Cromatografia em fase gasosa

O maior problema em estudar a degradação do óleo bruto é sua complexidade, que compreende um número enorme de componentes. Entre as técnicas analíticas disponíveis para verificar as transformações no óleo, cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama (CG/DIC) e acoplada com espectrometria de massa (CG/EM) têm sido muito utilizadas. O fracionamento do óleo bruto, com a análise subsequente por CG/EM, caracterizou cerca de 300 componentes compreendendo alifáticos, aromáticos e compostos biomarcadores químicos (Wang & Fingas, 1994a) (Wang & Fingas, 1994b) (Munoz *et al.*,1997) enquanto que a espectrometria de massa de alta resolução (FT-ICR MS: *ultrahigh-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*) identificou no petróleo pelo menos 20.000 composições elementares distintas (Marshall & Rodgers, 2004).

Estudos por CG/EM da biodegradação do petróleo contido em amostras adsorvidas em sedimentos de mangue logo após um derrame e após 8 anos, mostraram decréscimo na concentração total de hidrocarbonetos. A fração alifática somada à fração aromática diminuiu em cerca de 86%, enquanto que a fração polar aumentou em cerca de 77% (Munoz *et al.*,1997). HPA mais alquilados da mesma família foram preferencialmente degradados, enquanto que se observou que a degradação decresceu na seguinte ordem para os seguintes compostos: dimetilnaftaleno > dimetildibenzotiofeno> dimetilfenantreno > dimetilfluoreno > dimetildibenzofurano. O detetor de massa operou no modo SIM (monitoramento de íon selecionado) para obter os dados espectrais e identificar os compostos (Munoz *et al.*,1997).

Prince *et al.* (2003) mostraram por CG/EM (SIM) que amostras de óleo bruto exibiram padrões diferentes de consumo dos HPA quando o óleo foi exposto a luz UV ou quando foi sujeito apenas a biodegradação. Sob luz UV, os HPA de maior número de anéis foram preferencialmente consumidos, e os mais alquilados mais consumidos que seus congêneres. Na biodegradação, HPA com menor número de anéis e menos alquilados são preferencialmente consumidos.

I.7 - MECANISMOS DE FOTODEGRADAÇÃO

Tem-se reportado que os mecanismos de fotooxidação dos hidrocarbonetos do petróleo incluem fotólise direta na presença de oxigênio, com a geração de peróxidos. A reação de espécies oxigenadas reativas, como oxigênio singlete, produzidas pela radiação solar é também citada. Estas espécies são formadas por uma variedade de fotossensibilizadores em águas naturais, produzindo hidroperóxidos (Mill *et al.*, 1980) (Zepp & Baughman, 1978), ou após a absorção de radiação solar por HPA, podem gerar um radical livre que reage com o oxigênio (triplete) para produzir espécies oxigenadas reativas, como por exemplo um ânion radical superóxido (Lee, 2003).

A fotólise direta pode ser responsável pela degradação de HPA de maior massa molecular, uma vez que eles absorvem luz ultravioleta ou visível, na faixa entre 300 e 500 nm, comprimentos de onda encontrados na radiação solar.

Em adição aos produtos de fotooxidação solúveis em água, há também a formação de grandes polímeros insolúveis, fenômeno relacionado às reações via radicais livres (Thominette & Verdu, 1984) (Lee, 2003). Embora tenha sido reportado que o petróleo sob irradiação solar sofre fotodimerização (Bouas-Laurent, 1980), o decréscimo da massa molecular média também foi verificado (Lindell *et al.*, 1995).

Do ponto de vista fotoquímico, óleos brutos são misturas complexas cuja cinética de oxidação pode ser influenciada por componentes possuindo diferentes propriedades fotofísicas e reatividades frente a radicais livres. Pode ser esperado, por exemplo, que aromáticos polinucleares (HPA) ajam como sensibilizadores ou supressores (aceptores em transferência de energia), como na geração de $^1\text{O}_2$ (Braun *et al.*, 1991), dependendo da natureza das espécies excitadas que participam na foto-iniciação e do nível de energia de seus primeiros estados excitados, que decrescem com o grau de conjugação. Enquanto doadores de hidrogênio, tais como aromáticos alquil-ramificados, facilitam a propagação de oxidação por cadeias radicalares, compostos de enxofre se também estiverem presentes em altas concentrações no petróleo podem agir como antioxidantes pela sua própria habilidade de reagir com hidroperóxidos (Shelton, 1972) (Thominette & Verdu, 1984).

É esperado que a importância dos mecanismos via oxigênio singlete e/ou radicais livres dependam do comprimento de onda da luz absorvida, como os fótons de luz visível

de comprimentos de onda superiores que não geram estados excitados com energia suficiente para provocar rupturas homolíticas de ligação e produção de radicais livres.

Alguns estudos com o destilado do óleo bruto Libyan (Hansen, 1975) mostraram que somente a luz UV (abaixo de 350 nm) é efetiva na fotodegradação do óleo. No entanto, somente a fração de ponto com ebulição abaixo de 310° C foi usada, portanto a maioria dos componentes absorventes no visível teria sido removida. Em outros estudos, ambos comprimentos de onda ultravioleta e visível foram efetivos (Rontani & Giral, 1990) (Nicodem *et al.*, 1998).

Estudos de fluorescência mostraram que a fotodegradação pode ser induzida tanto por luz visível quanto por ultravioleta, sendo que a reação foi mais rápida quando a irradiação foi feita com o espectro total (Gesser *et al.*, 1977) (Fernandes, 1994).

Os HPA absorvem luz na parte visível ou UV próximo do espectro, e são os principais cromóforos, responsáveis pela grande maioria das reações de iniciação. De fato, o destilado rico em aromáticos foi fotooxidado dez vezes mais rápido que seu homólogo pobre em aromáticos. (Thominete & Verdu, 1984). A absorção máxima é deslocada para comprimentos de onda superiores com o aumento do tamanho das moléculas. Substituintes também alteram as propriedades espectrais, que dependem da natureza do substituinte e da posição de substituição (Zander, 1983).

Absorções em comprimentos de onda maiores que 297 nm indicam que a reação fotoquímica direta por irradiação solar é possível, uma vez que o espectro solar no nível do mar compreende uma faixa que inicia em 297 nm e vai a comprimentos de onda superiores.

Os cromóforos podem ser divididos em duas categorias: a primeira que absorve essencialmente em comprimento de onda curto e é capaz de induzir o processo de fotooxidação, como por exemplo, a fotólise gerando radicais. A segunda, que tem estados excitados de nível mais baixo, pode introduzir um papel acceptor nos processos de transferência de energia e desativar espécies excitadas de primeira categoria. De outra maneira, moléculas altamente conjugadas se tornam estruturalmente similares ao “carbon black” (Szwarc, 1956) cujas propriedades antioxidantes são bem conhecidas. Eles podem também introduzir um papel estabilizante, resultando, por exemplo, em adutos não reativos com radicais.

Tem sido reportado que a oxidação química de HPA depende da concentração de oxigênio singlete (Haag & Hoigne, 1986) (Zepp *et al.*, 1978), de outros peróxidos orgânicos (Larson *et al.*, 1981), de peróxido de hidrogênio (Cooper & Zika, 1983), de radicais peroxila (RO•) e hidroxila (OH•) (Hoyne *et al.*, 1989), e se acredita que esses oxidantes surjam de processos fotoquímicos (Hoyne *et al.*, 1989).

Os HPA podem reagir com vários oxidantes orgânicos e inorgânicos incluindo eletrófilos, peróxidos, óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre (NAS, 1972). Entretanto, muitos desses estudos estão relacionados a HPA atmosféricos e poucos trabalhos têm sido feitos em condições naturais ou em meios condensados.

Reações fotoquímicas em solventes orgânicos tanto quanto em ar têm sido muito estudadas (NAS, 1972) (Zander, 1983) (Kochany & Maguire, 1994). As baixas solubilidades dos HPA em água têm dificultado os estudos de sua fotoquímica. Investigações em solventes orgânicos têm demonstrado a fotoreatividade dos HPA, mas o fato de que alguns solventes utilizados agiram como fotossensibilizadores, como a acetona, complicaram a interpretação dos resultados (Nagata & Kondo, 1977).

Óleo de caldeira parece conter fotossensibilizadores que podem acelerar a velocidade de decomposição de muitos compostos aromáticos incluindo os HPA (Larson *et al.*, 1979). Embora esses fotossensibilizadores não tenham sido identificados, considera-se a possibilidade de que estes sejam fotoprodutos de alguns componentes do óleo, produzidos durante a irradiação do óleo.

Os estudos de fotólise de HPA em água feitos por Mill *et al.* (1981), Steeken *et al.* (1990), Beltran *et al.* (1995) e Miller & Olejnik (2001) utilizando sistemas desoxigenados e com inibidores de radicais livres levaram à hipótese de que HPA, com número de anéis inferior a três, decompõem de acordo com um mecanismo que envolve um cátion radical (fluoreno, antraceno, naftaleno, acenaftaleno e fenantreno) enquanto HPA com quatro anéis (benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno e criseno) seguem um mecanismo radicalar com a participação do oxigênio no período inicial de reação (Miller & Olejnik, 2001).

Devido à importância do processo fotoquímico no intemperismo, alguns mecanismos que sugerem que o óleo é fotoquimicamente transformado, têm sido propostos. Entretanto, eles ainda não são bem compreendidos. (Tjessem & Aaberg, 1983) (Payne & Philips, 1985) (Bongiovanni *et al.*, 1989) (Miller & Olejnik, 2001). Há dois processos

básicos (Bongiovanni, 1989) (Payne & Phillips, 1985) (Nicodem *et al.*, 1997) (Rontani, 1997), nos quais a absorção de luz inicialmente gera oxigênio singlete ou radicais livres:

I.7.1 - Oxidação via oxigênio Singlete

Petróleo contém hidrocarbonetos aromáticos conhecidos por gerar oxigênio singlete o qual se torna um lógico intermediário para a fotooxidação do petróleo. Tem sido encontrado que, usando métodos indiretos, a fração de petróleo diluída (malteno) é um bom gerador de oxigênio singlete. Filmes puros de malteno, todavia, são pobres geradores (Lichtenthaler *et al.*, 1989). A fotooxidação de um óleo diesel refinado poderia ser retardada, por exemplo, pela adição de beta-caroteno, e acelerada por tetrafenilciclopentadienona, respectivamente um supressor e um sensibilizador de oxigênio singlete (Larson & Hunt, 1978).

Experimentos com petróleo bruto mostraram que a formação do mousse foi inibida por beta-caroteno (Thingstad & Pengerud, 1983). Em outro estudo, concluiu-se que a fotooxidação de filmes de óleo *in vitro* foi causada por mecanismos radicalares e que o oxigênio singlete não foi envolvido (Thominette & Verdu, 1984). Através da observação direta da emissão de oxigênio singlete a 1,27 μm , amostras diluídas de vários óleos crus mostraram-se bons geradores de oxigênio singlete. O rendimento quântico depende do comprimento de onda de irradiação, sendo maior a 355 nm do que a 532 nm, mas é ainda apreciável quando luz verde é utilizada. A fração aromática é o melhor sensibilizador. As frações polar intermediária e asfaltênica são piores, mas ainda significativas (Severino, 1997). Petróleo não diluído é um pobre gerador, mas a detecção da emissão de oxigênio singlete é ainda possível (Guedes, 1998).

Larson & Hunt demonstraram que óleo diluído é favorável às reações de oxigenação, principalmente àquelas com a participação de oxigênio singlete (Larson e Hunt, 1978) e justificaram que talvez seja devido à reduzida viscosidade no óleo diluído, onde essas reações de oxigenação ocorrem basicamente controladas por difusão.

Zander (1983) propôs a fotooxidação de PAH envolvendo transferência de energia de um estado triplete para o oxigênio molecular produzindo oxigênio singlete. Peróxidos

poderiam ser formados em uma subsequente reação do oxigênio singlete com moléculas aromáticas.

Zepp & Schlotzhauer (1979) mostraram que a fotodegradação de 12 HPA obedecem a uma cinética de 1ª ordem. Suas investigações, conduzidas em diferentes solventes e em soluções degasadas e saturadas com ar, sugeriram que os processos fotoquímicos de transformação dos HPA em água não deveriam envolver oxigênio molecular em contraste com as conclusões de Zander (1983).

Zepp & Schlotzhauer (1979) indicaram que a oxigenação fotossensibilizada de HPA em água natural é lenta comparada com a fotólise direta, e que o oxigênio singlete não possui um papel significativo na transformação de HPA em ambiente aquático.

Também foi encontrado que a fotólise de benzo(a)pireno e benzo(a)antraceno foi inibida quando as soluções-teste foram purgadas com nitrogênio (Mill *et al.*, 1981) em concordância com os trabalhos de Zander (1983), que reportou que oxigênio é requerido na fotooxidação de HPA.

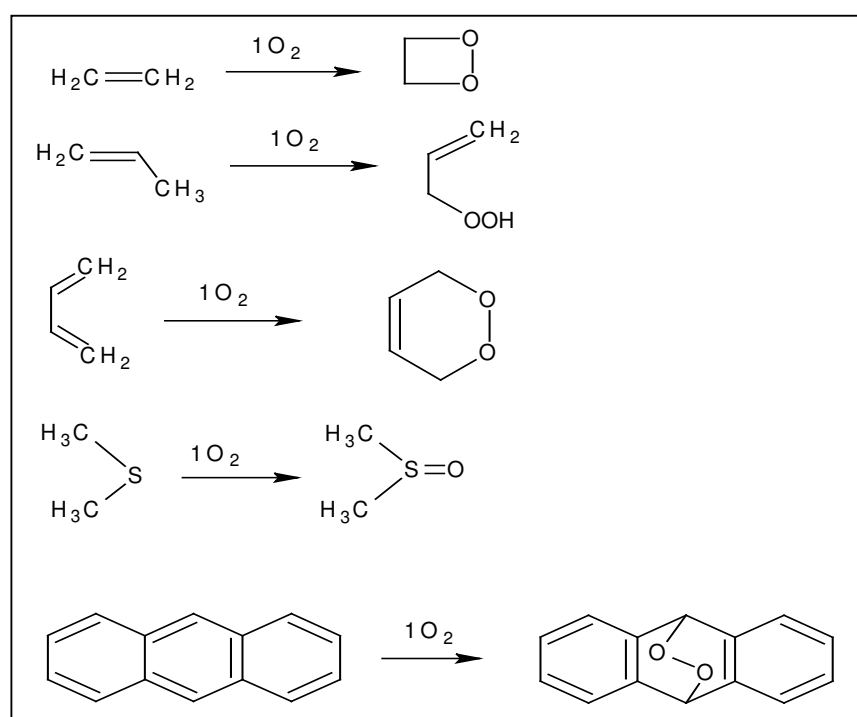
O efeito sensibilizador do óleo bruto na fotooxidação do dibenzotiofeno e 3,6-dimetil-fenantreno em solução de tolueno e em filmes de óleo puro sobre água foi estudado (Lichtenthaler *et al.*, 1989). Encontrou-se que os componentes do óleo bruto são eficientes produtores de oxigênio singlete em soluções diluídas de tolueno (Φ 0,5-0,8). Em filmes puros sobre água o rendimento quântico foi 3 ordens de magnitude menor. A etapa limitante do processo, e oxidação do filme de óleo em geral, segundo o autor, seria provavelmente o transporte de oxigênio no filme.

Sigman *et al.* (1998) observaram que a remoção do oxigênio por purga com argônio tornou mais lenta a fotodegradação do pireno em água, comparado à fotólise em água saturada com ar. Mill *et al.* (1981) reportaram surpreendente baixo efeito do oxigênio na maioria dos casos quando oito HPA, exceto pireno, foram fotolisados a 313 e 366 nm em água. As cinéticas de fotodegradação de antraceno, pireno, benzo(a)antraceno e dibenzo(a,h) antraceno foram estudadas em solução aquosa com purga de gases, nitrogênio, oxigênio e ar sintético. Fotólise a 254 nm mostrou-se mais rápida para antraceno e benzo(a) antraceno. A concentração de oxigênio mostrou um efeito pequeno sobre a velocidade de degradação (Lehto *et al.*, 2000).

A adição de tetrafenilporfina ao petróleo, como um fotossensibilizador de oxigênio singlete induzido pelo sol, acelera a perda de fluorescência, mas não aumenta a quantidade de material solúvel em água (Guedes, 1998).

A reatividade do oxigênio singlete está resumida nos esquema 1 (Corrêa, 1997).

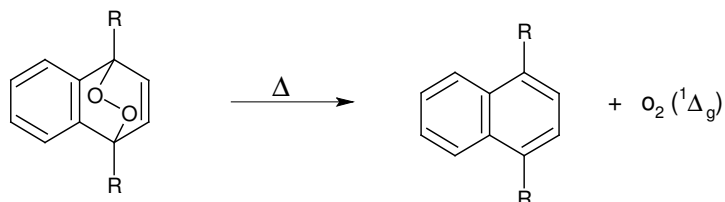
Reatividade do oxigênio singlete



Esquema 5 - Reatividade do oxigênio singlete

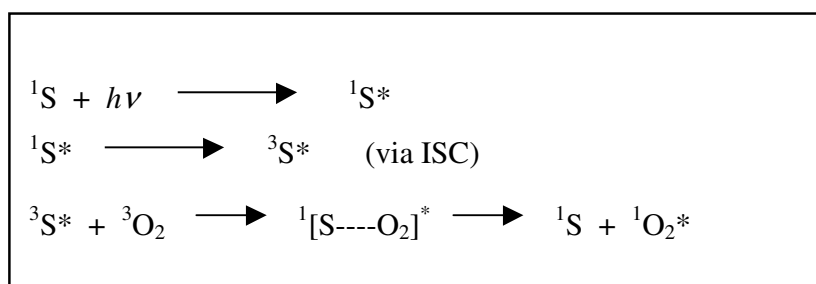
Os métodos que mais se destacam na produção de oxigênio singlete ($^1\Delta_g$) são o químico e a fotossensibilização (Turro, 1991).

O método químico, que consiste na decomposição térmica de um endoperóxido orgânico:



A fotossensibilização é o processo mais comumente utilizado nos laboratórios de química. Após irradiação, o sensibilizador S (corante) deve uma energia de tripleto igual ou superior a 23 kcal/mol, de modo que possa transferir energia para o oxigênio molecular. A diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado $^1\Delta_g$ para a molécula de oxigênio é de aproximadamente 23 kcal/mol. O oxigênio molecular sendo um eficiente supressor do estado excitado tripleto, por transferência de energia (supressão física) gera o oxigênio singleto (Larson & Hunt, 1978).

Processo de Transferência de Energia



Esquema 6 - Processo de transferência de energia para formação de oxigênio singleto. S = Sensibilizador; ISC = Cruzamento entre sistemas.

I.7.2 - Oxidação via radicais livres

Reações via radicais livres, envolvendo abstração de hidrogênio e formação de hidroperóxi-radicaís, são comumente usadas para explicar as transformações observadas. A irradiação de petróleo resulta na oxidação de hidrocarbonetos saturados com reatividade superior para os carbonos terciários (Hansen, 1975) (Rontani & Giral, 1990) e os produtos resultantes, álcoois, cetonas, aldeidos, ácidos e alquenos são explicados considerando a formação de hidroperóxido (Rontani, 1997). Tem sido encontrado que inibidores de radicais livres reduzem a velocidade de degradação fotoquímica (Thominette & Verdu, 1984) e que geradores de radicais livres, tais como cetonas aromáticas (Gesser *et al.*, 1977) (Sanniez & Pilpel, 1978), quinonas (Ehrhardt & Petrick, 1984) (Ehrhardt & Weber, 1991) e naftóis (Klein & Pilpel, 1974) (Jacquot *et al.*, 1996) aceleram. Cetonas aromáticas geram peróxidos e hidroperóxidos (Gesser *et al.*, 1977).

Experimentos utilizando uma quinona geradora de radicais livres, a 9,10-fenantrenoquinona, mostraram aumento na velocidade de formação dos produtos solúveis em água, mas nenhuma alteração na taxa de fluorescência do filme de óleo (Fernandes, 1994). Dependendo de que fenômeno está sendo analisado, processos radicalares poderiam ser considerados importantes ou não.

Smith *et al.* (1978) estudaram a oxidação por radicais livres de benzo(a)pireno e benzo(a)antraceno em água, com meias vidas de 4,3 dias e 1,3 horas, respectivamente, onde quinonas foram identificadas como produto. Tem-se sugerido que a oxidação de HPA por radicais livres em água seja o principal processo, afetando sua persistência ou desaparecimento. No entanto, o mecanismo de formação de radicais livres não foi elucidado.

Larson *et al.* (1979), Larson & Hunt (1977) e Larson & Hunt (1978) estudaram o mecanismo de HPA em água. Segundo esses autores, os HPA podem ser convertidos para o estado excitado e então dar origem a espécies radicalares. A combinação desses radicais com o oxigênio molecular produziria hidroperóxi-radicaís, que seriam convertidos a quinonas e em seguida a fenóis ou ácidos carboxílicos.

A maior dificuldade em admitir que o principal processo de degradação seja via radicalar é devida ao fato do petróleo não possuir componentes capazes de gerar

fotoquimicamente radicais livres (Nicodem *et al.*, 2001). Petróleo e seus derivados são notadamente desprovidos de cetonas e quinonas, além disso, naftóis são pobres absorvedores de luz solar, quando em baixas concentrações. Embora esses compostos sejam produzidos pela degradação fotoquímica (Rontani *et al.*, 1985) (Jacquot *et al.*, 1996) do petróleo, eles não estão inicialmente presentes.

Dibenzotiofenos são normalmente encontrados no petróleo e são rapidamente fotooxidados para seus óxidos correspondentes (Patel *et al.*, 1979) (Overton *et al.*, 1979), mas também tem sido reportado que o óxido de dibenzotiofeno desoxigena na irradiação (Gregory *et al.*, 1997) (Lucien & Greer, 2001). A reação é sugerida proceder através da formação de oxigênio atômico o qual abstrai hidrogênio do solvente gerando radicais livres. É possível que este mecanismo opere nos filmes de petróleo. Os óxidos de dibenzotiofeno poderiam então ser iniciadores de radicais gerando alcoxi e peroxi-radicais. Uma vez iniciado o processo radicalar outras espécies reativas poderiam então ser gerados.

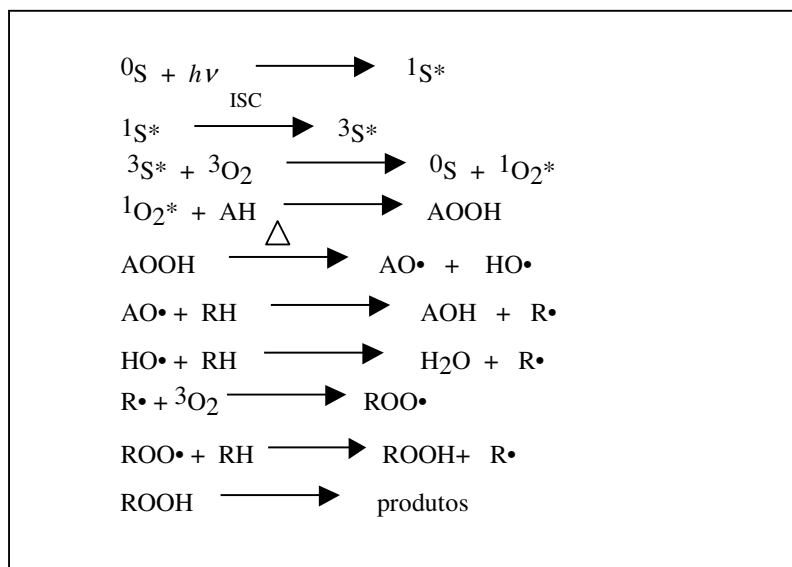
Estudo de RPE de um petróleo da Bacia de Campos, RJ, irradiado sob luz solar (Guedes *et al.*, 2003) evidenciou sinais da formação e consumo de radicais livres ao longo de 100 horas, cujas estruturas estão associadas com um sistema π não localizado estabilizadas por ressonância em centros poliaromáticos (Montanari *et al.*, 1998).

Estudo recente (Souza, 2004) mostrou através de fluorescência, diferenças na reatividade de um óleo bruto irradiado sob luz solar, quando comparado com a reatividade do mesmo petróleo tratado termicamente com peróxido de benzoíla. Segundo o autor, no processo fotoquímico houve maior consumo com seletividade para determinados tipos de constituintes, o que pode significar que as reações mediadas pelo oxigênio singlete também ocorreram, enquanto que no processo térmico apenas as interações efetuadas pelos radicais livres foram predominantes.

A abstração fotoquímica de hidrogênio por cetonas é mais rápida e eficiente quando a natureza do estado excitado tripleto de mais baixa energia é n,π^* (Wagner, 1976). Caso cetonas sejam formadas no petróleo, como a fenantrenoquinona, a partir da fotooxidação do fenantreno, seria possível promover a abstração fotoquímica de hidrogênio e a partir desta etapa, se desencadear um processo radicalar.

A seguir estão resumidas algumas possibilidades de processos radicalares:

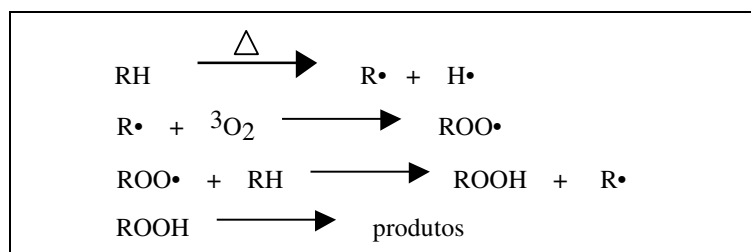
Tipo 1



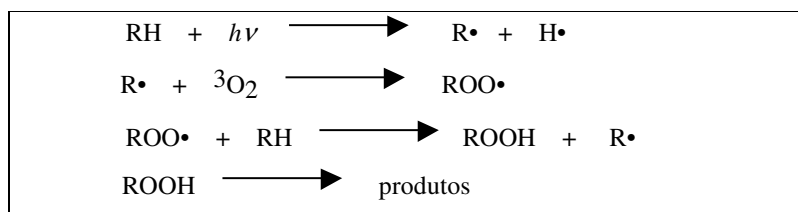
Esquema 7 - Processo via radical livre tipo 1 - Transferência de energia que gera inicialmente o 1O_2 e em seguida o hidroperóxido. S = sensibilizador ; ISC = cruzamento entre sistemas; AH = acceptor de ${}^1O_2^*$; RH = compostos com hidrogênio ativo (Larson & Hunt, 1978)

Tipo 2

Via térmica



Via Fotoquímica



Esquema 8 - Processo via radical livre tipo 2 (cisão homolítica de RH com geração direta de $\text{R}\cdot$ sem envolvimento de ${}^1\text{O}_2$) (Carey & Sundberg, 1993).

Os métodos que mais se destacam para geração de radicais livres são os baseados na decomposição de peróxidos como os peroxiésteres, hidroperóxido de t- butila e peróxido de benzoíla. A decomposição, que pode ocorrer termicamente, pode ser também acompanhada pela excitação fotoquímica (Carey & Sundberg, 1993).

Uma terceira possibilidade envolve processos de transferência de elétrons iniciando oxigenações (Lopez, 1990). É bem possível que em um filme fino de petróleo sobre água do mar, reações fotoquímicas possam ocorrer na interface e que na presença de água, a transferência de elétron possa gerar cátion-radicaís e ânion-radicaís, os quais podem então iniciar oxigenações via radical livre. Radicaís livres podem ser fotoquimicamente gerados em água por transferência de elétrons (Sigman *et al.*, 1991) (Larson & Rounds, 1987), e este mecanismo pode ser importante na interface óleo-água, porque a estabilidade do ânion e do cátion radicaís formados, assim como a separação de cargas, é favorecida em meio aquoso (alta constante dielétrica da água). No entanto, este mecanismo é improvável que ocorra dentro do óleo ou na interface óleo-ar.

A formação de ácido hexadecanóico sob luz solar durante a irradiação de um filme fino de hexadecano (na presença de antraquinona) sobre água do mar (Rontani, 1991), é justificada se a reação ocorre preferencialmente na interface e o hexadecano atua reduzindo

as interações hidrofóbicas. A interface água-hidrocarboneto pode então ser importante para transformações fotoquímicas e processos que gerem intermediários polares.

Uma outra reação possível de uma molécula de HPA, se envolvida pela água, com oxigênio dissolvido e excitada pela radiação, seria a transferência de um elétron com subsequente formação de um cátion-radical e um elétron solvatado. Em condições apropriadas um elétron poderia ser transferido para o oxigênio gerando um ânion superóxido (Miller & Olejnik, 2001). Degradação de HPA em solução aquosa por transferência de elétrons, com a formação de um cátion radical foi observada para naftaleno (Steenken *et al.*, 1990) e antraceno (Hormann *et al.*, 1991) (Miller & Olejnik, 2001). Um cátion radical reage com água ou íon hidróxido resultando no radical alcóxi que então reage com oxigênio, resultando em quinona como um produto estável, ou dimerizado em soluções desoxigenadas.

Têm sido reportado que processos fotoquímicos fornecem importantes contribuições para o intemperismo ambiental de petróleo e seus derivados. Esses processos podem afetar as propriedades do óleo depois de uma curta exposição e têm importantes implicações no recolhimento do petróleo e nos danos ambientais.

Os mecanismos envolvidos no intemperismo fotoquímico são ainda largamente especulativos. HPA são compostos que têm sido apontados como principais sensibilizadores nos processos de fotodegradação, ao mesmo tempo, que causam grande impacto ambiental quando despejados no meio ambiente. De modo geral, HPA são moléculas de baixa volatilidade, baixa solubilidade, são relativamente resistentes a biodegradação, mas são envolvidas nos processos de fotooxidação.

Tendo em vista a complexidade do petróleo, esse estudo focalizou sua investigação, especialmente, sobre a fração aromática do petróleo, com o intuito de obter dados úteis e relevantes estudando amostras menos complexas e de substrato mais definido onde os HPA estariam concentrados. Vários estudos *in vitro* foram realizados com o intuito de verificar a reatividade dos HPA originalmente presentes na fração aromática.

O conhecimento do mecanismo pelo qual o óleo, ou parte dele, é fotooxidado pode auxiliar na elaboração de estratégias de limpeza efetiva, na discussão da eficácia dos produtos de biorremediação e de outros produtos de tratamento.

I.8 - OBJETIVOS

Estudar a influência das espécies oxigênio singlete e radicais livres nos processos de fotodegradação do petróleo, focalizando a fração aromática.

Três abordagens foram aplicadas nesta tese:

- a) Estudo da reatividade de seis marcadores químicos HPA em solvente orgânico, reatividade do antraceno e fenantreno adicionados à fração aromática e adicionados ao petróleo quando submetidos à ação de radicais livres, oxigênio singlete e irradiação solar.
- b) Estudo da reatividade da fração aromática do petróleo submetida à ação de radicais livres, oxigênio singlete e irradiação solar.
- c) Estudo da reatividade do petróleo bruto submetido à ação de radicais livres e irradiação solar.

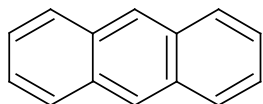
II - EXPERIMENTAL

II.1 - REAGENTES E SOLVENTES

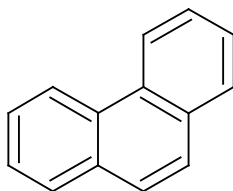
O petróleo utilizado neste trabalho é um óleo proveniente da Bacia de Campos - Rio de Janeiro fornecido pelo CENPES-PETROBRÁS. Foi mantido sempre sob refrigeração e estudado com e sem marcadores químicos.

A separação da fração aromática do petróleo foi feita com sílica gel de 100-200 mesh, tamanho de poro de 150 Å, da Aldrich (DavisilTM grau 644) e sulfato de sódio anidro VETEC.

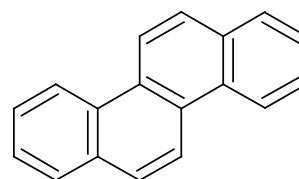
Os marcadores químicos antraceno (**A**), fenantreno (**F**), pireno (**P**), criseno (**C**), fluoreno (**FL**) e dibenzotiofeno (**DBT**) marca “Sigma Chemical Company” foram utilizados sem qualquer tratamento.



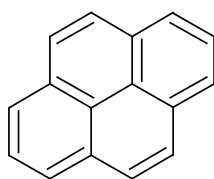
antraceno (A)



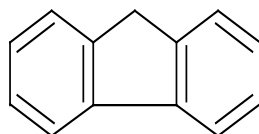
fenantreno (F)



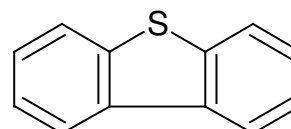
criseno (C)



pireno (P)



fluoreno (Fl)



dibenzotiofeno (DBT)

O peróxido de benzoíla, utilizado como gerador de radicais livres, foi fornecido pelo Instituto de Macromoléculas – IMA/UFRJ e utilizado sem qualquer tratamento.

Meso-Tetrafenilporfina ou 5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfina (95% pura), utilizada como gerador de oxigênio singlete, foi adquirida da “Sigma Chemical Company” e utilizada sem qualquer tratamento.

O composto 1,3-difenil-isobenzofurano (99% puro) foi adquirido da Aldrich Chemical Company Inc. e utilizado sem qualquer tratamento.

Os solventes: diclorometano (DCM), hexano e benzeno, adquiridos da Aldrich, e clorobenzeno, Vetec, todos de grau espectroscópico, foram utilizados como recebidos.

O padrão interno octadecano, C₁₈, marca “Aldrich” utilizado nas análises cromatográficas, foi utilizado sem qualquer tratamento.

II.2 - EQUIPAMENTOS:

Os espectros de absorção foram obtidos em espectrofotômetro, modelo CARY 3E da VARIAN.

Os espectros de fluorescência sincronizada, por emissão e por excitação foram obtidos em FLUORÍMETRO, modelo F-4500 da HITACHI.

Um *laser* de Hélio-Neônio, marca ORIEL CORPORATION, comprimento de onda de emissão de 632,8 nm, foi utilizado para irradiar amostras e gerar oxigênio singlete. A potência aferida do *laser* foi de 12,45 mW.

Os cromatogramas foram obtidos em cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama, modelo Hewlett-Packard 5890 II, e cromatógrafo gasoso Hewlett-Packard 5890 acoplado a espectrômetro de massas Hewlett-Packard 5972 séries II.

II.3 - ESTUDO DOS MARCADORES QUÍMICOS DO TIPO HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

II.3.1 - Estudos preliminares de absorção eletrônica (UV-VIS)

Soluções de HPA: antraceno, fenantreno, criseno, pireno, fluoreno, dibenzotiofeno, na diluição de $2,0 \times 10^{-5}$ M foram preparadas em DCM e estudadas por absorção eletrônica (UV-VIS) no intervalo de 250 – 450 nm em cubeta de quartzo.

II.3.2 – Seleção do método de fluorescência

As amostras dos HPA citados no item II.3.1 foram analisadas na diluição de $2,0 \times 10^{-5}$ M em DCM. Espectros de fluorescência de excitação para antraceno e fenantreno com $\lambda_{em} = 401$ nm e 348 nm, respectivamente, foram registrados na faixa de 290 a 400 nm e espectros de fluorescência de emissão para cada HPA com $\lambda_{exc} = 358$ nm (A); 294 nm(F); 308 nm (C); 337 nm (P); 289 nm (FL); 286 nm (DBT) foram registrados na faixa de 250-470 nm. Espectros de fluorescência sincronizada foram registrados na faixa de 250-450nm, com sincronismo de 20 nm entre os monocromadores de excitação e emissão (Corrêa, 1997).

II.3.3 - ESTUDOS DA REATIVIDADE DOS MARCADORES QUÍMICOS HPA EM CLOROBENZENO

Soluções dos HPA citados no item II.3.1 na diluição de $1,0 \times 10^{-3}$ M foram preparadas separadamente em clorobenzeno e cada uma delas submetida a:

- a) Tratamento térmico com peróxido de benzoíla – Ação de radicais livres.
- b) Irradiação com sistema *laser*/TFP – Ação do oxigênio singlete.

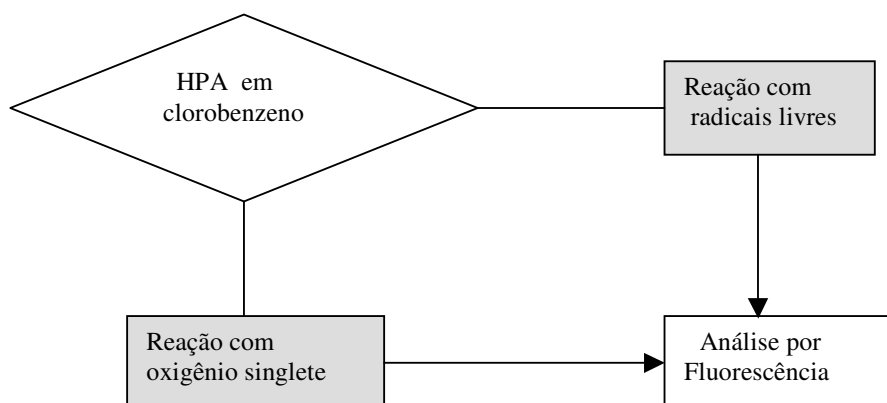


Figura 1: Fluxograma dos experimentos e análise realizados com os marcadores químicos (HPA) em clorobenzeno.

II.3.3.a - REATIVIDADE DOS MARCADORES QUÍMICOS HPA COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)

A reatividade de todos os HPA a radicais livres foi testada separadamente utilizando-se procedimento e concentrações similares.

II.3.3.a.1 - Preparação das amostras

Em tubos de ensaio, amostras de 5 mL de cada marcador na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ M em clorobenzeno, em repetição, foram colocadas em contato com 10% de peróxido de benzoíla.

II.3.3.a.2 - Geração de radicais livres

A reação térmica se desenvolveu em banho-maria durante 3 horas a 90°C . O experimento foi realizado em conjunto com o controle, amostra idêntica submetida às

mesmas condições sem adição de peróxido. Após o tratamento, as amostras tratadas e o controle foram deixados em repouso durante 1 hora para atingir a temperatura ambiente.

II.3.3.a.3 - Análise dos HPA por fluorescência de emissão

As amostras dos HPA citados no item II.3.1 e submetidos a tratamento com 10% peróxido de benzoíla foram analisadas na diluição de $2,0 \times 10^{-5}$ M em DCM .

Espectros de fluorescência de emissão foram registrados nas faixas de 370 – 470 nm para antraceno e 320- 450 nm para os demais. Os comprimentos de onda de excitação utilizados para estudo de cada composto foram: λ_{exc} = 358nm (A); 294 nm(F); 308 nm (C); 337 nm (P); 289 nm (FL); 286 nm (DBT).

II.3.3.b - REATIVIDADE DOS MARCADORES QUÍMICOS HPA COM USO DO LASER/TFP (AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE)

A reatividade de todos os HPA, citados no item II.3.1, à ação do oxigênio singlete, foi testada separadamente, utilizando procedimento e concentrações similares. Oxigênio singlete foi gerado utilizando o sistema descrito no item II.3.3.b.1.

II.3.3.b.1 - Geração de Oxigênio Singlete - Sistema de irradiação com *laser* Hélio-Neônio/ TFP

Um sistema de irradiação de *laser* (*laser* de He/Ne, com emissão a 632,8 nm) sobre corante foto-sensibilizador TFP foi utilizado para gerar oxigênio singlete. O sistema de irradiação montado é composto por um *laser* com feixe contínuo de potência 12,45 mW (citado no item II.4.3), que focalizado com lente convergente, incide, com diâmetro de aproximadamente 1,0 cm, nas soluções contendo a fração aromática de petróleo. As cubetas de vidro contendo as amostras foram colocadas, uma de cada vez, perpendiculares ao feixe

do *laser*. Essas cubetas foram seladas para evitar a volatilização do solvente. As cubetas foram dispostas a 30 cm do *laser*.

II.3.3.b.2 - Preparação das amostras

Amostras de 2 mL de cada marcador a $1,0 \times 10^{-3}$ M em clorobenzeno, foram colocadas em cubeta de Pyrex de 3 mL. Em seguida, 80 μ L de corante foto-sensibilizador TFP $1,0 \times 10^{-3}$ M em DCM foram adicionados. A absorção eletrônica (UV-VIS) da solução resultante a $A_{632,8}$ foi de 0,04. A cubeta foi tampada e selada com fita de teflon para evitar volatilização.

II.3.3.b.3 - Irradiação com *Laser*/TFP – Geração de $^1\text{O}_2$

As amostras foram irradiadas com o sistema *laser* He-Ne (descrito em II.3.3.b.1) em capela escura durante 40 horas e posteriormente comparadas ao respectivo controle, amostra que não foi irradiada, por análise de fluorescência.

II.3.3.b.4 - Análise dos HPA por fluorescência de emissão

As amostras dos HPA citados no item II.3.1 e submetidos à irradiação por 40 horas com *laser*, foram analisadas na diluição de $2,0 \times 10^{-5}$ M em DCM .

Espectros de fluorescência de emissão foram registrados nas mesmas condições citadas em II.3.3.a.3.

II.3.3.c - CINÉTICA DE CONSUMO DO ANTRACENO

II.3.3.c.1 - Preparação da amostra e Irradiação com *Laser*/TFP – Geração de $^1\text{O}_2$

A cinética de consumo de antraceno por $^1\text{O}_2$ foi estudada utilizando as mesmas quantidades e condições citadas em II.3.3.b.2. A amostra foi irradiada com *laser*/TFP durante 40 horas, sendo que a cada 5 horas, uma alíquota foi retirada da solução e analisada por fluorescência de emissão.

II.3.3.c.2 - Análise de antraceno por fluorescência de emissão

Espectros de fluorescência de emissão foram registrados na faixa de 370- 470 nm na diluição de $2,0 \times 10^{-5}$ M em DCM. O comprimento de onda de excitação utilizado para análise do antraceno foi $\lambda_{\text{exc}} = 358\text{nm}$.

II.4 - ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE FORMAÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE - LASER/ TETRAFENILPORFINA (TFP)

II.4.1 - Pureza de TFP

A pureza da TFP foi verificada por cromatografia em camada delgada utilizando sílica com o indicador fluoresceína variando as percentagens da mistura hexano : acetato de etila como fase móvel.

II.4.2 - Evidência de formação de $^1\text{O}_2$ no sistema *laser*/TFP

Ao supressor de $^1\text{O}_2$, 10 μL de uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ M de DFBF, foi adicionado 2 mL de TFP $1,0 \times 10^{-4}$ M ($A_{632,8} = 0,1$). A amostra foi irradiada com *laser* He-Ne

(II.3.3.b.1) durante 1 e 5 segundos. Medidas de fluorescência sincronizada sobre a amostra na diluição de 1:50 v/v em DCM foram feitas antes e depois das irradiações.

II.4.3 - Aferição da potência do *laser* He-Ne

Foram preparadas cinco amostras de 2 mL de TFP $4,0 \times 10^{-5}$ M em hexano: benzeno (1:1), e a absorção no UV-VIS foi registrada como $A_{632,8} = 0,04$. Em seguida, foram adicionados volumes de 10, 20, 30, 40 e 50 μL de DFBF $2,5 \times 10^{-4}$ M em cada solução de 2 mL de TFP e irradiadas com *laser* He- Ne (II.3.3.b.1).

II.4.3.a - Análise de DFBF por fluorescência sincronizada

As amostras de TFP contendo os diversos volumes de DFBF (citado no item II.4.3) foram analisadas na diluição 1:50 v/v em DCM.

Espectros de fluorescência sincronizada foram registrados antes e depois da irradiação com *laser* para acompanhar o desaparecimento de DFBF.

A conversão estipulada em torno de 30% limitou em 2 e 3 segundos, dependendo da concentração do DFBF, o tempo máximo para a irradiação com *laser*.

II.5 - SEPARAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA DO PETRÓLEO

A separação da fração aromática foi realizada em coluna cromatográfica de vidro de 200 x 10,5 mm preenchida com 3g de sílica, ativada em estufa durante 2h a 150°C, e coberta com cerca de 0,5 cm de sulfato de sódio anidro. O acondicionamento da sílica foi feito com 20 mL de hexano, descartando-se todo o hexano até quase expor o topo da coluna ao ar. Uma alíquota de 500 µL da solução de petróleo (100 mg/ 1,5 mL hexano) recentemente preparada foi adicionada ao topo da coluna. A primeira fração, classificada como fração alifática, foi eluída utilizando-se 12 mL de hexano e descartada. A segunda fração, a fração aromática, foi eluída com 12 mL de hexano:benzeno (1:1 v/v), e separada para análise. A fração restante retida na coluna, mais polar, também foi descartada por não ser objeto do estudo nesse trabalho.

Assim, 500 µL da solução de petróleo que contém 33,33 mg de petróleo bruto rende 12 mL do extrato da fração aromática.

II.6 – ESTUDO DA REATIVIDADE DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS À FRAÇÃO AROMÁTICA

II.6.1 - Preparação da amostra adicionada de antraceno e fenantreno

1,0 g de petróleo bruto, contendo 6% antraceno (A) e 6% fenantreno (F), foi diluído em hexano na concentração de 100mg/1,5 mL, e adicionado à coluna de sílica para obtenção do extrato da fração aromática em procedimento descrito no item II.5.

II.6.2 – Tratamentos efetuados sobre o extrato da fração aromática adicionada de antraceno e fenantreno

O extrato da fração aromática de petróleo adicionado de antraceno e fenantreno foi submetido aos seguintes tratamentos:

- a) Tratamento térmico com peróxido de benzoíla - Ação de radicais livres.
- b) Irradiação com sistema *laser*/ TFP - Ação de oxigênio singlete.
- c) Luz solar natural - Ação da irradiação solar

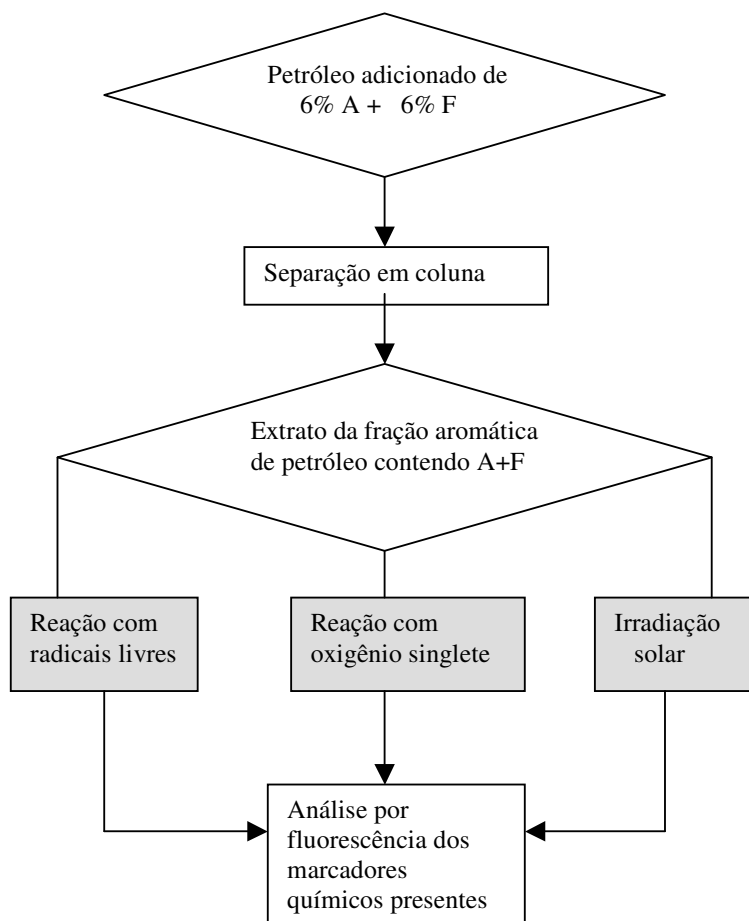


Figura 2: Fluxograma dos experimentos realizados com o extrato da fração aromática do petróleo adicionado de antraceno e fenantreno e análise por fluorescência.

II.6.2.a – TRATAMENTO DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS À FRAÇÃO AROMÁTICA COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)

II.6.2.a.1 - Preparação das amostras

Em tubos de ensaio, alíquotas de 2 mL, em repetição, de extrato de fração aromática de petróleo adicionado de antraceno e fenantreno (descrito no item II.6.1) foram colocadas em contato com 10% de peróxido de benzoíla (cálculo feito sobre a massa de petróleo inicial, antes de ser fracionado).

II.6.2.a.2 - Geração de radicais livres

A reação térmica se desenvolveu nas mesmas condições descritas em II.3.3.a.2. O volume de solução em hexano: benzeno (1:1 v/v), reduzido pela volatilização durante o tratamento, foi corrigido com adição de clorobenzeno, solvente de menor pressão de vapor.

II.6.2.a.3 – Análise de antraceno e fenantreno por fluorescência de emissão

As amostras submetidas ao tratamento com 10% de peróxido de benzoíla e controle foram analisadas na diluição 1:50 v/v em DCM.

Espectros de fluorescência de emissão foram registrados nas faixas de 370 – 470 nm para antraceno e 320- 450 nm para o fenantreno. Os comprimentos de onda de excitação do antraceno e fenantreno foram 358nm e 294 nm, respectivamente.

II.6.2.b - TRATAMENTO DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS À FRAÇÃO AROMÁTICA COM USO DO *LASER*/TFP (AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE)

II.6.2.b.1 - Preparação das amostras

Amostras de 2 mL do extrato da fração aromática de petróleo adicionado de antraceno e fenantreno, descrita no item II.6.1, foram preparadas nas mesmas condições citadas em II.3.3.b.2.

II.6.2.b.2 - Irradiação com *Laser*/TFP - Geração de $^1\text{O}_2$

As amostras foram irradiadas nas mesmas condições descritas em II.3.3.b.3 e comparadas ao respectivo controle, que não foi submetido à irradiação.

II.6.2.b.3 - Análise de Antraceno e fenantreno por fluorescência de emissão

As amostras irradiadas com *laser* por 40 horas e o respectivo controle foram analisadas na diluição 1:50 v/v em DCM.

Espectros de fluorescência de emissão foram registrados nos mesmos parâmetros utilizados em II.6.2.a.3.

II.6.2.c – TRATAMENTO DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS À FRAÇÃO AROMÁTICA COM IRRADIAÇÃO SOLAR

II.6.2.c.1 - Preparação das amostras

Amostras, em repetição, de 6 mL do extrato da fração aromática de petróleo adicionado de antraceno e fenantreno, descritas em II.6.1, foram colocadas em tubos de vidro Pyrex selados e devidamente acomodados em suporte aramado, fixado com inclinação sobre bloco de madeira, garantindo um ângulo de 45° em relação ao solo onde o bloco foi apoiado. A inclinação promoveu maior área de exposição solar para as amostras. O experimento foi realizado em conjunto com o controle (tubo pintado de preto), em repetição, contendo a mesma mistura, porém não exposta à luz solar.

II.6.2.c.2 - Exposição das amostras do extrato da fração aromática de petróleo

As amostras foram irradiadas na janela do laboratório de Fotoquímica do IQ-UFRJ em dia de céu claro, mês de junho, no período de 12 até 13 horas. O período de exposição foi de 60 minutos. Após irradiação, as amostras foram deixadas em repouso durante uma hora para atingir a temperatura ambiente. As amostras foram analisadas por fluorescência no mesmo dia e em seguida estocadas no escuro em geladeira (6° C) até que novas análises fossem realizadas.

II.6.2.c.3 - Análise de antraceno e fenantreno por fluorescência de emissão

As amostras irradiadas sob luz solar por 60 minutos e o respectivo controle foram analisadas na diluição 1:50 v/v em DCM.

Espectros de fluorescência de emissão foram registrados nos mesmos parâmetros utilizados em II.6.2.a.3.

II.7 - ESTUDO DA REATIVIDADE DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS AO PETRÓLEO BRUTO

Petróleo bruto contendo 6% de antraceno e 6% de fenantreno foi submetido aos seguintes tratamentos:

- Tratamento térmico com peróxido de benzoíla - Ação de radicais livres.
- Luz solar natural - Ação da irradiação solar.

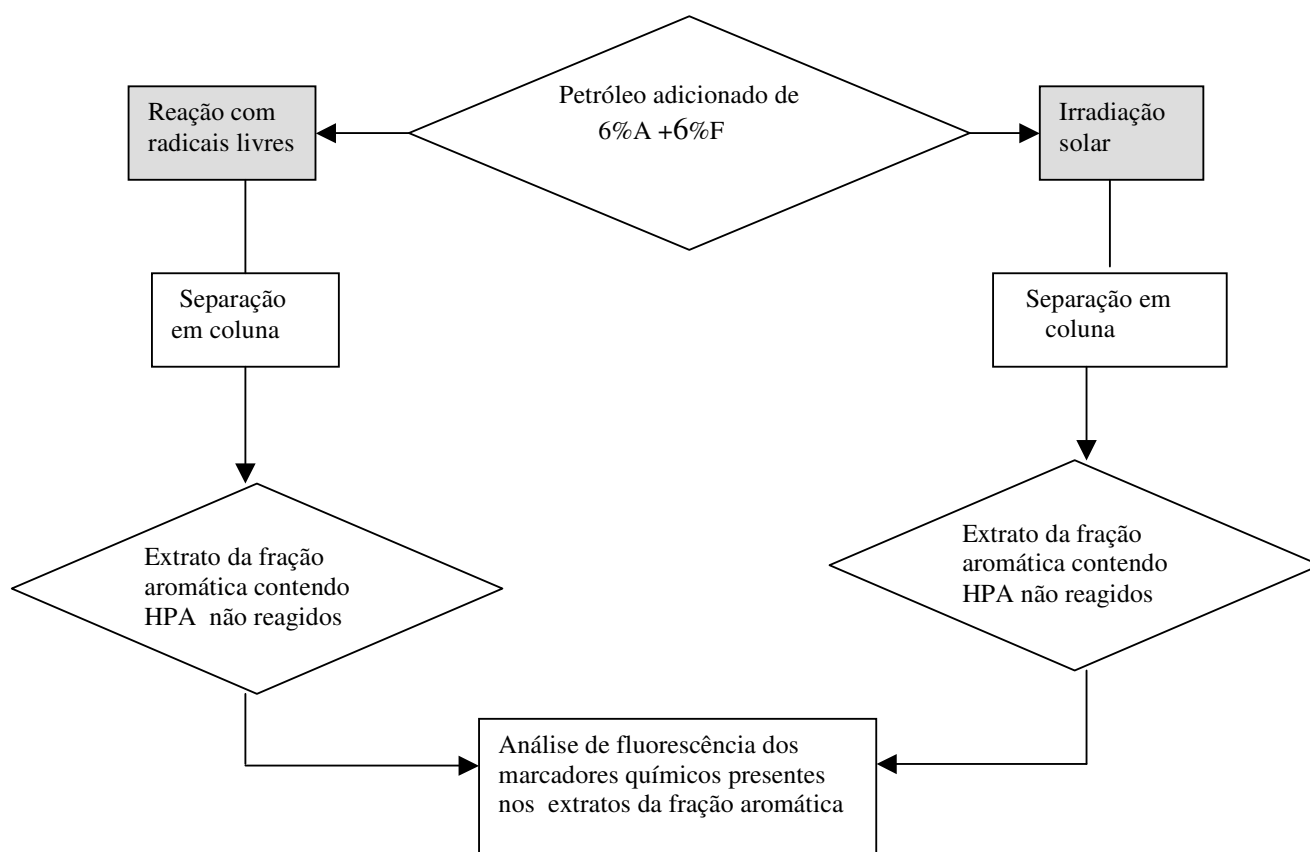


Figura 3: Fluxograma dos experimentos realizados com o petróleo adicionado de antraceno e fenantreno, extração da fração aromática e análise dos marcadores químicos.

II.7.1 – TRATAMENTO DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS AO PETRÓLEO COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)

II.7.1.a - Preparação das amostras

Amostras de aproximadamente 1 g de petróleo bruto contendo 6% de antraceno e 6% fenantreno foram pesadas em duplicata. O peso inicial de cada amostra foi registrado antes do tratamento e considerado inalterado para o cálculo das diluições posteriores (descrito no item II.7.2.c).

II.7.1.b - Geração de radicais livres

As amostras de petróleo contendo antraceno e fenantreno foram tratadas com 10% de peróxido de benzoíla, em tubos de ensaio e submetidas às mesmas condições descritas em II.3.3.a.2.

II.7.1.c - Separação da Fração Aromática

Após o tratamento térmico com peróxido de benzoíla, o volume das amostras foi completado com DCM em balão volumétrico de 10 mL. Alíquotas de 2,0 mL foram colocadas em tubos de ensaio e volatilizadas em corrente de nitrogênio, até peso constante. As amostras foram redissolvidas em hexano na concentração de 100mg/ 1,5 mL, considerando-se a massa inicial antes do tratamento. Uma alíquota de 500 µL dessa solução foi utilizada para separação da fração aromática do petróleo em coluna de sílica (descrito no item II.5) e posterior análise de fluorescência.

II.7.1.d - Análise de antraceno e fenantreno por fluorescência de emissão

As amostras tratadas com 10% de peróxido de benzoíla e seus respectivos controles foram analisados na diluição 1:50 v/v em DCM. Espectros de fluorescência de emissão foram registrados nos mesmos parâmetros utilizados em II.6.2.a.3.

II.7.2 – TRATAMENTO DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS AO PETRÓLEO COM IRRADIAÇÃO SOLAR

II.7.2.a - Preparação das amostras para irradiação

Amostras de 5 mL de petróleo, adicionadas de antraceno e 6% de fenantreno, em repetição, foram dispostas e pesadas em placas de petri com tampas de vidro Pyrex de diâmetro interno de aproximadamente 9 cm, formando filmes de aproximadamente 0,0196 cm. O experimento foi feito em conjunto com os seus respectivos controles, ou seja, amostras idênticas submetidas às mesmas condições, porém em placas de petri revestidas de tinta preta impedindo a absorção de luz.

O peso inicial de cada amostra foi registrado antes do tratamento e considerado inalterado para o cálculo das diluições posteriores (item II.7.2.c).

II.7.2.b - Exposição das amostras de petróleo bruto

As amostras foram irradiadas no terraço aberto do IQ-UFRJ em dias de céu claro, no período das 10 a 14 horas. O tempo total de exposição foi de 40h. As amostras foram estocadas no escuro em geladeira (6°C) entre as irradiações até que o número total de horas fosse acumulado, diminuindo assim a possibilidade de degradação biológica. Após o término da irradiação as amostras foram estocadas na temperatura de 6°C e no escuro tanto nos intervalos de não exposição para evitar degradação biológica, quanto para serem posteriormente fracionadas e analisadas.

As amostras de filme foram preparadas para irradiação com distribuição homogênea sobre a base de placa de Petri e sem contato com as paredes. As irradiações ocorreram em março, em dias de céu claro, durante o dia e em horários (10-14h) próximos ao que o sol atinge altura e intensidade de radiação solar máximas (medidas do Laboratório de Energia Solar da UFRGS).

II.7.2.c - Metodologia de cálculo de diluições

Petróleo quando exposto à luz solar ou quando tratado termicamente perde massa devido à volatilização de alguns componentes com maior pressão de vapor. Esta metodologia adotada permitiu eliminar os possíveis erros derivados da perda não uniforme dos compostos mais voláteis entre as várias amostras expostas aos tratamentos e não exigiu que a massa inicial de todas as amostras fosse precisamente a mesma.

As diluições efetuadas podem ser entendidas a partir de um exemplo hipotético de petróleo submetido à luz solar descrito a seguir: A massa de 5 mL de petróleo bruto correspondeu a 4,42 g inicialmente, antes da irradiação. Após irradiação, a amostra não foi pesada, e sim diluída com DCM, transferida e seu volume completado em balão volumétrico de 50 mL. A concentração de petróleo considerada é de 0,0884g/mL, obtida da divisão de 4,42 g (massa inicial) por 50 mL de DCM. Uma alíquota de 2 ml desta solução contém teoricamente 0,1768g de petróleo. A etapa seguinte, o fracionamento do petróleo, se baseia na variação de polaridades de solventes para obtenção do extrato da fração aromática de petróleo (item II.5) e como o DCM é um solvente polar que pode interferir no processo de fracionamento, este precisou ser eliminado, o que foi feito com arraste de nitrogênio. A massa residual, levada a peso constante, foi redissolvida em hexano, mas considerando-se ainda a massa inicial de 0,1768g contida na primeira alíquota de 2 mL tomada. Como a metodologia desse estudo utiliza, para o fracionamento do petróleo, alíquotas com concentração de 100mg/ 1,5 mL, um simples cálculo de regra de três revela que ao adicionar-se ao resíduo o volume de 2,65 mL de hexano a concentração desejada será alcançada.

II.7.2.d - Separação da fração aromática

O procedimento de diluição descrito no item. II.7.2.c foi utilizado. Após irradiação, as amostras de petróleo, em lugar de pesadas, foram recolhidas e tiveram o volume completo com DCM em balão volumétrico de 50 mL. Alíquotas de 2,0 mL foram colocadas em tubos de ensaio e submetidas a uma corrente de nitrogênio durante alguns minutos, até

peso constante. As amostras foram redissolvidas em hexano na concentração de 100mg/1.5 mL considerando-se a massa inicial antes da irradiação.

Uma alíquota de 500 µL da solução de petróleo obtida foi utilizada para separação da fração aromática em coluna de sílica (item II.5) e posterior análise por fluorescência.

II.7.2.e - Análise de antraceno e fenantreno por fluorescência de emissão

As amostras submetidas à luz solar e os controles foram analisados na diluição 1:50 v/v em DCM.

Espectros de fluorescência de emissão foram registrados nos mesmos parâmetros utilizados em II.6.2.a.3.

II.8 - ESTUDO DA REATIVIDADE DA FRAÇÃO AROMÁTICA

II.8.1 - Separação da fração aromática

1,0 g de petróleo bruto foi diluído em hexano para a concentração de 100 mg /1,5 mL. Uma alíquota de 500 μ L foi adicionada à coluna para separação da fração aromática segundo metodologia citada no item II.5. O extrato da fração aromática foi submetido aos seguintes tratamentos:

- a) Tratamento térmico com peróxido de benzoíla - Ação de radicais livres.
- b) Irradiação com sistema *laser*/ TFP - Ação de oxigênio singlete.
- c) Luz solar natural - Ação da irradiação solar.

II.8.2 – DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)

II.8.2.a - Preparação das amostras

Em tubos de ensaio, amostras de 2 mL, em repetição, de extrato de fração aromática foram colocadas em contato com 5 % de peróxido de benzoíla. O cálculo de 5 % de peróxido foi feito em relação à massa de petróleo inicial antes de ser fracionado.

Alíquotas de 2 mL de extrato de fração aromática foram obtidos a partir de 5,55 mg deste petróleo como descrito no item II.5.

II.8.2.b - Geração de radicais livres

A reação térmica se desenvolveu nas mesmas condições descritas em II.3.3.a.2. O volume da solução, reduzido pela volatilização durante o tratamento, foi corrigido com clorobenzeno.

II.8.2.c - Análise da fração aromática tratada com peróxido de benzoíla (ação de radicais livres)

O consumo dos compostos aromáticos por radicais livres foi monitorado por absorção eletrônica, fluorescência sincronizada, cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas.

II.8.2.c.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)

Espectros de absorção do extrato da fração aromática na região de luz UV e visível foram obtidos em DCM usando espectrofotômetro. As amostras foram analisadas na faixa de 300- 500 nm na diluição 1:50 v/v.

II.8.2.c.2 - Fluorescência sincronizada

As amostras tratadas com 5% de peróxido de benzoíla e os respectivos controles foram analisados na diluição 1:50 v/v em DCM.

Espectros de fluorescência sincronizada foram registrados na faixa de 300- 550 nm, com sincronismo de 20 nm entre os monocromadores de excitação e emissão.

II.8.2.c.3 - Preparação da amostra para análise cromatográfica

Para cada amostra (2mL) e respectivos controles obtidos no item II.8.2.b foram adicionados 120 μL de C_{18} em DCM $1,0 \times 10^{-4}$ M, como padrão interno. Em seguida as amostras foram concentradas em rota-vapor até massa constante e o resíduo dissolvido em 100 μL de DCM.

II.8.2.c.4 - Cromatografia em fase gasosa (CG /DIC)

Para análise da fração aromática e o respectivo controle foi utilizada cromatografia em fase gasosa no instrumento Hewlett-Packard 5890 II, com injeção “on column” a 270° C e detetor de ionização de chama a 290°C. A coluna utilizada foi DB-1HT de 15 m de comprimento e 0,25mm de diâmetro interno, espessura do filme 0,1 μm , com programação de temperatura de 50° a 250° C e rampa de aquecimento de 5°C/min, isoterma de 5 min, usando como gás carreador o hidrogênio. Duração da corrida: 45 min. Volume injetado: 1 μL .

II.8.2.c.5 - Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM)

Para análise da fração aromática e o respectivo controle por cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massa foi utilizado o instrumento Hewlett-Packard 5972 “interfaceado” ao cromatógrafo Hewlett-Packard 5890 série II coluna capilar de sílica fundida recoberta com DB-5, 5% de fenilmetilsilicone, 20m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme (J&W Scientific). Gás carreador hélio, pressão 10 psi, método de injeção: sem divisão de fluxo, tempo de fechamento da válvula 1 min, temperatura do injetor 290°C e temperatura do detector 300°C. Programação de temperatura; inicial de 60°C rampa de aquecimento de 8°C/min até 300°C, isoterma de 15 min. Volume injetado: 1 μL , vazão da coluna: 1,22 mL/min, analisador de massas:

quadropolo, modo de ionização: impacto de elétrons, energia de ionização: 70 eV, temperatura da interface: 160°C.

Para todas as amostras foi utilizado o método “scan” total como modo de análise para a etapa de identificação.

II.8.2.c.6 - Repetibilidade

A repetibilidade do método de análise cromatográfica foi avaliada calculando-se o desvio padrão para quatro amostras do mesmo extrato da fração aromática de petróleo que não sofreram qualquer tratamento. As áreas correspondentes aos constituintes das amostras analisadas se mantiveram dentro do desvio de $\pm 0,28 \%$.

II.8.3 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA COM USO DO *LASER*/TFP (AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE)

II.8.3.a - Preparação das amostras

Amostras de 2 mL do extrato de fração aromática (método de extração descrito no item II.5) receberam cerca de 80 μL de TFP $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ e foram colocadas em cubeta de vidro com tampa e selada com fita de teflon. A absorção (UV-VIS) medida da solução final foi de $A_{632,8\text{nm}} = 0,04$. O controle para este experimento, recebeu a mesma quantidade de TFP, sem contudo ser exposto à irradiação do *laser*.

II.8.3.b - Irradiação com *laser*/TFP

As amostras foram irradiadas com *laser* em capela escura, uma de cada vez pelos períodos de tempo 20 min; 40 min; 100 min; 280 min; 4 horas; 40 h e 120 horas. Após a irradiação, as amostras foram eluídas em coluna de sílica cromatográfica para extração da

TFP descrita em II.8.3.c, e foram guardadas em geladeira (6° C) para as análises posteriores.

II.8.3.c - Extração de TFP

Cada amostra irradiada, contendo TFP (2,08 mL), foi acidificada com 50 µL HCl concentrado, colocada no topo de uma coluna de sílica e eluída com 24 mL de uma mistura hexano: benzeno (1:1), adicionada em alíquotas de 12,0, 6,0 e 6,0 mL. O volume resultante após eluição é de 26,13 mL. A coluna cromatográfica foi semelhante àquela descrita no item II.5, exceto pela sílica não ativada. O controle, amostra não irradiada contendo TFP, também foi submetido ao mesmo procedimento.

II.8.3.d - Análise da fração aromática submetida ao oxigênio singlete

O consumo dos compostos aromáticos pelo oxigênio singlete após irradiação *laser*/TFP e extração de TFP foi monitorado por absorção eletrônica, fluorescência sincronizada, cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas.

II.8.3.d.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)

Espectros de absorção do extrato da fração aromática na região de luz UV e visível foram obtidos em DCM usando espectrofotômetro. As frações aromáticas foram analisadas na faixa de 300 - 500 nm na diluição 1:4 v/v.

II.8.3.d.2 - Fluorescência sincronizada

As amostras irradiadas com *laser* 40 h e 120 h e os controles foram analisados na diluição 1:4 em DCM.

Espectros de fluorescência sincronizada foram registrados na faixa de 300-550 nm com sincronismo de 20 nm entre os monocromadores de excitação e emissão.

II.8.3.d.3 - Preparação das amostras para análise cromatográfica

Para a amostra diluída (26,13 mL) obtida no item II.8.3.c foram adicionados 120 µL de C₁₈ em DCM $1,0 \times 10^{-4}$ M, como padrão interno. Em seguida, as amostras foram concentradas em rota-vapor até peso constante e o resíduo dissolvido em 100 µL de DCM. O mesmo procedimento foi utilizado para o controle.

II.8.3.d.4 - Cromatografia em fase gasosa (CG/ DIC)

O aparelho para análise cromatográfica e a metodologia empregada foram citados no item II.8.2.c.4. As amostras irradiadas com *laser*/TFP 40 h e 120 h e os controles foram analisadas por CG/DIC.

II.8.3.d.5 - Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM)

O aparelho para análise cromatográfica e a metodologia empregada foram citados no item II.8.2.c.5. As amostras irradiadas 120 horas com *laser*/TFP e o controle foram analisadas por CG/EM.

II.8.4 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA SOB IRRADIAÇÃO SOLAR

II.8.4.a -Preparação das amostras

Amostras de 5 mL de extrato de fração aromática (descrito no item II.5) foram acomodadas nas mesmas condições descritas no item II.6.2.c.1. O experimento foi feito em conjunto com o controle, em repetição.

II.8.4.b - Exposição das amostras do extrato da fração aromática de petróleo

As amostras foram irradiadas nas mesmas condições descritas no item II.6.2.c.2. Os períodos de exposição foram 20, 40 e 60 minutos.

II.8.4.c - Análise da fração aromática

O consumo dos compostos aromáticos submetidos à irradiação solar foi monitorado por absorção eletrônica, fluorescência sincronizada, cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas.

II.8.4.c.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)

Espectros de absorção do extrato da fração aromática na região de luz UV e visível foram obtidos em DCM usando espectrofotômetro. As frações aromáticas foram analisadas de 300- 500 nm na diluição 1:50 v/v .

II.8.4.c.2 - Fluorescência sincronizada

As amostras submetidas a 20, 40 e 60 min de irradiação solar, os controles e a fração aromática original foram analisados na diluição 1:50 v/v em DCM.

Espectros de fluorescência foram registrados na faixa de 300 - 550 nm, com sincronismo de 20 nm entre os monocromadores de excitação e emissão.

II.8.4.c.3 - Preparação das amostras para análise cromatográfica

Para cada amostra (2 mL) submetida à irradiação solar e o controle, obtidos no item II.8.4.b, foi utilizado o mesmo procedimento descrito no item II.8.2.c.3.

II.8.4.c.4 - Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM)

O aparelho para análise cromatográfica e a metodologia empregada foram citados no item II.8.2.c.5. As amostras irradiadas 40 min sob luz solar e o controle foram analisadas por CG/EM.

II.8.4.d - ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO OXIGÊNIO NA DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA DURANTE A IRRADIAÇÃO SOLAR

II.8.4.d.1 - Preparação das amostras

Amostras de 5 mL do extrato da fração aromática foram colocadas em tubos de ensaio de vidro Pyrex, selados com septos de borracha. Com auxílio de uma agulha injetora adaptada a um balão de gás nitrogênio, os tubos imersos em banho de gelo, tiveram os septos perfurados e o gás introduzido no sistema durante alguns minutos para desoxigenação.

II.8.4.d.2 – Irradiação solar

As amostras do extrato da fração aromática foram acomodadas e irradiadas durante 45 minutos dentro de condições já descritas nos itens II.6.2.c.1 e II.6.2.c.2. O experimento foi feito em conjunto com amostras não desoxigenadas e com o controle, em repetição, este último, exposto em tubo de ensaio pintado de preto.

II.8.4.d.3 - Análise de fluorescência sincronizada

As amostras desoxigenadas e não desoxigenadas, submetidas a 45 minutos de irradiação solar e os controles foram analisados na diluição 1:50 v/v em DCM.

Espectros de fluorescência foram registrados na faixa de 300- 550 nm, com sincronismo de 20 nm entre os monocromadores de excitação e emissão.

II.9 - ESTUDO DA REATIVIDADE DO PETRÓLEO BRUTO

Amostras de petróleo bruto foram submetidas aos seguintes tratamentos:

- a) Tratamento térmico com peróxido de benzoíla - Ação de radicais livres.
- b) Luz solar natural - Ação da irradiação solar.

II.9.1 – DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO BRUTO COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)

II.9.1.a - Preparação das amostras

Em tubos de ensaio, amostras de 0,5 g de petróleo bruto, em duplicata, foram colocadas em contato peróxido de benzoíla 0,25% ; 0,5% ; 1% ; 5% ; 10% e 20%.

O experimento foi realizado em conjunto com o controle, em repetição, amostras de petróleo bruto, sem adição de peróxido, submetidas às mesmas condições.

II.9.1.b - Geração de radicais livres

A reação térmica se desenvolveu nas mesmas condições descritas no item II.3.3.a.2.

II.9.1.c - Separação da fração aromática

As amostras de petróleo tratadas foram diluídas à concentração de 100mg/1.5 mL de hexano, considerando-se a massa de petróleo inicial antes do aquecimento segundo metodologia citada no item II.7.2.c. A partir desta diluição, o procedimento de fracionamento é o mesmo descrito no item II.5.

II.9.1.d - Análise da fração aromática

O consumo dos compostos aromáticos presentes no petróleo tratado com peróxido de benzoíla foi monitorado por absorção eletrônica, fluorescência sincronizada, cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas.

II.9.1.d.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)

Espectros de absorção do extrato da fração aromática na região de luz UV e visível foram obtidos em DCM usando espectrofotômetro. As frações aromáticas foram analisadas de 300- 500 nm na diluição 1:50 v/v .

II.9.1.d.2 - Fluorescência sincronizada

As amostras tratadas com peróxido de benzoíla e os controles foram analisados na diluição 1:50 v/v em DCM.

Espectros de fluorescência sincronizada foram registrados na faixa de 300- 550 nm, com sincronismo de 20 nm entre os monocromadores de excitação e emissão.

II.9.1.d.3 - Preparação da amostra para análise cromatográfica

Para cada amostra (2 mL) e respectivos controles obtidos no item II.9.1.c foram adicionados 120 µL de C₁₈ em DCM 1,0 x 10⁻⁴ M, como padrão interno. Em seguida, as amostras foram concentradas em rota-vapor até massa constante e o resíduo dissolvido em 100 µL de DCM.

II.9.1.d.4 - Cromatografia em fase gasosa (CG/ DIC)

O aparelho para análise cromatográfica e a metodologia empregada foram citados no item II.8.2.c.4. As amostras tratadas com 5% e 20% de peróxido de benzoíla, e o respectivo controle foram analisadas por CG/DIC.

II.9.1.d.5 - Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM)

O aparelho para análise cromatográfica e a metodologia empregada foram citados em II.8.2.c.5. As amostras tratadas com 20% de peróxido de benzoíla e o respectivo controle foram analisadas por CG/EM.

II.9.2 – DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO BRUTO SOB IRRADIAÇÃO SOLAR

II.9.2.a - Preparação das amostras

Amostras de 5 mL de petróleo bruto, sem qualquer adição de outra substância, foram dispostas conforme procedimento descrito no item II.7.2.a.

II.9.2.b - Exposição das amostras de petróleo bruto

As amostras de petróleo foram irradiadas no terraço aberto do IQ-UFRJ em dias de céu claro, no período de 10 às 14 horas. Os períodos de exposição foram 20h, 40h e 60h. As condições de irradiação e armazenamento seguiram procedimento descrito no item II.7.2.b. O petróleo bruto foi irradiado sem qualquer tratamento.

II.9.2.c - Separação da fração aromática

As amostras foram diluídas à concentração de 100mg/1.5 mL de hexano, considerando-se a massa de petróleo inicial antes do aquecimento, segundo metodologia descrita no item II.7.2.c. A partir desta diluição, o procedimento de fracionamento é o mesmo descrito no item II.5.

II.9.2.d - Análise da fração aromática

O consumo dos compostos aromáticos presentes no petróleo irradiado sob luz solar foi monitorado por absorção eletrônica, fluorescência sincronizada, cromatografia em fase gasosa com detetor de ionização de chama e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas.

II.9.2.d.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)

Espectros de absorção do extrato da fração aromática na região de luz UV e visível foram obtidos em DCM usando espectrofotômetro. As frações aromáticas foram analisadas de 300 - 500 nm na diluição 1:50 v/v .

II.9.2.d.2 - Fluorescência sincronizada

As amostras submetidas à luz solar (20, 40 e 60h) e os controles foram analisados na diluição 1:50 v/v em DCM.

Espectros de fluorescência sincronizada foram registrados na faixa de 300- 550 nm, com sincronismo de 20 nm entre os monocromadores de excitação e emissão.

II.9.2.d.3 - Preparação da amostra para análise cromatográfica

Para cada amostra (2 mL) e respectivos controles obtidos no item II.9.2.c foram adicionados 120 µL de C₁₈ em DCM 1,0 x 10⁻⁴ M, como padrão interno. Em seguida as amostras foram concentradas em rota-vapor até massa constante e o resíduo dissolvido em 100 µL de DCM.

II.9.2.d.4 - Análise por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM)

O aparelho para análise cromatográfica e a metodologia empregada foram citados no item II.8.2.c.5. As amostras submetidas a 60 h de irradiação solar e o controle foram analisadas por CG/EM.

II.9.2.d.5 - Medidas de fluorescência sincronizada, em meios oxigenado e desoxigenado, da fração aromática do petróleo irradiado sob luz solar

II.9.2.d.5.1 - Preparação das amostras

O extrato da fração aromática obtida a partir de um petróleo irradiado durante 60 horas sob luz solar, em repetição, foi colocado em cubeta para análise de fluorescência na diluição 1:50 v/v em DCM e selada com septo de borracha. Com auxílio de uma agulha injetora adaptada a um balão de gás nitrogênio, o septo da cubeta foi perfurado e o gás introduzido no sistema durante cinco minutos para desoxigenação. Uma segunda amostra do extrato da fração aromática do mesmo petróleo, preparada na mesma diluição, foi selada e nela injetou-se ar, também durante cinco minutos para oxigenação. Nos dois casos, as cubetas estavam imersas em banho de gelo.

II.9.2.d.5.2 - Análise de fluorescência sincronizada

As amostras de extrato da fração aromática do petróleo submetido 60h à luz solar e os controles, foram analisados na diluição 1:50 v/v em DCM.

Espectros de fluorescência em meios oxigenado e desoxigenado foram registrados na faixa de 300 – 550 nm, com sincronismo de 20 nm entre os monocromadores de excitação e emissão.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - ESTUDO DOS MARCADORES QUÍMICOS DO TIPO HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) – REATIVIDADE À AÇÃO DO OXIGÊNIO SINGLETE E A RADICAIS LIVRES

III.1.1 - Considerações gerais

Oxigênio singlete e radicais livres são espécies frequentemente citadas na literatura como importantes agentes no intemperismo do petróleo no meio ambiente (Payne & Phillips, 1985) (Bongiovanni *et al.*, 1989) (Nicodem *et al.*, 1997) (Rontani, 1997). Para estudar como agem essas espécies reativas sobre o petróleo, alguns marcadores químicos, compostos modelos HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) não alquilados foram selecionados e suas reatividades à ação do oxigênio singlete e de radicais livres foram investigadas. Foram selecionados marcadores químicos com reatividades bastante específicas, de modo que posteriormente pudessem ser usados para monitorar a capacidade do petróleo em gerar oxigênio singlete e/ou radicais livres. A contribuição dos tratamentos adotados sobre a reatividade relativa dos compostos escolhidos foi inicialmente estudada em clorobenzeno. Observou-se que, dos compostos testados, apenas dois marcadores químicos, antraceno e fenantreno, apresentaram a seletividade desejada. Assim, antraceno e fenantreno foram adicionados tanto à fração aromática de petróleo quanto ao óleo bruto para serem estudados em meios reacionais diferentes. Embora derivados HPA alquilados estejam presentes em maiores concentrações no petróleo, os marcadores químicos HPA não alquilados foram escolhidos por pertencerem à mesma família de hidrocarbonetos policíclicos e por não se sobreporem às concentrações pré-existentes dos derivados alquilados nas condições subseqüentes de estudo com petróleo.

Absorção eletrônica (UV-VIS) foi utilizada para todos os marcadores químicos como fonte preliminar de informações para as análises de fluorescência.

Fluorescência no modo emissão foi o método escolhido para controle quantitativo por ser uma análise eficiente, rápida e de baixo custo.

III.1.2 - Estudos preliminares de absorção eletrônica (UV-VIS)

Na tabela a seguir, são apresentados os máximos de absorção característicos dos marcadores estudados, obtidos para soluções em DCM na concentração de $1,0 \times 10^{-5}M$.

Tabela 2: Comprimentos de onda de absorção eletrônica encontrados para os diversos marcadores químicos.

MARCADOR	λ (nm)
Antraceno	341 358 378
Fenantreno	294 330 346
Fluoreno	289 300
Dibenzotiofeno	286 313 325
Pireno	308 321 337 372
Criseno	295 308 321 362

III.1.3 – Seleção do método de fluorescência

Os estudos feitos por fluorescência sincronizada mostraram que a intensidade de fluorescência se apresentou muito acentuada para alguns compostos como antraceno e discreta para outros como o fenantreno em clorobenzeno (figura 4).

Por fluorescência no modo excitação, a emissão também se apresentou muito baixa exigindo que os marcadores químicos estivessem presentes em altíssimas concentrações (em torno de 20% em relação ao petróleo).

Para o monitoramento da reatividade desses compostos, diante dos processos de oxidação sofridos em todos os meios reacionais estudados, os melhores resultados foram obtidos com fluorescência no modo emissão. A concentração mínima de partida perceptível na análise de fluorescência de emissão dos marcadores químicos foi determinada por adição gradual dos padrões e para os menos fluorescentes, a concentração mínima necessária, como no caso do fenantreno, foi de 6% em clorobenzeno, calculada em relação ao petróleo. Com o intuito de não interferir na reatividade dos diversos marcadores químicos devido à

maior ou menor concentração inicial presente no sistema, optou-se por padronizar em 6% a adição de todos os marcadores químicos.

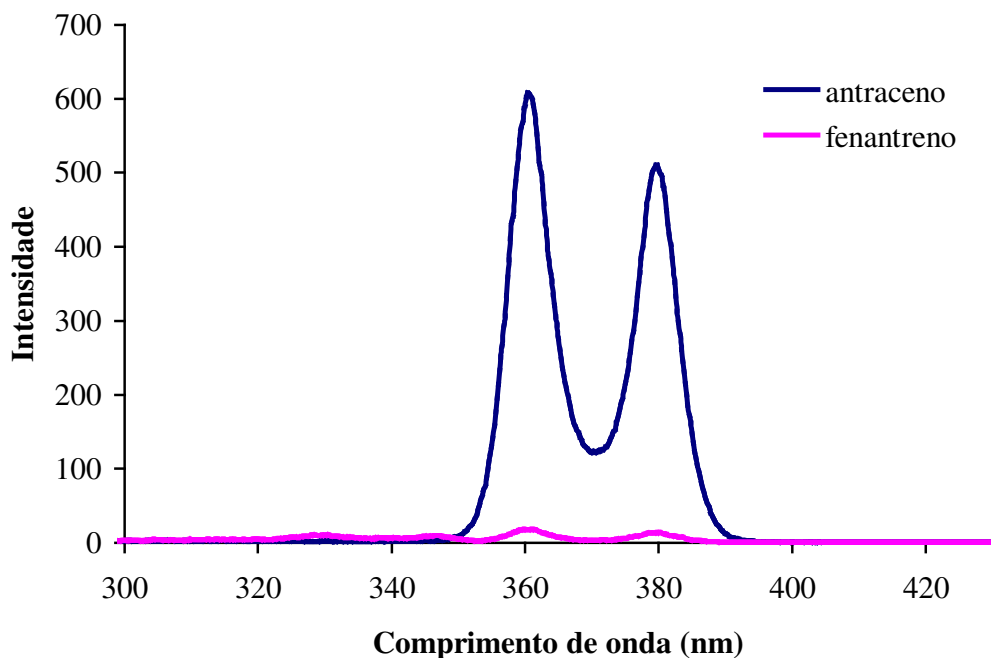


Figura 4: Espectros de fluorescência sincronizada. Antraceno 10^{-5} M e fenantreno 10^{-5} M em clorobenzeno.

III.1.4 - METODOLOGIA DE GERAÇÃO DE RADICAIS LIVRES

Neste trabalho utilizou-se o peróxido de benzoíla como fonte de radicais livres gerados a partir da ruptura da ligação RO-OR através de um processo térmico. Esse procedimento foi baseado em trabalho já reportado (Souza, 2004), utilizando petróleo diluído em clorobenzeno. Esses resultados mostraram que as amostras depois de submetidas ao tratamento exibiram uma diminuição de fluorescência e que a degradação do peróxido de benzoíla em solução de petróleo, medida por iodometria, após 3 horas a 90°C , foi total.

III.1.5 - METODOLOGIA DE GERAÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE ($^1\text{O}_2$)

O método utilizado neste trabalho consistiu na irradiação com um *laser* Hélio-Neônio (632,8 nm) de um corante foto-sensibilizador, a TFP (meso-tetrafenilporfina), um corante com energia do estado tripleto maior que 23 kcal/mol, o que o torna capaz de transferir energia para o oxigênio molecular, gerando oxigênio no estado singlete ($^1\text{O}_2$). A TFP é comumente utilizada como gerador de $^1\text{O}_2$ em reação de fotooxigenação de olefinas (Edwards et al, 1990). A eficiência da TFP em gerar $^1\text{O}_2$, por exemplo em CCl_4 , foi determinada em 80% por Olmsted (1980) ou em tolueno por Wilkinson *et al.* (1993).

III.1.5.a - Eficiência de formação de $^1\text{O}_2$ - *laser*/TFP

Um dos métodos utilizados para medir a potência de emissão de um *laser* é um método indireto que consiste na irradiação de um corante foto-sensibilizador e gerador de $^1\text{O}_2$, a TFP, em presença de um supressor de $^1\text{O}_2$, como o difenil-isobenzofurano (DFBF). Uma das possibilidades de consumo do DFBF se dá através da reação com o $^1\text{O}_2$ gerado pelo estado excitado do corante TFP (figura 5). Este método, portanto, consiste em acompanhar a variação da intensidade de fluorescência do DFBF suprimido pelo $^1\text{O}_2$, com o tempo de irradiação.

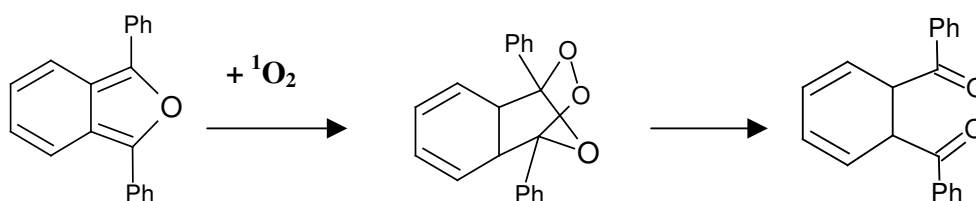


Figura 5: Reação de DFBF com oxigênio singlete, cujo produto final é o 1,2 dibenzoil-benzeno (Wayne, 1991).

III.1.5.a.1 - Formação de $^1\text{O}_2$ no sistema *laser*/TFP utilizado – consumo do DFBF por $^1\text{O}_2$ gerado pelo *laser*/TFP

Na figura 6, a fluorescência sincronizada de uma mistura de DFBF e TFP, antes e depois de irradiada por 1 e 5 segundos, pode ser observada. TFP é um corante, que ao ser fotossensibilizado é conhecidamente um gerador de $^1\text{O}_2$. A fluorescência do DFBF (emissão a 439,8 nm) já no primeiro segundo é significativamente reduzida, e portanto seu consumo rápido pode significar a comprovação da geração do oxigênio singlete, a espécie reativa. A fluorescência da TFP foi persistente e pode ser observada a 640 nm. No esquema 5 estão representadas as etapas possíveis de reação e decaimento da TFP.

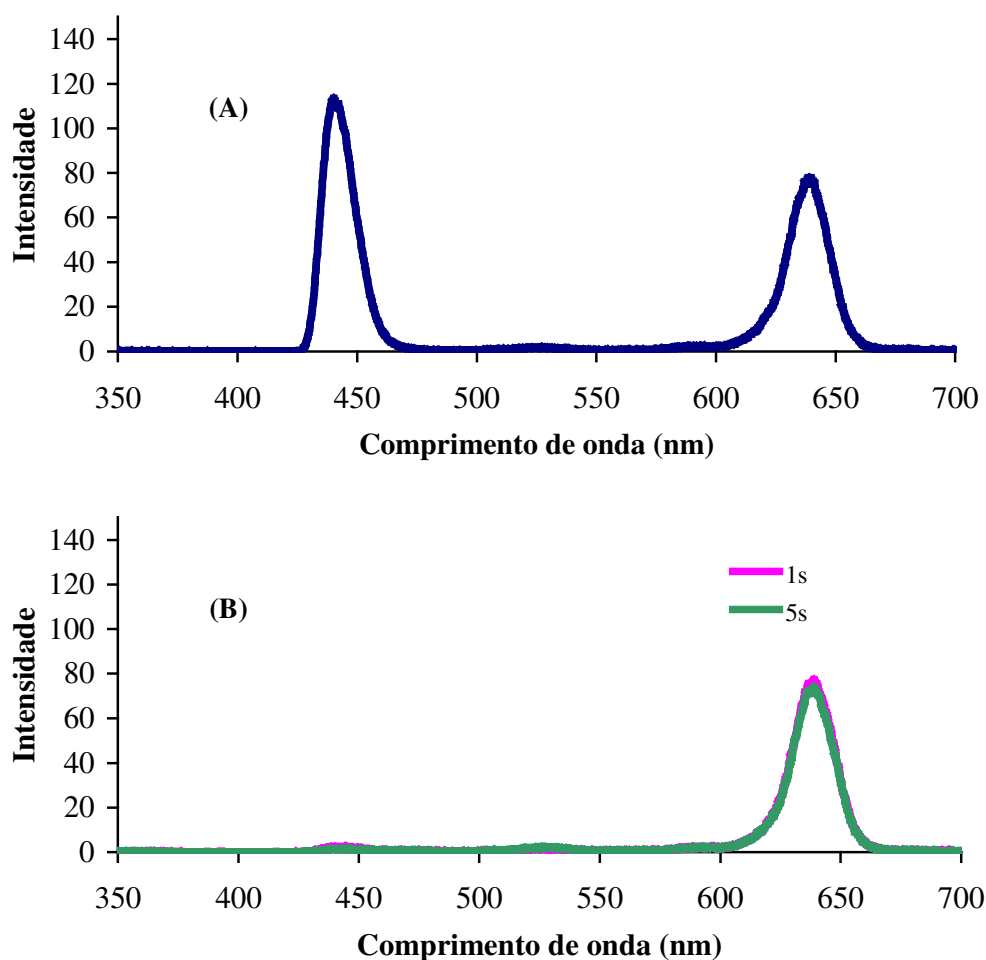


Figura 6: Espectro de fluorescência sincronizada - DFBF não irradiado (A). Consumo de DFBF por $^1\text{O}_2$. DFBF $0,5 \times 10^{-6}\text{M}$ irradiado com *laser*/ TFP $1,0 \times 10^{-4}\text{M}$ durante 1s e 5s (B) Emissão: DFBF em 440nm e TFP em 640 nm.

III.1.5.a.2 - Aferição da potência do *laser* Hélio-Neônio (632,8 nm) em função do rendimento de formação de oxigênio singlete da TFP.

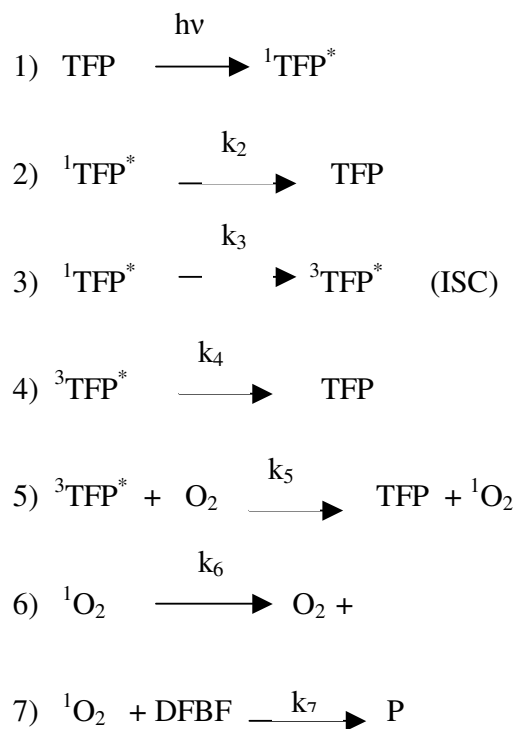
Para aferir a potência do *laser* monitorou-se a variação de intensidade de fluorescência no comprimento de onda de emissão do DFBF (439,8 nm), como já citado no item III.1.5.a. Concentração inicial das soluções de DFBF, tempo de irradiação e consumo de DFBF, que foi expresso em termos de % DFBF consumido, pode ser verificado na tabela 3 .

Tabela 3: Consumo de DFBF por $^1\text{O}_2$ gerado por TFP irradiado com *laser* He/Ne.

AMOSTRA	Concentração inicial [DFBF] x 10^{-6}M	Tempo de irradiação Δt (s)	Consumo de DFBF (DFBF _i - DFBF _f) (mols x 10^{-9})	% DFBF ($\lambda = 439,8$ nm)
1	6,08	3	4,12	33
2	4,89	3	3,09	31
3	3,69	3	2,17	29
4	2,47	2	1,15	23
5	1,24	2	0,62	25

Na tabela 3 podem ser observados os resultados da irradiação de cinco amostras de TFP ($A_{632,8} = 0,04$) adicionadas de quantidades decrescentes de DFBF. No período de 2 a 3 segundos, o DFBF foi rapidamente consumido (conversão média de 28,2%) pelo $^1\text{O}_2$ gerado no sistema *laser*/TFP. Esses valores foram tratados matematicamente no item III.1.5.a.3, plotados em gráfico e a partir do valor do coeficiente linear encontrado, pode-se encontrar o valor da potência do *laser* utilizado.

Para melhor elucidação, foram representadas as reações das etapas possíveis de reatividade ou decaimento da TFP excitada por absorção de energia:



Esquema 5: Reações para geração do ${}^1\text{O}_2$ a partir da TFP e reações posteriores do ${}^1\text{O}_2$. ${}^1\text{TFP}^*$ e ${}^3\text{TFP}^*$ são estados excitados singlete e triplete da TFP, respectivamente. ISC = cruzamento entre sistemas.

A partir do esquema 5, pode-se representar o desaparecimento da ${}^1\text{TFP}^*$ (estado excitado singlete) pela expressão:

$$-d[{}^1\text{TFP}^*]/dt = I_a - k_2[{}^1\text{TFP}^*] - k_3[{}^1\text{TFP}^*] = 0 \quad (1) \text{ então,}$$

$$\boxed{[{}^1\text{TFP}^*] = I_a / (k_2 + k_3)} \quad (2)$$

O desaparecimento do ${}^3\text{TFP}^*$ (estado excitado tripleto) pode ser representado pela expressão:

$$-d [{}^3\text{TFP}^*] / dt = k_3[{}^1\text{TFP}^*] - k_4[{}^3\text{TFP}^*] - k_5[{}^3\text{TFP}^*] \cdot \text{O}_2 = 0 \quad (3) \quad \text{então,}$$

$$[{}^3\text{TFP}^*] = I_a k_3 / (k_2 + k_3) \cdot 1 / (k_4 + k_5 \text{O}_2) \quad (4) \quad \text{ou ainda,}$$

$$\boxed{[{}^3\text{TFP}^*] = \Phi_{\text{ISC}} I_a \cdot 1 / (k_4 + k_5 \text{O}_2)} \quad (5)$$

A variação de ${}^1\text{O}_2$ com o tempo pode ser representada por:

$$d {}^1\text{O}_2 / dt = k_5 [{}^3\text{TFP}^*] \text{O}_2 - k_6 {}^1\text{O}_2 - k_7 {}^1\text{O}_2 \cdot [\text{DFBF}] = 0 \quad (6)$$

Substituindo-se a expressão (5) de $[{}^3\text{TFP}^*]$ em (6), temos:

$$\Phi_{\text{ISC}} I_a \cdot (k_5 \text{O}_2) / (k_4 + k_5 \text{O}_2) = k_6 {}^1\text{O}_2 - k_7 {}^1\text{O}_2 \cdot [\text{DFBF}] \quad (7)$$

$$\boxed{{}^1\text{O}_2 = \Phi_{\text{ISC}} I_a (k_5 \text{O}_2) / (k_4 + k_5 \text{O}_2) \cdot 1 / (k_6 + k_7 [\text{DFBF}])} \quad (8)$$

A formação de produto com o tempo pode ser expressa por:

$$dP/dt = k_7 {}^1\text{O}_2 [\text{DFBF}] \quad (9)$$

Substituindo-se a expressão de ${}^1\text{O}_2$ (8) em (9), temos:

$$dP/dt = I_a \Phi_{\text{ISC}} \cdot (k_5 \text{O}_2) / (k_4 + k_5 \text{O}_2) \cdot (k_7 [\text{DFBF}] / (k_6 + k_7 [\text{DFBF}])) \quad \text{que pode ser}$$

expresso em termos de rendimento quântico do produto Φ_P :

$$\Phi_P = dP/I_a dt = \Phi_{ISC} \cdot (k_5 O_2) / (k_4 + k_5 O_2) \cdot (k_7 [DFBF]) / (k_6 + k_7 [DFBF]) \quad (10)$$

Sabendo-se que $k_6 = 2,4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; $k_4 = 1 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$; $k_5 = 5 \times 10^9 \text{ L.mol.s}^{-1}$;

$$[O_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{e} \quad \Phi_{ISC} (\text{TFP}) = 0,8$$

Então,

$$k_5 O_2 / (k_4 + k_5 O_2) = 1 \times 10^7 / (1 \times 10^4 + 1 \times 10^7) = 0,999 \quad \text{e}$$

$$\Phi_{ISC} \cdot k_5 O_2 / (k_4 + k_5 O_2) = 0,8 \times 0,999 = 0,8 \quad (11)$$

Substituindo-se (11) em (10) a formação do produto (equivalente ao desaparecimento de DFBF) também pode ser escrita:

$$\Delta P / I_a \Delta t = (DFBF_i - DFBF_f) / I_a \Delta t = 0,8 \cdot (k_7 [DFBF]) / (k_6 + k_7 [DFBF]) \quad \text{ou}$$

$$I_a \cdot \Delta t / (DFBF_i - DFBF_f) = 1/0,8 (1 + k_6 / k_7 [DFBF]) \quad \text{então,}$$

$$\Delta t / (DFBF_i - DFBF_f) = (1/0,8 I_a) (1 + k_6 / k_7 [DFBF]) \quad (12) \quad \text{onde,}$$

Δt = tempo de irradiação (s)

$(DFBF_i - DFBF_f)$ = consumo de DFBF (n° mols)

I_a = Einsteins/seg

$[DFBF]$ = concentração molar inicial de trabalho

k_6 = constante de velocidade de decaimento de 1O_2

k_7 = constante de velocidade supressão de 1O_2 por DFBF

Obs: Em altas concentrações $k_7 \cdot [DFBF] \gg k_6$ então $(1 + k_6 / k_7 [DFBF]) \sim 1$

III.1.5.a.3 -Tratamento dos dados

A partir do desenvolvimento das expressões 1-11, a expressão 12 pode ser obtida. Aplicando-se os dados obtidos no experimento do item III.1.5.a.2 e listados na tabela 3, pode-se construir a tabela 4. O gráfico da figura 7 foi obtido a partir dos valores de $1/[DFBF]$ no eixo dos X e $\frac{\Delta t}{(DFBF_i - DFBF_f)}$ no eixo dos Y.

Desvio encontrado para tais resultados foi de 0,050.

Tabela 4: Correlações encontradas para construção da figura 7

$X = 1/[DFBF] \text{ (x } 10^5) \text{ mol}^{-1}$	$Y = \frac{\Delta t}{[DFBF_i - DFBF_f]} \text{ (x } 10^9) \text{ s.mol}^{-1}$
1,64	0,73
2,05	0,97
2,71	1,38
4,04	1,74
7,93	3,21

[DFBF] = concentração inicial molar

[DFBF_i - DFBF_f] = consumo de DFBF em nº mols.

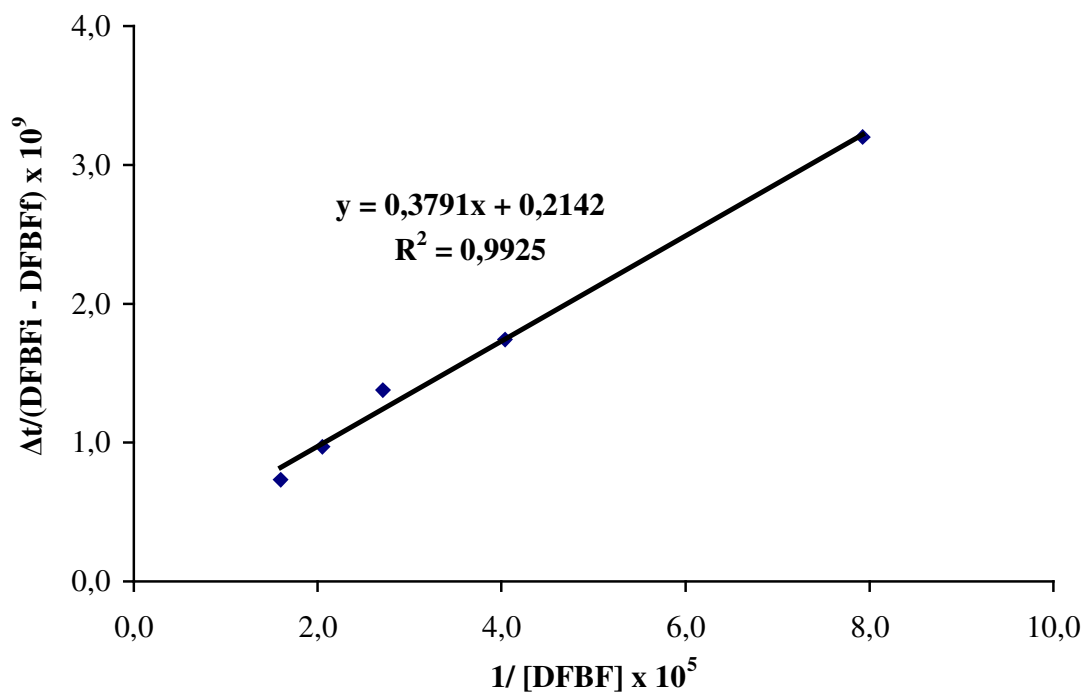


Figura 7: Variação da intensidade de fluorescência do [DFBF] com o tempo de irradiação.

No gráfico da figura 7, por extrapolação da reta, pode-se encontrar o valor do coeficiente linear:

$$\frac{1}{I_a \Phi^1 O_2} = 0,2142 \times 10^9 \text{ s.mol}^{-1} \quad (13)$$

Se o rendimento quântico de geração de 1O_2 por parte da TFP é 0,8, a intensidade da fração absorvida da irradiação emitida pelo *laser* I_a pode ser calculada:

$$I_a = 5,84 \times 10^{-9} \text{ einsteins / s} \quad (14)$$

Se a absorção eletrônica (UV-VIS) da TFP a 632,8 nm é igual a 0,04, pode-se escrever que:

$$A_{TFP} = \log I_0/I = 0,04 \quad \text{onde,}$$

$$I_0/I = 1,097 \quad \text{Se } I_0 = 100 \% \quad \rightarrow \quad \text{então } I = 91,15 \%$$

Se a intensidade de luz transmitida foi de 91,15 %, então, 8,85 % da luz incidente foi absorvida.

Portanto, I_a encontrado pode representar 8,85 % do total da luz incidente.

Se 8,85% de luz incidente foi absorvida, então, 100% luz incidente equivale a intensidade total do *laser*:

$$6,59 \times 10^{-8} \text{ einsteins/s}$$

A potência do *laser* He/Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) também pode ser expressa em Watts:

$$\text{Fator de transformação : nm} \rightarrow \text{kcal / einsteins} = 28600$$

$$\text{kcal} = 4,18 \text{ kJ}$$

$$\text{Watt} = \text{J/s}$$

$$\rightarrow 28600 / 632,8 = 45,19 \text{ kcal/ einsteins} = 188,9 \text{ kJ / einsteins}$$

$$\text{Potência do laser} = 188,9 \text{ kW.s/einsteins}$$

Transformando para Watt:

$$6,59 \times 10^{-8} \text{ einsteins/s} \times 188,9 \times 10^3 \text{ J/einsteins} = 12,45 \times 10^{-3} \text{ J/s}$$

$$I_a = 12,45 \text{ mW}$$

Ainda do gráfico (figura 7), a partir do valor do coeficiente angular da reta θ , obtida na expressão 12, podemos calcular k_7 (constante de velocidade supressão de $^1\text{O}_2$ por DFBF):

$$\theta = k_6 / 0,8 I_a k_7 \quad \Rightarrow \quad 0,3791 \times 10^4 = 2,4 \times 10^4 \times 0,214 \times 10^9 / k_7$$

$$k_7 = 1,35 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

III.1.6 - ESTUDOS DA REATIVIDADE DOS MARCADORES QUÍMICOS HPA EM CLOROBENZENO (AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE E DE RADICAIS LIVRES)

O consumo dos marcadores químicos em solução a 6% em clorobenzeno, submetidos aos tratamentos com $^1\text{O}_2$ e radicais livres, foi monitorado por fluorescência de emissão, em comprimento de onda de excitação característico (equivalente ao comprimento de onda de absorção identificado no UV-VIS) de cada um deles. Os espectros de fluorescência obtidos foram comparados com os respectivos controles e as taxas de conversão foram relacionadas para todos os marcadores químicos e expressas na tabela 5.

Tabela 5: Reatividade de marcadores químicos em clorobenzeno submetidos a tratamentos com geração de oxigênio singlete e com geração de radicais livres.

Taxas de conversão (%)		
Marcador	Ação de radicais livres *	Ação do Oxigênio Singlete**
Antraceno	15 - 20	> 40
Fenantreno	5 - 10	5 - 10
Fluoreno	2	2
Dibenzotiofeno	5 - 20	30 - 40
Pireno	2	—
Criseno	5 - 10	15 - 20

Soluções de marcadores a 6% em clorobenzeno. Taxas de conversão calculadas sobre a redução da intensidade de fluorescência. *Tratamento com 10% de peróxido de benzoíla durante 3h a 90°C. **Irradiação com *laser*/TFP por 40h.

Embora vários marcadores químicos tenham sido investigados, a estratégia inicial desta pesquisa precisou ser modificada. Como idéia de partida, a identificação tanto de marcadores químicos mais reativos a oxigênio singlete e menos reativos a radicais livres quanto de marcadores químicos de reatividade contrária permitiria a aferição de cada

tratamento aplicado às misturas e posteriormente a aplicação de tais resultados como referência para as amostras irradiadas com luz solar. Entretanto, conforme os resultados obtidos com os compostos disponíveis, exibidos na tabela 5, nenhum marcador estudado apresentou a reatividade esperada, especialmente com relação aos radicais livres. Ainda assim, dois marcadores químicos foram selecionados para as etapas subsequentes do estudo (petróleo adicionado de marcadores químicos): antraceno, por apresentar-se o mais reativo de todos os marcadores químicos, especialmente a oxigênio singlete, e fenantreno, com o mesmo número de anéis aromáticos, e mesmo sendo pouco reativo às duas espécies, como um marcador de referência por absorver em região distinta do antraceno (tabela 2).

Os tratamentos com radicais livres e oxigênio singlete foram repetidos para a mistura dos marcadores químicos antraceno e fenantreno em clorobenzeno e os resultados das análises de fluorescência foram confirmados e expressos em termos de percentagem de conversão na tabela 6.

Tabela 6: Reatividade de antraceno e fenantreno em clorobenzeno submetidos a tratamentos com geração de oxigênio singlete e com geração de radicais livres.

Taxas de conversão (%)		
	Ação de radicais livres *	Ação do oxigênio singlete**
Antraceno (402,6- 404,6 nm)	15,3 ± 1,19	50,5 ± 1,86
Fenantreno (365 – 367 nm)	6,7 ± 3,00	6,01 ± 3,24

Mistura dos marcadores a 6% em clorobenzeno. Medidas feitas sobre a redução da intensidade de fluorescência de emissão. *Tratamento com 10% de peróxido de benzoíla durante 3h a 90°C.**Irradiação com *laser*/TFP por 40h.

Os intervalos escolhidos de comprimento de onda para o cálculo da intensidade média corresponderam a uma das bandas de emissão do antraceno e a uma das bandas de emissão do fenantreno. O desvio padrão em relação à conversão foi calculado a partir de 10 medidas feitas a cada 0,2 nm dentro do intervalo analisado.

III.1.7 - ESTUDO DA REATIVIDADE DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS À FRAÇÃO AROMÁTICA

Nesta etapa, investigamos a influência da fração aromática como meio reacional comparado ao estudo anterior conduzido em clorobenzeno.

Os resultados das análises de fluorescência foram expressos em termos de percentagem de conversão. As taxas de conversão, resumidas na tabela 7, mostram a reatividade dos marcadores químicos à ação de radicais livres, oxigênio singlete e irradiação solar.

Tabela 7 - Reatividade de antraceno e fenantreno adicionados à fração aromática de petróleo, submetida a tratamentos com geração de oxigênio singlete, com geração de radicais livres e de irradiação solar.

Taxas de conversão (%)			
	Ação de radicais livres*	Ação do oxigênio singlete**	Ação da irradiação solar***
Antraceno (402,6- 404,6 nm)	15,1 ± 0,78	32,0 ± 0,8	53,3 ± 0,82
Fenantreno (365 – 367 nm)	7,2 ± 2,8	4,5 ± 2,5	5,7 ± 2,30

Marcadores a 6% em fração aromática. Medidas feitas sobre a redução da intensidade de fluorescência de emissão. *Tratamento com 10% de peróxido de benzoíla durante 3h a 90°C.**Irradiação com *laser*/TFP por 40h. ***Irradiação solar por 60 min.

III.1.7.a – TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)

As alterações sofridas nos marcadores químicos antraceno e fenantreno adicionados à fração aromática de petróleo submetido ao tratamento com radicais livres foram investigadas utilizando a técnica de fluorescência de emissão. Antraceno e fenantreno na fração aromática sob tratamento com radicais livres apresentaram consumo de 15,1% ±

0,78 e $7,2\% \pm 2,8$ (tabela 7), muito próximos aos valores obtidos em clorobenzeno (tabela 6) sob as mesmas condições. Embora HPA não alquilados com três anéis não devam ser de fato muito susceptíveis à ação de radicais livres, esses resultados podem indicar que a fração aromática não interfere significativamente na concentração de radicais livres produzidos no sistema.

III.1.7.b – TRATAMENTO COM LASER/TFP (AÇÃO DO OXIGÊNIO SINGLETE)

As alterações sofridas nos marcadores químicos antraceno e fenantreno adicionados à fração aromática submetida ao tratamento com $^1\text{O}_2$ também foram investigadas utilizando a técnica de fluorescência de emissão. Os resultados das análises, que verificaram o grau de redução da fluorescência, foram expressos em termos de percentagem de conversão na tabela 7. O antraceno presente na fração aromática apresentou menor taxa de conversão ($32,8\% \pm 0,8$) que o antraceno presente em clorobenzeno ($50,5\% \pm 1,86$) (tabela 6) quando submetido às mesmas condições de irradiação *laser* /TFP. Como já mencionado, a fração aromática é supressora de $^1\text{O}_2$ (Corrêa, 1997), portanto, uma possibilidade é que o antraceno irradiado em meio de fração aromática poderia estar competindo com esta fração de petróleo pelo consumo de $^1\text{O}_2$ gerado no sistema, diminuindo sua taxa de conversão. Para fenantreno, como esperado, as taxas de conversão foram bem menores, $6,0\% \pm 3,24$ em clorobenzeno (tabela 6) e $4,5\% \pm 2,5$ em fração aromática (tabela 7). Esse resultado pode ser devido a sua organização espacial que não facilita a oxidação via mecanismo de adição Diels-Alder do tipo [4+2]. No caso da oxidação do antraceno, a adição do tipo [4+2] é a mais provável (figura 8).

A maioria das cicloadições Diels-Alder [4+2] com $^1\text{O}_2$ é considerada como um processo concertado e leva a formação de endoperóxidos (Atherton & Jones, 2003). Cicloadições [2+2] são observadas para alquenos ricos em elétrons e tem sido sugerido que a oxidação se processa via dois estados de transição, envolvendo a formação de um exciplexo e um zwitterion (Clennan & Pace, 2005).

III.1.7.b.1 - RENDIMENTO QUÂNTICO

Os rendimentos quânticos dos marcadores químicos antraceno e fenantreno em clorobenzeno foram comparados, e expressam o número de mols consumidos do marcador por mol de $^1\text{O}_2$ gerado no sistema TFP/laser .

O consumo do antraceno $1,0 \times 10^{-3}$ M pelo oxigênio singlete produzido no sistema e contido na amostra de 2 mL irradiada durante 40 horas, foi de 50,5%.

A intensidade calculada de fótons absorvidos por segundo $I_a = 5,84 \times 10^{-9}$ einsteins/s (expressão 14) multiplicada por $1,4 \times 10^5$ segundos (40 horas) representa um total de $8,176 \times 10^{-4}$ de fótons absorvidos pelo TFP presente na amostra. Como o rendimento quântico de $^1\text{O}_2$ gerado por TFP é 0,8, cujo valor significa o número de mols de $^1\text{O}_2$ gerado por einstein de fótons absorvidos, o número de mols de $^1\text{O}_2$ gerado pode ser calculado através da multiplicação de $8,176 \times 10^{-4}$ einsteins por 0,8. O valor encontrado foi de $6,54 \times 10^{-4}$ mols. Portanto, a quantidade de antraceno consumido por mol de $^1\text{O}_2$ pode ser expressa:

$$\Phi = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols consumidos antraceno}}{\text{n}^\circ \text{ mols } ^1\text{O}_2 \text{ gerados}} = \frac{1,01 \times 10^{-6}}{6,54 \times 10^{-4}} = 1,54 \times 10^{-3}$$

Para o fenantreno $1,0 \times 10^{-3}$ M contido em 2 mL da mesma amostra irradiada durante 40 horas, o consumo foi de 6,01%.

Então, a quantidade de fenantreno consumido por mol de $^1\text{O}_2$ pode ser expressa por:

$$\Phi = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols consumidos Fen}}{\text{n}^\circ \text{ mols } ^1\text{O}_2 \text{ gerados}} = \frac{1,202 \times 10^{-7}}{6,54 \times 10^{-4}} = 1,83 \times 10^{-4}$$

Os resultados mostraram que, embora os rendimentos quânticos sejam extremamente baixos, o rendimento quântico para consumo do antraceno é 8,4 vezes maior que para fenantreno. Como citado em III.1.7.b, a organização espacial dos três anéis na

estrutura do antraceno favorece a oxidação via mecanismo concertado Diels – Alder do tipo 4 + 2, o que explica a maior reatividade.

Antraceno e alquil-antracenos formam endoperóxidos com $^1\text{O}_2$, enquanto que o fenantreno e os alquil-fenantrenos devem ser mais reativos a radicais livres. Radicais livres podem abstrair hidrogênio de alquil-HPA desde que os novos radicais formados possuam estabilidade.

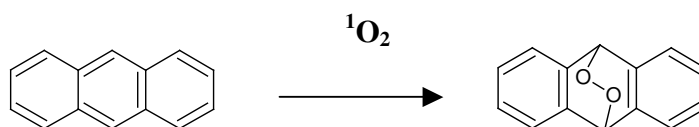


Figura 8: Reação do antraceno com $^1\text{O}_2$.

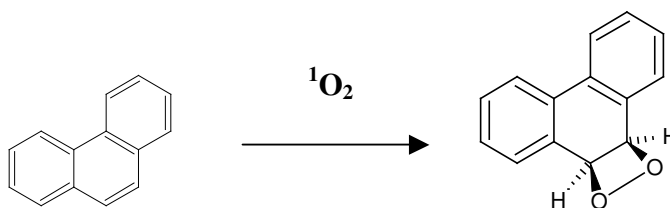


Figura 9 : Reação do fenantreno com $^1\text{O}_2$.

Tem sido reportado que antraceno em água, irradiado a 360 nm exibiu rendimento quântico para fotólise direta, de $3,0 \times 10^{-3}$ (Kochani & Maguire,1994). Para avaliar se tal resultado de rendimento quântico publicado é pertinente com um mecanismo via $^1\text{O}_2$, foram feitas algumas considerações:

Dados da literatura (Zander, 1983) mostram que o tempo de vida do $^1\text{O}_2$ em clorobenzeno é de 43 μs enquanto que em água é de 4 μs . A solubilidade do antraceno em água é muito baixa ($4,2 \times 10^{-7}$ M) e como o tempo de vida para $^1\text{O}_2$ em água é dez vezes menor, espera-se que o valor de rendimento quântico para antraceno em água, segundo um mecanismo de consumo via $^1\text{O}_2$, seja também menor.

Se o consumo de antraceno em solução de clorobenzeno observado no presente experimento é devido ao $^1\text{O}_2$ gerado *in situ* pelo laser/ TFP, pode-se inferir que no presente

estudo a reação se desenvolveu basicamente através de um mecanismo via $^1\text{O}_2$. Usando-se a constante de velocidade de decaimento do $^1\text{O}_2$ conhecida em clorobenzeno ($k_d = 2,2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$) (Zander, 1983), a soma das taxas de supressão física (k_p) e química (k_c) de supressão também conhecida ($k_p + k_c = 1,6 \times 10^5$) (Wilkinson & Brummer, 1981) e a equação:

$$1/\Phi = 1 + k_p/k_c + k_d / k_c [\text{An}]$$

onde $[\text{An}]$ = concentração molar de antraceno

Pode-se calcular k_c e k_p , cujos valores estimados foram de $3,32 \times 10^4 \text{ L.M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para k_c e $1,27 \times 10^5 \text{ L.M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para k_p .

Se a constante de velocidade de supressão de $^1\text{O}_2$ por antraceno em água (k_p e k_c) é similar àquela em clorobenzeno, k_d igual ao inverso do tempo de vida ou da velocidade de decaimento do $^1\text{O}_2$ em água ($\tau = 4 \text{ }\mu\text{s}$), cujo valor é de $2,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, a concentração de antraceno saturado em água é de $4,2 \times 10^{-7} \text{ M}$ e substituindo-se na mesma equação utilizada anteriormente :

$$1/\Phi = 1 + k_p/k_c + k_d / k_c [\text{An}]$$

$$1/\Phi = 1 + (1,27 \times 10^5 / 3,32 \times 10^4) + [2,5 \times 10^5 / 3,32 \times 10^4 (4,2 \times 10^{-7})]$$

Pode ser observado que o 3º termo da equação apresenta um valor muito maior ($1,668 \times 10^7$) que os outros dois termos e será predominante no resultado final de Φ , cujo valor aqui estimado seria em torno de $5,99 \times 10^{-8}$. Portanto, a medida de rendimento quântico do consumo de antraceno em água de $3,0 \times 10^{-3}$ é muito alta (50.000 vezes maior) para permitir um mecanismo envolvendo oxigênio singlete, o que pode significar que o consumo de antraceno em água se desenvolveu através de outros processos diferentes do processo via $^1\text{O}_2$, como o de transferência de elétrons, que é o mais provável em meio aquoso para estas espécies envolvidas.

III.1.7.c – TRATAMENTO COM IRRADIAÇÃO SOLAR

As alterações sofridas pelos marcadores químicos antraceno e fenantreno adicionados à fração aromática de petróleo foram investigadas depois de submetidos à irradiação solar.

Os resultados das análises de fluorescência foram expressos em termos de percentagem de conversão na tabela 7 e mostraram que o antraceno apresentou altas taxas de conversão ($53,3 \pm 0,82$) sob irradiação solar, enquanto que fenantreno apresentou conversão mais baixa, $5,7 \pm 2,30$. Entretanto, não há como correlacionar irradiação solar diretamente com os sistemas radicais livres e de $^1\text{O}_2$ pelas taxas de conversão, uma vez que não se pode garantir concentrações de radicais livres e $^1\text{O}_2$ similares às presentes na irradiação solar.

III.1.8 – ESTUDO DA REATIVIDADE DE ANTRACENO E FENANTRENO ADICIONADOS AO PETRÓLEO BRUTO

Nesta etapa, investigamos a influência do petróleo como meio reacional para os marcadores, comparado aos estudos anteriores conduzidos em clorobenzeno e na fração aromática. Os resultados das análises de fluorescência foram expressos em termos de percentagem de conversão. As taxas de conversão, resumidas na tabela 8, mostram a reatividade dos marcadores químicos à ação de radicais livres e da irradiação solar.

Tabela 8: Reatividade de antraceno e fenantreno adicionados ao petróleo submetido a tratamentos com geração de radicais livres e irradiação solar.

Taxas de conversão (%)		
	Ação de radicais livres *	Ação da irradiação solar**
Antraceno (402,6- 404,6 nm)	34,5 ± 0,40	64,5 ± 0,29
Fenantreno (365 – 367 nm)	11,3 ± 2,60	7,35 ± 3,72

Mistura dos marcadores a 6% em petróleo. Medidas feitas sobre a redução da intensidade de fluorescência de emissão dos marcadores na fração aromática. *Tratamento com 10% de peróxido de benzoíla durante 3h a 90°C. **Irradiação solar por 40h.

III.1.8.a - TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)

As alterações sofridas nos marcadores químicos antraceno e fenantreno adicionados ao petróleo submetido ao tratamento com radicais livres foram investigadas utilizando a técnica de fluorescência de emissão, após separação da fração aromática (item II.5). Os resultados das análises de fluorescência foram expressos em termos de percentagem de conversão. As taxas de conversão mostraram que antraceno e fenantreno sob tratamento com radicais livres em petróleo apresentaram conversões duas vezes maiores, 34,5% ± 0,40

e $11,3\% \pm 2,6$ (tabela 8), respectivamente, que o mesmo tratamento realizado em clorobenzeno (tabela 6) e em fração aromática (tabela 7) sob as mesmas condições. A princípio, uma sugestão para o aumento do consumo dos marcadores químicos antraceno e fenantreno em petróleo seria a de que os radicais livres produzidos no sistema pela decomposição do peróxido foram capazes de gerar novas espécies radicalares a partir do substrato petróleo aumentando expressivamente a concentração de radicais no sistema.

III.1.8.b - TRATAMENTO COM LASER/TFP (AÇÃO DO OXIGÊNIO SINGLETE)

Esse tratamento não foi efetuado sobre o petróleo. Estudo já realizado (Guedes, 1998) com adição de TFP, como um fotossensibilizador de $^1\text{O}_2$, ao petróleo bruto submetido à irradiação solar, acelerou a perda de fluorescência do filme do óleo, mas não gerou resultados conclusivos quanto ao material solúvel em água. Neste trabalho, a metodologia adotada para geração de $^1\text{O}_2$, a partir da irradiação com *laser* de 632,8 nm sobre uma mistura contendo TFP, se utilizada para petróleo não forneceria informações facilmente mensuráveis. E isto se deve ao fato do petróleo ser capaz de absorver parte da luz vermelha gerada pelo *laser* e portanto, consumir parte dos fótons que seriam absorvidos pelo TFP, conseqüentemente reduzindo a concentração de $^1\text{O}_2$ gerado na reação.

III.1.8.c – TRATAMENTO COM IRRADIAÇÃO SOLAR

As alterações sofridas pelos marcadores químicos antraceno e fenantreno foram investigadas no petróleo irradiado sob luz solar. Os resultados das análises de fluorescência de emissão foram expressos em percentagem de conversão e mostraram que o antraceno apresentou altas taxas de conversão (64,5%) comparáveis aos estudos dos marcadores químicos adicionados à fração aromática (53,3%) (tabela 7), similares à reação com oxigênio singlete em clorobenzeno (50,5%) (tabela 6), e em fração aromática (32%) (tabela 7), realizados em laboratório. As taxas de conversão para antraceno para radicais

livres em clorobenzeno (15,3%) e em fração aromática (15,1%) parecem sugerir que o processo de oxidação do antraceno via radicais livres na irradiação solar não foi expressivo.

Tem sido relatado que altos níveis de compostos organossulfurados podem atuar como antioxidantes, reagindo com hidroperóxidos assim que são formados (Shelton, 1972) impedindo reações radicalares que levariam, por exemplo, tiociclanos a formar óxidos (Payne & Phillips, 1985). Também tem sido reportado (Prince *et al.*, 2003) que alquil HPA são mais reativos a fotooxidação que os HPA não substituídos. Larson *et al* (1981) reportaram que compostos, como a tetralina e fluoreno, parecem ser mais susceptíveis a formação de hidroperóxidos devido à presença do hidrogênio benzílico reativo no anel. No presente estudo o petróleo foi irradiado *in natura* contendo todos os seus componentes originais. Se antraceno e fenantreno, HPA não substituídos e sem hidrogênio benzílico, apresentam pouca reatividade a radicais livres, tal reatividade poderá ser ainda diminuída em presença de petróleo bruto.

Os resultados estão apresentados e foram detalhadamente discutidos no item III.4, onde o segundo marcador de referência (fenantreno) foi levado em consideração. A razão de conversão antraceno/fenantreno expressa uma reatividade relativa dentro de um mesmo sistema reacional e simplifica a interpretação.

III.2 - PREDIÇÃO DAS TAXAS DE DEGRADAÇÃO DOS HPA

Parâmetros de velocidade como os de zero ordem ou de primeira ordem podem ser utilizados para predição das taxas de degradação dos HPA (Kochany & Maguire, 1994) (Trapido *et al.*, 1995).

No modelo de zero ordem, o coeficiente de velocidade k_0 é freqüentemente avaliado a partir dos dados de somente dois pontos, o da concentração inicial de HPA C_{inicial} no tempo zero e da concentração C_{final} no ponto final escolhido. A variação de concentração pode ser associada à variação de intensidade de fluorescência Δf . A constante de velocidade é assumida no modelo:

$$k_0 = f_{\text{inicial}} - f_{\text{final}} / \Delta t = \Delta f / \Delta t$$

onde Δf representa a parcela consumida de substrato e Δt o tempo decorrido da reação. Este modelo foi adotado para as reações com geração de radicais livres, uma vez que além do consumo do substrato, a concentração da espécie reativa de partida, radical benzoila, também varia com o tempo devido à decomposição térmica (90°C). Como este tipo de experimento só nos permite obter dados da concentração do substrato no tempo zero e no tempo final, consideramos que o modelo de ordem zero não se distanciaria de um modelo de primeira ordem, já que na reação em clorobenzeno a taxa de conversão do substrato exibiu resultados menores que 16% (tabela 6). Em condições ambientais naturais, supõe-se que tais espécies radicalares se mantenham em concentrações constantes.

No modelo de primeira ordem, considerado para as reações com o $^1\text{O}_2$, o coeficiente de velocidade de reação k_0 foi avaliado a partir de um máximo de pontos que permitiu comprovar um perfil exponencial. A constante de velocidade de consumo k , portanto pode ser obtida a partir da relação:

$$\ln C = - k t$$

onde, C é a concentração, expressa em termos de intensidade de fluorescência, observada nos vários tempos t da reação.

No meio ambiente, HPA levam um tempo relativamente longo para desaparecer e portanto, as cinéticas de degradação de primeira ordem representam uma predição mais realista da redução na concentração destes compostos usualmente observados numa remediação ocasionada por desastres ambientais (Miller & Olejnik, 2001).

Altas conversões podem comprometer a linearidade de resultados. Para melhorar a precisão dos experimentos determinou-se no item III.2.1 a curva de consumo e a magnitude do coeficiente da velocidade de reação do antraceno com oxigênio singlete.

III.2.1 - CINÉTICA DE CONSUMO DO ANTRACENO

A figura 10 exibe a variação da intensidade de fluorescência do antraceno em clorobenzeno em função do tempo de irradiação com *laser*/TFP.

A figura 11 foi construída a partir dos logaritmos neperianos dos valores de intensidade de fluorescência, que variam com o tempo de irradiação. Os comprimentos de onda máximos de emissão especificamente registrados foram 382,4 nm, 403 nm e 428,4 nm. Pode-se constatar que a reatividade do antraceno em clorobenzeno com $^1\text{O}_2$, cujos pontos encontrados geram uma reta em cada um dos comprimentos de onda estudados, seguiu um perfil de primeira ordem, onde $\ln C = -k t$, é a expressão que nos fornece a constante de velocidade de consumo k , representado por k_A para antraceno, onde C é a concentração original ou final do marcador na solução, expressa em termos de intensidade de fluorescência, observada no tempo t de reação.

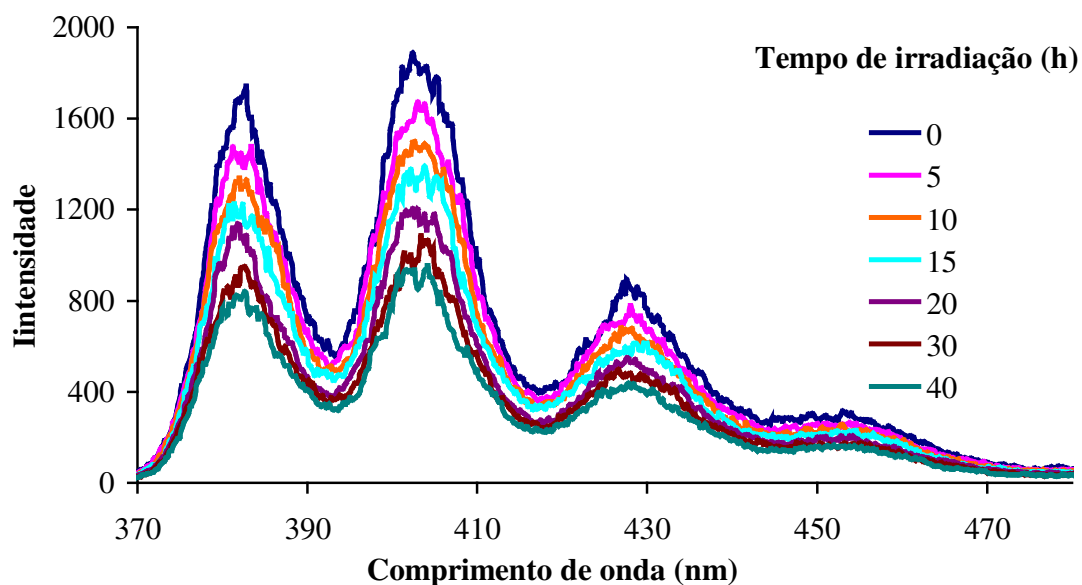


Figura 10: Espectro de fluorescência de emissão (exc.358 nm). Cinética de consumo do antraceno 10^{-3} M. Reação com $^1\text{O}_2$.

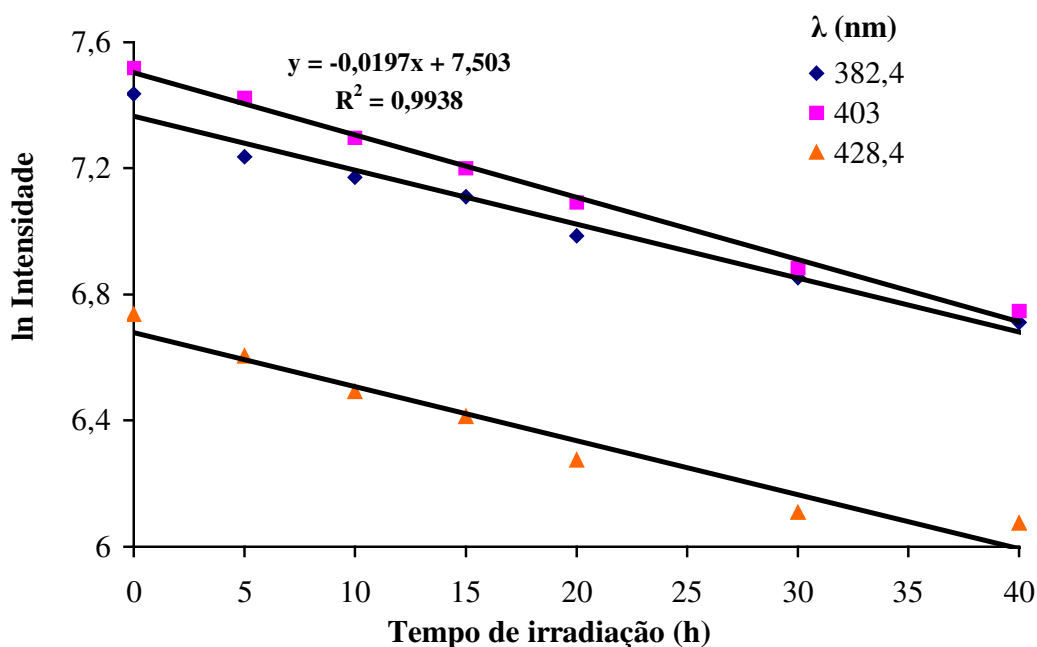


Figura 11: Intensidade de fluorescência de emissão (λ_{exc} 358 nm) de antraceno 10^{-3} M em clorobenzeno *versus* tempo de irradiação laser/TFP.

Considerando-se que a curva para o antraceno segue um perfil de primeira ordem, um perfil semelhante foi admitido para fenantreno utilizando-se o mesmo modelo para cálculo da constante de velocidade de consumo de fenantreno k_F . Através da relação entre os valores das constantes entre os vários sistemas pode-se então obter uma reatividade relativa.

III.3 -TRATAMENTOS DE DADOS:

Os resultados exibidos em todos os sistemas reacionais utilizados neste estudo mostraram que antraceno foi preferencialmente consumido quando comparado ao fenantreno. Entretanto, lançar mão de uma reatividade relativa, que considera a razão de conversão antraceno/fenantreno dentro de um mesmo sistema, auxiliou na interpretação dos resultados, que estão expressos na tabela 9 (reatividade relativa em clorobenzeno), tabela 10 (reatividade relativa na fração aromática) e tabela 11 (reatividade relativa em petróleo).

Utilizando a expressão $\ln C = -k t$, citada no item III.2, os valores das constantes de velocidade de consumo foram encontrados tanto para antraceno quanto para fenantreno no tratamento com $^1\text{O}_2$. A razão entre as constantes k_A/k_F representa uma reatividade relativa e foi expressa na tabela 9. No caso do tratamento com radicais livres este modelo não pode ser utilizado, uma vez que apenas dois pontos foram obtidos. A taxa de conversão absoluta de cada marcador foi considerada em relação ao tempo zero e depois de 3 horas, e a taxa de conversão relativa é a razão entre as percentagens de conversão os dois marcadores: antraceno/fenantreno.

Tabela 9: Reatividade relativa dos marcadores químicos antraceno e fenantreno em clorobenzeno submetidos a tratamentos

MARCADORES QUÍMICOS	Ação de Radicais Livres*		Ação de Oxigênio Singlete**	
	% conversão	Razão entre as % conversão A/F	$k (h^{-1})$	Razão k_A/k_F
Antraceno (402,6- 404,6nm)	15,3	2,3	0,0175	11,7
Fenantreno (365-367nm)	6,7	1	0,0015	1

Constantes de velocidade k calculadas a partir da intensidade de fluorescência (média) de emissão segundo desaparecimento de 1ª ordem para oxigênio singlete e de taxas de conversão para radicais livres.

*Tratamento com 10% de peróxido de benzoflã durante 3h a 90°C.**Irradiação com *laser*/TFP por 40h.

Na tabela 10, estão representadas as constantes de velocidade absolutas e relativa e as taxas de conversão absolutas e relativa para antraceno e fenantreno, tratados por radicais livres, por oxigênio singlete e irradiados sob luz solar na fração aromática.

Tabela 10: Reatividade relativa dos marcadores químicos antraceno e fenantreno em fração aromática submetida a tratamentos.

MARCADORES QUÍMICOS	Ação de radicais livres*		Ação do oxigênio singlete**		Ação da irradiação solar***	
	% conversão	Razão entre as % conversão A/F	$k (h^{-1})$	Razão k_A/k_F	$k (min^{-1})$	Razão k_A/k_F
Antraceno (402,6- 404,6nm)	15,1	2,1	0,0096	8,72	0,76	12,6
Fenantreno (365-367nm)	7,2	1	0,0011	1	0,06	1

Constantes de velocidade k calculadas a partir da intensidade de fluorescência (média) de emissão segundo desaparecimento de 1ª ordem para oxigênio singlete e irradiação solar e de taxas de conversão para radicais livres. *Tratamento com 10% de peróxido de benzoíla durante 3h a 90°C.**Irradiação com *laser*/TFP por 40h. ***Irradiação solar por 60 min.

Na tabela 11, estão representadas as constantes de velocidade absolutas e relativa e as taxas de conversão absolutas e relativa para antraceno e fenantreno, tratados por radicais livres e irradiados sob luz solar em petróleo.

Tabela 11: Reatividade relativa dos marcadores químicos antraceno e fenantreno em petróleo submetido a tratamentos.

MARCADORES QUÍMICOS	Ação de radicais livres*		Ação da irradiação solar**	
	% conversão	Razão entre as % conversão A/F	$k(h^{-1})$	Razão k_A/k_F
Antraceno (402,6- 404,6nm)	34,5	3,05	0,0258	12,9
Fenantreno (365-367nm)	11,3	1	0,0020	1

Constantes de velocidade k calculadas a partir da intensidade de fluorescência (média) de emissão segundo desaparecimento de 1ª ordem. *Tratamento com 10% de peróxido de benzoflora durante 3h a 90°C.**Irradiação solar por 40 horas.

Nas análises por fluorescência de emissão, o comprimento de onda de excitação fixado é característico de cada marcador e, portanto, apenas os compostos marcadores químicos em questão foram analisados. Os meios reacionais utilizados, como a fração aromática e petróleo, serviram apenas como possíveis indutores na reatividade desses marcadores químicos.

De modo geral, nessa etapa inicial o maior enfoque foi dado às reatividades do antraceno e do fenantreno. A partir dos resultados exibidos nas tabelas 9-11 verificamos que o antraceno sofreu consumo maior que fenantreno em todos os meios e condições utilizadas: irradiação com *laser*/TFP, tratamento com radicais livres e irradiação solar.

Nas tabelas 9 e 11 pode ser observado que nos experimentos com geração de radicais livres, antraceno foi 2,3 vezes mais consumido que fenantreno em clorobenzeno, e 3,05 vezes quando em meio de petróleo (tabela 10) nas mesmas condições de tratamento, um valor dentro do erro experimental que sugere que as frações mais pesadas do petróleo, como polar e asfáltica, de fato não alteram a reatividade relativa.

Quando o antraceno foi colocado em contato com um gerador de $^1\text{O}_2$, a razão das constantes de velocidade k_A/k_F mostrou que antraceno foi 11,7 vezes mais reativo à ação do oxigênio singlete em meio de clorobenzeno (tabela 7), e ao ser tratado com $^1\text{O}_2$ em meio de fração aromática, a razão k_A/k_F foi de 8,72 (tabela 10). A diferença entre os valores encontrados para a razão entre constantes de velocidade no clorobenzeno e na fração aromática praticamente desaparece quando se considera o erro experimental.

Nas tabelas 10 e 11, também podemos verificar que o antraceno presente nas amostras de fração aromática irradiadas 60 minutos sob luz solar e nas amostras de petróleo irradiadas 40 horas sob luz solar, mostrou-se 12,6 vezes e 12,9 vezes, respectivamente, mais reativo que fenantreno. Importante destacar que as medidas de reatividade relativa do antraceno no sistema oxigênio singlete em clorobenzeno (11,7), e em fração aromática (8,7) expressas nas tabelas 9 e 10, foram similares a do sistema de irradiação solar.

Pode-se supor que se preferencialmente antraceno fosse consumido por radicais livres a razão k_A/k_F deveria ser reduzida, uma vez que no experimento de petróleo submetido a radicais livres, antraceno foi apenas 3,05 mais reativo que fenantreno (tabela 11). Embora reações via radicais livres, envolvendo abstração de hidrogênio e formação de hidroperoxiradicais, sejam comumente usadas para explicar as transformações ocorridas no petróleo submetido à irradiação solar, os resultados encontrados nesse estudo sugerem que sistemas quando irradiados sob luz solar, são melhores geradores de oxigênio singlete do que de radicais livres.

Outro aspecto importante parece ser o meio reacional onde estes compostos foram irradiados. A velocidade de consumo dos compostos na fração aromática irradiada, expressa pela constante de velocidade k , sob luz solar ($k = 0,76$) é quase 30 vezes maior do que no petróleo bruto irradiado ($k = 0,0258$), sugerindo que a maior viscosidade do meio pode interferir diminuindo a difusão de espécies reativas. Os valores de viscosidade medidos a 20°C para petróleo bruto e petróleo diluído em tolueno (2,0 % v/v) foram 154 e 0,7215 mm²/s, respectivamente (Guedes, 1998), e a velocidade de supressão de $^1\text{O}_2$ medida em petróleo bruto foi maior que em petróleo diluído (Guedes, 1998).

Também tem sido reportado que petróleo não diluído quando irradiado a 355nm, comparado às suas frações, é um pobre gerador de oxigênio singlete enquanto que sua fração aromática apresenta rendimento quântico duas vezes maior (Corrêa, 1997).

Antraceno deve ser muito reativo mesmo em baixas concentrações de $^1\text{O}_2$. Ao observar-se um aumento significativo da constante de velocidade de consumo dos compostos quando irradiados no sistema fração aromática, pode-se pensar que estamos diante de um melhor gerador de oxigênio singlete operando numa fração diluída do petróleo.

III.4 - ESTUDO DA REATIVIDADE DA FRAÇÃO AROMÁTICA

III.4.1 - Considerações Gerais

As mudanças observadas na fração aromática quando submetida à irradiação solar, a sistemas com geração de oxigênio singlete e de radicais livres foram investigadas por cromatografia e fluorescência sincronizada.

Na fração aromática são encontrados compostos supostamente mais reativos aos mecanismos que foram focalizados. Era esperado que os HPA, presentes na fração aromática, apresentassem reatividades diferenciadas ao $^1\text{O}_2$ e a radicais livres. Por ser uma fração menos complexa, possibilita sua análise através da cromatografia, pois os compostos depois de oxidados modificam seus tempos de eluição. A fração aromática, rica em HPA, muitos deles carcinogênicos, é considerada a fração mais tóxica e sua transformação é de interesse a várias áreas do conhecimento.

A fração alifática do petróleo não absorve luz e não se espera reatividade frente ao $^1\text{O}_2$. A fração polar e asfáltica são frações complexas e compreendem compostos mais difíceis de serem analisados por cromatografia.

III.4.2 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A análise cromatográfica com detetor de ionização de chama (CG/DIC) ou acoplada a espectrometria de massa (CG/EM) permitiu o estudo da fração aromática antes e depois de submetida (diretamente ou ainda não fracionada (petróleo)) a qualquer um dos tratamentos descritos nos próximos itens. O estudo inicial de uma mistura de padrões de antraceno e fenantreno mostrou que as condições de análise escolhidas foram adequadas para permitir a separação dos isômeros. Devido a certa complexidade da fração aromática, a identificação específica de cada constituinte não foi o principal objetivo. Por CG/EM, o modo *scan* do aparelho forneceu um padrão de fragmentação de massa espectral reprodutível (“fingerprint”). Os espectros de massa obtidos para as amostras foram

comparados com a biblioteca de dados e o tempo de retenção de alguns íons característicos (m/z) coincidiram com alguns compostos típicos da fração aromática do petróleo. Tempos de retenção foram corrigidos com octadecano, utilizado como padrão interno.

Por CG/DIC, apenas as áreas dos picos de maior interesse foram correlacionadas sem qualquer identificação, também como um “fingerprint”, tendo-se o cuidado de que todos os dados de retenção fossem corrigidos pelo padrão octadecano antes de serem correlacionados.

Na figura 12, um cromatograma típico (CG/EM) de uma fração aromática não irradiada pode ser observado. O consumo desses componentes pode ser estudado a partir de suas áreas relativas, encontradas a partir de cromatogramas que representem a amostra antes e depois de tratada. Alguns dos compostos identificados pelo banco de dados foram listados na tabela 12 e serviram como parâmetro para a interpretação de reatividades a cada tratamento.

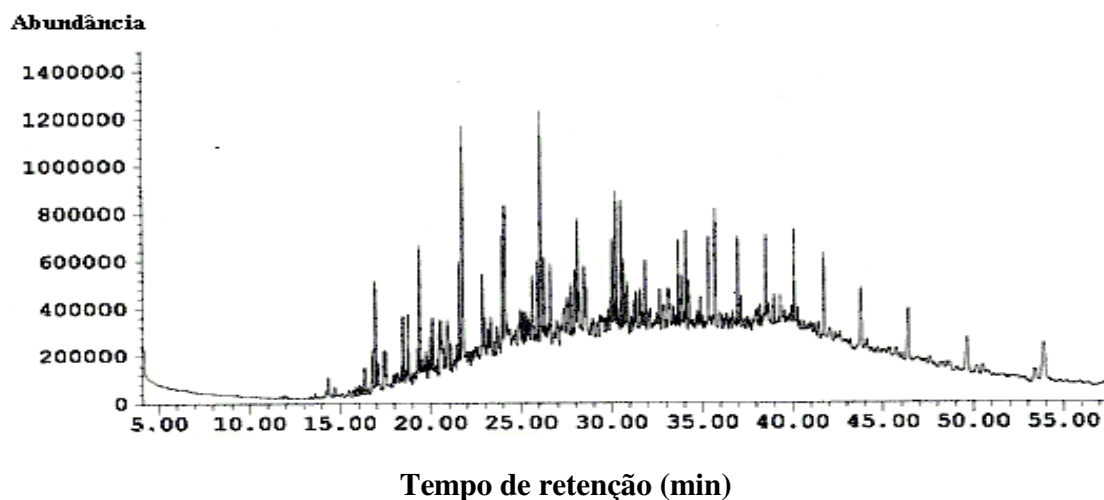


Figura 12: Cromatograma típico de uma fração aromática de petróleo bruto dentro das condições de análise empregadas neste estudo - CG/EM.

Tabela 12: Ordem de Eluição de alguns compostos característicos do petróleo segundo banco de dados de fragmentogramas do CG/EM.

Compostos	Tempo de Retenção (min)
Dimetil- naftalenos	17 – 17,5
Trimetil – naftalenos	20 - 20,3
Fenantreno ou Antraceno	25,6
2,3 Dimetil- fluoreno	26,4
Metil-fenantrenos	28,4- 28,6
Dimetil- fenantrenos	30,7- 30,9
Trimetil-fenantreno	34,2
Criseno	38,6
Metil-criseno	39,9
Tetrahidro-Benzo(E) pireno	42,6

III.4.3 – DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)

Este experimento foi efetuado com o intuito de se estudar a ação direta dos radicais livres sobre os componentes da fração aromática, que foi tratada diretamente com 5% de peróxido de benzoíla e em seguida analisada.

III.4.3.a - Análise cromatográfica da fração aromática

III.4.3.a.1 - Análises por CG/EM

Sabendo-se que a área de cada componente é proporcional à sua concentração na mistura, o percentual consumido de cada constituinte foi calculado a partir da divisão entre a área residual do constituinte nas amostras tratadas pela área original do mesmo

constituente no respectivo controle. Esta relação foi utilizada para todas as amostras cromatografadas.

$$\text{Área relativa}_{\text{Constituinte A}} (\%) = \frac{\text{Área do constituinte A na amostra irradiada}}{\text{Área do constituinte A na amostra controle}}$$

Na figura 13 pode ser observado que os compostos mais consumidos foram eluídos até 30 minutos e a partir de 30 minutos o percentual de consumo ($\pm 10\%$) foi mantido. Isto sugere que radicais livres consumiram principalmente os compostos de menor massa molecular que eluíram em tempos de retenção menores.

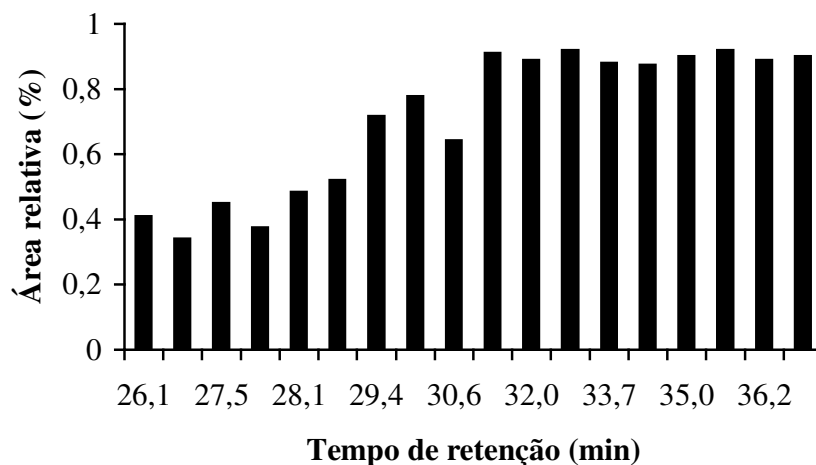


Figura 13: Área relativa CG/EM. Razão entre áreas de constituintes presentes no extrato da fração aromática tratada com 5% peróxido de benzoíla em relação ao controle *versus* tempo de retenção.

III.4.4– DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA COM *LASER*/TFP (AÇÃO DO OXIGÊNIO SINGLETE)

III.4.4.a - Considerações gerais

Foi reportado na literatura (Larson & Hunt, 1978) que o principal responsável pela iniciação dos processos de degradação no óleo e alguns derivados é o oxigênio singlete.

Vários hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, substituídos ou não, absorvem luz no ultravioleta próximo ou no visível gerando estados excitados. A supressão desses estados pelo oxigênio do ar é eficiente para gerar $^1\text{O}_2$. Muitos desses compostos reagem, eles próprios, com o $^1\text{O}_2$ originando produtos oxigenados (Dowty *et al*, 1974) (Stevens *et al*, 1974) (Aspler *et al*, 1976).

Neste estudo, o extrato da fração aromática, obtido a partir de um petróleo bruto foi colocado em contato com um gerador de $^1\text{O}_2$, o mesmo sistema descrito no item II.3.3.b.1. O corante deve estar suficientemente concentrado para absorver luz no visível e assim, sensibilizando o oxigênio do ar, acelerar o processo de fotodegradação de alguns componentes da fração. A concentração final de TFP $1,25 \times 10^{-5}$ M na irradiação foi utilizada como base de referência a outros trabalhos já realizados (Guedes, 1998) e equivale a uma absorção a 632,8 nm de 0,04, pois não deve ser demasiado concentrada a ponto de dificultar sua extração posterior.

A fração aromática é transparente ao λ do *laser* (632,8 nm) e apenas o TFP é capaz de absorver a irradiação (figura 14) e gerar o $^1\text{O}_2$ requerido na reação. Comprimentos de onda superiores a 600 nm, por apresentarem baixa energia, são menos capazes de quebrar ligações e gerar radicais livres, o que garante que apenas a espécie $^1\text{O}_2$ estará presente inicialmente no meio reacional.

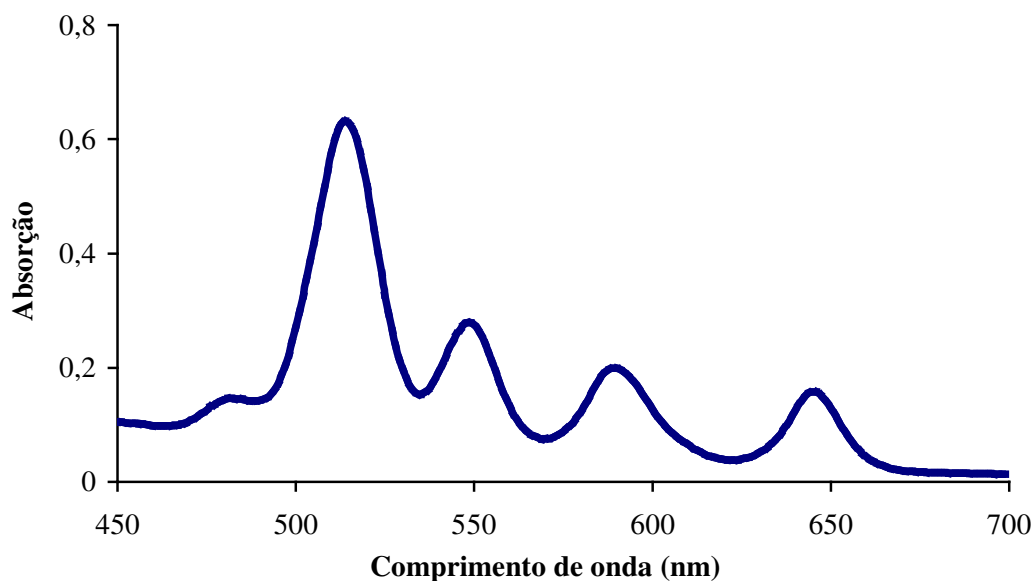


Figura 14: Espectro de absorção da TFP.

III.4.4.b - Análise cromatográfica da fração aromática

III.4.4.b.1 - CG/DIC

A razão entre as áreas dos componentes presentes no extrato da fração aromática irradiada e não irradiada por 40 horas e 120 horas aparecem na figura 15. Os compostos detectados por CG/DIC foram pouco consumidos em 40 horas de irradiação, enquanto que após 120 horas, o consumo aumentou para a maior parte dos compostos.

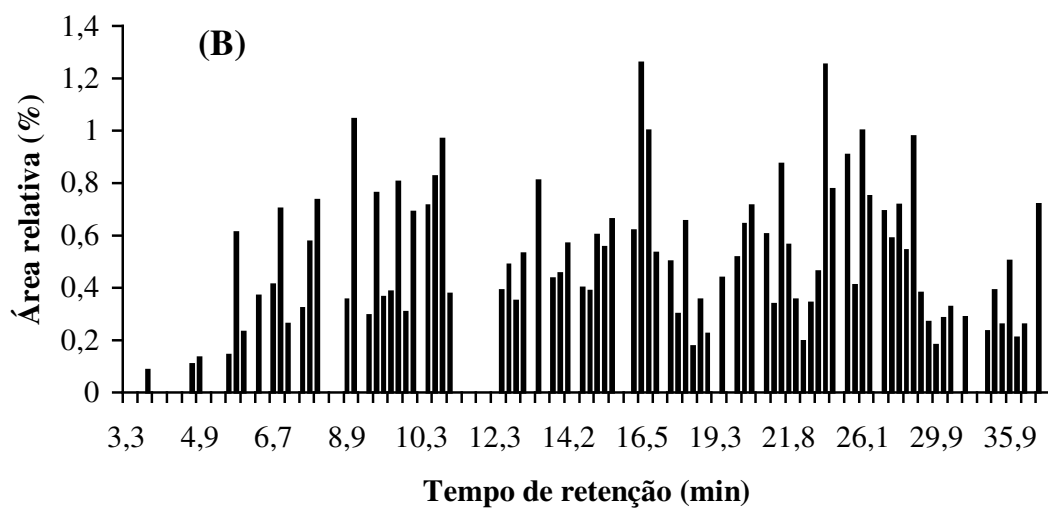
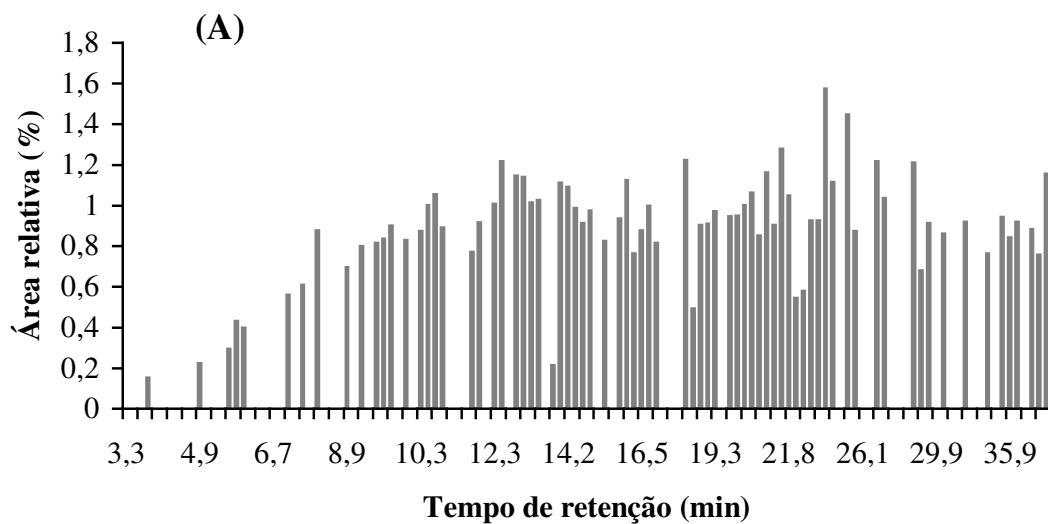


Figura 15: Áreas relativas CG/DIC. Razões entre áreas de constituintes presentes no extrato da fração aromática irradiada com *laser*/TFP ($^1\text{O}_2$) durante 40h e seu controle (A) e entre as de 120h de *laser*/TFP e seu controle (B) versus tempo de retenção.

III.4.4.b.2 - CG/EM

Embora à primeira vista a razão entre as áreas cromatografadas dos extratos das frações aromáticas irradiadas com *laser*/TFP e não irradiadas pareça exibir um perfil diferente do perfil exibido no CG/DIC, observa-se na figura 16, que a razão entre áreas da amostra irradiada 120 horas e o controle apresentou registros de tempo de retenção iniciados aos 14 minutos enquanto que na figura 15 os registros foram iniciados aos 5 minutos. Como essas figuras foram construídas com os tempos de retenção coincidentes dos compostos, antes e depois de irradiados, nem sempre os mesmos compostos e com a mesma intensidade são registrados nas duas formas de detecção, DIC e EM, o que resulta por vezes em não correlação. De qualquer forma, o que é importante destacar na figura 16 é que os compostos de maior massa molecular é que foram preferencialmente consumidos, exibindo uma tendência oposta aos tratamentos com radicais livres que consumiram preferencialmente os compostos de menor massa molecular.

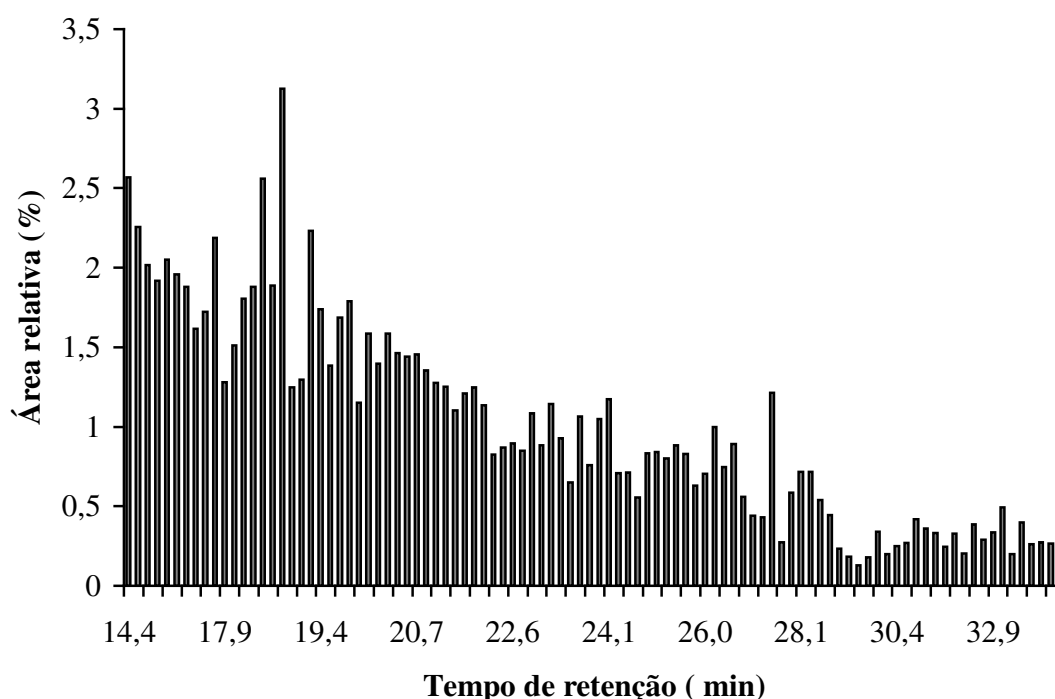


Figura 16: Área relativa CG/EM. Razão entre áreas de constituintes presentes no extrato da fração aromática irradiada com *laser*/TFP ($^1\text{O}_2$) durante 120h e seu controle *versus* tempo de retenção.

III.4.5 – DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA SOB IRRADIAÇÃO SOLAR

III.4.5.a - Considerações gerais

Para estudar isoladamente a capacidade de alteração da fração aromática sob irradiação solar, eliminando possíveis interferências das outras frações do petróleo, as amostras do extrato da fração aromática foram irradiadas diretamente. As amostras de fração aromática foram irradiadas em tubos de ensaio de pyrex, que transmitem 75% a 295 nm e 85% a 300 nm, não atenuando a irradiação por luz solar (Guedes, 1998). Recipientes de Pyrex são muito utilizados na irradiação de substâncias que apresentam considerável absorção no ultravioleta próximo e visível do espectro solar (El Anba-Lurot *et al.*, 1995) (Lartiges & Garrigues, 1995). Compostos aromáticos policondensados absorvem em faixas de comprimento de onda de 300-500 nm, pertencentes à região de irradiação do espectro solar.

III.4.5.b - Análise cromatográfica da fração aromática

III.4.5.b.1 - CG/EM

As alterações sofridas na composição das frações aromáticas irradiadas sob luz solar, foram investigadas utilizando as técnicas de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM).

Os cromatogramas da amostra do extrato da fração aromática irradiada durante 40 minutos e o controle, foram correlacionados. As mesmas considerações de III.a.4.2.a.1 foram feitas para esse estudo. A razão entre as concentrações dos componentes que apresentaram o mesmo tempo de retenção, corrigido pelo padrão interno octadecano, é mostrada na figura 17. A fração aromática irradiada apresentou consumo mais acentuado dos componentes que eluíram até cerca de 20 minutos, moderado entre 20 e 36 minutos, e novamente acentuado para os componentes com tempo de retenção superior a 35 minutos,

região característica de compostos alquil-derivados com três anéis aromáticos, dentro das condições cromatográficas utilizadas. (figura 12).

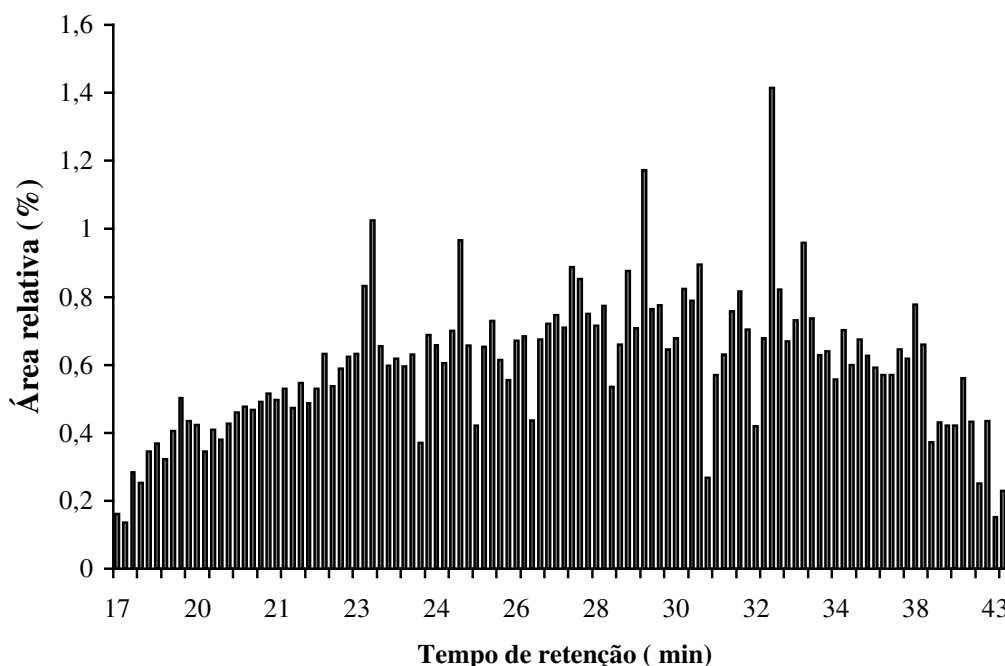


Figura 17: Área relativa CG/EM. Razão entre áreas de constituintes presentes no extrato da fração aromática irradiada sob luz solar durante 40 min e seu controle *versus* tempo de retenção.

Na figura 12, compostos com menor massa molecular, como os naftalenos, eluíram na região de 25 a 30 minutos, e acima de 30 minutos compostos com três anéis como alquil-antracenos e por volta de 40 minutos, criseno em baixíssima concentração foram detectados. Compostos aromáticos com número de anéis condensados maior que quatro, por apresentarem menor pressão de vapor e estarem em baixas concentrações, não foram facilmente separados nas condições de análise adotadas. Mesmo concentrando mais as amostras, a temperatura máxima da coluna (não ultrapassou 300° C) limitou a resolução cromatográfica desses compostos. Tais compostos devem eluir da coluna dentro de uma região denominada U.C.M. (Unidentified Complex Mixture), mistura complexa não

identificada, termo muito utilizado em estudos com o petróleo para designar a área fora da linha base não resolvida nos picos descritos.

Embora a análise cromatográfica não tenha sido esclarecedora para toda a extensão de componentes presentes na fração aromática, alguns aspectos importantes puderam ser observados:

Em sistemas onde os radicais livres estavam atuando, os compostos de menor massa molecular (n° anéis < 3), foram preferencialmente consumidos (figura 13). Em constraste, foi observado que em sistemas, onde $^1\text{O}_2$ foi a espécie primária, e com o aumento do tempo de irradiação do *laser* de 40h para 120h, os compostos de maior massa molecular ($n^\circ \geq 3$) é que foram mais consumidos (figuras 15 e 16).

Curiosamente, quando a fração aromática foi irradiada sob luz solar (figura 17) o consumo dos componentes, observado pela diminuição da razão, exibiu resultados que mostraram que a irradiação solar degradou compostos que faziam parte da região degradada por $^1\text{O}_2$ (figura 16) e compostos da região degradada por radicais livres (figura 13), sugerindo que as duas espécies podem ter sido geradas e atuaram simultaneamente quando a fração aromática foi exposta ao sol.

Por outro lado, considerando-se que as condições adotadas de análise cromatográfica tiveram como limitante a temperatura da coluna que impediu o estudo minucioso de compostos com número de anéis maior do que quatro, outra técnica muito considerada no estudo dos HPA foi utilizada para esse estudo: a análise de fluorescência sincronizada, que será discutida em III.7.

III.5 - ESTUDO DA REATIVIDADE DO PETRÓLEO BRUTO

III.5.1 - Considerações gerais

Como discutido em III.4.5, tanto radicais livres quanto $^1\text{O}_2$ parecem ter sido gerados quando a fração aromática foi submetida diretamente à irradiação solar. No estudo da reatividade do petróleo, foi investigada a contribuição das frações mais pesadas presentes no petróleo, como polar e asfalteno nos processos de oxidação sob irradiação solar. As análises foram efetuadas na fração aromática após fracionamento das amostras de petróleo tratadas e neste caso os compostos que foram oxidados podem desaparecer da fração aromática.

III.5.2 - DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO COM PERÓXIDO DE BENZOÍLA (AÇÃO DE RADICAIS LIVRES)

Petróleo bruto foi submetido à ação de radicais livres, que foram gerados a partir do tratamento térmico com 5, 10 e 20% peróxido de benzoíla (calculado sobre o petróleo). Posteriormente, todas as amostras foram fracionadas segundo metodologia já citada em II.5 e a fração aromática selecionada para estudo.

III.5.2.a - Análise cromatográfica da fração aromática do petróleo

As alterações sofridas na composição do petróleo por radicais livres foram investigadas através de suas frações aromáticas em solução, inicialmente utilizando as técnicas de cromatografia em fase gasosa com detetor por ionização em chama (CG/DIC) e cromatografia acoplada a espectrometria de massas (CG/EM).

III.5.2.a.1 - CG/DIC

Amostras de fração aromática do petróleo bruto tratado com 5% e 20% de peróxido e seu respectivo controle, foram analisadas por cromatografia em fase gasosa com detetor por ionização em chama. Na figura 18, podemos observar a razão entre suas áreas relativas, cujas mesmas considerações do item III.4.3.a.1 foram feitas para o estudo. E neste tipo de análise, cujas áreas são proporcionais às concentrações dos constituintes, a principal característica observada é que o aumento do percentual de peróxido de benzoíla, de 5% para 20% na reação, fez diminuir a concentração de compostos de menor massa molecular que eluíram até 15 minutos na corrida cromatográfica.

A princípio, o desaparecimento de compostos de menor massa molecular em um tratamento térmico é um processo geral que poderia ser esperado em virtude da volatilização. Entretanto, houve um consumo bem significativo para a amostra tratada com peróxido quando comparada ao controle, que também foi submetido ao tratamento térmico, sugerindo portanto, a maior reatividade dos constituintes com menor massa molecular, presentes na fração aromática das amostras, com os radicais livres formados no processo térmico.

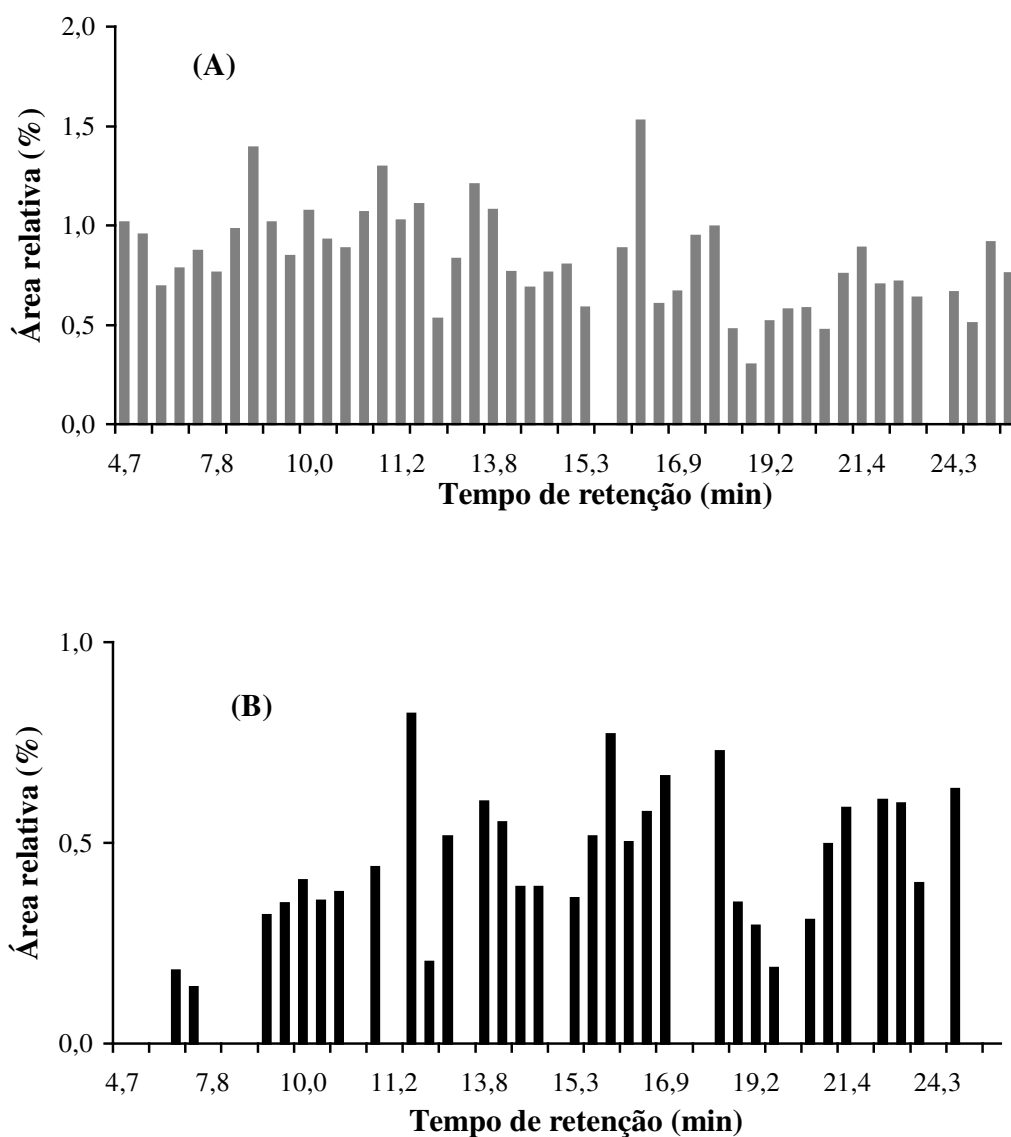


Figura 18: Áreas relativa CG/DIC. Razões entre áreas de constituintes presentes na fração aromática de petróleo tratado com 5% de peróxido de benzoíla (A) e 20% peróxido de benzoíla (B) durante 3h a 90°C e seus controles *versus* tempo de retenção.

III.5.2.a.2 - CG/EM

Na figura 19, pode ser observada a razão entre as áreas de constituintes, com mesmo tempo de retenção, da fração aromática de um petróleo tratado com 20% peróxido de benzoíla e o controle. A análise cromatográfica mostrou que a tendência de consumo, mais uma vez, é maior para os compostos de menor massa molecular presentes na fração aromática, tendência já observada para a fração aromática tratada diretamente com radicais livres discutida na análise CG/EM em III.4.3.a.1.

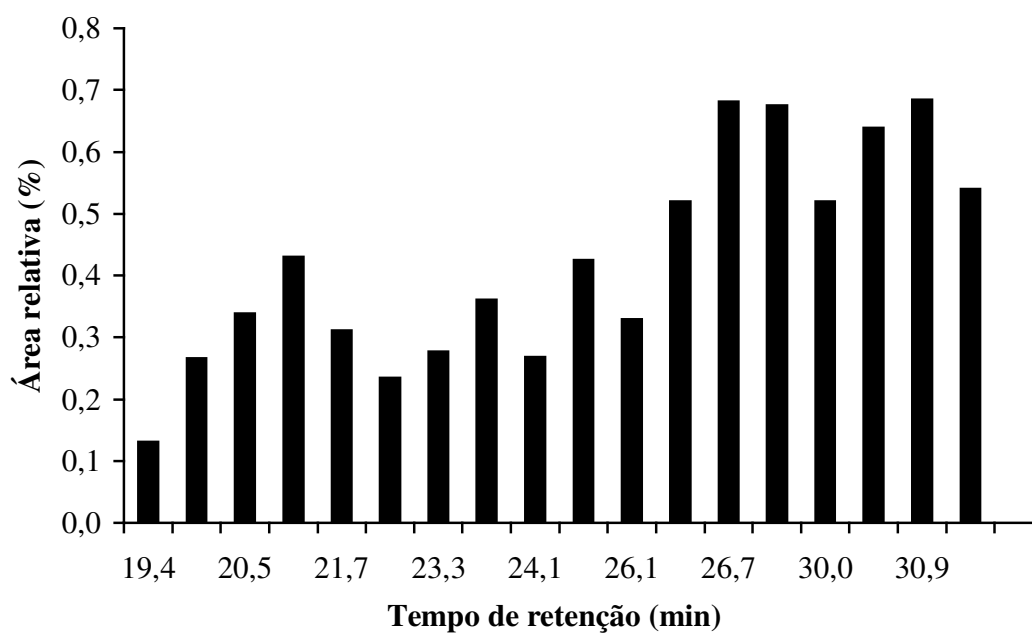


Figura 19 – Área relativa CG/EM. Razão entre áreas de constituintes presentes na fração aromática de petróleo tratado com 20 % de peróxido de benzoíla durante 3h a 90°C e seu controle *versus* tempo de retenção.

III.5.3 - DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO POR AÇÃO DA LUZ SOLAR

III.5.3.a - Considerações gerais

Petróleo absorve a luz solar num intervalo de comprimento de onda que vai do ultravioleta até o infravermelho próximo, passando por todo o visível (Nicodem *et al.*,1997).

As placas de petri utilizadas são de Pyrex , como citado em III.4.5.a, material de uso muito comum na irradiação de substâncias que apresentam absorção em comprimentos de onda na região UV/VIS.

Posteriormente todas as amostras foram fracionadas segundo metodologia já descrita em II.5 e a fração aromática selecionada para estudo.

III.5.3.b - Análise cromatográfica da fração aromática do petróleo

As alterações sofridas na composição do petróleo por irradiação solar foram investigadas através de sua fração aromática, inicialmente utilizando a técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM).

III.5.3.b.1 - CG/EM

Numa fração aromática obtida a partir de um petróleo bruto irradiado, espera-se que alguns componentes sejam mais ou menos reativos à oxidação fotoquímica solar. O consumo desses componentes, estudado a partir de suas áreas relativas, método citado em III.4.3.a.1 , pode ser determinado a partir dos cromatogramas das amostras antes e depois de irradiada.

Na figura 20, que representa as concentrações de componentes presentes em uma fração aromática do petróleo irradiado no sol 60 h e as do controle (com relação ao padrão interno C₁₈), que apresentaram o mesmo tempo de retenção, pode ser observado um consumo significativo dos componentes aromáticos detectáveis de menor massa molecular, inicialmente presentes em maiores concentrações. Segundo a biblioteca de dados do programa de CG/EM, alguns destes compostos consumidos pertenceriam a uma família de derivados naftalênicos, isto é, derivados com dois anéis aromáticos condensados, que eluiriam até 25 minutos nas condições de análise selecionada. Embora amostras sob irradiação solar possam apresentar certa volatilização, tal comportamento foi verificado tanto para amostras irradiadas quanto para os controles, permitindo que a avaliação focalize apenas as alterações fotoquímicas. Para misturas ainda tão complexas, nos restringimos à interpretação do perfil geral entre cromatogramas, e isto pode ser melhor observado na figura 21 que representa a razão entre as áreas relativas de cada componente presente na fração aromática do petróleo irradiado (60h) e controle (0h).

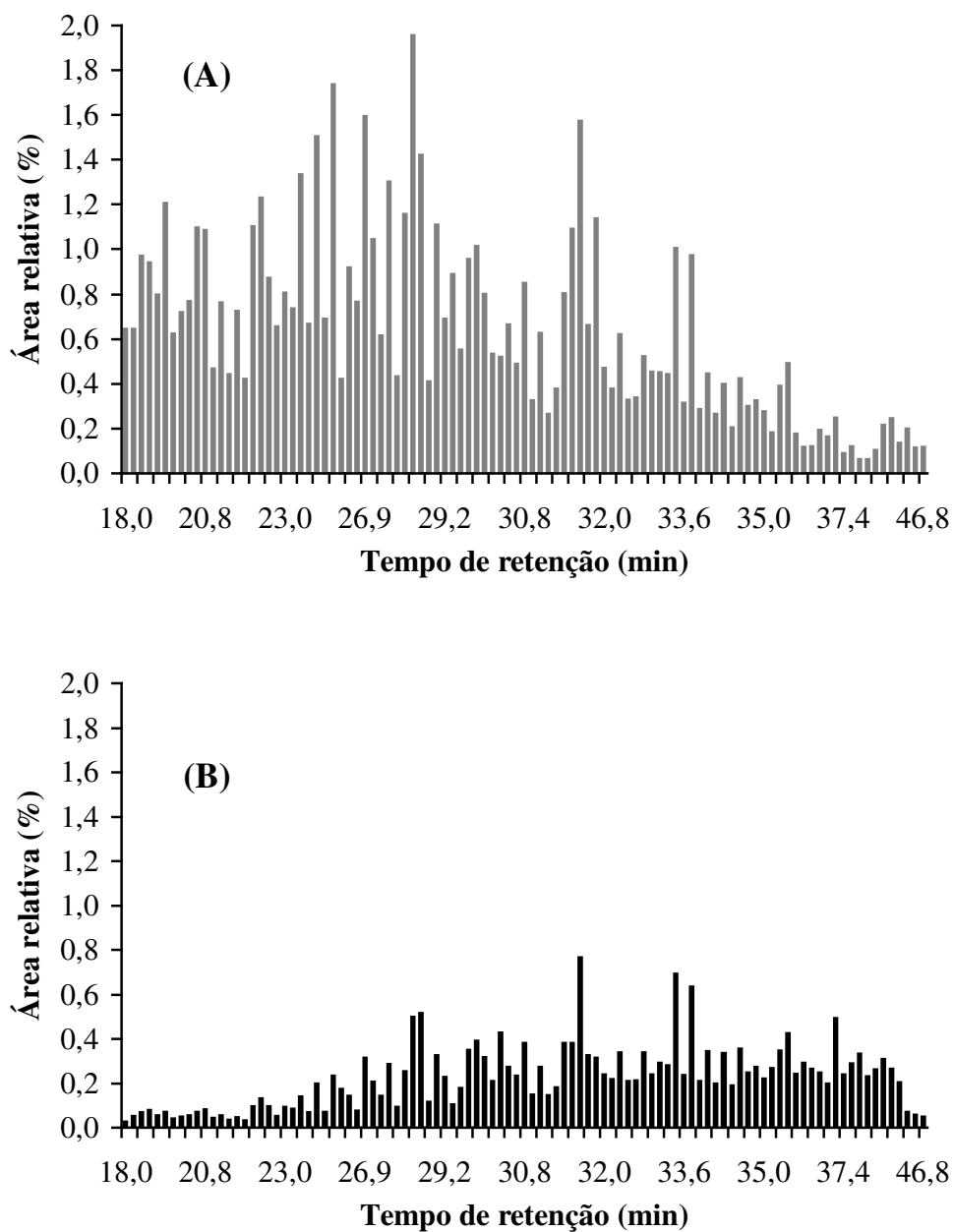


Figura 20: Áreas relativas CG/EM. Razões entre áreas de constituintes presentes na fração aromática de petróleo não irradiado (controle) e o padrão C₁₈ (A) e entre as da fração aromática do petróleo irradiado 60h e o padrão C₁₈ (B) *versus* tempo de retenção.

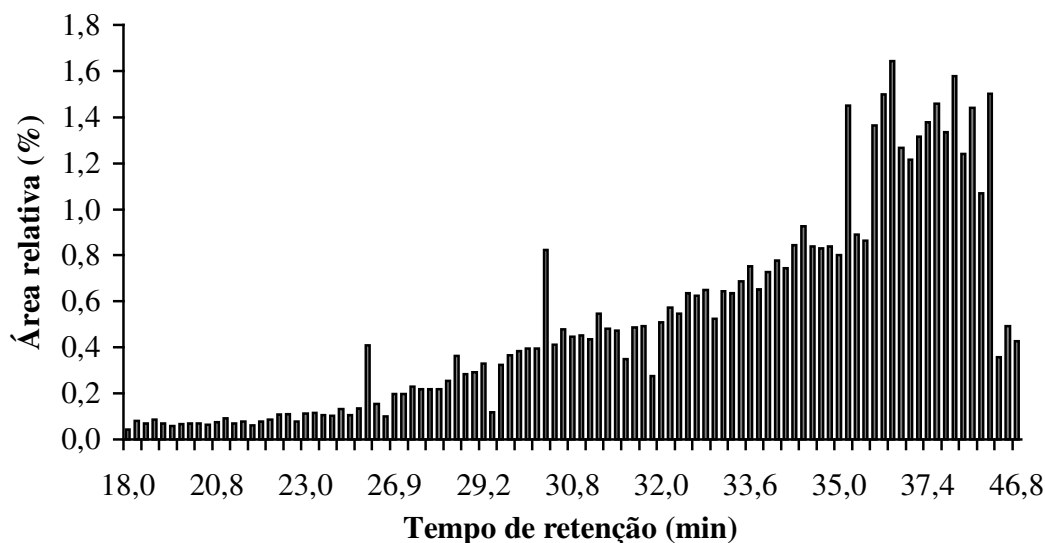


Figura 21: Área relativa CG/EM. Razão entre áreas de constituintes presentes na fração aromática de petróleo irradiado 60 h sob luz solar e seu controle *versus* tempo de retenção.

Na figura 20, que representa áreas cromatografadas por CG/EM da fração aromática de um petróleo irradiado 60 horas sob luz solar e o controle, em relação ao padrão C₁₈, pode ser observado que a região do cromatograma, que compreende tempos de retenção em cerca de 17 a 30 minutos, é também uma região de maior concentração de compostos e com menor pressão vapor. Na figura 21, a razão entre as mesmas áreas exibe maior consumo para componentes com menores massas moleculares, tempos de retenção menores, cujo intervalo compreendido até 25 minutos, segundo biblioteca de dados de fragmentogramas, seria uma região de eluição de naftalenos. Curiosamente, esta razão, entre o petróleo irradiado e o controle (figura 21), guarda certa similaridade com o padrão de consumo do petróleo tratado com peróxido de benzoíla (figuras 18 e 19), quando compostos de menor massa molecular foram os mais consumidos, enquanto que amostras de fração aromática tratadas com ¹O₂ exibiram um padrão exatamente oposto (figura 16). Algumas correlações entre esses padrões de consumo foram discutidas em III.6.

Esses resultados sugerem que, sob irradiação solar, compostos de menores massas moleculares estariam sendo consumidos preferencialmente por radicais livres, embora as análises cromatográficas tenham se limitado, basicamente, a compostos de massa molecular até quatro anéis, fazendo-se necessário complementar esses estudos com análise por fluorescência.

III.6 - CORRELAÇÃO ENTRE CROMATOGRAMAS OBTIDOS DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS AOS DIVERSOS TRATAMENTOS

Na correlação entre os dados de retenção de cada cromatograma obtido em amostras tratadas e controle, utilizou-se o recurso do padrão interno octadecano, cujo tempo de retenção serviu para corrigir as pequenas variações do sistema de análise que poderiam deslocar os tempos de retenção de um mesmo componente. Corrigidos os tempos de retenção para cada componente, a etapa seguinte foi a de uma nova correlação entre as áreas de cromatogramas diferentes que apresentassem tempos de retenção semelhantes, com uma precisão de $\pm 0,03$ minuto, e que foram interpretados como sendo o mesmo componente. Por conta dessa precisão, foram eliminados vários tempos de retenção não coincidentes e poucos pontos puderam ser registrados nos gráficos.

Na figura 22 pode ser observado um fluxograma que representa as amostras submetidas aos tratamentos e em qual etapa foram analisadas por cromatografia gasosa.

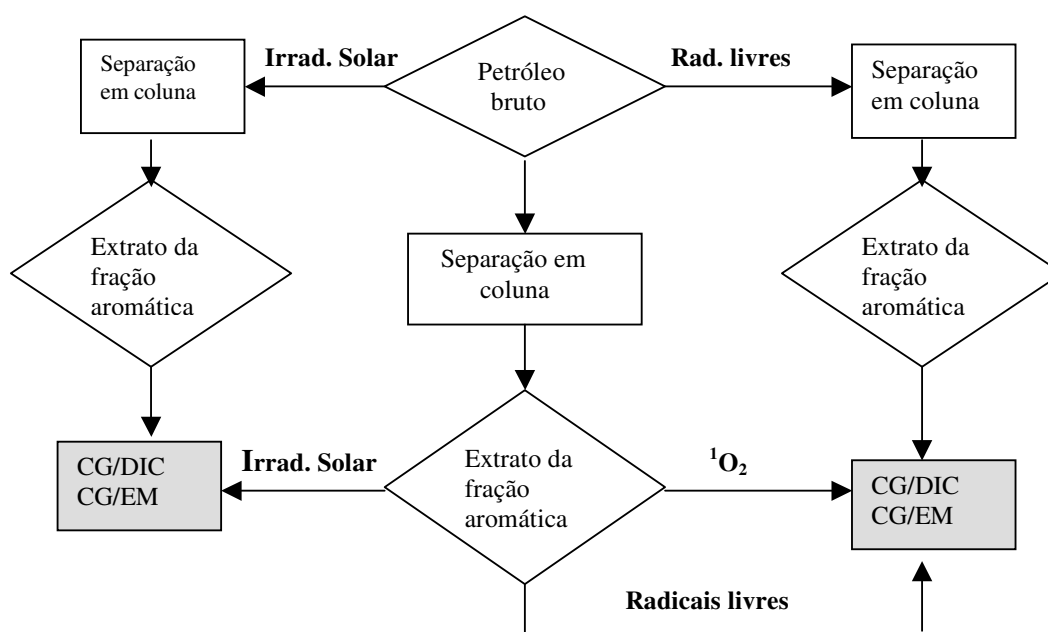


Figura 22: Fluxograma das amostras de petróleo e do extrato da fração aromática submetidas a diversos tratamentos e analisadas por cromatografia em fase gasosa.

III.6.1 - OXIGÊNIO SINGLETE E RADICAIS LIVRES

Na figura 23, podem ser observadas as correlações entre as razões das áreas cromatografadas por CG/DIC. Para a amostra do extrato da fração aromática tratada com $^1\text{O}_2$ durante 120 h (*laser*/TFP), a tendência de consumo dos componentes registrados tem um leve aumento na direção dos tempos de retenção maiores enquanto que para a amostra de fração aromática, obtida do petróleo tratado com 5% de peróxido de benzoíla, há uma tendência constante em quase todos os tempos de retenção no intervalo analisado de 7 a 28 minutos.

Na figura 24, a correlação entre áreas cromatografadas por CG/EM da amostra do extrato da fração aromática tratada com $^1\text{O}_2$ durante 120 h (*laser*/TFP) com a fração aromática do petróleo submetido a tratamento com 20% de peróxido, registrou consumo maior em direção aos tempos de retenção menores, cujo intervalo analisado foi de 19 a 33 minutos.

Na figura 25, que exibe um número menor de componentes correlacionados no intervalo de 27 a 35 minutos, e cujas razões das áreas cromatografadas foram também obtidas por CG/EM, a mesma tendência de consumo se confirmou para amostras de extrato de frações aromáticas tratadas com radicais livres e $^1\text{O}_2$. A partir desses experimentos, o que pode ser observado, a respeito dos componentes presentes na fração aromática e detectados por análise cromatográfica, é que radicais livres são mais reativos a compostos com menor massa molecular ou derivados aromáticos com menor número de anéis, supostamente alquilados, e que oxigênio singlete é mais reativo a compostos derivados com maior massa molecular e maior número de anéis, dentro da faixa analisada (tempo de retenção máximo de 35 minutos). Essa tendência já era evidente nas figuras 18 e 19, cujo consumo para compostos de menor massa molecular, menor tempo de retenção, se acentuou à medida que o teor de peróxido aumentou de 5 para 20% e nas figuras 15 e 16 quando os compostos de maior massa molecular foram mais consumidos quando o tempo de irradiação *laser*/TFP aumentou de 40 para 120 horas.

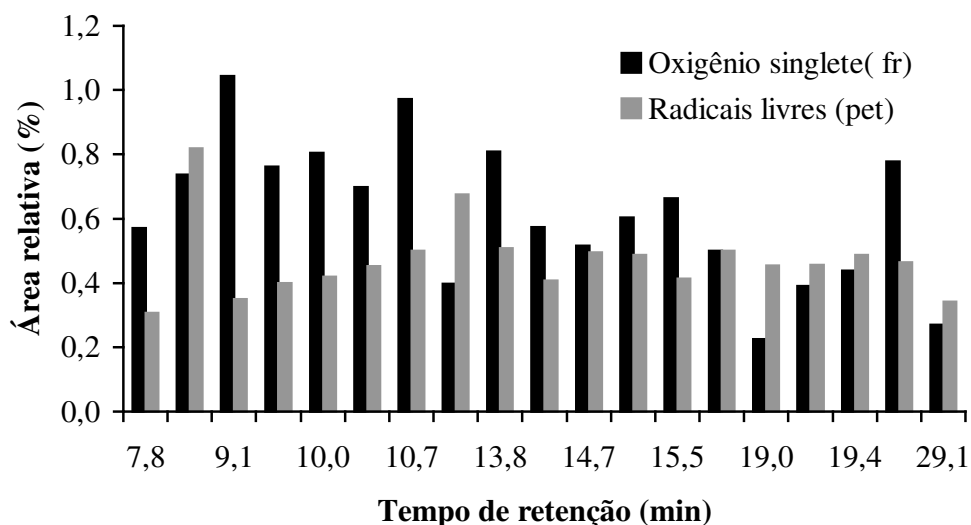


Figura 23: Áreas relativas CG/DIC. Razões entre áreas de constituintes presentes no extrato da fração aromática irradiada 120h com *laser*/TFP ($^1\text{O}_2$) e entre áreas de constituintes presentes na fração aromática de petróleo tratado com 5% peróxido de benzoíla (radicais livres). (**fr**) tratamento efetuado diretamente sobre o extrato da fração aromática. (**pet**) tratamento efetuado diretamente sobre o petróleo

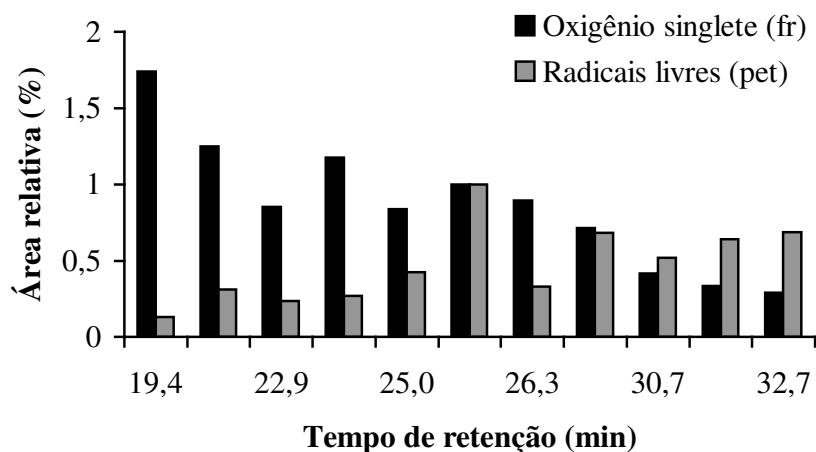


Figura 24: Áreas relativas CG/EM. Razões entre as áreas de constituintes do extrato da fração aromática irradiada 120h com *laser*/TFP e seu controle e entre as da fração aromática de petróleo tratado com 20% peróxido de benzoíla e seu controle. (**fr**) tratamento efetuado diretamente sobre o extrato da fração aromática. (**pet**) tratamento efetuado diretamente sobre o petróleo.

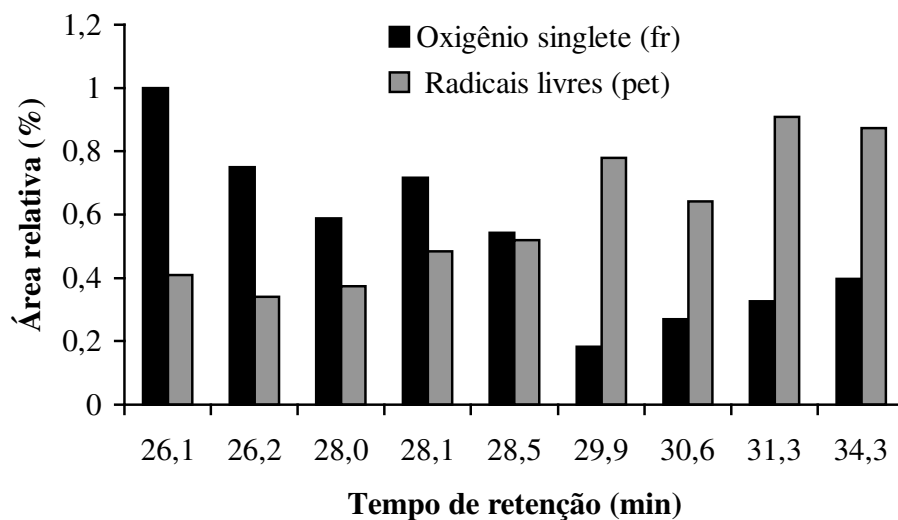


Figura 25: Áreas relativas CG/EM. Razões entre as áreas de constituintes do extrato da fração aromática irradiada 120h com *laser*/TFP e seu controle (oxigênio singlete) e entre as da fração aromática de petróleo tratado com 5% peróxido de benzoíla e seu controle (radicais livres). (**fr**) tratamento efetuado diretamente sobre o extrato da fração aromática. (**pet**) tratamento efetuado diretamente sobre o petróleo.

II. 6.2 -IRRADIAÇÃO SOLAR

Na figura 20, que representa áreas cromatografadas por CG/EM da fração aromática do petróleo irradiado 60 horas sob luz solar e o controle, pode ser observado que a região do cromatograma, que compreende tempos de retenção em cerca de 17 a 30 minutos é também uma região de maior concentração de compostos e de maior pressão de vapor. Na figura 21, a razão entre as mesmas áreas exibe um maior consumo para componentes com menores massas moleculares, tempo de retenção menores, cujo intervalo compreendido até 25 minutos, segundo biblioteca de dados de fragmentogramas, seria a região de eluição de naftalenos. Curiosamente, esta razão entre o petróleo irradiado e o controle (figura 21), guarda certa similaridade com o perfil do petróleo tratado com peróxido de benzoíla (figuras 24 e 25), quando compostos de menores massas foram os mais consumidos. Entretanto, quando se observa a irradiação solar direta da fração aromática (figura 17), a razão entre áreas cromatografadas da fração irradiada 60 minutos e o controle, exibiu um maior consumo para tempos de retenção menores como o do petróleo irradiado no sol que decresceu até cerca de 33 minutos, tendência que se inverteu a partir de 33 minutos aumentando o consumo para os compostos com maiores tempos de retenção, valor de razão decrescente, tendência observada na mesma região quando amostras de fração aromática foram tratadas com $^1\text{O}_2$. Este fato pode significar que na fração aromática o papel do oxigênio singlete seja mais efetivo, pois o tempo de vida dessa espécie é aumentado em meio diluído de petróleo (Guedes, 1998). Possivelmente na irradiação solar de petróleo bruto, o papel dos radicais livres na fotodegradação e intemperismo dos compostos seja predominante enquanto que na irradiação solar da fração aromática em solução, como um petróleo diluído, os dois mecanismos sejam competitivos.

III.7 - ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA

III.7.1 - Considerações

A fração aromática pode ser considerada a fração mais fluorescente do petróleo porque concentra as moléculas poliaromáticas condensadas e que, em sua maioria, absorvem e emitem bem nesta região (Calhoun & Burrows, 1992). Portanto, a fluorescência sincronizada de uma amostra diluída de petróleo, representa moléculas que fluorescem em regiões características e bem conhecidas. Espectros de fluorescência da fração aromática de um petróleo bruto, onde tais compostos estão concentrados, foram muito similares ao de petróleo diluído.

Na figura 26, pode ser observado um espectro de fluorescência sincronizada da fração aromática obtida a partir de um petróleo bruto, onde regiões características a alguns HPA foram indicadas.

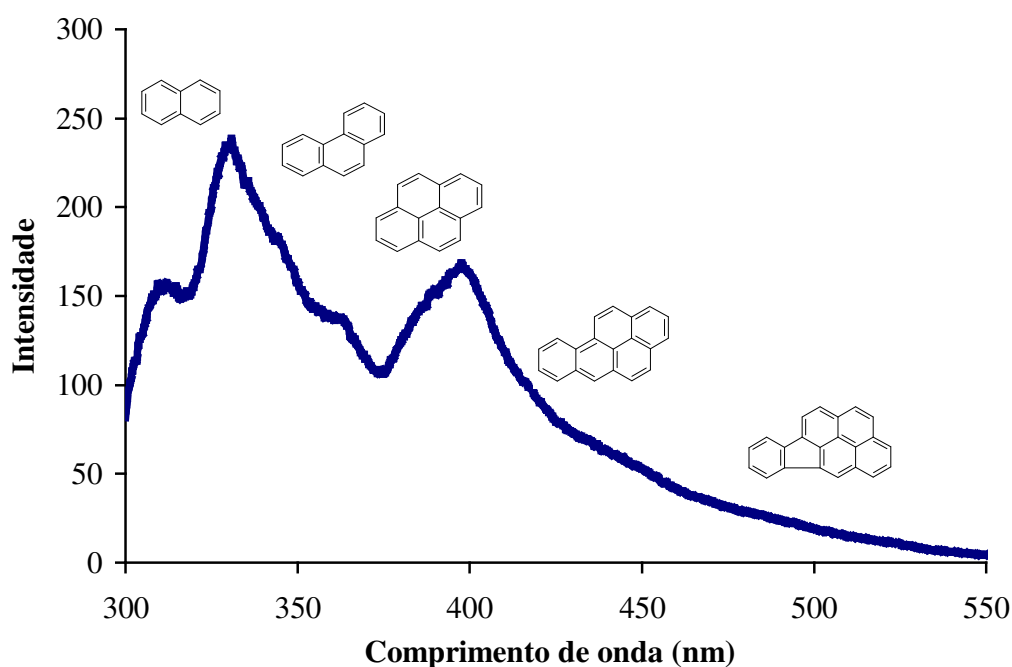


Figura 26: Espectro de fluorescência sincronizada de fração aromática obtida de petróleo bruto indicando regiões do espectro características de alguns HPA. (emissões citadas na tabela 1).

III.8 - ESTUDO POR FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA DA REATIVIDADE DA FRAÇÃO AROMÁTICA

III.8.1 – DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA SOB AÇÃO DE RADICAIS LIVRES

III.8.1.a - Absorção eletrônica (UV-VIS)

O espectro de absorção do petróleo nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo, em regra geral, é sem estrutura (Mullins *et al*, 1992). Existe uma absorção mais intensa a 260 nm com uma longa cauda que segue em direção aos comprimentos de onda maiores e que pode ser visto na figura 27 (Guedes, 1998).

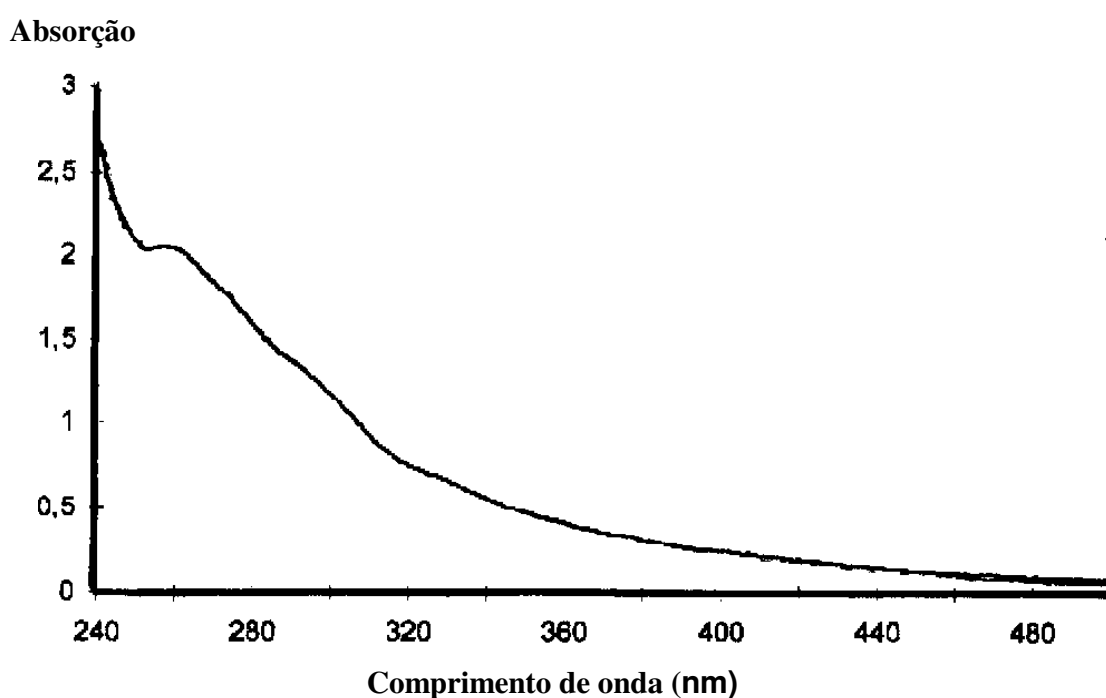


Figura 27: Espectro de absorção UV e VIS de petróleo (Guedes, 1998).

Espectros de absorção eletrônica na região de UV próximo e visível para a fração aromática foram semelhantes ao do petróleo bruto. Todas as amostras de frações aromáticas tratadas e não tratadas foram analisadas apenas para controle da concentração de trabalho utilizada nas medidas de fluorescência. A diluição feita com DCM teve a finalidade de evitar que a absorção máxima na região de 300nm não ultrapassasse 0,1 (o intervalo de análise foi de 300 – 500 nm). O controle da absorção de soluções medidas por fluorescência é fundamental para evitar a interferência provocada pelo efeito filtro já mencionado em I.5.2.

III.8.1.b - Análise por fluorescência sincronizada

As alterações sofridas nas frações aromáticas tratadas com 5% de peróxido de benzoíla em relação ao controle estão representadas na figura 28. Na figura 29, onde foi representada a razão entre as intensidades de fluorescência da amostra tratada e do controle, pode ser observado, de um modo geral, o aumento de consumo em direção aos comprimentos de onda maiores até cerca de 450 nm. No entanto, na faixa entre 356 e 390 nm, região de fluorescência de compostos com 3 anéis, há uma pequena elevação na curva, significando diminuição do percentual consumido. O consumo volta a aumentar na região de 390- 450 nm, região de compostos de quatro e cinco anéis, compostos que podem estar sendo mais consumidos devido ao menor comprometimento de suas aromaticidades. Entre 450 e 500 nm o consumo diminuiu mais uma vez, com a elevação da curva, mas ainda com valores maiores do que os da região entre 300 e 410 nm. A região de 300 a 340nm é característica de compostos com dois anéis, que são provavelmente compostos naftalênicos alquilados vistos por CG/EM (figura 12) e que estão no petróleo em maior concentração.

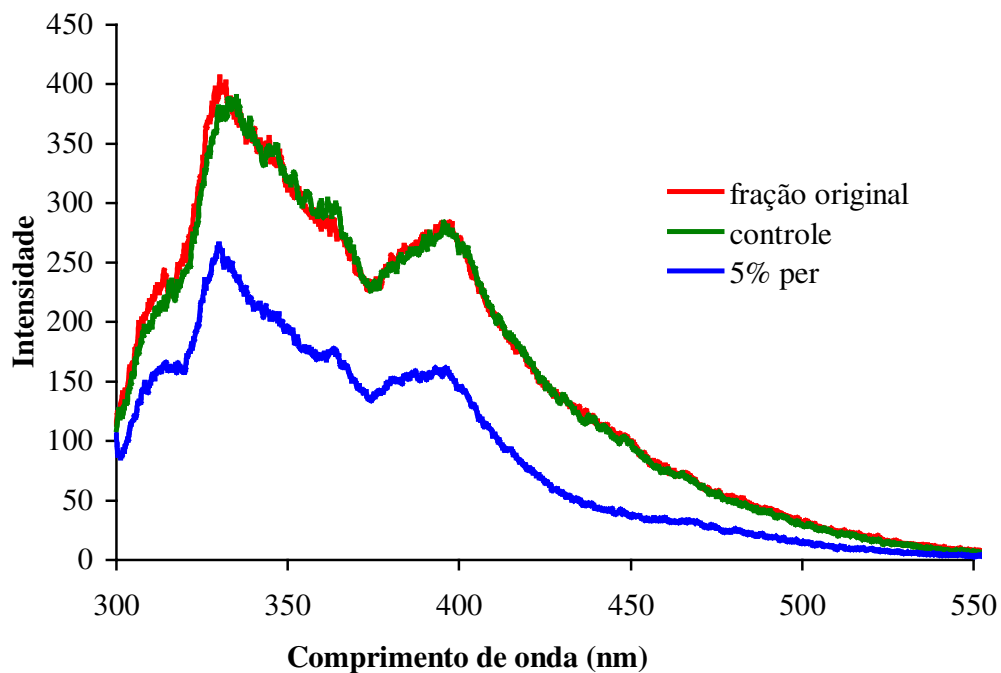


Figura 28: Espectro de fluorescência sincronizada. Fração aromática original (sem qualquer tratamento). Extrato da fração aromática tratada 5% de peróxido de benzoíla. Amostra controle colocada sob as mesmas condições da tratada, sem adição de peróxido de benzoíla.

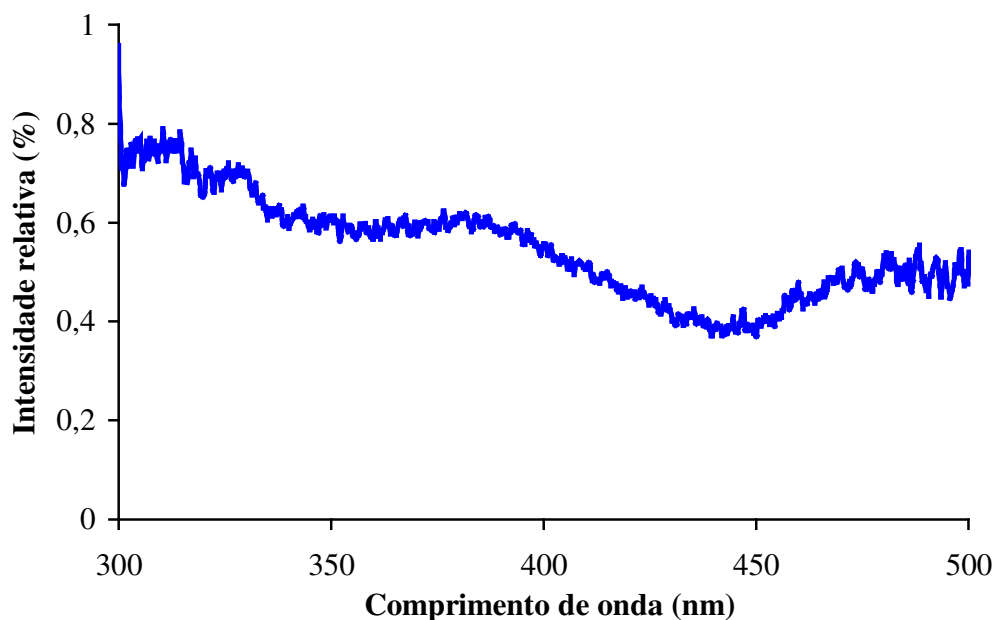


Figura 29: Intensidade relativa – Fluorescência sincronizada. Razão entre intensidades da fração aromática (extrato) tratada com 5% peróxido de benzoíla e o controle.

III.8.2 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA SOB AÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETE

III.8.2.a - Considerações

O TFP foi adicionado à fração aromática exclusivamente como um gerador de oxigênio singlete no sistema. Por ser muito fluorescente, ele interfere através do efeito filtro (I.5.2) nas medidas de fluorescência dos compostos aromáticos podendo diminuir a intensidade relativa de fluorescência dos compostos aromáticos em análise. Por essa razão, as amostras tiveram que sofrer uma extração da TFP antes da análise por fluorescência. A metodologia empregada foi descrita em III.8.3.

III. 8.2.a.1 - Absorção eletrônica (UV-VIS)

Os espectros de absorção eletrônica na região de UV próximo e visível para as frações aromáticas do petróleo irradiadas e não irradiadas por *laser*/TFP foram realizados tanto para controle da concentração de trabalho para as análises de fluorescência quanto para a confirmação da eficiência de extração da TFP (III.8.3). No primeiro caso, a absorção máxima na região de 300 nm, correspondente à fração aromática, não ultrapassou 0,1 e a banda em 512 nm, característica da TFP, não consumida após irradiação indicou que não houve degradação da TFP. No segundo caso, após irradiação e extração da TFP, a banda em 512 nm foi reduzida à absorção zero.

III.8.2.a.2 - Análise por fluorescência sincronizada

As alterações sofridas nas frações aromáticas expostas ao *laser*/TFP (632,8 nm), foram investigadas por fluorescência sincronizada .

Na figura 30, onde aparecem os espectros de fluorescência das frações aromáticas irradiadas com *laser*/TFP e não irradiada (controle), uma diminuição de fluorescência também é observada, possivelmente devida às interações químicas entre os compostos fluorescentes e $^1\text{O}_2$ formado no processo de irradiação com o *laser*. Entretanto,

aparentemente os compostos aromáticos fluorescentes não apresentaram alta reatividade ao $^1\text{O}_2$, já que a redução de fluorescência só foi significativa depois de muitas horas de irradiação.

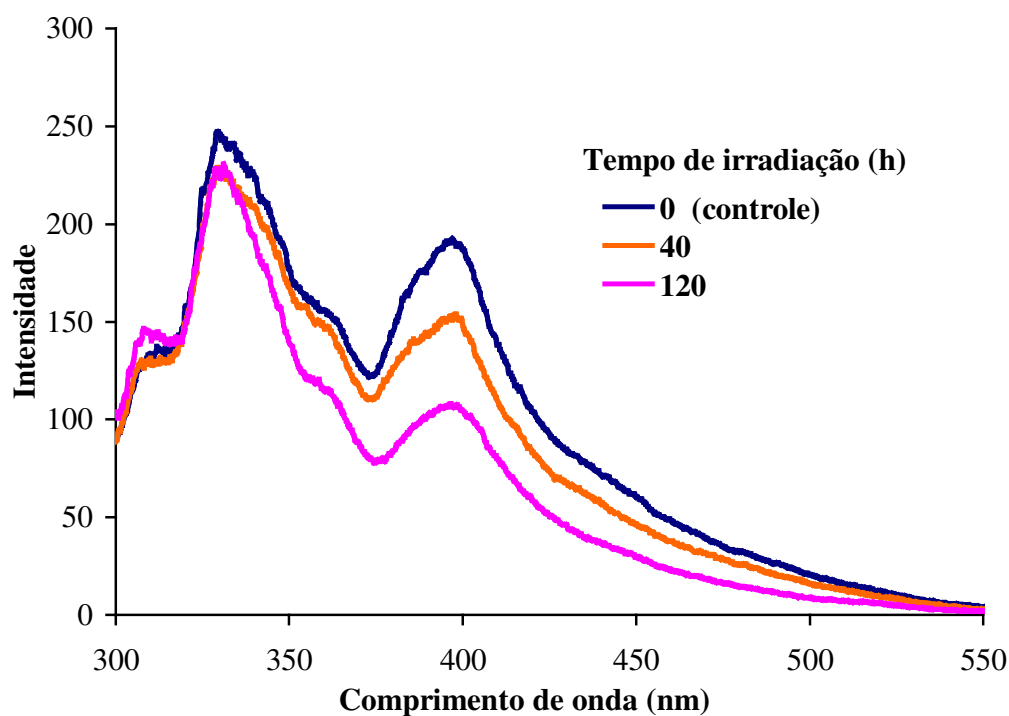


Figura 30: Espectro de fluorescência sincronizada. Extrato da fração aromática irradiada com *laser*/TFP ($^1\text{O}_2$) durante 40h e 120h e amostra controle (0h), não irradiada.

Na figura 31, construída a partir da razão entre as intensidades de fluorescência das amostras irradiadas e do controle, podemos observar uma linha descendente em direção aos comprimentos de onda maiores e verificar que no intervalo analisado de 300 a 500 nm, o maior tempo de irradiação (120 horas) mostrou tendência de maior consumo para os compostos que fluorescem em comprimentos de onda superiores. Alguns hidrocarbonetos poliaromáticos condensados com 4 ou mais anéis fluorescem nesta faixa do espectro (figura 26).

É conhecido que, sob condições favoráveis (acceptor reativo e um longo tempo de vida do $^1\text{O}_2$), o rendimento quântico de fotooxigenação é equivalente ao rendimento do tripleto do sensibilizador (Olmsted, 1980). Para aceptores pouco reativos e/ou solventes nos

quais o tempo de vida do $^1\text{O}_2$ é curto, o rendimento quântico da reação depende da concentração do aceptor.

Na irradiação durante 40h com *laser* da fração aromática adicionada de TFP, que é o único que absorve luz em 632,8 nm, a maior redução na intensidade de fluorescência dentro de um mesmo espectro foi de apenas 20% (figura 31), registrada para comprimentos de onda superiores a 400 nm. Embora o TFP seja um bom gerador de $^1\text{O}_2$ e em amostras diluídas as barreiras para difusão estejam diminuídas, os componentes mais fluorescentes das amostras de fração aromática não foram tão reativos quanto esperado. A redução de fluorescência foi mais significativa somente após 40 horas de irradiação, apesar da alta concentração de $^1\text{O}_2$ produzida. No experimento descrito em III.1.5.a.1, o sistema *laser*/TFP foi capaz de reduzir em segundos a fluorescência do DFBB (figura 6). No entanto, como a relação entre a formação de $^1\text{O}_2$ devido a absorção de luz solar pela fração aromática e o $^1\text{O}_2$ produzido pelo *laser* (III.1.5.a.2) não é conhecida, o tempo de irradiação não indica a reatividade dos compostos aromáticos a $^1\text{O}_2$ no meio ambiente. Todavia, após irradiação de 40 horas com *laser*/TFP (figura 31), a diminuição de fluorescência se acentua à medida que aumenta o comprimento de onda na região de fluorescência de compostos de maior massa molecular. E portanto, esses resultados parecem indicar que os componentes fluorescentes com maior número de anéis e que possuem energia mais baixa (figura 26), são os mais reativos e preferencialmente degradados pelo $^1\text{O}_2$.

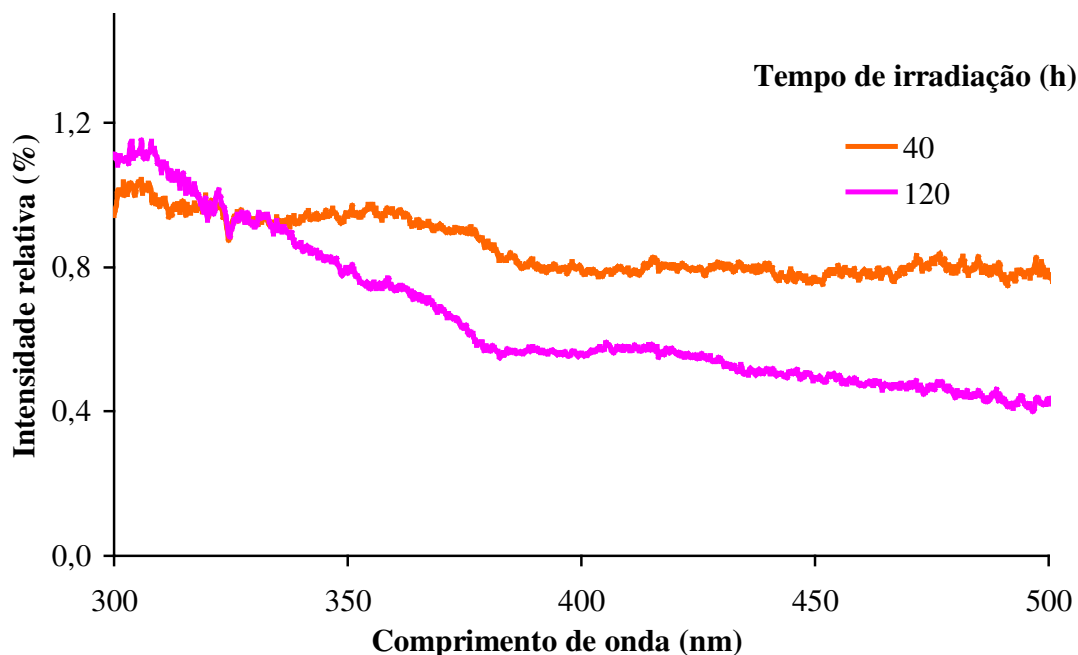


Figura 31: Intensidade relativa – Fluorescência sincronizada. Razão entre intensidades da fração aromática (extrato) irradiada com *laser*/TFP ($^1\text{O}_2$) durante 40h e 120h e amostra controle, não irradiada.

III.8.3 - Estudo da eficiência de recuperação dos compostos aromáticos durante a extração da TFP em coluna de sílica

III.8.3.a - Considerações

Na metodologia desenvolvida nesta tese, investigou-se um meio de extração da TFP que preservasse os compostos aromáticos na fração em estudo. Foi verificado que mesmo em baixas concentrações na mistura analisada o TFP provocou uma interferência significativa capaz de inibir a fluorescência dos compostos de interesse. Para eliminar este problema, o corante foi extraído das amostras irradiadas que sofreram adição de TFP, eluindo-se em uma nova coluna de sílica não ativada. A nova coluna, com as mesmas

características da coluna citada em II.5, contudo, não deveria reter os compostos aromáticos originais ou residuais presentes na fração em estudo. Depois da extração da TFP, a solução analisada não exibiu a cor nem a fluorescência da TFP.

III.8.3.b - Estudo inicial por fluorescência sincronizada

Inicialmente, o extrato da fração aromática, sem adição de TFP, foi previamente eluído na coluna como estudo de referência, utilizando-se diversos volumes da mistura benzeno: hexano (1:1) para arraste. Foram feitas medidas de intensidade de fluorescência para fração aromática antes e depois de eluída, com diluições corrigidas, até que todos os constituintes fossem extraídos. Os resultados mostraram que para 2 mL do extrato da fração aromática eluídos pela segunda vez na coluna de sílica não ativada, sem perda dos analitos da fração, foram necessários 24 mL de hexano:benzeno (1:1).

III.8.3.c - Sobre o desenvolvimento da metodologia de extração da TFP

Os espectros iniciais de absorção eletrônica UV-VIS e de fluorescência sincronizada da fração aromática em estudo determinaram a concentração de partida da fração aromática antes da adição e extração da TFP. O TFP foi adicionado ao extrato da fração aromática e a absorção UV-VIS foi novamente medida desta vez para verificar a intensidade da banda de TFP em 632,8 nm. Em seguida, o HCl foi adicionado à mistura com a finalidade de polarizar o meio e facilitar a extração da TFP com a formação do dicátion, que se evidencia pela modificação da cor violeta para verde. A mistura acidificada foi colocada no topo de uma coluna de sílica não ativada, que diminui a retenção dos compostos aromáticos, mas que retém o TFP. Os volumes da solução, hexano:benzeno (1:1), adicionados em parcelas, foram eluídos consecutivamente pela coluna e recolhidos separadamente para que seus respectivos espectros de fluorescência revelassem a involução de extração dos compostos aromáticos.

III.8.3.d - Controle por fluorescência sincronizada

Os resultados por fluorescência sincronizada mostraram que houve recuperação integral dos analitos com o volume total de solvente utilizado e que o TFP foi completamente extraído. Os espectros de fluorescência foram registrados para as frações em separado e posteriormente para as frações em conjunto, corrigindo-se, para as análises, as diluições realizadas durante a extração. Essa metodologia de extração da TFP (III.8.3.c) foi adotada como padrão para todas as amostras de extrato da fração aromática irradiadas com *laser* e que sofreram adição de TFP.

III.8.3.e - Controle por absorção eletrônica (UV-VIS)

Também foi possível monitorar a extração total da TFP adicionado ao extrato da fração aromática, a partir do desaparecimento da banda intensa de absorção da TFP em 513 nm no espectrofotômetro UV-VIS.

III.8.4 - DEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO AROMÁTICA SOB IRRADIAÇÃO SOLAR

III.8.4.a - Absorção eletrônica (UV-VIS)

Os espectros de absorção eletrônica na região de UV próximo e visível para as frações aromáticas irradiadas e não irradiadas foram realizados apenas para controle da concentração de trabalho para as análises de fluorescência. A diluição utilizada exibiu uma absorção máxima na região de 300nm que não ultrapassou 0,1.

III.8.4.b - Análise por fluorescência sincronizada

A figura 32 revela que o extrato das frações aromáticas, irradiadas diretamente sob luz solar, foram degradadas rapidamente em 1 hora, apresentando velocidade de consumo muito maior do que a do petróleo irradiado, sugerindo que a velocidade de reação é modificada com o meio diluído.

Na figura 33, que exibe a razão entre as intensidades de fluorescência, o perfil da curva a partir de 380 nm deixou de ser descendente e passou a ser constante para os comprimentos de onda superiores.

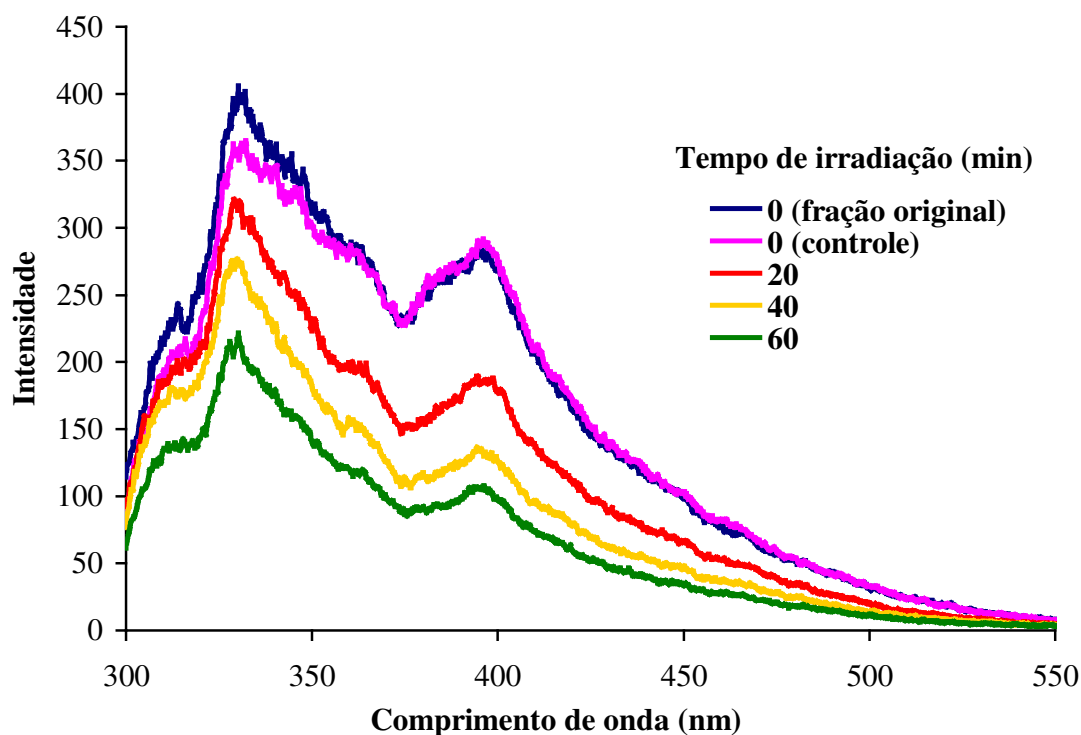


Figura 32: Espectros de fluorescência sincronizada. Extrato da fração aromática original (sem qualquer tratamento). Extrato da fração aromática irradiada com luz solar durante 20 min, 40 min e 60 min e amostra controle, submetida às mesmas condições das irradiadas, mas protegida da luz solar.

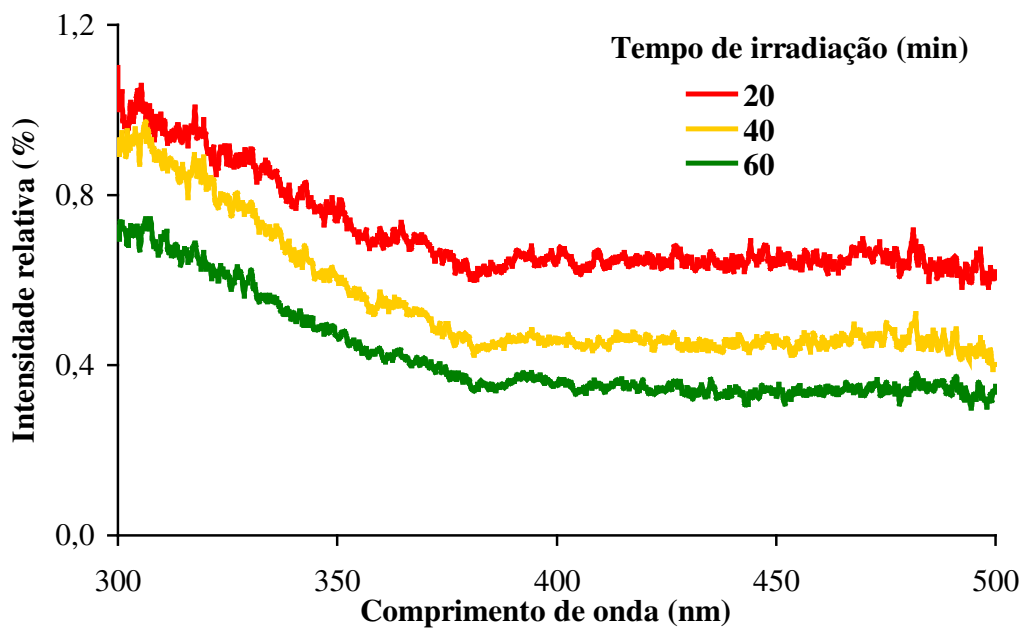


Figura 33: Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre intensidades da fração aromática (extrato) irradiada com luz solar durante 20min, 40min e 60min e a amostra controle, submetida às mesmas condições das irradiadas, mas protegida da luz solar.

III.8.5 - INFLUÊNCIA DO MEIO OXIGENADO NA FRAÇÃO AROMÁTICA DURANTE A IRRADIAÇÃO SOLAR - ESTUDO POR FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA

Outro aspecto importante estudado foi a influência do oxigênio durante a irradiação da fração aromática. Como já visto na figura 32, 45 minutos de exposição solar reduziram a fluorescência em cerca de 40%. Para esse experimento, as mesmas considerações e procedimentos do item III.4.5.a foram feitos, com exceção de que as amostras foram purgadas com nitrogênio antes da irradiação solar, eliminando-se o oxigênio no sistema. Na figura 34 pode ser observado que após 45 minutos de exposição, a intensidade de fluorescência da amostra irradiada em meio desoxigenado se mostrou semelhante ao controle, amostra que não sofreu irradiação, ao contrário da amostra saturada de ar que apresentou redução na intensidade de fluorescência. Esse resultado demonstrou que o consumo dos compostos aromáticos detectáveis na região de análise de fluorescência foi inibido pela ausência de oxigênio.

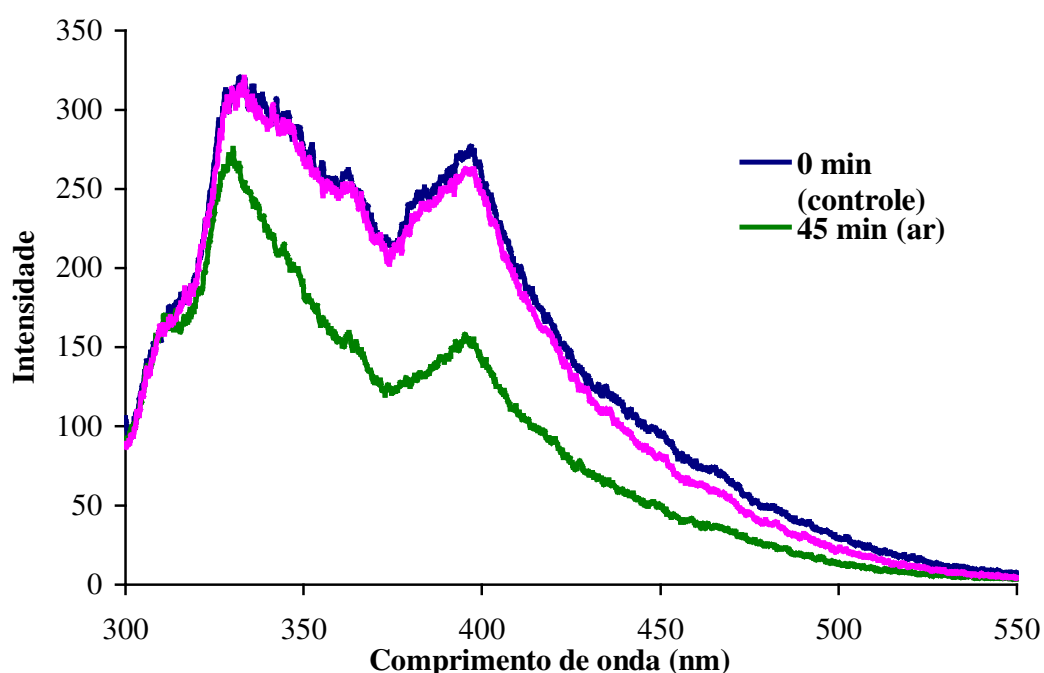


Figura 34: Espectros de fluorescência sincronizada. Extrato da fração aromática irradiada sob luz solar durante 45min em meios oxigenado (ar) e não oxigenado (N₂) em ampolas seladas. Amostra controle, submetida às mesmas condições de irradiação, sem contudo ser selada.

Em sistemas saturados com ar, as reações de fotooxigenação poderiam ocorrer juntamente com outras reações que não envolvesse o oxigênio. Essas reações também consumiriam os componentes fluorescentes da fração e seriam evidenciadas pela diminuição acentuada na fluorescência da amostra irradiada. No entanto, como foi visto na figura 34, nos sistemas desoxigenados (N_2), não houve qualquer diminuição de fluorescência para as amostras irradiadas, e isto demonstra que dentro das condições experimentais realizadas, os processos de degradação sem oxigênio não ocorreram, como a formação de dímeros por HPA encontrados em petróleo, já reportados por Bouas-Laurent *et al* (1980). Esses dímeros, por exemplo, não fluoresceriam nesta região. Outra possibilidade é que, tendo em vista que essas reações são favorecidas em meios concentrados (óleo bruto) e na ausência de oxigênio (Bouas-Laurent *et al*, 1980), os iniciadores do processo de dimerização não estejam presentes na fração aromática, que irradiada separadamente não exibe qualquer mudança.

Também tem sido reportado que petróleo bruto irradiado com e sem oxigênio apresentou pouca diferença na alteração fotoquímica nas primeiras 2 horas de exposição solar. A diminuição de fluorescência, 17,5% (com O_2) e 14,3% (sem O_2) foi atribuída a fotodimerização (Guedes, 1998). No entanto, no caso de amostras diluídas irradiadas, como a fração aromática aqui estudada, a dimerização não pode ser considerada um aspecto importante para as alterações fotoquímicas aqui observadas.

III.9 - ESTUDO POR FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA DA REATIVIDADE DO PETRÓLEO

III.9.1 - Considerações Gerais

Neste trabalho foram realizados experimentos preliminares com o propósito de otimizar a concentração ideal de peróxido de benzoíla em petróleo bruto. As primeiras concentrações escolhidas de 0,25%; 0,5% e 1% p/p, que mostraram eficácia na modificação da fluorescência do petróleo diluído em outros trabalhos realizados (Souza, 2004), não foram suficientes para modificar significativamente a fluorescência das frações aromáticas. Portanto as concentrações de peróxido de benzoíla para estudo da fração aromática tiveram que ser maiores e foram definidas em 5%, 10% e 20% p/p de peróxido de benzoíla sobre o petróleo, e serviram como base para os tratamentos anteriores realizados nos sistemas com marcadores químicos e com fração aromática descritos em II.7.1.b e II.8.2.a, respectivamente.

III.9.2 - DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO SOB AÇÃO DE RADICAIS LIVRES

III.9.2.a - Absorção eletrônica (UV-VIS)

Os espectros de absorção eletrônica na região de UV próximo e visível para as frações aromáticas obtidas do petróleo tratado com peróxido de benzoíla e os controles foram realizados apenas para controle da concentração de trabalho para as análises de fluorescência na diluição de 1:50 v/v em DCM. A absorção máxima na região de 300 nm não ultrapassou 0,1.

III.9.2.b - Fluorescência sincronizada

Na figura 35, aparecem os espectros de fluorescência da fração aromática de cada amostra de petróleo bruto tratado a 90°C com peróxido de benzoíla nas concentrações de 5%, 10% e 20% p/p sobre o petróleo e o controle correspondente. O efeito de degradação pode ser percebido a partir da redução de fluorescência das amostras tratadas, e essa redução mostrou-se proporcional às quantidades de peróxido de benzoíla adicionadas à reação. Acredita-se que essa diminuição de fluorescência seja devida a interações químicas, entre os radicais livres gerados no processo térmico e o petróleo. Quando o meio reacional foi apenas aquecido não se observaram diferenças significativas na fluorescência. À primeira vista, as alterações pareciam um pouco mais pronunciadas em uma região do espectro, onde estão localizados os compostos aromáticos de maior massa molecular, com um maior número de anéis.

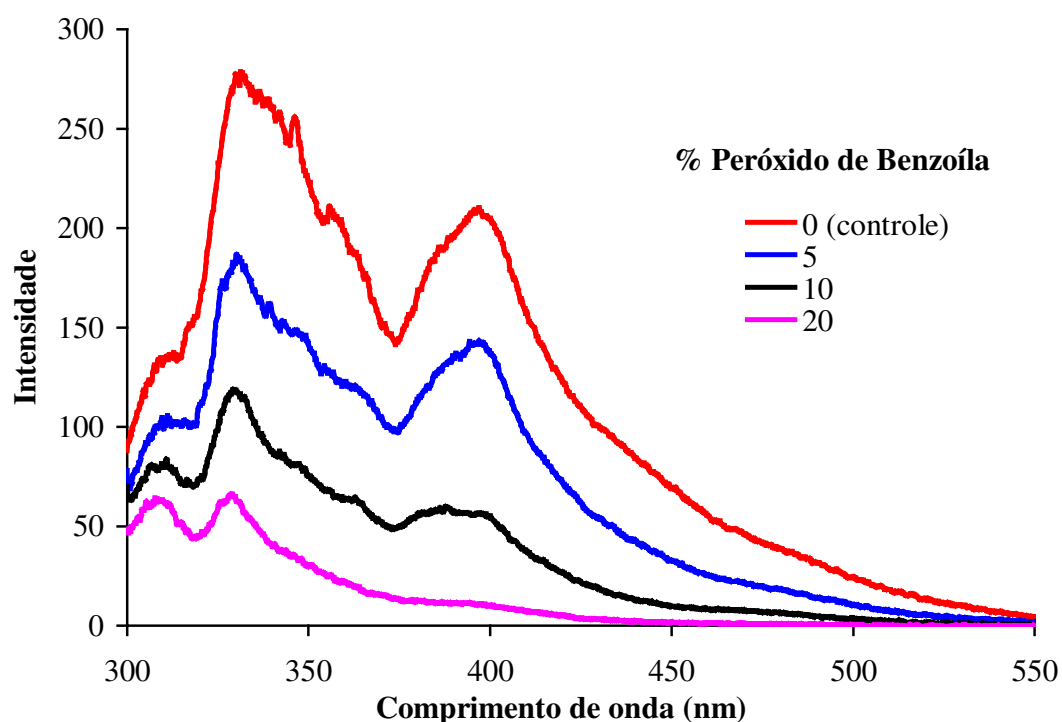


Figura 35: Espectros de fluorescência sincronizada. Fração aromática de petróleo bruto tratado com 5%, 10% e 20% de peróxido de benzoíla e amostra controle, submetida às mesmas condições, sem adição de peróxido de benzoíla.

Entretanto, na figura 36, que representa as razões de intensidade de fluorescência entre as amostras tratadas e o controle, pode ser visto que as amostras com 20% peróxido foram quase que totalmente consumidas em toda extensão do espectro, enquanto que as tratadas com 5% de peróxido apresentaram um “vale” na intensidade de fluorescência na região de 320 a 370 nm e um “platô” entre 370 e 400 nm, que após 400 nm recomeça a descer. Portanto, pode ser observado que a diminuição de fluorescência é mais acentuada tanto na região de compostos com dois e três anéis aromáticos, 320-370 nm, quanto para compostos com número de anéis maior que cinco (figura 26). Estes resultados podem indicar que os componentes fluorescentes mais reativos em menor comprimento de onda sejam derivados mais alquilados e em maior concentração na fração, e portanto, preferencialmente degradados pelos radicais livres, enquanto que no consumo da região de maiores comprimentos de onda, o efeito predominante seria o já citado, o de menor comprometimento de suas aromaticidades.

Estudos de fluorescência mostraram que o petróleo diluído em clorobenzeno também sofreu degradação térmica em um processo via radicais livres, gerados por peróxido de benzoíla (Souza, 2004), e apresentou um perfil de consumo semelhante ao obtido nesta tese.

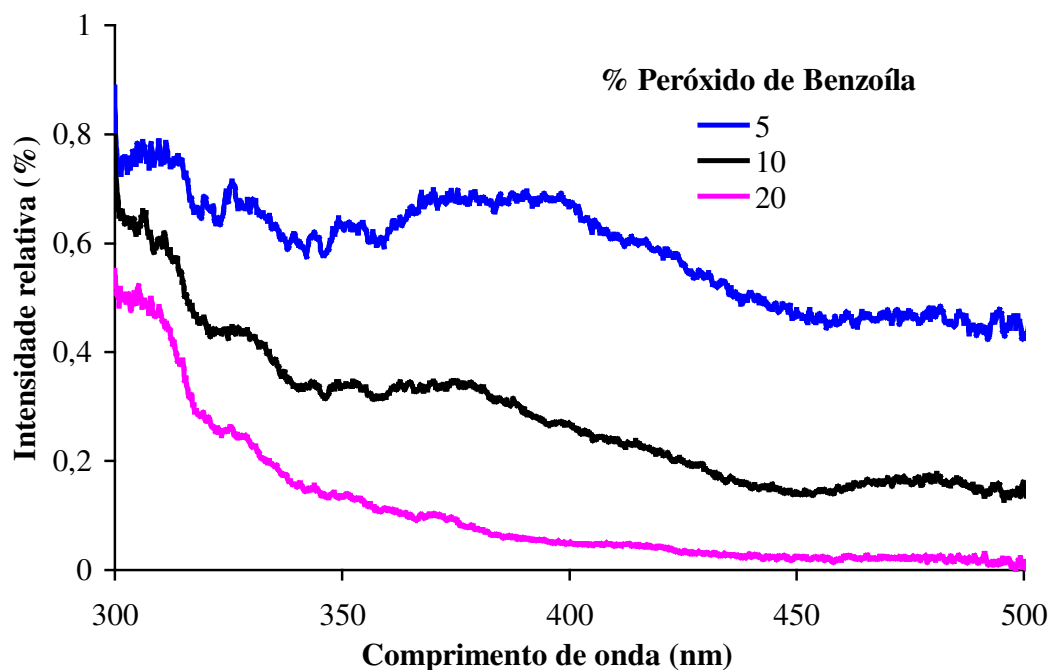


Figura 36: Intensidades relativas – Fluorescência sincronizada. Razões entre intensidades da fração aromática de petróleo tratado com 5%, 10% e 20% peróxido de benzoíla e a amostra controle, submetida às mesmas condições, sem adição de peróxido de benzoíla.

III.9.3 – DEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO SOB AÇÃO DA LUZ SOLAR

III.9.3.a - Absorção eletrônica (UV-VIS)

Os espectros de absorção eletrônica na região de UV próximo e visível para as frações aromáticas obtidas do petróleo irradiado durante 20, 40 e 60 horas e os controles foram realizados apenas para controle da concentração de trabalho para as análises de fluorescência na diluição de 1:50 v/v em DCM. A absorção máxima na região de 300 nm não ultrapassou 0,1.

III.9.3.b - Fluorescência sincronizada

Na figura 37 aparecem os espectros de fluorescência da fração aromática do petróleo irradiado 20, 40 e 60 horas sob irradiação solar e o controle 60 horas. As intensidades de fluorescência foram comparadas no intervalo de 300 a 550 nm e sugerem que o principal processo que conduz à perda de fluorescência é fotoquímico. Após 20 horas de irradiação, existe uma diminuição na intensidade de fluorescência em relação a um petróleo não irradiado e que prossegue diminuindo à medida que o tempo de irradiação aumenta para 40 e 60 horas. No entanto, podemos observar que a diminuição de fluorescência é mais acentuada para maiores comprimentos de onda, região de fluorescência de compostos com maior número de anéis aromáticos, o que pode indicar que estes componentes fluorescentes são mais reativos e preferencialmente degradados pela irradiação solar. De fato, esperava-se que certos constituintes poliaromáticos fossem preferencialmente transformados e os espectros de fluorescência comprovaram tais alterações. Este fato pode ser melhor observado na figura 38, onde estão representadas as razões entre os espectros, que exibe um perfil descendente à medida que o comprimento de onda aumenta. Se as razões entre as intensidades das amostras irradiadas por 60 h e 20h e não irradiada é de 0,6 e 1,0 a 300 nm e de 0,25 e 0,80 a 450 nm, isto significa dizer que alguns constituintes fluorescentes do petróleo estão sendo preferencialmente transformados. Neste caso, alterações importantes, associadas ao intemperismo fotoquímico sofrido pelo petróleo podem estar ocorrendo na região de 450 nm, onde fluorescem os poliaromáticos com mais de 5 anéis e heterocíclicos. E ainda, é possível observar que o consumo na região de 300-312 nm, região de fluorescência de diaromáticos, é menor e pode significar que a volatilização de frações mais leves ou a polimerização fotoquímica no decorrer da irradiação (Thominette & Verdu, 1984b) não é importante.

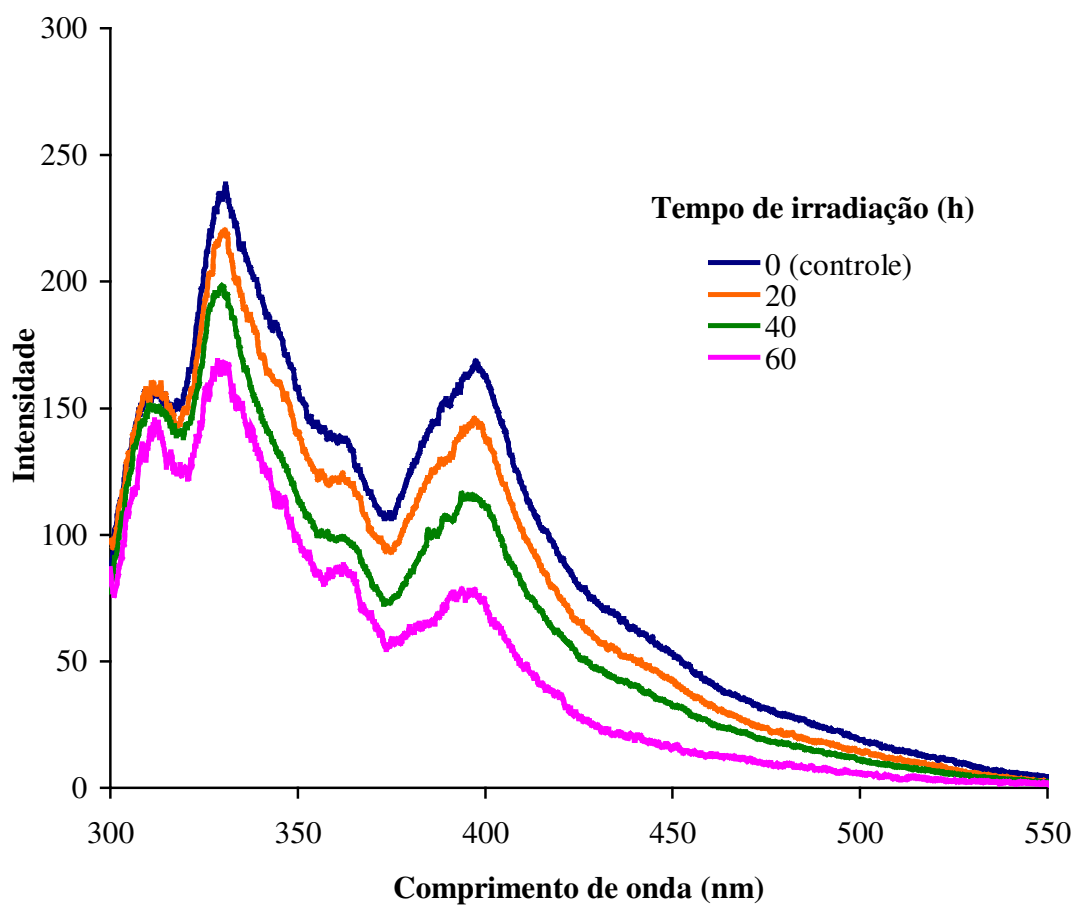


Figura 37: Espectros de fluorescência sincronizada. Fração aromática de petróleo irradiado com luz solar durante 20h, 40h e 60 h e amostra controle, submetida às mesmas condições durante 60 h, mas protegida da luz.

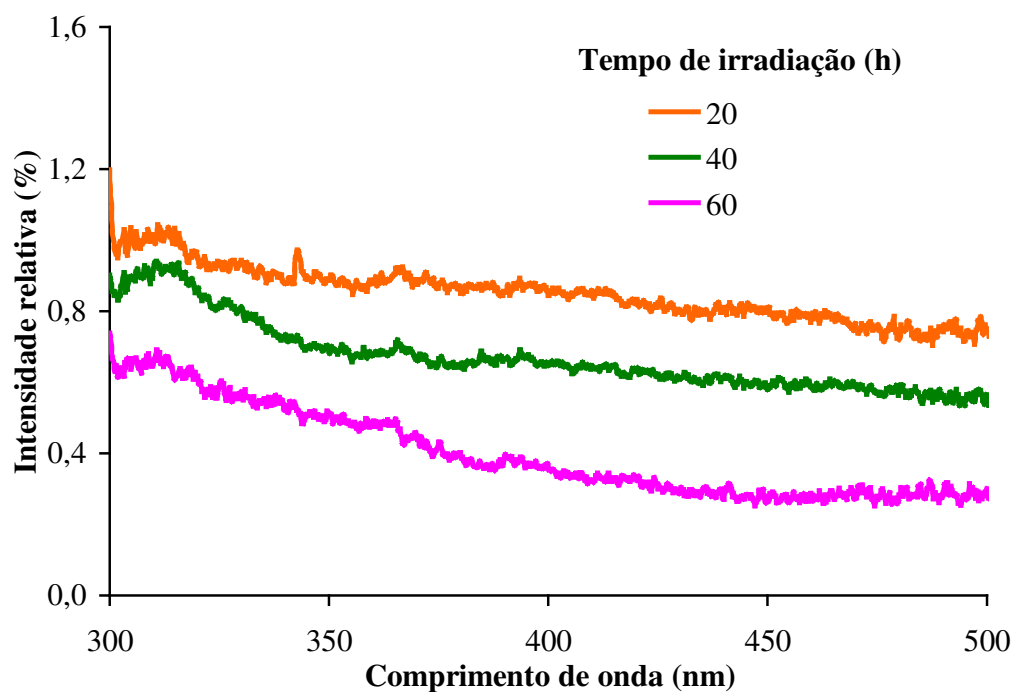


Figura 38: Intensidades relativas – Fluorescência sincronizada. Razões entre intensidades da fração aromática de petróleo irradiado sob luz solar durante 20h, 40h e 60 h e a amostra controle, submetida às mesmas condições durante 60 h, mas protegida da luz.

III.9.4 - ANÁLISES DE FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA EM MEIOS OXIGENADO E DESOXIGENADO

Para verificar as limitações da técnica de fluorescência sincronizada utilizada, medimos a influência do oxigênio nas medidas de intensidade de fluorescência.

Na figura 39, estão representados dois espectros de fluorescência de uma mesma amostra controle de fração aromática de petróleo, amostra protegidas da luz solar, mas submetidas às mesmas condições de amostras irradiadas durante 60 horas. As medidas foram efetuadas em cubetas seladas e purgadas, uma com ar sintético (meio oxigenado) e a outra com nitrogênio (meio desoxigenado) e pode ser observada uma diferença significativa da intensidade de fluorescência devido à supressão pelo oxigênio dissolvido na amostra, em especial na região em torno de 363 nm, característica de compostos de HPA com três anéis (figura 40).

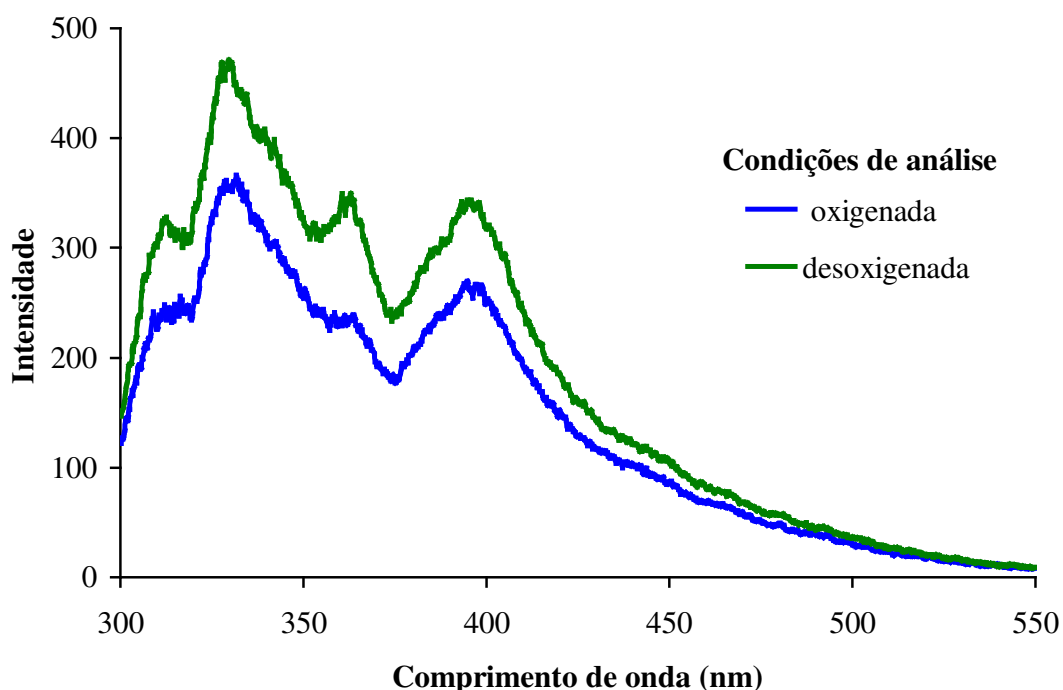


Figura 39: Espectros de fluorescência sincronizada medida em meios oxigenado e desoxigenado (ampolas seladas) de uma mesma amostra controle de fração aromática de petróleo, não irradiadas, mas submetidas às mesmas condições de amostra irradiada sob luz solar durante 60 horas.

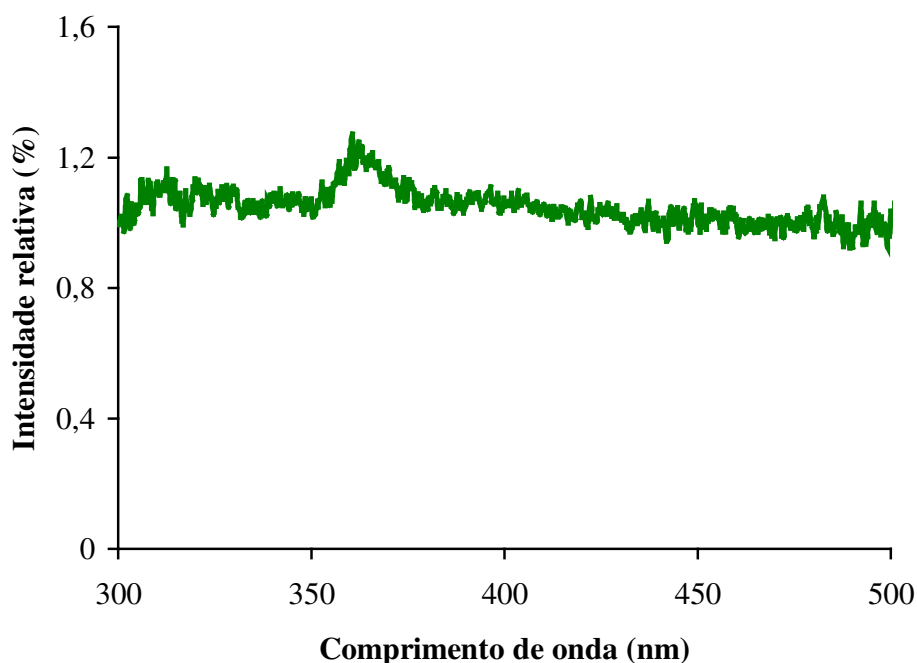


Figura 40: Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as medidas realizadas em meios oxigenado e desoxigenado (ampolas seladas) de amostra controle de fração aromática de petróleo, não irradiadas, mas submetida às condições da amostra irradiada sob luz solar durante 60 horas.

Na figura 41, as amostras irradiadas por 60 horas também foram medidas em meio aerado e em meio desoxigenado. Foram comparadas a uma amostra idêntica, analisada sem condições especiais, isto é, amostra foi diluída em DCM e em seguida analisada no fluorímetro, em cubeta não selada, sem oxigenação ou desoxigenação. Pode ser observado que o perfil exibido pela amostra analisada sem condições especiais é semelhante ao da amostra aerada antes da análise e diferente daquela analisada em condições desoxigenadas, isto é, purgada com nitrogênio. Em meio desoxigenado, a intensidade de fluorescência ficou aumentada e pode-se também destacar bandas importantes como a localizada em 363 nm, região dos compostos com três anéis.

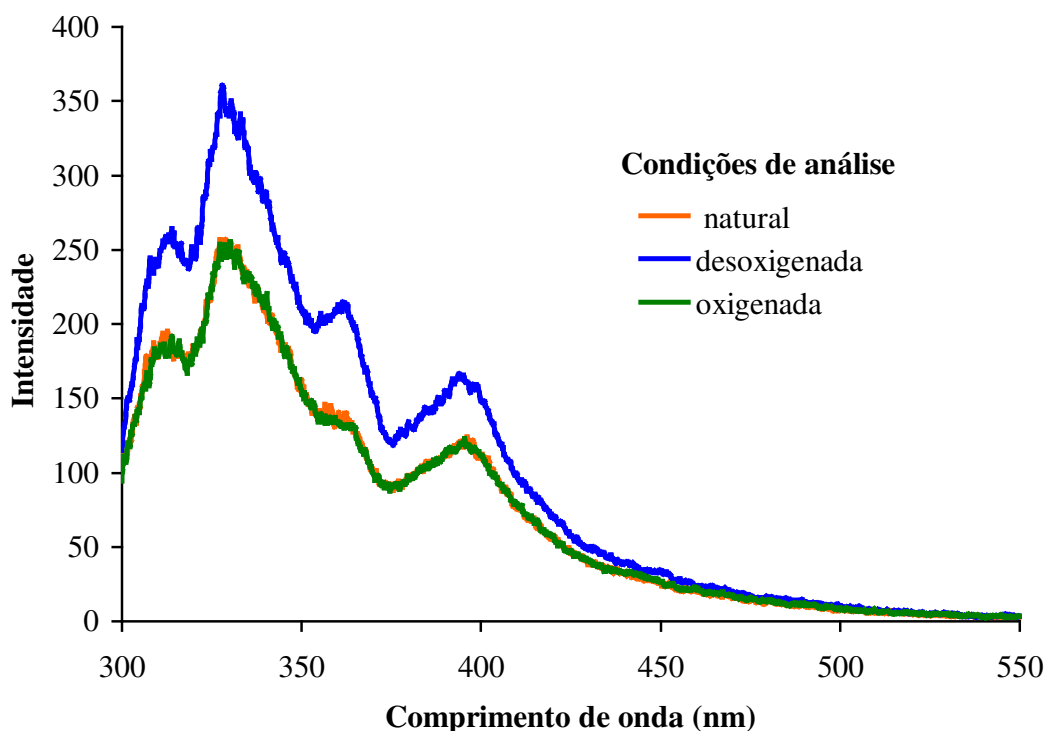


Figura 41: Espectros de fluorescência sincronizada medidos em meio oxigenado e desoxigenado (ampolas seladas) e em condição natural (ampola aberta) de uma mesma amostra de fração aromática de petróleo irradiado sob luz solar durante 60 horas.

Foi reportado que em um petróleo, semelhante ao da Bacia de Campos, utilizado nesse estudo, fenantrenos alquilados estão presentes em maiores concentrações que antracenos (Yunker & Macdonald, 1995). Por outro lado, nas análises por fluorescência sincronizada, fenantrenos quando irradiados absorvem energia, mas apresentam transições proibidas que aumentam seu tempo de vida no estado excitado para 57 ns, o que favorece sua supressão por oxigênio, e resulta em baixa fluorescência. Ao contrário de fenantrenos, antracenos, com tempo de vida do estado excitado de 4,9 ns, fluorescem muito bem, mesmo em baixas concentrações emitindo em 362,6 e 380 nm. Como já citado no item III.1.3, foi observado que, na figura 4, a fluorescência de duas soluções de fenantreno $10^{-5}M$ e antraceno $10^{-5}M$ exibiu a emissão de fenantreno em torno de 60 vezes menor que o antraceno.

Na figura 42, os espectros de fluorescência sincronizada de amostras 10^{-5} M de fenantreno e 10^{-5} M de dimetil-fenantreno em hexano podem ser observados. Houve um deslocamento da emissão da primeira banda de 332 para 337,2 nm e da segunda banda de 347,2 para 353,2 nm pelo acréscimo do grupo dimetila na molécula de fenantreno. Ao considerar-se a possibilidade de maior ocorrência de fenantrenos ainda mais alquilados em petróleo, talvez as emissões em torno de 363 nm no espectro de fluorescência das frações aromáticas sejam de fato características desses compostos. Quando a amostra foi purgada com N_2 , esperava-se que a intensidade de fluorescência dos prováveis fenantrenos presentes se evidenciassem. E de fato, comprovou-se (figura 39) que houve aumento em cerca de 42%, com a intensidade em 363 nm do controle de 235,7 aumentando em meio desoxigenado para 335,9, o que pode indicar que a banda suprimida seja mesmo de fenantrenos substituídos.

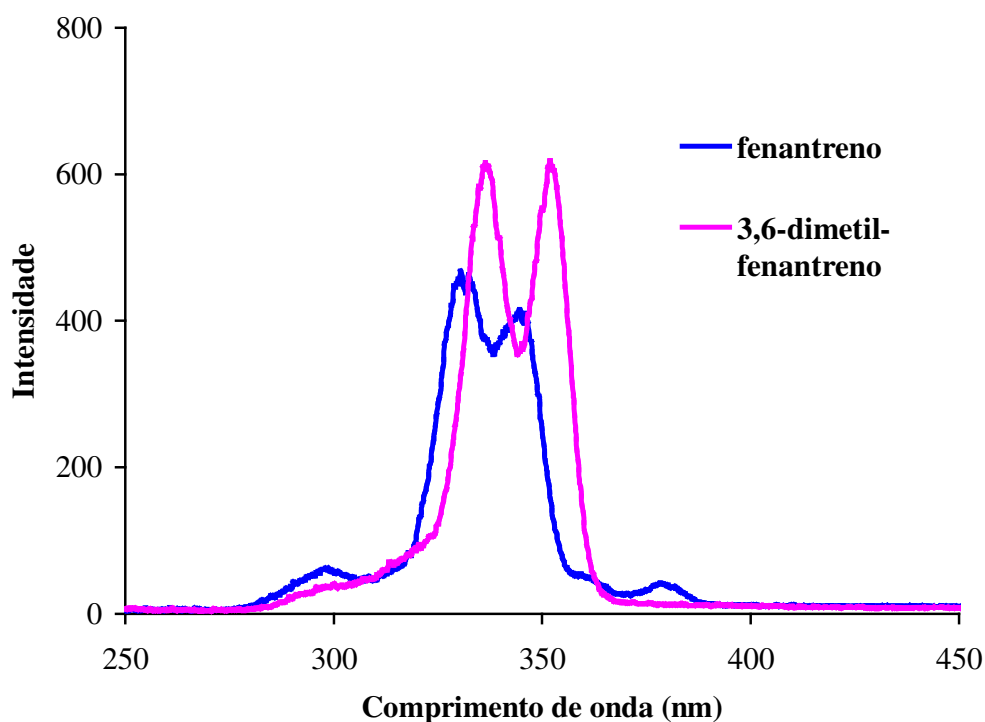


Figura 42 : Espectros de fluorescência sincronizada. Fenantreno 10^{-4} M e 3,6-dimetil – fenantreno 10^{-4} M em clorobenzeno.

No entanto, as razões de intensidade de fluorescência entre amostras oxigenadas comparadas com as não oxigenadas representadas na figura 43, mostraram-se semelhantes, o que significa dizer que todos os compostos fluorescentes nesta região apresentaram reatividades similares à irradiação solar, inclusive os supostos alquil-fenantrenos, cuja banda em 363nm ficou mais pronunciada depois da purga.

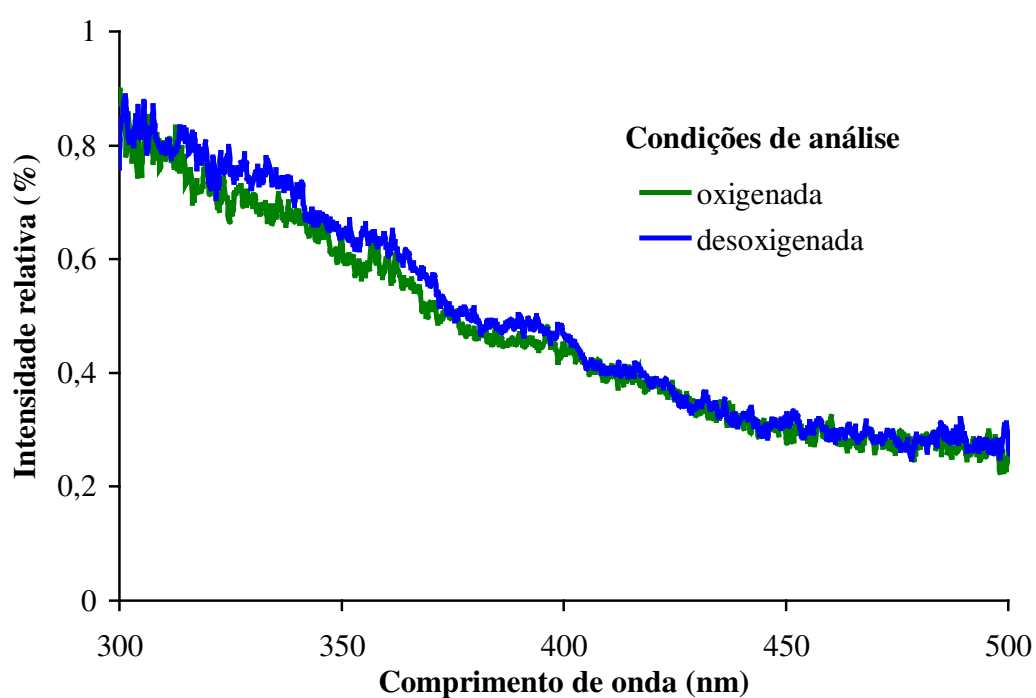


Figura 43: Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada de fração aromática de petróleo irradiado 60 h sob luz solar. Razões entre medidas feitas em meio oxigenado (ar) e desoxigenado (N₂) e as amostras controle.

III.10 - CORRELAÇÃO ENTRE AMOSTRAS SUBMETIDAS AOS DIVERSOS TRATAMENTOS - FLUORESCÊNCIA SINCRONIZADA

Na figura 44 pode ser observada a comparação entre as razões de intensidade de fluorescência para amostras do extrato da fração aromática tratada com 5% de peróxido de benzoíla e a fração aromática obtida de um petróleo tratado com 5% de peróxido de benzoíla. O perfil das amostras não foi muito diferente e este aspecto reforça a idéia de que a diluição do meio não interfere na propagação e interação dos radicais livres. Além disso, esses resultados permitiram que algumas comparações pudessem ser feitas entre tratamentos realizados no petróleo e os diretamente realizados na fração aromática, mesmo que em condições de tratamentos diferentes.

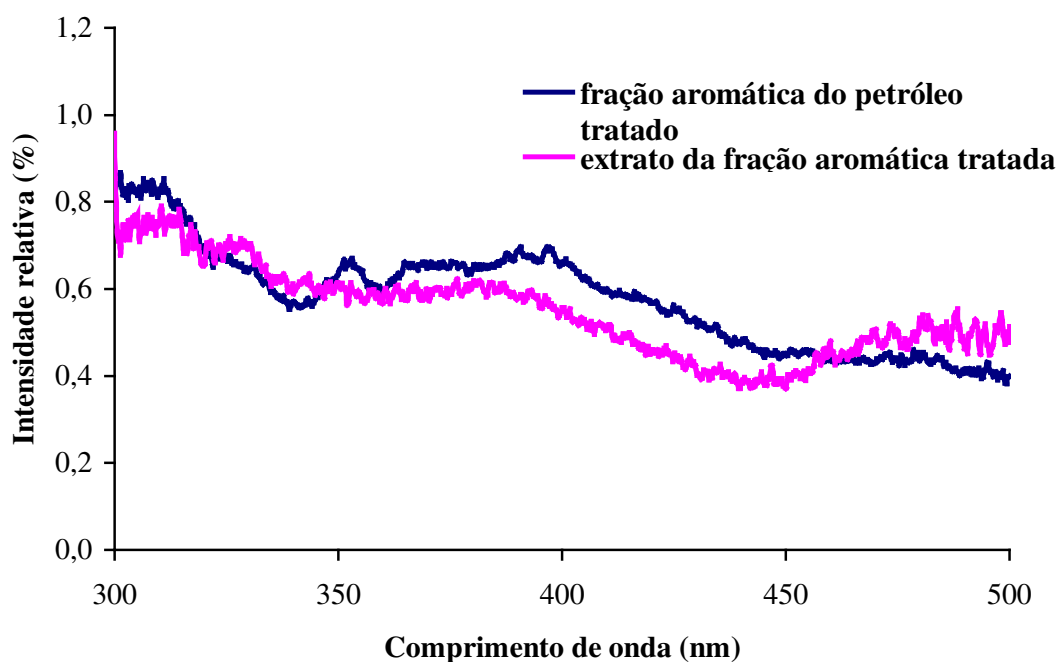


Figura 44: Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as intensidades do extrato da fração aromática tratada com 5% peróxido de benzoíla e controle e entre as da fração aromática de petróleo tratado com 5% peróxido de benzoíla e controle.

III.10.1 - Amostras de fração aromática

A figura 45 mostra as intensidades relativas de fluorescência do extrato da fração aromática irradiada diretamente sob luz solar 20 e 60 min comparadas com as amostras de fração aromática submetidas à ação de oxigênio singlete e de radicais livres. O efeito de 120 horas de irradiação com *laser*/TFP (oxigênio singlete) sobre a fração aromática tem um perfil quase coincidente ao de 20 minutos de irradiação solar direta sobre a fração aromática no intervalo de 300 a 375 nm. Acima de 375 nm, oxigênio singlete e radicais livres atuam sobre a fração aromática um pouco mais eficientemente do que 20 minutos de irradiação solar.

A fração aromática irradiada 60 minutos sob luz solar exibe um grau de fotodegradação para comprimentos de onda até 340 nm quase tão eficiente quanto o da fração submetida a 5% de peróxido de benzoíla, embora mantenha um perfil paralelo a 120 horas de irradiação com $^1\text{O}_2$ por todo o espectro.

Também dos experimentos com o extrato da fração aromática, pode-se concluir que os radicais livres foram mais efetivos que oxigênio singlete em comprimentos de onda menores, região de derivados aromáticos com menor número de anéis, enquanto que em comprimentos de onda superiores a 370nm, as duas espécies parecem ser comparáveis em termos de eficiência de degradação sobre os derivados poliaromáticos fluorescentes com número superior a três anéis, se bem que o espectro da fração tratada por radicais livres apresente ainda um pequeno vale entre 400 e 460 nm.

Sendo assim, os padrões de consumo exibidos nesses resultados sugerem que os compostos fluorescentes presentes no extrato da fração aromática diretamente exposta à luz solar sofreriam maior influência do oxigênio singlete diante de um intemperismo fotoquímico.

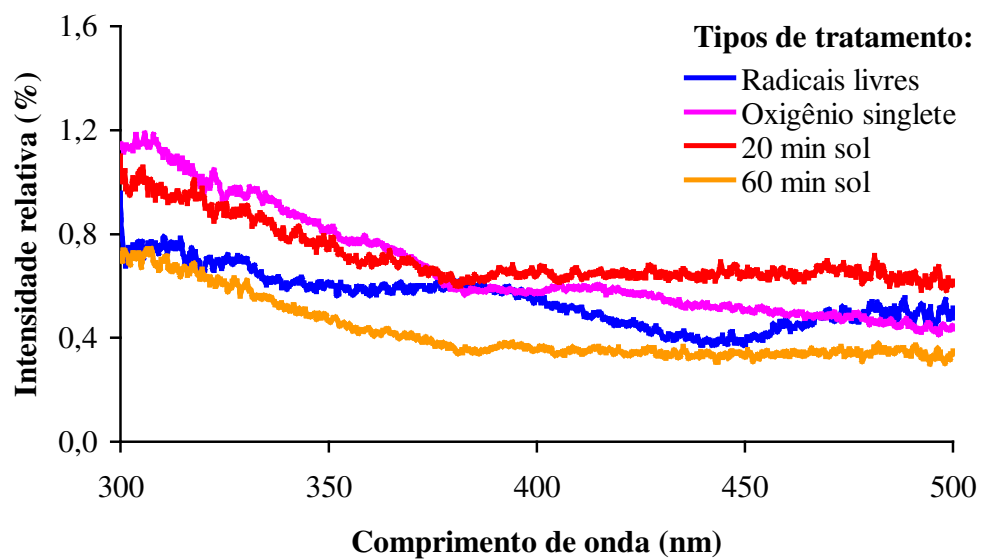


Figura 45: Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as intensidades do extrato da fração aromática tratada com 5% de peróxido de benzoíla e o controle, entre as do extrato da fração aromática tratada com *laser*/TFP durante 120h e o controle e entre as do extrato da fração aromática irradiada sob luz solar durante 20 min e 60 min e o controle.

III.10.2 - Amostras de Petróleo

Na figura 46, as intensidades relativas de fluorescência de amostras de petróleo irradiado sob luz solar e das amostras do extrato da fração aromática irradiada sob luz solar foram comparadas. Como pode ser observado não houve diferenças significativas entre os perfis de consumo dos compostos fluorescentes, com destaque para os pares 20 min (fração) com 40h (petróleo) e 60 min (fração) com 60h (petróleo) que praticamente se sobrepuseram. Esta similaridade de reatividades do extrato da fração aromática diretamente tratada ou como parte do petróleo tratado permitiu inferir que frações aromáticas irradiadas diretamente com *laser*/TFP ($^1\text{O}_2$) teriam reatividades semelhantes às frações de um petróleo irradiado com *laser*/TFP (que a metodologia adotada nessa tese não permitiu realizar).

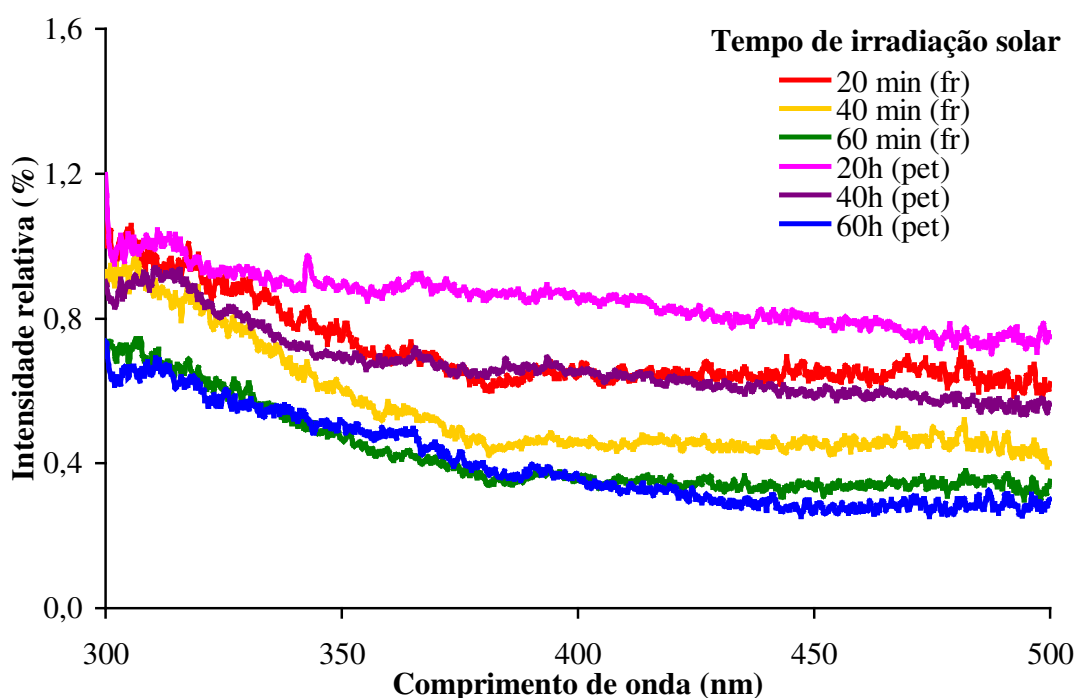


Figura 46: Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as intensidades do extrato da fração aromática submetida à irradiação solar durante 20min, 40min e 60min e os controles e entre as da fração aromática do petróleo submetido à irradiação solar durante 20 h, 40 h e 60 h e o controle. **(fr)** tratamento efetuado diretamente sobre o extrato da fração aromática. **(pet)** tratamento efetuado diretamente sobre o petróleo.

Esta consideração foi feita a partir da idéia de que a concentração de $^1\text{O}_2$ presente no sistema “fração aromática” é uma função apenas da espécie $^3\text{TFP}^*$ gerada pela irradiação do *laser* vermelho e que se possível fosse gerar a mesma concentração de $^1\text{O}_2$ no petróleo dentro das mesmas condições, o $^1\text{O}_2$ poderia ser suprimido por outros compostos presentes nas outras frações, ou mesmo decair pela baixa difusão no meio, mas o perfil de reatividade da fração aromática seria mantido, provavelmente com menor consumo.

Na figura 47, as intensidades relativas de fluorescência de amostras de petróleo irradiadas durante 20h e 60h sob luz solar e tratadas com 5% de peróxido de benzoíla foram comparadas com as do extrato da fração aromática irradiada por 120 horas com $^1\text{O}_2$. Como discutido anteriormente, o extrato da fração aromática tratada por 120 horas com $^1\text{O}_2$, apresentou um perfil que demonstra uma tendência sempre crescente de maior consumo na região de maiores comprimentos de onda (III.8.2.a.2), enquanto que o petróleo submetido à ação de radicais livres mostrou um “vale” de consumo na região em torno de 350 nm e que depois praticamente coincide com perfil da fração aromática tratada por 120 horas com $^1\text{O}_2$ a partir de 415 nm.

Para o petróleo irradiado sob luz solar durante 60 horas, a a intensidade relativa de fluorescência equivale a efeitos de degradação por radicais livres (5% de peróxido) em regiões de menores comprimentos de onda, 300-340 nm, enquanto que a partir de 340 nm a irradiação solar se torna mais eficiente quanto aos efeitos de degradação, do que os dois outros tratamentos, mas segue um perfil similar ao de $^1\text{O}_2$ (120h). Possivelmente, constituintes fluorescentes da fração aromática, em especial na região de 350 – 450 nm, podem estar sendo consumidos principalmente por oxigênio singlete

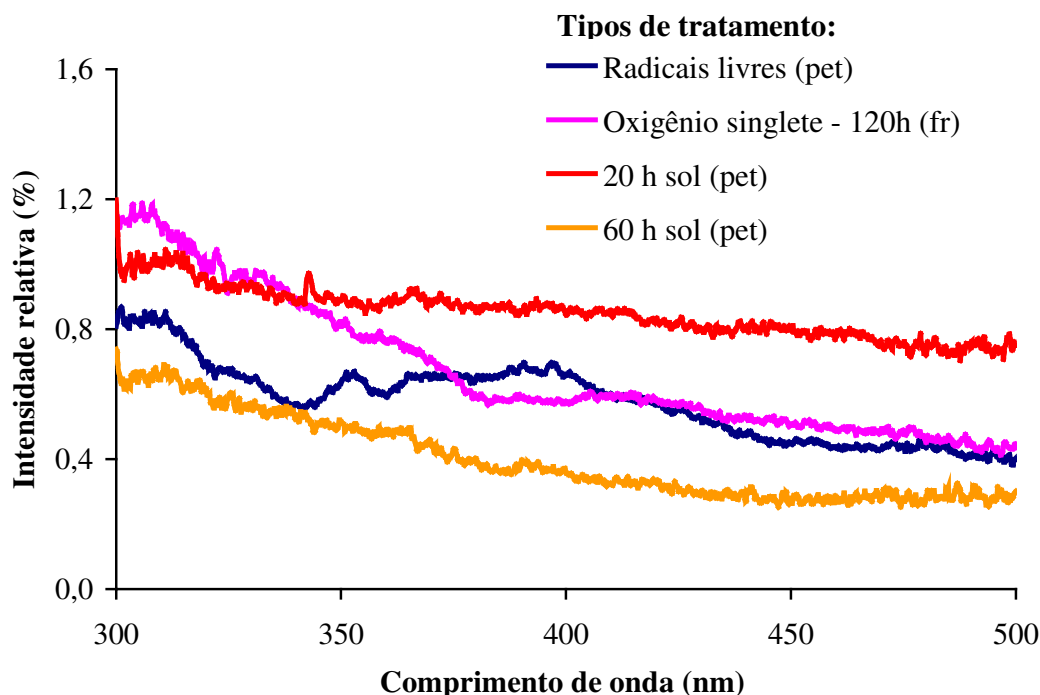


Figura 47: Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as intensidades do extrato da fração aromática irradiada com *laser*/TFP ($^1\text{O}_2$) durante 120h e o controle, entre as da fração aromática de petróleo tratado com irradiação solar durante 20h e 60h e os controles e entre as da fração aromática do petróleo tratado com 5% de peróxido de benzofila e o controle. **(fr)** tratamento efetuado diretamente sobre o extrato da fração aromática. **(pet)** tratamento efetuado diretamente sobre o petróleo.

Esse aspecto pode ser reforçado na figura 48, se considerarmos que 40 h de irradiação com geração de $^1\text{O}_2$ poderia representar uma concentração de $^1\text{O}_2$ menor (hipotética) como a presente em um petróleo tratado com $^1\text{O}_2$. Curiosamente, quando o período de 40 h ($^1\text{O}_2$) é comparado à intensidade relativa de fluorescência da fração aromática do petróleo irradiado sob luz solar por 20h, pode ser observado que a sobreposição é bastante significativa. Este resultado mostra que a fração aromática deste petróleo apresentou um perfil de consumo similar ao consumido por $^1\text{O}_2$, com uma possível contribuição menor envolvendo radicais livres, em especial nas regiões de 350 e 390 nm.

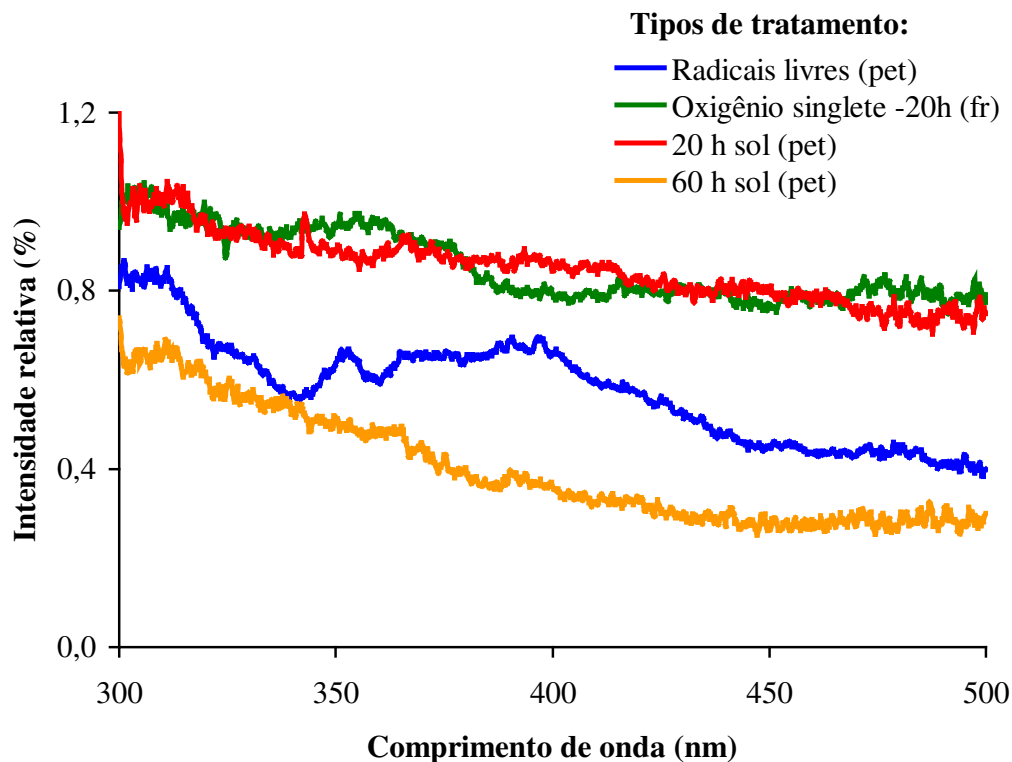


Figura 48: Intensidades relativas - Fluorescência sincronizada. Razões entre as intensidades do extrato da fração aromática irradiada com *laser*/TFP durante 40h ($^1\text{O}_2$) e o controle, entre as da fração aromática de petróleo irradiado sob luz solar durante 20 h e 60h e os controles e entre as da fração aromática do petróleo tratado com 5% peróxido de benzoíla e o controle. **(fr)** tratamento efetuado diretamente sobre o extrato da fração aromática. **(pet)** tratamento efetuado diretamente sobre o petróleo.

Esses resultados também indicam que a quantidade de espécies radicalares formadas durante a irradiação solar (60h) é suficiente para consumir os compostos de menor massa molecular que fluorescem na região de 300-340 nm, já que o $^1\text{O}_2$, mesmo em reações com altas concentrações, tempo de vida maior em meios diluídos e tempo de reação prolongado (120 horas), tende a ser mais reativo para compostos fluorescentes de maior massa molecular.

No entanto, também tem sido reportado que petróleo irradiado e não irradiado durante 64 horas sob luz solar simulada, mostrou por medidas quantitativas que a fração alifática é a mais consumida, em cerca de 20%, enquanto que a fração aromática praticamente não muda, cerca de 2% (Corrêa, 1997). Como a quantidade de compostos alifáticos (43%) encontrada no petróleo é superior à quantidade de aromáticos (37%), e considerando-se que compostos alifáticos são mais reativos a radicais livres que $^1\text{O}_2$, a probabilidade de atuação das espécies radicalares na fotodegradação do petróleo deve ser bem expressiva. Por outro lado, existe a possibilidade de participação da $^1\text{O}_2$, formado a partir de compostos aromáticos, que poderia estar oxidando compostos de enxofre (Burwood & Speers, 1974), antes eluindo como alifáticos em virtude do tamanho da cadeia, e depois de oxidados eluindo com a fração mais polar. A fração polar depois que o petróleo é irradiado é aumentada em cerca de 51% (Corrêa, 1997).

Estudos de RPE de um petróleo bruto irradiado sob luz solar (Guedes, 2003) evidenciaram sinais de formação e consumo de radicais livres a longo de 100 horas, cujas estruturas estão associadas com um sistema π não localizado estabilizadas por ressonância nos centros poliaromáticos (Montanari et al, 1998).

IV - CONCLUSÕES

O estudo aqui realizado com os marcadores químicos antraceno e fenantreno comprovou a capacidade da fração aromática e do petróleo de gerar a espécie $^1\text{O}_2$. Foi observado que a reatividade relativa do antraceno foi semelhante nos dois meios reacionais: extrato da fração aromática e petróleo, sugerindo predominância significativa de $^1\text{O}_2$ sobre os radicais livres nos sistemas estudados.

No estudo sem marcadores, a análise por CG mostrou que radicais livres participam do processo de irradiação solar de amostras de petróleo, com a oxidação dos HPAs de menores massas moleculares. Entretanto o extrato da fração aromática, quando irradiada diretamente sob luz solar, pareceu sofrer influência das duas espécies, sugerindo que em meio diluído, o $^1\text{O}_2$ pode ser tão importante quanto os radicais livres.

A análise de fluorescência permitiu estudar compostos fluorescentes com maior número de anéis e massa molecular. Tanto para o petróleo quanto para o extrato da fração diretamente irradiada sob luz solar, os resultados mostraram uma evidente influência de consumo por $^1\text{O}_2$ quando os perfis foram comparados, embora possa haver uma contribuição menor envolvendo radicais livres.

Por fluorescência, observou-se a participação do oxigênio singlete em direção a comprimentos de onda maiores, com destaque para a região em torno de 380 nm, região de HPA com quatro anéis. Radicais livres, quando gerados a partir do peróxido de benzoíla em mais baixa concentração, consumiram menos esses compostos, enquanto que oxigênio singlete (120h) semelhante a 60 h de irradiação solar (petróleo), foi capaz de consumi-los.

Cromatografia e fluorescência foram métodos complementares. Enquanto a análise cromatográfica destacou compostos de menor massa molecular, a análise por fluorescência foi capaz de exibir os compostos fluorescentes de maior massa molecular e com mais de três anéis aromáticos condensados. Conjuguar os dois métodos permitiu que o estudo compreendesse todo o intervalo de massas moleculares.

Os resultados aqui obtidos indicaram que o oxigênio singlete tem uma participação muito importante na degradação dos HPA de maior massa molecular, enquanto que os radicais livres têm importância na oxidação de compostos alquil-aromáticos de menor massa molecular. Observando-se os produtos resultantes do processo natural de intemperismo do petróleo bruto pode-se inferir que na fração aromática pode estar ocorrendo um processo simultâneo de mecanismos de consumo onde as duas espécies, $^1\text{O}_2$ e $\text{R}\cdot$, estão atuando.

V - BIBLIOGRAFIA

Andersson, J.T. and Bobinger, S., Polycyclic aromatic sulfur heterocycles ii. photo-chemical oxidation of benzo[b]thiophene in aqueous solution. *Chemosphere* 1992, 24(6), 383-389.

Aspler, J., Carlsoon, D.J. and Wiles, D.M., Initiation of polypropylene photooxidation. 1. Polynuclear Aromatic Compounds. *Macromolecules*, 1976, 9, 691.

Atherton, J.C.C. and Jones, S., Diels-Alder reactions of anthracene, 9-substituted anthracenes and 9-10-substituted anthracenes. *Tetrahedron*, 2003, 59, 9039-9057.

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

Barbas, J.T., Sigman, M.E. and Dabestani, R., Photochemical oxidation of phenanthrene sorbed on silica gel., *Environ. Sci. Tech.*, 1996, 30, 1776-1780.

Beltran, F.J., Ovejero, G., Encinar, J.M. and Rivas, J., Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 1. Ozonation. *Ind. Eng.Chem. Res.*, 1995a, 34, 1596-1606.

Beltran, F.J., Ovejero, G., Encinar, J.M., Garcia- Araya, J.F. and Rivas, J., Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2. UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation. *Ind. Eng.Chem. Res.*, 1995b, 34, 1607- 1615.

Bertrand, P., Pittion, J.L. and Bernaud. C., Fluorescence of sedimentary organic matter in relation to its chemical composition. *Adv. Org. Geochem.* 1985. 10, 641-647.

Boese, B.L., Lamberson, J.O., Swartz, R.C., Ozretich, R., Cole, F., Photoinduced toxicity of HPA and alkylated HPA to a marine infaunal amphipod. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1998, 34, 235-240.

Bongiovanni. R., Borgarello. E., Pelizzetti, E. Oil spills in the aquatic environment: the

chemistry and photochemistry at water/oil interface. *Chim. Ind. (Milan)* 1989, 71(12) 12-17.

Bouas- Laurent, H., Castellan, A. and Desvergne, J.P., From anthracene photodimerization to jaw photochromic materials and photocrows. *Pure Appl. Chem.* 1980, 52, 2633.

Braun A., MauretteM.T. and Oliveros E. *Photochemical Technology*, 1991, Wiley.

Brooks, J. M., Kennicutt II M.C., Barnard, L.A., Denoux, G.J. and Carey Jr., B.D. Applications of total scanning fluorescence to exploration geochemistry. 15th Ann. *Offshore Tech. Conf.* 1983, 3, 393—400.

Burwood, R. and Speers, G.C., Photo-oxidation as a factor in the environmental dispersal of crude oil. *Estuar. Coas. Mar. Sci.*, 1974,2, 117-135.

Calhoun, G.C., Burrows, R., Surface fluorescence method can identify potencial oil pay zones in Permian Basin. *Oil & Gas Journal* 1992, 28, 96-100.

Carey, F.A. and Sundberg, R.J., *Advanced Organic Chemistry*, 3ª Edição. Plenum Press, New York, 1993.

Clennan, E.L. and Pace, A., Advances in singlet oxygen chemistry. *Tetrahedron*, 2005, 61, 6665-6691.

Cooper, W.J. and Zika, R.G., Photochemical formation of hydrogen peroxide in surface and ground waters exposed to sunlight. *Science*, 1983, 330, 711-712.

Corrêa, R.J., Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete para petróleo e algumas de suas frações. Masters thesis, Instituto de Química, Universidade do Rio de Janeiro, 1997.

Coutinho, M.C., Estudo dos efeitos da irradiação solar no rendimento quântico de fluorescência de petróleo. Masters thesis, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio

de Janeiro, 1999.

Dabestani, R., Ellis, K.J., Sigman, M.E., Photodecomposition of anthracene on dry surfaces: products and mechanism., *J. Photochem. Photob. A: Chemistry*, 1995, 86, 231-239.

Daling, P.S., Brandvik, P.J., Mackay, D. and Johansen, G. Characterization of crude oils for environmental purposes. *Oil Chem. Pollut.*, 1990, 7, 199-224.

Desmaison, M., Piekarski, C., Desmarquest, J.P., Formation et stabilisation des emulsions inverses eau de mer-pétrole: rôle de la tension et de la viscosité d'interface. *Rev. Inst. Franc. Petrol.*, 1984, 39(5), 603-615.

Dowty, B.J., Brightwell, N.E., Lasseter, J.L. and Griffin, G.W. Dye-sensitized photooxidation of phenanthrene. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 1974, 57, 452- 456.

Ducieux, J., Berthou, F., Bodennec, G., Etude du vieillissement d'un pétrole brut répandu à la surface de l'eau de mer dans des conditions naturelles. *Intern. J. Environ, Anal. Chem.*, 1986, 24, 85-111.

Edwards, B., Sparks, A., Voyta, J.C., Murphy, O., Bronstein, I. Naphthyl dioxetane phosphates: synthesis of novel substrates for enzymic chemiluminescent assays. *J. Org. Chem.*, 1990, 55(25), 6225-6229.

Ehrhardt, M.G., Bouchertall, F. and Hoff, H.P., Aromatic ketones concentrated from Baltic seawater. *Mar.Chem.*, 1982, 11, 449-461.

Ehrhardt, M.G. and Petrick, G., On the sensitized photooxidation of alkylbenzenes in seawater. *Mar Chem.*, 1984, 15(1), 47-58.

Ehrhardt, M., Petrick, M., The sensitized photo-oxidation of *n*-pentadecane as a model for abiotic decomposition of aliphatic hydrocarbons in seawater. *Mar.Chem.*, 1985, 16, 227- 238.

Ehrhardt, MG., Photo-oxidation products of fossil fuel components in the water of Hamilton Harbour, Bermuda. *Mar Chem.*, 1987, 22, 85-94.

Ehrhardt, M., Petrick, M., Relative concentrations of dissolved /dispersed fossil fuel residues in Mediterranean surface waters as measured by UV fluorescence, *Mar Pollut. Bull.*, 1989, 20(11), 560-565.

Ehrhardt, MG. and Knap. A., A direct comparison of UV fluorescence and GC/MS data of lipophilic open-ocean seawater extracts. *Mar Chem.*, 1989, 26, 179-188.

Ehrhardt, MG., Burns, K.A., petroleum-derived dissolved organic compounds concentrated from inshore waters in Bermuda. *J. Exp. Mar. Bio. Ecol.*, 1990, 138 (1 -2), 35-47.

Ehrhardt, MG. and Weber, R.R., Formation of low molecular weight carbonyl compounds by sensitized photochemical decomposition of aliphatic hydrocarbons in seawater, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1991, 339, 772-776.

Ehrhardt, MG., Burns, K.A. and Bicego, M.C. Sunlight-induced compositional alterations in the seawater-soluble fraction of a crude oil. *Mar Chem.*, 1992, 37, 53-64.

Ehrhardt, M.G. and Burns, K.A., Hydrocarbons and related photo-oxidation products in Saudi Arabian gulf coastal waters and hydrocarbons in underlying sediments and bioindicator bivalves. *Mar. Pollut. Bull.*, 1993, 27, 187-197.

El Anba-Lurot, F., Guiliano, M., Doumenq, P and Mill, G., Photooxidation of 3,3' and 4,4'-dimethylbiphenyl in natural seawater. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1995, 61, 26-34.

Fernandes, M,C.Z., Efeito da 9,10- fenantrenoquinona na fotodegradação do petróleo, Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1994.

Gesser, H.D., Wildman, T.A. and Tewaru, YB., Photooxidation of n-hexadecane sensitized

by xanthone. *Environ. Sci. Technol.*, 1977. 11(6) 605-608.

Gill, R.A. and Robotham, P.W.J. Composition, sources and source identification of petroleum hydrocarbons and their residues. In: Green, J. and Trett, M.W. (eds) *The fate and effects of oil in freshwater*, Chap. 2., pp 11-40, Elsevier, New York, 1989.

Gregory, D.D., Wan, Z.H., Jenks, W.S., Photodeoxygenation of dibenzothiophene sulfoxide: Evidence for a unimolecular S-O cleavage mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(1), 94-102.

Griffin, L.F and Calder, J.A., Toxic effect of water-soluble fractions of crude, refined, and weathered oils on the growth of a marine bacterium. *Appl. & Environ. Microbiol.*, 1977. 33(5), 1092-1096.

Guedes, C.L.B., "Intemperismo fotoquímico de petróleo brasileiro sobre água do mar: Estudo do processo natural e do efeito da adição de tetrafenilporfina", 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. *Mar. Chem.*, 2003, 84, 105-112.

Haag, W.R. & Hoigne, J., Singlet oxygen in surface waters. Part III. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters. *Environ. Sci. Technol.*, 1986, 20, 341-348.

Hansen, H.P., Photochemical degradation of petroleum hydrocarbon surface films on seawater *Mar. Chem.*, 1975, 3, 183-195.

Hoigne, J., Faust, B.C., Haag, W.R., Scully, F.E., and Zepp, R.P., Aquatic humic substances as sources and sinks of photochemically produced transient reactants, in I.H. Suffet and P. MacCarthy (Eds), *Advances in Chemistry Series 219*, ACS Washington DC, 1989, Ch. 23, pp

363-381.

Jacquot, F., Guiliano, M., Doumenq, P. Munoz, D. and Mille, C., In vitro photo-oxidation of crude oil maltenic fractions: Evolution of fossil biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere* 1996, 33, 671-681.

Kirso, U., Paalme, L., Uibopuu, H., Irha, N., Urbas, E. and Jacquignon, P.C. Photochemical oxidation of PAH and heteroaromatic analogs in different model conditions. *Polycyclic Aromat. Compd.* 1993, 3 (Suppl): 103—109.

Klein, A.E. and Pilpel, N., The effects of artificial sunlight upon floating oils. *Water Res.*, 1974, 8, 79-83.

Koochany, J. and Maguire, R.J., Abiotic transformations of polynuclear aromatic hydrocarbons and polynuclear aromatic nitrogen heterocycles in aquatic environments. *The Sci. Total Environ.*, 1994, 144, 17-31.

Kumke, M.U.; Lohmannsroben, H.G. and Roch, T.H., Fluorescence spectroscopy in environmental monitoring. *Journal of Fluorescence*, 1995,5,139.

Lamathe, J., Sur le mécanisme de formation des émulsions d'eau de mer dans le pétrole lors des marées noires. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 1982, 295(3), 301-2.

Larson, R.A. and Berenbaum, M.R., Environmental phototoxicity. *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22(4), 354-360.

Larson, R.A. and Hunt, L.L. Photooxidation of refined petroleum oil: inhibition by β -carotene and role of singlet oxygen. *Photochem. Photobiol.* 1978, 28, 553-555.

Larson, R.A. and Rounds, S.A., Photochemistry in aqueous surface layers; 1-naphthol. In: Zika, R.G. and Cooper, W.J. (eds) *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems* ACS

Symposium Series 1987, #327. *Am. Chem. Soc.* pp 207-214.

Larson, R.A., Smykowski, K. and Hunt, L.L. Occurrence and determination of organic oxidants in rivers and wasterwaters. *Chemosphere*, 1981, 10, 1335-1338.

Larson, R.A., Boil, T.L., Hunt, L.L. and Rogenmuser, K., Photooxidation products of a fuel oil and their antimicrobial activity. *Environ. Sci. Technol.*, 1979, 13(8), 965-969.

Larson, R.A., Hunt, L.L. and Blankenship. D.W., Formation of toxic products from a #2 fuel oil by photooxidation. *Environ. Sci. Technol.*, 1977, 11(5), 492-496.

Lartiges, S.B. and Garrigues, P.P. Degradation Kinetics of Organophosphorus and Organonitrogen Pesticides in Different Waters under Various Environmental Conditions. *Environ. Sci. Tech.* 1995, 29, 1246- 1254.

Lee, R.F. Processes affecting the of the oil in the sea, In Geyer, R.A.(Ed.), Elsevier, Amsterdam. *Marine environmental Pollution*, 1980, vol 1, pp 337-351.

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

Lehto, K.M., Vuorina, E. and Lemmethyinen, H., Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (HPA) in dilute aqueous solutions detected by fluorescence. *J. Photochem Photob. A: Chemistry* 2000, 136, 53-60.

Lichtenthaler, RG., Haag. W.R. and Mill, T., Photooxidation of probe compounds sensitized by crude oils in toluene and as an oil film on water. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23(1), 39-45.

Lindell, M.J., Granel, N. and Tranvik, L.J., Enhanced bacterial growth in resonsper to photochemical transformation of dissolved organic mattter. *Limmol. Oceanogr.*, 1995, 40(1) ,

185-199.

Literathy, P., Haider, S., Samban, O. and Morel, G., Experimental studies on biological and chemical oxidation of dispersed oil in seawater. *Water Sci. Technol.* 1989, 24, 845-856.

Lopes, L., Photoinduced Electron Transfer Oxygenations. In Mattay J. (Ed) Photoinduced Electron Transfer I; Topics in Current Chemistry, 1990, 156, 118.

Lucien, E., Greer, A., Electrophilic oxidant produced in the photodeoxygenation of 1,2-benzodiphenylene sulfoxide. *J.Org.Chem.*, 2001, 66, 4576-4579.

Mackay, D. and McAuliffe, C.D., Fate of hydrocarbons discharged at sea. *Oil Chem. Pollut.*, 1988, 5, 1-20.

Marshal, A.G., and Rodgers, R.P., Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis. *Acc. Chem. Res.*, 2004, 37, 53-59.

Martin B. A. and 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.*, 1991, 31, 333-353.

Mill, T., Mabey, B.Y., Lan, B.Y., and Baraze, A., Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Chemosphere*, 1981, 10, 1281-1290.

Mille, G., Guiliano, M., Kistier, J. Analysis and evolution of coals: UV fluorescence spectroscopy study (demineralized coals-oxidized coals). *Org. Geochem.* 1988, 13, 947-953.

Miller, J.S. and Olejnik, D., Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Wat. Res.*, 2001, 35, 233-243.

Montanari, L., Clericuzio, M., Del Piero, G., Scotti, R., Asphaltene radicals and their molecular interaction with molecular oxygen: and EPR probe of their molecular characteristics and tendency to aggregate. *Appl. Magn. Res.* 1998, 14, 81 –100.

Mullins, O.C., Mitra-Kirtley, S. and Zhu, Y. The electronic absorption – edge of petroleum. *App. Spect.* 1992, 46, 1405 - 1411.

Munoz, D. Doumenq, P., Guiliano, M., Jacquot, Scherrer, P., Mille, G, New approach to study of spilled crude oils using high resolution GC-MS (SIM) and metastable reaction monitoring GC-MS-MS. *Talanta*, 1997, 45, 1-12.

Nagata, S. and Kondo, G., Photooxidation of crude oils, in Proc. Oil Spill Conf., May 1977, Washington, D.C. USA, American Petroleum Institute, pp 617-620.

National Academy of Sciences. *Oil in the Sea, Inputs, Fates, and Effects*. Chap. 1, pp 17-42. National Academy Press, Washington, DC, 1985a.

National Academy of Sciences. *Oil in the Sea, Inputs, Fates, and Effects*. Chap. 2, pp 43- 88. National Academy Press, Washington, DC, 1985b.

National Academy of Sciences. *Oil in the Sea, Inputs, Fates, and Effects*. Chap. 4. pp 270-368. National Academy Press, Washington. DC, 1985c.

National Academy of Sciences. *Oil in the Sea Inputs, Fates, and Effects*.. pp 601. National Academy Press, Washington. DC, 1985d.

National Academy of Sciences. *Particulate Polycyclic Organic Matter*, Washington DC, 1972, 361 p.

Nicodem, D.E., Fernandes, M.C.Z., Guedes, C.L.B. and Correa, R.J., Photochemical processes and the environmental impact of petroleum spills. *Biogeochem.*, 1997, 39(2), 121-

138.

Nicodem, D.E., Guedes, C.L.B. and Correa, R.J., Photochemistry of petroleum I. Systematic study of a Brazilian intermediate crude oil. *Mar. Chem.*, 1998, 63, 93-104.

Nicodem, D.E., Guedes, C.L.B., Fernandes, M.C.Z., Severino, D., Correa, R.J., Coutinho, M.C. and Silva, J., Photochemistry of petroleum. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 2001, 26, 219-238.

Olmsted, J. Photocalorimetric studies of singlet oxygen reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 66-71.

Overton, E.B., Patel, J.R. and Laster, J.L., Chemical characterization of mousse and selected environmental samples from the Amoco Cadiz oil spill. 1979. Proc. 1979 Oil Spill Confer., pp 169-174.

Paalme, L., Irha, N., Urbas, E., Tsybsn, A. and Kirso, U., Model studies of photochemical oxidation of carcinogenic polyaromatic hydrocarbons. *Mar. Chem.*, 1990, 30(1-3), 105-111.

Patel, J.R., Overton, E.B. and Laster, J.L., Environmental photooxidation of dibenzothiophenes following the Amoco Cadiz oil spill. *Chemosphere* 1979, 8, 557-561.

Payne, J.R. and Phillips, C.R., Photochemistry of petroleum in water. *Environ. Sci. Technol.* 1985, 19(7), 569-579.

Prince, R.C., Garret, R.M., Bare, R.E., Grossman, M.J., Townsend, T., Suflita, J.M., Lee, K., Owens, E.H., The roles of photooxidation and biodegradation in long-term weathering of crude and heavy fuel-oils. *Spill Sci. Tech. Bull.*, 2003, 8, 145-156.

Radke, M., Rullkotter, J. and Vriend, S.P. Distribution of naphthalenes in crude oils from the Java Sea: Source and maturation effects. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58, 3675-3689.

- Rontani, J.F., Rambeloarisoa. E., Bertrand, J.C. and Giusti, G., Favorable interaction between photooxidation and bacterial degradation of anthracene in seawater. *Chemosphere*, 1985, 14 (11/12). 1909-1912.
- Rontani, J.F., Bonin, P. and Giusti, G., Mechanistic study of interactions between photo-oxidation and bio-degradation of n-nonylbenzene in seawater. *Mar. Chem.* 1987, 22, 1-12.
- Rontani, J.F, and Giral, P.J.P., Significance of photosensitized oxidation of alkanes during the photochemical degradation of petroleum hydrocarbon fractions in seawater. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1990, 42(1-4), 61-68.
- Rontani, J.F, Identification by GC/MS of acidic compounds produced during the photosensitized oxidation of normal and isoprenoid alkanes in seawater, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 1991, 45, 1.
- Rontani, J.F., Mechanistic aspects of saturated hydrocarbon photooxidation induced by hydrogen atom abstraction. *Trends Photochem. Photobiol.*, 1997, 4, 125-136.
- Sanniez, W.H.K., and Pilpel, N., Photooxidation of floating Hydrocarbon Oils in the Presence of some Naphthalene Derivatives. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1978,74, 123-130.
- Scheier, A. and Gominger, D., A preliminary study of the toxic effects of irradiated vs. non-irradiated water soluble fractions of #2 fuel oil. *Bull. Environ. Cont. Toxicol.*, 1976, 10, 595-603.
- Shelton, J.R., Peroxide Decomposers, Polymer Stabilisation. Wiley, New York, 1972, p.48.
- Severino, D., Nicodem, D.E., Silva, J.C. and Corrêa, R.J., Singlet oxygen formation and quenching by petroleum fractions. VI Encontro Latino Americano de Fotoquímica e Fotobiologia, Teresópolis, Brazil, Abstracts, p 13, 1999.

Severino, D., Rendimento quântico de formação de oxigênio singlete por diferentes tipos de petróleo e óleo diesel. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.

Sigman, M.E., Zingg, S.P., Pagni, R.M. and Burns, J.H., Photochemistry of Anthracene in Water. *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32(41) 5737-3740.

Sigman, M.E., Schuler, P.F., Ghosh, M.M., Dapestani, R.T. Mechanism of Pyrene Photochemical Oxidation in Aqueous and Surfactant Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 1998, 32, 3980- 3985.

Smith, J.H., Mabey, W.R. Bohonos, N., Holt, B.R., Lee, S.S., Chou, T.-W., Bomberger, D.C. and Mill, T., Laboratory investigations of benzo(a)anthracene and benzo(a)pyrene, in Environmental Pathways of Selected Chemicals in Freshwater systems, Part II: Laboratory Studies, US Environmental Protection Agency Report EPA- 600/7- 78-074, Athens GA, 1978, pp 39-92.

Souza, R.S., Estudo do papel de radicais livres no intemperismo fotoquímico do petróleo. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

Steeken, S., Warren, C.J. and Gilbert, B.C., Generation of radical-cations from naphthalene and some derivatives, both by photoionization and reaction with $\text{SO}_4^{\cdot-}$: formation and reactions studied by *laser* flash photolysis. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1990, 2, 335-342.

Stevens, B. Perez, S.R. and Ors, J.A. Photoperoxidation of unsaturated organic molecules. XIV. O21. DELTA.g acceptor properties and reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 6846 – 6850.

Sydnés, L.K., Burkow. I.C., Stene, A. and Lonning, S., On the formation of short-lived, toxic, water-soluble compounds during illumination of crude oil on seawater. *Mar. Environ. Res.*, 1985, 16, 115-126.

Sydnes, L.K., Hemmingsen, T.H., Skare, S. and Hansen, S.H., Seasonal variations in weathering and toxicity of crude oil on seawater under arctic conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 1985, 19(11), 1076-1081.

Sydnes, L.K., Hansen, S.H. and Burkow, I.C., Factors affecting photooxidation of oil constituents in the marine environment. i. photochemical transformation of dimethylnaphthalenes in an aqueous environment in the presence and absence of oil. *Chemosphere* 1985, 14(8), 1043-1055.

Szwarc, M., The action of carbon black in stabilizing polymeric materials. *J. Polym. Sci.*, 1956, 19, 589-590.

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

Thingstad, T. and Pengerud, B. The formation of "chocolate mousse" from Statfjord crude oil and seawater. *Mar Pollut. Bull.* 1983, 14 (6), 214-216.

Thominette, F and Verdu, J., Photo-oxidative behavior of crude oils relative to sea pollution Part 1. Comparative study of various crude oils and model systems. *Mar Chem.*, 1984, 15, 91-104.

Tjesseni, K., Kobberstad, O. and Aaberg, A., Photochemically induced interactions in Ekofisk crude oil. *Chemosphere* 1983, 12, 1395-1406.

Tjessem, K. and Aaberg, A., Photochemical transformation and degradation of petroleum residues in the marine- environment. *Chemosphere* 1983, 12, 1373.

Trapido, M., Veressinina, Y. and Munter, R., Ozonation and advanced oxidation processes of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions – a kinetic study. *Environmental Technology*, 1995, 16, 729-740.

Turro, N. J., Modern Molecular Photochemistry. University Science Books (Ed.), California. 1991.

Wagner, P.J., Chemistry of excited triplet organic carbonyl compounds. *Top. Curr. Chem.*, 1976, 66, 1-52.

Wang, Z., Fingas, M. and Li, K. Fractionation of a light crude-oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS .1.*J. Chromatographic Sci.* 1994a, 32, 361-366.

Wang, Z., Fingas, M. and Li, K., Fractionation of a light crude-oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by GC-FID and GC-MS .2. *J. Chromatographic Sci.* 1994b, 32, 367-382.

Wang, Z. and Fingas, M., Differentiation of the source of spilled oil and monitoring of oil weathering process using gas chromatography- mass spectrometry. *J. of Chromatograph A* 1995, 721, 321 – 343.

Wang, X. and Mullins, O.C., Fluorescence lifetime studies of crude oils. *Appl. Spect.*, 1994, 48(8), 977-984.

Wayne, R.P., Principles and Applications of Photochemistry. Oxford University Press, 1991.

Wilkinson, F. and Brummer, J.G. Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. *J.Phys. Chem. Ref. Data* 1981, 10 (4), 809-999.

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 (HPA) and the effect of chemical dispersant using an enclosed ecosystem, mesocosm. *Mar. Pollut. Bull.*, 2003, 47, 105-113.

Zander, M., Physical and chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons, in Bjorseth, A. (Ed.), Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Marcel Dekker Inc., New York, NY. 1983, Ch. 1, pp 1-26.

Zepp, R.G., Wolfe, N.L., Baughman, G.L. and Hollis, R.C., Singlet oxygen in natural water. *Nature*, 1978, 267, 421-423.

Zepp, R.G and Schlotzhauer, P.F., Photoreactivity of selected aromatic hydrocarbons in water, in P.W.Jones and P. Leber (Eds.), Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Ann Arbor Science Publishers. Ann Arbor, MI, 1979, pp 141-158.

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](#)