

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Instituto de Química

Departamento de Química Analítica

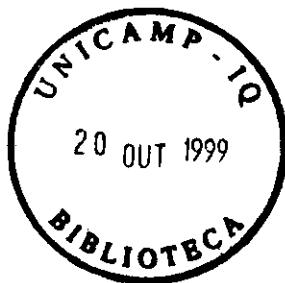
Laboratório de Química Ambiental – LQA

***FOTODEGRADAÇÃO DA FRAÇÃO DE PETRÓLEO SOLÚVEL EM
ÁGUAS DE MAR SOB AÇÃO DA LUZ SOLAR***

Tese de Doutorado

ROBERTA LOURENÇO ZIOLLI

Orientador: PROF. DR. WILSON DE FIGUEIREDO JARDIM



Março de 1999



UNIDADE	IA
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
V.	Ex
TOMBO BC/	38898
PROC.	22 9/99
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	09/12/99
N.º CPD	

CM-00126231-7

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Z7f Ziolli, Roberta Lourenço
 Fotodegradação da fração de petróleo solúvel em águas de mar
 sob ação da luz solar / Roberta Lourenço Ziolli. -- Campinas,
 SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto
 de Química.

1. Petróleo. 2. Fotocatálise Heterogênea. 3. Dióxido de Titânio.
 I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade Estadual de Cam-
 pinas. Instituto de Química. III. Título.



*As minhas queridas, mãe e irmã,
e a minha adorável família,
por todo incentivo,
dedico este trabalho.*

AGRADECIMENTOS

Ao Wilson, pela orientação deste trabalho e por toda experiência transmitida.

Aos amigos dos laboratórios LQA e GLA, Célio, Claudia, Cleidiane, Cris, Edna, Emerson, Eduardo, Fernanda, Giane, Henrique, Ileana, Ivo, Jarbas, Ismael, Marcelo, Margarete, Martha, Pedro, Pilar, Rosana, Raquel Nogueira, Raquel Sofia, Soraya e Tuca pela convivência sempre agradável.

Ao George Wolff, pela co-orientação durante meu estágio em Liverpool.

À todo o grupo do Laboratório de Oceanografia da Universidade de Liverpool, Anu Thompson, Gareth Harriman, Barbara, Liz, Sarah, Danny, Kostas, Michael, Eric, Sansha, e Val, e, aos queridos amigos espanhóis, Alberto e Enrique, por toda força durante minha estada na Inglaterra.

Ao CEBIMar, pela coleta de amostra de água de mar.

Ao pessoal da CETESB, principalmente à Gisela e Paulo, pelos testes de toxicidade.

À mancha, Anna, Andrea, Carla, Claudinha, Cris, Nadjia, Paula, Raquel, Rita, Rosana pelos bons momentos em todas as festas.

Aos amigos Airton, Braga, Cecita, César, Cleci, Mola, Renas, Roberta Graf e Tânia.

Aos companheiros de CAEQ, DCE e APGQ, pelas lutas político-acadêmicas (e que elas nunca parem...).

Ao Instituto de Química da UNICAMP, professores e seus ótimos funcionários, pelo apoio técnico.

À CAPES, pelas bolsas de doutorado no país e estágio no exterior.

RESUMO

No presente trabalho estudou-se a solubilização de compostos de petróleo em água de mar, a influência da luz solar, a fotoprodução de peróxidos e, a fotodegradação da fração de petróleo solúvel em água de mar (FSA) na presença e ausência de um fotocatalisador (TiO_2). Ensaio de toxicidade da FSA foram também realizados utilizando Microtox[®] e o teste respirométrico com *Escherichia coli*. As principais técnicas analíticas utilizadas foram: cromatografia gasosa acoplada à espectrômetro de massa (GC-MS), espectrofotometria de fluorescência (UVF), espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), espectrofotometria no UV/Visível, análise elementar (CHN) e análise de carbono orgânico total (TOC). Foram estudados quatro tipos de petróleos provenientes dos campos de Enchova e Marlim, na Bacia de Campos - RJ, e de um campo em terra, no Rio Grande do Norte, e um quarto petróleo de origem desconhecida, denominados aqui de petróleos A, D, C e B, respectivamente. A água de mar foi coletada no canal de São Sebastião. Para obtenção da FSA adicionou-se petróleo à água de mar (1:20 v/v). A mistura foi agitada durante 30 min, deixada em repouso à temperatura ambiente na ausência de luz, por 15 dias, monitorando-se o carbono orgânico dissolvido. O petróleo do campo de Enchova foi o que apresentou maior solubilidade (46 mg C L^{-1}), sendo que os demais petróleos estudados apresentaram-se na faixa de 5 a 15 mg C L^{-1} . Nestas concentrações, períodos de 1 a 2 dias foram necessários para degradar 50 % da FSA através do processo de fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 . Durante a irradiação das FSA, peróxidos inorgânicos foram fotogerados em concentrações de até $8,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Entretanto, estes foram totalmente destruídos durante a fotocatalise heterogênea. Os cromatogramas obtidos apresentaram uma rampa larga a qual é chamada de "mistura complexa não resolvida". A maioria dos compostos encontrados são hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular compreendendo principalmente metilbenzenos e metilnaftalenos. Uma maior diversidade de compostos (álcoois, compostos cíclicos de enxofre, ésteres cíclicos, etc) foi observada para as amostras de petróleo provenientes do campo de Enchova que para as amostras provenientes do campo de Marlim. As FSA apresentaram baixa toxicidade frente ao Microtox[®]. Porém, após irradiação, todas as amostras tiveram suas toxicidade diminuída, embora tenha sido observado um aumento transiente de toxicidade durante o processo fotocatalítico devido à presença de intermediários mais tóxicos que os compostos iniciais.

ABSTRACT

Due to the importance of dissolution and weathering processes following oil spills, this work was focused on the operational aspects related to the dissolution of petroleum-derived products, the influence of solar light in both dissolution and photoproduction of hydrogen peroxide, the changes in the chemical nature of the Water Soluble Fraction (WSF) of crude oils caused by photolysis and heterogeneous photocatalysis using TiO_2 /UV-Vis, as well as the toxicity of the WSF, before and after irradiation, using the *V. fischeri* (Microtox[®]) and *E. coli*. Four Brazilian crude oil samples were used to study the transfer process of organics from crude oil film to the aqueous solution (natural seawater) over a period of up to 45 days. Dissolved organic carbon (DOC) was used to follow the partitioning between the two phases as a function of time (from one day up to 15 days). The carbon content in the WSF samples reached a plateau from 5 to 46 mg C L⁻¹. At these concentrations, photocatalytic degradation reached about 90 % after 7 days of artificial light exposure, and no mineralization occurred during photolysis experiment, although important chemical changes were verified by FTIR, Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) and Ultraviolet Fluorescence Spectrophotometry (UVF). Chromatograms of the WSF showed a clear Unresolved Complex Mixture (UCM), together with low molecular weight aromatic hydrocarbons comprising mainly methylbenzenes and naphthalenes, besides alkylphenols and sulphur cyclic compounds. After 6 days photolysis, WSF from the crude oils did not show peaks of aromatic compounds, whereas the presence of long chain unsaturated hydrocarbons as well as sulphur compounds were detected. On the other hand, when in the presence of TiO_2 , complete photodegradation occurred after very short light exposure periods of 1 - 2 days. Toxicity studies showed variations in the WSF can produce more toxic or non-toxic intermediates than the initial compounds depending on the nature of crude oil. Photoproduction of H_2O_2 in the WSF was also investigated during photolysis and heterogeneous photocatalysis experiments. Inorganic peroxides were photo-generated in a concentration of up to 8.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, after 7 h irradiation. However, total destruction of these peroxides was verified during heterogeneous photocatalysis due to interactions with electron-photon as well as superoxide radical-ion ($\text{O}_2^{\cdot-}$). The results indicated that heterogeneous photocatalysis using TiO_2 can be an alternative to prevention of the impact of waters contaminated by crude oil compounds.

CURRICULUM VITAE

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Curso de pós-graduação (Doutorado) na área de Química Ambiental, depto de Química Analítica, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP. Ingresso na pós-graduação (mestrado) em março de 1994 com passagem direta para o doutorado em agosto de 1995. Tese a ser defendida: *"Fotodegradação de Petróleo em Águas de Mar Sob Ação da Luz Solar"* sob orientação do Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim - Instituto de Química - UNICAMP.

Graduação em Química Bacharelado, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Período de 1990 a 1993.

Segundo Grau curso Técnico em Química na Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado (ETECAP). Período de 1985 a 1987.

ATIVIDADES DIDÁTICAS

No Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP:

Auxiliar didático na disciplina QA 712 *"Química Analítica Instrumental Experimental I"*, para o curso de Graduação em Química, durante o 1º semestre de 1996.

Auxiliar didático na disciplina QF 632 *"Físico-Química Experimental I"*, para o curso de Graduação em Química, durante o 2º semestre de 1995.

Auxiliar didático na disciplina QO-327 *"Química Orgânica Experimental"*, para o curso de Graduação em Engenharia Química, durante o 1º semestre de 1995.

ESTÁGIO NO EXTERIOR

Laboratório de Oceanografia - Grupo de Química Orgânica Ambiental e Geoquímica (Supervisor: Dr. George Wolff), *University of Liverpool*, Liverpool, UK. De abril a outubro de 1997.

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS

Photocatalytic decomposition of the seawater soluble crude oil fraction using TiO₂. Roberta L. Ziolli e Wilson F. Jardim. Artigo em fase de correção.

Photochemical transformations of crude oil compounds in marine waters by GC-MS. Roberta L. Ziolli; George Wolff e Wilson F. Jardim. Artigo em fase de correção.

Operational problems related to the obtention of seawater soluble fraction (WSF) of crude oils. Roberta L. Ziolli e Wilson F. Jardim. Revista *Marine Pollution Buletin*. Submetido em fevereiro de 1998.

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS NACIONAIS

Ensaio de Toxicidade na Avaliação da Qualidade de Águas: o Estado da Arte no Brasil. Roberta L. Ziolli e Wilson F. Jardim. Revista da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES), RJ. (1998). 3 (1), p. 10-14.

Avaliação da Toxicidade de Agentes Químicos por Ensaio de Toxicidade. Roberta L. Ziolli. Tecnia, GO. Dezembro de 1998.

Mecanismo de Reação do TiO_2 na Destruição Fotocatalítica de Compostos Orgânicos Potencialmente tóxicos. Roberta L. Ziolli e Wilson F. Jardim. Química Nova, SP. (1998). 21 (3), p. 319-325.

PARTICIPAÇÃO EM REUNIÕES CIENTÍFICAS INTERNACIONAIS

XI Reunion Chemrawn em Química Ambiental/ Congresso Latinoamericano em Química Analítica Ambiental. Entre 15/03 e 20/03/1998 em Montevideo - Uruguai.

9th Meeting of the British Organic Geochemical Society – BOGS. Entre 08/07 e 09/07/1997 na University of Newcastle upon Tyne - UK.

PARTICIPAÇÃO EM REUNIÕES CIENTÍFICAS NACIONAIS

V Seminário de Química Analítica da Petrobrás. Entre 01 a 03/12/1998 no CENPES, Rio de Janeiro – RJ.

XXXVIII Congresso da ABQ - Associação Brasileira de Química. Entre 21 e 25/09/1998 em São Luís – MA.

III Simpósio Sobre Oceanografia – IOUSP. Entre 02/12 e 06/12/1996 em São Paulo - SP.

19^a Reunião Anual da SBQ - Sociedade Brasileira de Química. Entre 27/05 e 30/05/1996 em Poços de Caldas - MG.

II Mini-Simpósio de Novas Estratégias em Química e Biotecnologia de Materiais Renováveis. Entre 25 e 26/11/1995 em Campinas - SP.

18ª Reunião Anual da SBQ - Sociedade Brasileira de Química. Entre 28/05 e 02/06/1995 em Caxambu - MG.

III Fórum de Educação Ambiental. Entre 24 e 27/08/1994 em São Paulo - SP.

IX Congresso Nacional de Pós-Graduandos. Entre 11 e 14/08/1994 em São Carlos - SP.

17ª Reunião Anual da SBQ - Sociedade Brasileira de Química. Entre 24 e 27/05/1994 em Caxambu - MG.

XXXIII Congresso da ABQ - Associação Brasileira de Química. Entre 25 e 29/12/1993 em Fortaleza - CE.

45ª Reunião Anual da SBPC - Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. Entre 11 e 16/07/1993 em Recife - PE.

10º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. Entre 06 e 09/12/1992 em Águas de Lindóia - SP.

XXXII Congresso da ABQ - Associação Brasileira de Química. Entre 26 e 30/10/1992 em Belém - PA.

15ª Reunião Anual da SBQ - Sociedade Brasileira de Química. Entre 27 e 31/05/1992 em Caxambu - MG.

VIII SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Entre 13 e 15/04/1992 em Campinas - SP.

VII Encontro Interno de Pesquisa Estudantil da UNICAMP. Entre 24 e 25/09/1990 em Campinas - SP.

EBRATS - Encontro Brasileiro de Tratamento de Superfícies. Entre 02 e 05/10/1989 em São Paulo - SP.

ÍNDICE

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

GLOSSÁRIO DE TERMOS TÉCNICOS NA ÁREA PETROQUÍMICA

GLOSSÁRIO DE TERMOS TÉCNICOS EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1

CAPÍTULO II

II – CONTEXTUALIZAÇÃO 3

II. 1 – PETRÓLEO NO ECOSISTEMA MARINHO 3

II. 1.1 – História do petróleo no Brasil 3

II. 1.2 – Petróleo: há quase duas décadas ameaçando a costa brasileira 3

II. 1.3 – Impacto do petróleo no ambiente marinho 4

II. 1.3.1 – Derrames em mar aberto ou em áreas confinadas, que ameacem atingir a costa 4

II. 1.3.2 – Derrames em áreas preservadas ou áreas contaminadas 4

II. 1.4 – Formas de contaminação por petróleo 4

II. 1.4.1 – Contaminação aguda 4

II. 1.4.2 – Contaminação crônica 5

II. 1.5 – Principais fontes de poluição por petróleo no ambiente marinho 6

II. 1.6 – Importância da Fração Solúvel em Água 7

II. 1.7 – Efeitos ecológicos do petróleo no mar 8

II. 1.8 – Destino do petróleo no ambiente marinho 9

II. 1.9 – Biodegradação do petróleo 12

II. 1.10 – Fotodegradação do petróleo 13

III. 7 – FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	32
III. 8 – EXTRAÇÃO DAS FSA	32
III. 9 – CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)	33
III. 10 – PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO TOTAL	33
III. 11 – ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	33
III. 12 – ANÁLISE ELEMENTAR	33
III. 13 – ESPECTROFOTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA	34
III. 14 – CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM)	35
III. 15 – ENSAIOS DE TOXICIDADE	36
III. 15.1 – Respirimetria com <i>E. coli</i>	36
III. 15.2 – Microtox®	37

CAPÍTULO IV

IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
--	-----------

PORTE 1 – EFEITOS DA LUZ SOLAR SOBRE O FILME DE PETRÓLEO NA SUPERFÍCIE DA ÁGUA DE MAR

IV. 1 – INFLUÊNCIA NA SOLUBILIDADE	38
IV. 2 – INFLUÊNCIA NA TOXICIDADE	39
IV. 3 – FOTOPRODUÇÃO DE PERÓXIDOS	40
IV. 4 – PERÓXIDOS FOTOPRODUZIDOS: ORGÂNICOS OU INORGÂNICOS?	41

PORTE 2 – OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO SOLÚVEL EM ÁGUA

IV. 5 – DEFINIÇÃO E OBTENÇÃO DA FSA	42
---	----

IV. 6 – ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)	44
IV.7 – CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS	45
IV. 7.1 – Análise qualitativa	45
IV. 7.2 – Análise quantitativa	52
IV. 8 – ESPECTROFOTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA	53
IV. 9 – ENSAIO DE TOXICIDADE - MICROTOX®	54

PARTE 3 – FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DA FSA

IV. 10 – EFEITO DA IRRADIAÇÃO SOBRE A FSA	55
IV. 11 – ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	57
IV. 12 – PRODUÇÃO DE H ₂ O ₂ NAS AMOSTRAS DA FSA IRRADIADAS	59
IV.13 – CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTRÔMETRIA DE MASSAS	61
IV. 13.1 – Análise qualitativa	61
IV. 13.2 – Análise quantitativa	67
IV. 14 – ENSAIO DE TOXICIDADE - MICROTOX®	72

CAPÍTULO V

V – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
---	----

CAPÍTULO VI

VI – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
---------------------------------------	----

CAPÍTULO VII

VII – APÊNDICES	90
-----------------------	----

Apêndice I: Acidente com o petroleiro *Amoco-Cadiz* na França, em 1978.

Apêndice II: Acidente com o petroleiro *Exxon Valdez* no Alasca, em 1989.

Apêndice III:	Acidente com o petroleiro <i>Torrey Canyon</i> no Reino Unido, em 1967.
Apêndice IV:	Teste de repetibilidade da extração simples líquido-líquido.
Apêndice V:	Teste de repetibilidade de injeção splitless.
Apêndice VI:	Estruturas químicas dos compostos identificados na FSA-A por GC-MS.
Apêndice VII:	Estruturas químicas dos compostos identificados na FSA-D por GC-MS.
Apêndice VIII:	Relação dos íons m/z inicialmente investigados neste trabalho por espectrometria de massa.
Apêndice IX:	Cromatogramas de massa parcial mostrando a distribuição dos íons m/z , nas amostras de FSA, selecionados para monitoramento (m/z 128, 142, 156, 197, 211, 91 e 105).
Apêndice X:	Gráficos de concentração versus tempo contendo as curvas de cada íon m/z monitorado por GC-MS/RIC, separadamente, durante os 15 dias de contato do filme de petróleo com a água de mar, em repouso, na ausência de luz, para obtenção da FSA-A – referente à FIGURA 20.
Apêndice XI:	Correlação entre as estruturas químicas de alguns compostos identificados na FSA-A por GC-MS e o tempo necessário para suas degradação.
Apêndice XII:	Estruturas químicas dos compostos formados durante a fotocatalise heterogênea da FSA-A, identificados por GC-MS.
Apêndice XIII:	Gráficos de concentração versus tempo contendo as curvas de cada íon m/z monitorado por GC-MS/RIC, separadamente, durante o experimento de fotólise da FSA-A – referente à FIGURA 33.
Apêndice XIV:	Gráficos de concentração versus tempo contendo as curvas de cada íon m/z monitorado por GC-MS/RIC, separadamente, durante o experimento de fotólise da FSA-D – referente à FIGURA 34.
Apêndice XV:	Gráficos de concentração versus tempo contendo as curvas de cada íon m/z monitorado por GC-MS/RIC, separadamente, durante o experimento de fotocatalise heterogênea da FSA-A – referente à FIGURA 35.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A_a	Área da amostra (cromatograma)
A_p	Área do padrão (cromatograma)
BC	Banda de condução do semicondutor
BV	Banda de valência do semicondutor
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
C_a	Concentração da amostra
C_p	Concentração do padrão na amostra
C_{pi}	Concentração do padrão adicionado
c	Concentração dos constituintes do petróleo solúveis na água num tempo <i>t</i> qualquer
c₀	Concentração dos constituintes do petróleo solúveis na água no tempo inicial
CE50	Concentração Efetiva que causa 50 % de resposta máxima
COT	Carbono Orgânico Total
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
DCM	Diclorometano
DPR	Desvio padrão relativo
e-	Elétron fotogerado
EPA	Agência de proteção ambiental (do inglês, "Environmental Protection Agency")
FIA	Análise por injeção em fluxo (do inglês, "Flow Injection Analysis")
FSA	Fração Solúvel em Água
FSA-A	Fração do petróleo A solúvel em água
FSA-B	Fração do petróleo B solúvel em água
FSA-C	Fração do petróleo C solúvel em água
FSA-D	Fração do petróleo D solúvel em água
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, "Fourier Transformed Infrared")
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (do inglês, "Gas chromatography-mass spectrometry")
h⁺	Lacuna fotogerada
M	média aritmética
m/z	massa/carga

NIST	Instituto nacional de padrões e tecnologia (do inglês, “National Institute of Standards and Technology”)
$^1\text{O}_2$	Oxigênio no estado singlete
O^{2-}_L	Oxigênio do retículo do TiO_2
O_2^-	Íon-radical superóxido
$\cdot\text{OH}$	Radical hidroxila
Oilpol	Convenção internacional para prevenção do mar por óleo (do inglês, “International Convention for the Prevention of the Sea by Oil”)
Petróleo A	Campo de Enchova, Bacia de Campos - RJ
Petróleo B	Origem desconhecida
Petróleo C	Campo em terra, Rio Grande do Norte - RN
Petróleo D	Campo de Marlim, Bacia de Campos – RJ
PAH	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (do inglês, “Polycyclic Aromatic Hydrocarbon”)
Pireno-d_{10}	Pireno deuterado
POA	Processos Oxidativos Avançados
PQ	Padrão de quantificação
ppm	Partes por milhão
R_1	Substrato
RIC	Cromatograma reconstituído de íons (do inglês, “Reconstructed Ion Chromatogram”)
SIM	Monitoramento de íons selecionados (“Selected Ion Monitoring”)
SPME	Micro-extração em fase sólida (“Solid Phase Micro-Extraction”)
t	toneladas
TIC	Corrente iônica total (do inglês, “Total Ion Current”)
TR	Tempo de retenção
UCM	Mistura complexa não resolvida (do inglês, “Unresolved Complex Mixture”)
U.T.	Unidade Tóxica
UV	Ultravioleta
UVF	Espectrofotometria de fluorescência (“Ultraviolet Fluorescence Spectrophotometry”)
v_{pi}	Volume do padrão adicionado à amostra
v_a	Volume da amostra

GLOSSÁRIO DE TERMOS TÉCNICOS NA ÁREA PETROQUÍMICA

(<http://www.itopf.com/fate.html>)

Os termos técnicos que são freqüentemente utilizados de forma similar foram agrupados para melhor esclarecimento em suas definições.

Óleo cru ou Óleo bruto ou Petróleo – Larga faixa de hidrocarbonetos desde compostos muito voláteis, compostos leves como propano e benzeno até compostos pesados mais complexos como betumes, asfaltenos, resinas e parafinas.

Petróleo refinado – Produto refinado composto de faixas menores e mais específicas de hidrocarbonetos que o óleo cru.

Óleo – Termo geral usado para denotar produtos de petróleo que consistam, principalmente, de hidrocarbonetos.

Campo de produção – Região que, em função de seu tamanho, pode ser coberta por uma ou mais plataformas de produção de petróleo.

Plataforma de produção – Onde está localizado o equipamento de processamento do óleo que, basicamente, consta de um separador de gás e óleo funcionando por diferença de densidade, e um queimador, se for o caso, para o gás.

Água de lastro – Sistema utilizado para conservar a estabilidade do navio. Água de mar é introduzida aos compartimentos de óleo compensando o óleo consumido. Esta água é posteriormente bombeada para fora do navio a fim de permitir um novo carregamento.

Petroleiro – Navio construído ou adaptado principalmente para transportar óleo nos compartimentos de carga.

°API – “American Petroleum Institute”. O grau API é uma medida de densidade relativa, que auxilia na classificação dos tipos de petróleos em leve (parafínico), médio (naftalênico) e pesado (aromático), de acordo com sua composição.

GLOSSÁRIO DE TERMOS TÉCNICOS EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

(Pure & Appl. Chem., 1993; Braile, P.M, 1992; Esteves, F.A., 1988)

Abiótico – Componentes não-vivo do meio ambiente, como solo, o ar, a água.

Biomassa – Quantidade total de seres vivos encontrada num determinado ambiente ou numa amostra.

Biótico – Componentes vivos do meio ambiente, todas as espécies de plantas e animais existentes dentro de uma determinada área.

Concentração letal média (CL₅₀) – Concentração de um substância em um meio, deduzida estatisticamente, que se espera a morte de 50 % dos organismos em uma dada população sobre condições definidas.

Disco de Secchi – Disco predominantemente branco preso a uma corda métrica que é introduzido em águas até que não seja mais visto da superfície, a olho nú.

Efeito letal – Causa mortalidade aos organismos.

Efeito sub-letal – Causa alterações que afetam a habilidade dos organismos, tais como, reprodução, crescimento, alimentação, motilidade, etc.

Estuário – Área de encontro de água doce com água salgada: baías, desembocaduras de rios, lagoas. Os estuários constituem um dos mais diversificados sistemas.

Teste de toxicidade aguda – Estudo experimental biológico para determinar quais os efeitos adversos que ocorrem em um curto tempo (geralmente até 14 dias) depois de uma única dose da substância ou depois de múltiplas doses ministradas em até 24 horas.

Teste de toxicidade crônica – Estudo no qual os organismos são observados durante a maior parte do ciclo de vida e no qual a exposição ao agente teste substitui o tempo de observação ou uma parte substancial deste.

Zona eufótica – Parte iluminada da coluna d'água a qual pode variar desde alguns centímetros até dezenas de metros.

Zooplâncton – Termo genérico para um grupo de animais de diferentes categorias sistemáticas, tendo como características comuns a coluna d'água como seu habitat principal e que são utilizados como alimentos para os peixes.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01. Comparação de efeitos sub-letais de hidrocarbonetos de petróleo sobre peixe e invertebrados	9
FIGURA 02. Processos envolvidos quando petróleo é lançado no ambiente marinho	10
FIGURA 03. Balanço de massa especulativo ilustrando a distribuição e conversão de um volume inicial (100) de óleo em função do tempo, após um derrame. As caixas vazias representam que o óleo foi convertido para uma outra forma química	11
FIGURA 04. Cella unitária de TiO_2 .(a) rutilo e (b) anatase	21
FIGURA 05. Grupos hidroxilas sobre a superfície do TiO_2	21
FIGURA 06. Adsorção de fenol na superfície do TiO_2	22
FIGURA 07. Esquema da partícula de um semicondutor	22
FIGURA 08. Cuba de obtenção da FSA	30
FIGURA 09. Esquema do reator utilizado nos experimentos de fotólise e fotocatalise. Volume de amostra 800 mL	31
FIGURA 10. Curva de calibração de UVF	35
FIGURA 11. Monitoramento da dissolução de orgânicos provenientes do filme de petróleo A na superfície da água de mar, na presença e ausência de luz solar	38
FIGURA 12. Teste de toxicidade da FSA-A antes e após irradiação solar do filme de petróleo na superfície da água de mar, por respirometria com <i>E. coli</i>	39
FIGURA 13. Fotoprodução de peróxidos na FSA do petróleo A na presença e ausência de luz solar e na água de mar exposta à luz solar	40
FIGURA 14. Diferenciação entre peróxidos orgânicos e inorgânico na amostra de FSA do petróleo B	38
FIGURA 15. Monitoramento da dissolução de orgânicos provenientes do filme de petróleo na superfície da água de mar, na ausência de luz, para os 4 petróleos estudados	43
FIGURA 16. Perfil cromatográfico (TIC) da (a) FSA-D e (b) FSA-A	46
FIGURA 17. Perfil cromatográfico (GC-FID) do petróleo D	47

FIGURA 18. Cromatograma gasoso (GC-TIC-MS) da FSA-D depois de (a) 3 dias e (b) 9 dias de contato entre o filme de petróleo sobre a água de mar, na ausência de luz. Os números acima dos picos correspondem aos listados na TABELA 5	48
FIGURA 19. Monitoramento da concentração da FSA-A por GC-MS (TIC) durante os 15 dias de contato do filme de petróleo com a água de mar, em repouso, na ausência de luz, para obtenção da FSA-A	52
FIGURA 20. Monitoramento da concentração dos íons m/z selecionados por GC-MS/RIC durante os 15 dias de contato do filme de petróleo com a água de mar, em repouso, na ausência de luz, para obtenção da FSA-A	53
FIGURA 21. Monitoramento da concentração das FSA-A e FSA-D por UVF durante os 15 dias de contato do filme de petróleo com a água de mar, em repouso, na ausência de luz, para obtenção da FSA	54
FIGURA 22. Monitoramento do COD na FSA-A, na presença e ausência de luz e TiO_2	56
FIGURA 23. Monitoramento do COD na FSA-B, na presença e ausência de luz e TiO_2	57
FIGURA 24. Espectros de FTIR da FSA-A. (A) FSA-A antes irradiação; (B) FSA-A irradiada por 5 horas sem TiO_2 (fotólise); (C) FSA-A irradiada por 7 dias com TiO_2 (fotocatálise heterogênea); e (D) Água de mar (Branco)	58
FIGURA 25. Produção de H_2O_2 fotoinduzida na ausência de catalisador (TiO_2). Experimento de fotólise	59
FIGURA 26. Produção de H_2O_2 fotoinduzida na presença de catalisador (TiO_2). Experimento de fotocatalise heterogênea	60
FIGURA 27. Cromatograma gasoso (GC-TIC-MS) da fotólise da FSA-A. (a) FSA-A antes da irradiação e (b) FSA-A após 1 dia de irradiação na ausência do catalisador. PQ = Padrão de Quantificação (pireno- d_{10})	61
FIGURA 28. Cromatograma gasoso (GC-TIC-MS). (a) FSA-D antes da irradiação; (b) FSA-D após 1 dia de irradiação na ausência do catalisador (fotólise) e (c) FSA-D após 1 dia de irradiação na presença de TiO_2 (fotocatálise heterogênea). PQ = Padrão de Quantificação (pireno- d_{10})	62
FIGURA 29. Cromatogramas gasoso (GC-TIC-MS) obtidos durante a fotocatalise heterogênea da FSA-A. (a) FSA-A antes da irradiação, $t = 0$; (b) $t = 1$ dia de irradiação; (c) $t = 2$ dias	

de irradiação e (d) t = 4 dias de irradiação. PQ = Padrão de Quantificação (pireno-d ₁₀)	64
FIGURA 30. Cromatogramas gasoso do extrato aquoso do petróleo do Kuwait em diferentes condições de agitação: (a) agitação lenta e (b) agitação turbulenta. A delimitação é referente à região de naftaleno e benzeno (lado A) e à região de aromáticos (lado B)	66
FIGURA 31. Concentração da FSA-A durante fotólise e fotocatalise heterogênea por GC-MS (TIC)	68
FIGURA 32. Concentração da FSA-D durante fotólise e fotocatalise heterogênea por GC-MS (TIC)	68
FIGURA 33. Monitoramento por GC-MS/RIC das intensidades dos íons selecionados durante o experimento de fotólise da FSA-A	69
FIGURA 34. Monitoramento por GC-MS/RIC das intensidades dos íons selecionados durante o experimento de fotólise da FSA-D	70
FIGURA 35. Monitoramento por GC-MS/RIC das intensidades dos íons selecionados durante o experimento de fotocatalise heterogênea da FSA-A	71
FIGURA 36. Monitoramento por GC-MS/RIC das intensidades dos íons selecionados durante o experimento de fotocatalise heterogênea da FSA-D	71
FIGURA 37. Toxicidade aguda da FSA-A durante os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea utilizando TiO ₂ , frente ao Microtox®	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	Principais instrumentos legais relacionados com a poluição marinha por petróleo	27
TABELA 2.	Características das amostras de petróleo utilizadas neste trabalho	29
TABELA 3.	Resultados obtidos da análise elementar (% em peso)	44
TABELA 4.	Compostos identificados na FSA-A	50
TABELA 5.	Compostos identificados na FSA-D	51
TABELA 6.	Toxicidade das FSA frente ao Microtox®	55
TABELA 7.	Compostos formados durante a fotocatalise heterogênea	65
TABELA 8.	Teste de repetibilidade da extração simples líquido-líquido	Apêndice IV
TABELA 9.	Teste de repetibilidade de injeção splitless	Apêndice V



...OR FOUL?

Ao Mar...

CAPÍTULO 1

“INTRODUÇÃO E OBJETIVOS”

I. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A poluição marinha por petróleo é uma consequência quase inevitável devido à crescente demanda de energia requerida pela nossa civilização e a alta participação dos derivados de petróleo nas fontes energéticas à disposição da humanidade. Assim, o crescente aumento do transporte de elevados volumes de petróleo, da extração de petróleo em bacias marítimas e das atividades associadas, contribuem para aumentar os seus derrames no mar, de forma sistemática ou acidental. Isto vem provocando sérios desastres ecológicos de grandes proporções com alto custo de limpeza, custos legais, multas, etc.

Um dos maiores desastres ecológicos envolvendo navios petroleiros ocorreu em março de 1989 quando o petroleiro Exxon Valdez derramou aproximadamente 11 milhões de galões de petróleo no estuário de Prince William - Alaska (Galt *et alii*, 1991; Kelso e Kendziorek, 1991; Maki, 1991; Westermeyer, 1991) causando danos irreparáveis ao ambiente. Embora acidentes envolvendo petroleiros tenham grande repercussão nos meios de comunicação, eles não são os principais responsáveis pela contaminação das águas costeiras. A principal forma de contaminação de óleo no mar é a forma crônica e oriunda dos navios. São elas, por ordem de importância, as águas de lavagens dos tanques dos petroleiros (a mais importante fonte de poluição), as águas de lastro e efluentes de praças de máquinas dos navios, os despejos de refinarias costeiras, a operação de petroleiros nos terminais, acidentes envolvendo petroleiros e outros tipos de navios, além de efluentes industriais e municipais contaminados por óleo, e pequenas contribuições de exsudações naturais (Barcellos, 1986). Cabe ressaltar que a maioria destas fontes de contaminação são *águas que permaneceram em contato direto com petróleo* e seus derivados por longos períodos de tempo, e, portanto, contêm compostos de petróleo que são lançados ao mar. Por isso, torna-se importante estudar a fração de petróleo solúvel em água (FSA), a influência da irradiação de luz solar na transferência dos componentes do filme de petróleo para a coluna d'água e, principalmente, as possíveis transformações fotoquímicas a que estes compostos estão sujeitos quando já na fase aquosa sob irradiação solar, bem como, os aspectos toxicológicos.

Embora a fotodegradação provocada pela luz solar seja ainda pouco conhecida, e pouco se sabe sobre seus resultados físicos e químicos, é evidente sua importância na fototoxicidade para as células vivas tendo um importante papel nos efeitos ecológicos (Larson e Birenbaum, 1988), o que justifica uma investigação mais aprofundada na área e a necessidade de ampliação do conhecimento

do processo de fotodegradação dos constituintes de petróleo derramado no ecossistema marinho.

Para acelerar a fotodegradação dos constituintes do petróleo na fase aquosa e estudar seu comportamento fotoquímico nas condições de temperatura e fluxo luminoso típicos da extensa costa brasileira, fez-se uso do fotocatalisador dióxido de titânio (TiO_2). A utilização de TiO_2 irradiado com luz UV pode mineralizar compostos orgânicos tóxicos a CO_2 e H_2O (Dong e Marc, 1994). O TiO_2 é um fotocatalisador bastante utilizado, porque além do baixo custo, é insolúvel em água, apresenta boa estabilidade química numa ampla faixa de pH, possibilidade de ativação por luz solar e não é tóxico. O TiO_2 absorve fótons de energia apenas na região do UV do espectro com energia $> 3,0$ eV. Ao nível do mar, aproximadamente 1% dos fótons do espectro solar apresentam-se nesta faixa de energia (Gerischer e Heller, 1992).

Considera-se de extrema relevância o estudo do processo de fotodegradação da fração solúvel do petróleo derramado no mar, para que se possa prever o tempo de residência dos constituintes que passam para a coluna d'água, os efeitos deletérios que causam ao ecossistema marinho e desenvolver novas tecnologias que possam remediar ou minimizar tal impacto ambiental. Assim, o presente trabalho investiga a aceleração da fotodegradação da *fração solúvel de petróleos brasileiros* em águas de mar tropicais através da fotocatalise heterogênea e seu comportamento fotoquímico e toxicológico.

CAPÍTULO 2

“CONTEXTUALIZAÇÃO”

II. CONTEXTUALIZAÇÃO

II. 1. PETRÓLEO NO ECOSISTEMA MARINHO

II. 1.1. História do petróleo no Brasil

Os primeiros trabalhos de investigação de ocorrência de gás biogênico no Brasil foram conduzidos na década de 20. Porém, só em 1958, através da Petrobrás, iniciaram-se as pesquisas na parte terrestre sendo estas abandonadas já que os resultados obtidos não corresponderam às expectativas esperadas. No início da década de 60, ainda num cenário de petróleo importado a preço baixo, a Petrobrás decidiu voltar às suas pesquisas para a Plataforma Continental Brasileira. Era a tecnologia de prospecção no mar que começava a se desenvolver, movida, principalmente, pelo declínio dos campos produtores em terra. A descoberta do primeiro poço, Garoupa, na Bacia de Campos – RJ, em 1974 (que por questões técnicas só viria a produzir no início da década de 80), coincidiu com um momento de crise no mercado internacional: a deflagração da guerra no Oriente Médio, que provocou o chamado primeiro choque do petróleo, com súbita elevação de preços obrigando o Brasil a gastar quatro vezes mais com importação de petróleo. O segundo campo descoberto pela Petrobrás foi o campo de Enchova e, mas adiante em 1985, o gigante campo de Marlim foi descoberto, sendo considerado um dos maiores do mundo. Em sua totalidade, a Bacia de Campos ocupa cerca de 100 mil quilômetros quadrados, que se estendem da costa até uma lâmina d'água de 3000 metros. Numa área de 5600 quilômetros quadrados, erguem-se as plataformas marítimas que distam de 80 a 100 quilômetros do litoral (SERCOM, 1991).

II. 1.2. Petróleo: há quase duas décadas ameaçando a costa brasileira

A extensão brasileira de 9198 km de áreas costeiras (4° N 32° S), patrimônio econômico e ambiental com grande diversidade e inúmeros ecossistemas que variam de clima temperado a equatorial, está sendo ameaçada pelos impactos do setor petroquímico ainda que, muitas vezes, de forma quase imperceptível.

A economia petrolífera no Brasil é essencialmente costeira: atualmente 75 % da produção de óleos brutos e quase toda a produção de gás natural vêm de plataformas marítimas. A produção é carregada em petroleiros ou bombeada por dutos que levam aos parques de tancagem na costa. Esta é a paisagem marcante no trecho de Macaé a Campos, litoral do Rio de Janeiro; no Recôncavo

Baiano, num significativo trecho da margem oriental da baía de Todos os Santos, entre Salvador e São Francisco do Conde, em outros trechos na porção norte da ilha de Itaparica e dos manguezais na borda ocidental da mesma baía. Mas também já se encontram instalações do mesmo tipo nos litorais e no oceano de Sergipe, de Alagoas, do Rio Grande do Norte e do Ceará, e também, numa área entre o sul de Santos, São Paulo e o norte de Santa Catarina (São Francisco) (Filho, 1992).

II. 1.3. Impacto do petróleo no ambiente marinho

O grau do impacto do petróleo no ambiente marinho vai depender de diversos fatores, entre eles, da área atingida. É necessário uma distinção entre duas situações:

II. 1.3.1. Derrames em mar aberto ou em áreas confinadas, que ameacem atingir a costa: mar aberto (ecossistema oceânico) é a região que vai além das plataformas continentais, onde a profundidade aumenta drasticamente. Embora o ecossistema oceânico seja rico em nutrientes e a vida na área oceânica seja diversa, possui um alto grau de dispersão e, por isso, as áreas mais sensíveis do ponto de vista ecológico, fazem parte do ecossistema costeiro (são os manguezais e as praias planas em baías). Nestes ecossistemas, a quantidade e variedade de vida são grandes e possui pequena capacidade de diluição.

II. 1.3.2. Derrames em áreas preservadas ou áreas contaminadas: o acidente com o petroleiro *Exxon Valdez* em 1989 é ainda considerado como um dos maiores impactos ecológicos causados por derrame de petróleo no mar, devido à área atingida, considerada um santuário ecológico. Contrariamente, estudos realizados por Literathy (1993) mostraram que o impacto ao ecossistema marinho após a Guerra do Golfo foi menor do que esperado porque, entre outros motivos, o ecossistema marinho do Golfo estava aclimatado à poluição por petróleo onde a população microbiológica foi exposta regularmente aos compostos de petróleo.

II. 1.4. Formas de contaminação por petróleo

II. 1.4.1. Contaminação aguda

A forma aguda de contaminação geralmente provém de um derrame acidental em uma determinada região e suas conseqüências são, em grande parte, função do tipo de óleo derramado e se o derrame se dá em uma área confinada ou em mar aberto. É evidente, além disso, que a quantidade de óleo derramada também é importante, porém os efeitos ao meio ambiente nem sempre são proporcionais a esta quantidade. Os APÊNDICES I, II e III ilustram a forma de contaminação aguda através de três difundidos acidentes envolvendo navios petroleiros, respectivamente, Amoco-Cadiz, Exxon Valdez e Torrey Canyon. Uma comparação dos APÊNDICES I e II ilustra a questão da quantidade de petróleo derramada *versus* área preservada.

Em se tratando de poluição aguda, existem várias técnicas visando conter o óleo derramado sendo que os métodos mais estabelecidos são: barreiras de contenção, adsorventes e dispersantes. Entretanto, outras técnicas têm sido usadas nos últimos anos como alternativas ou medidas complementares, entre elas, a queima "*in situ*" e a bioremediação. O uso de dispersantes é visto com restrições e seu uso é proibido ou sujeito a severas limitações em diversos países, entre eles o Brasil. A queima, através da combustão incompleta a altas temperaturas, pode produzir hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), principalmente compostos sem ramificações alifáticas de peso molecular alto (> 4 anéis aromáticos) como pireno (Readman *et alii*, 1986), muitos dos quais são carcinogênicos. Entretanto, a concentração de PAH provenientes da combustão do petróleo não tem resultado em grandes contaminações das áreas costeiras. No Brasil, as técnicas mais utilizadas são as barreiras de contenção que impedem que o óleo derramado se espalhe e atinja uma área maior.

Nas áreas mais importantes da zona costeira, do ponto de vista ecológico - os manguezais - a experiência indica que a melhor ação é evitar-se ao máximo a contaminação por petróleo. Porém, uma vez que a área foi contaminada, o melhor é deixar o petróleo se degradar naturalmente, sem tentar nem mesmo recolhê-lo porque o recolhimento do petróleo é muitas vezes mais danoso que sua ação.

II. 1.4.2. Contaminação crônica

A poluição crônica por sua vez, se dá em regiões onde menores quantidades de óleo são lançadas de modo contínuo ou de maneira intermitente. Embora acidentes envolvendo petroleiros tenham grande repercussão nos meios de comunicação, a principal forma de contaminação de petróleo no mar é a forma crônica e de origem nos navios.

Os derrames são categorizados por tamanho: < 7 t, 7-700 t e > 700 t. Segundo o banco de dados da ITOPF (“The International Tanker Owners Pollution Federation Limited”) é estimado que 10.000 incidentes de vazamentos de petróleo no mar ocorreram desde 1974, sendo que 83 % estão incluídos na categoria pequenos, isto é, < 7 t (<http://www.itof.com/stats.html>).

II. 1.5. Principais fontes de poluição de petróleo no ambiente marinho

As principais fontes de poluição por petróleo no ambiente marinho são, por ordem de importância (Barcellos, 1986):

- As águas de lavagens dos tanques dos petroleiros (a mais importante fonte de poluição)
- Águas de lastro e efluentes de praças de máquinas dos navios
- Despejos das refinarias costeiras
- Operação dos petroleiros nos terminais
- Acidentes envolvendo navios petroleiros e outros tipos de navios

Nota-se que o transporte por mar é a principal atividade responsável pela poluição por petróleo e é tão intensa que, mesmo com todo o risco, estimativas apontam que os acidentes são responsáveis por menos de 20 % de todo o óleo derramado no transporte. A grande fonte de poluição no transporte está na operação normal dos petroleiros: a lavagem dos tanques e o descarte da água de lastro.

Como meio de proteção ao meio ambiente, os terminais podem ser equipados com tanques para recebimento de água de lastro e borra. Estes tanques são ligados a separadores de água e óleo, onde a água, após a separação, é encaminhada a uma unidade de tratamento biológico sendo posteriormente lançada ao mar, rio ou à rede de esgoto local. Um separador do tipo comumente utilizado nos terminais, em boas condições e bem operado, produz efluentes com 40 ppm de óleo. Os terminais mais recentes contam com uma unidade de floculação e um filtro após o separador, produzindo efluentes com 5 ppm de óleo, em média. Toda a carga poluidora presente no efluente final da refinaria depende do petróleo a ser processado e do desempenho das unidades de processamento. Apesar da eficiência do processo, alguns poluentes críticos têm sido encontrados,

tornando, com frequência, o efluente inadequado para o descarte. Recentemente Damato *et alii* (1998) identificaram alguns poluentes potencialmente tóxicos (criseno, pireno, antraceno e fluoreno), após o tratamento, nos efluentes da refinaria de petróleo da Petrobrás de Capuava, SP, embora não tenham apresentado toxicidade aguda frente à *Daphnia similis*.

Ainda com relação aos despejos líquidos das refinarias, é necessário ressaltar que as refinarias são grandes consumidoras de água, gerando em contrapartida, grandes quantidades de despejos líquidos, alguns de difícil tratamento. O contaminante característico dos despejos de uma refinaria, entretanto, é o óleo. Também o enxofre e seus compostos estão sempre presentes nos despejos.

II. 1.6. Importância da Fração Solúvel em Água

Verifica-se que a maioria destas fontes de contaminação são *águas que permaneceram em contato direto com petróleo* e seus derivados, e, portanto, contêm compostos de petróleo que são lançados ao mar. Ou seja, é a *Fração de Petróleo Solúvel em Água* a principal responsável pelo impacto ambiental causado por compostos de petróleo. Mesmo na ocasião de uma poluição aguda, após a remoção da mancha de petróleo, o lado estético é solucionado mas a *fração de petróleo solúvel na água de mar* continua presente no ambiente marinho. Portanto, a FSA é uma consequência tanto da forma aguda como da forma crônica de contaminação, e é muito difícil de ser determinada tanto por ser visualmente imperceptível quanto pelas transformações químicas de seus constituintes iniciais.

A maioria das pesquisas têm focado os compostos de petróleo, entretanto, muito significante são os compostos poluentes secundários os quais são gerados pela transformação dos compostos de petróleo no ambiente devido à intemperismos. Estes produtos podem ter propriedades surfactantes ajudando na dispersão de resíduos de petróleo hidrofóbico. Também podem ser agentes complexantes e aumentar a mobilização de agentes inativos, tais como, metais pesados em sedimentos.

A avaliação da presença de contaminação em geral é feita pela análise dos hidrocarbonetos individuais, por exemplo, para um petróleo não-degradado, os principais componentes são os *n*-alcanos, e alguns destes compostos (*n*-C₁₄ a *n*-C₃₄) são frequentemente usados como biomarcadores.

Embora pesquisas têm apontado níveis altos de hidrocarbonetos de petróleo na água de mar, sedimentos e biota, estes níveis não são tão altos quanto se poderia esperar, considerando a frequência de ocorrência de derrames agudos e crônicos. Estes níveis relativamente baixos no ambiente marinho podem ser explicados pela rápida alteração química dos hidrocarbonetos de petróleo como resultado da radiação solar e temperatura altas no verão. Isto é indubitavelmente aumentado por processos biológicos, visto que muitas bactérias capazes de degradar os hidrocarbonetos de petróleo estão presentes na água de mar. Gerges (1993) estudou o impacto da Guerra do Golfo sobre o ambiente da região e verificou uma rápida decomposição do petróleo na coluna d'água. A concentração de petróleo na coluna d'água foi baixa (menor que $4 \mu\text{g L}^{-1}$), já a concentração dos produtos oxidados do petróleo foi aproximadamente 10 vezes maior que a concentração de seus hidrocarbonetos de origem.

II. 1.7. Efeitos ecológicos do petróleo no mar

Concentrações letais de compostos tóxicos causando mortalidades da vida marinha em grande escala são relativamente raras, localizadas e de curto tempo de residência. Efeitos sub-letais que afetem a habilidade dos organismos marinhos à reprodução, crescimento, alimentação ou outras funções podem ser causados pela exposição crônica prolongada ao petróleo ou seus componentes em menores concentrações que causariam a morte. Diferentes espécies de organismos marinhos têm resistências diversas à toxicidade do petróleo, e a prática mostra que níveis de ppb causam vários efeitos sub-letais (FIGURA 1).

A poluição crônica pode ameaçar algumas espécies, principalmente, as com baixa taxa de reprodução, além de afetar o ser humano pela ingestão de peixes e outros animais marinhos que constituem fonte de alimentação, uma vez que os hidrocarbonetos são considerados cancerígenos. Animais sedentários em águas rasas como as ostras, mexilhões e mariscos que rotineiramente filtram grandes volumes de água de mar para extrair alimento, comumente encontram-se contaminados por compostos de petróleo. Mesmo que estes contaminantes não causem algum perigo imediato, sua presença pode gerar um paladar desagradável para serem consumidos pelo homem. É importante considerar aqui que a zona costeira contém habitats diversos e produtivos, muitas vezes utilizados para a subsistência das populações locais. Mais da metade da população mundial vive num raio de 60 quilômetros do litoral, sendo os recursos costeiros vitais para as comunidades locais.

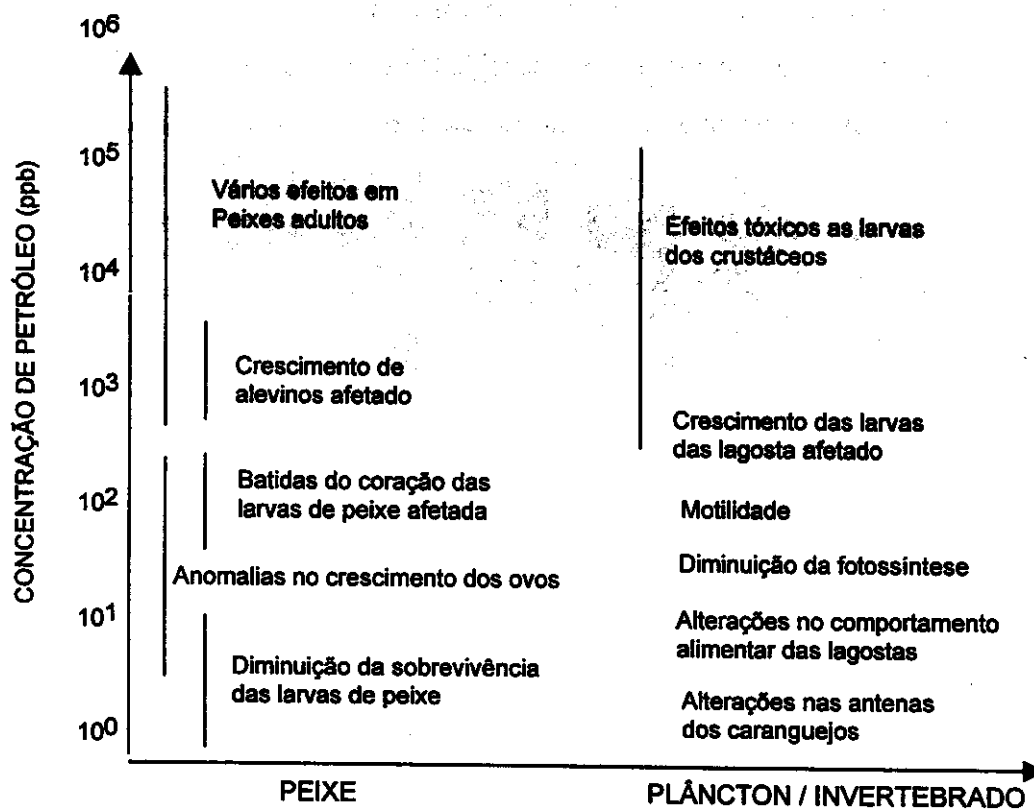


FIGURA 1: Comparação dos efeitos sub-letais de hidrocarbonetos de petróleo sobre peixe e invertebrados (Vandermeulen e Capuzzo, 1983).

II. 1.8. Destino do petróleo no ambiente marinho

Quando petróleo é lançado ao mar, o destino final de seus componentes depende de vários processos físicos, químicos e biológicos (chamados de intemperismo), tais como: volatilização, dissolução, dispersão, adsorção no material particulado, sedimentação, biodegradação e fotodegradação (FIGURA 2).

Estes processos determinam o tempo de permanência do petróleo no mar e alteram seu impacto no meio ambiente, dependendo de vários parâmetros ambientais abióticos e bióticos, entre eles, turbulência, temperatura do ar e da água, intensidade de luz e ângulo de incidência, nutrientes, composição e abundância da biocomunidade, direção das correntes marítimas, etc.

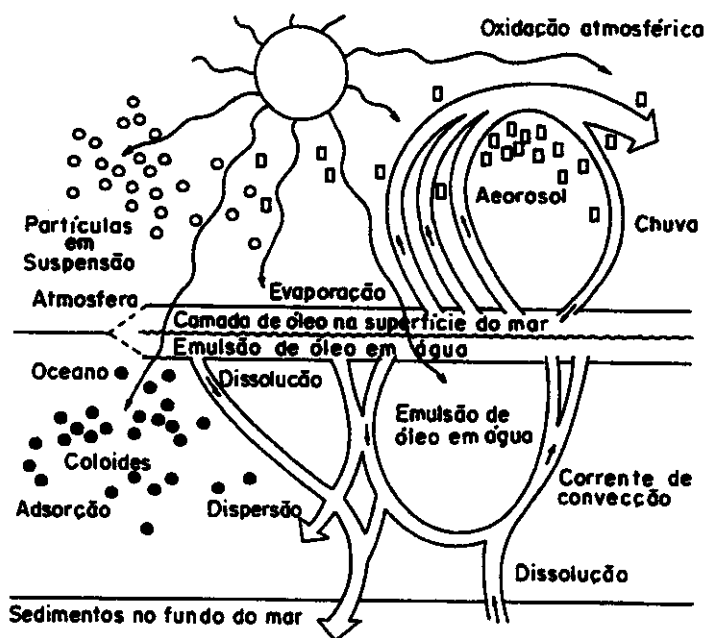


FIGURA 2: Processos envolvidos quando petróleo é lançado no ambiente marinho (Bongiovanni *et alii*, 1989).

A FIGURA 3 representa um esquema da distribuição dos constituintes do petróleo em quatro fases descritas a seguir:

a) Fase vapor: constituída basicamente por hidrocarbonetos de baixo peso molecular. Esta fase depende da composição do óleo, da sua área superficial, da velocidade do vento, temperatura do mar e do ar e da intensidade de radiação solar.

b) Fase do próprio filme de petróleo: composta pelos hidrocarbonetos alifáticos de alto peso molecular. A densidade e a viscosidade do óleo são alteradas com as perdas de hidrocarbonetos voláteis e, em consequência, afeta o espalhamento do óleo e a espessura do filme.

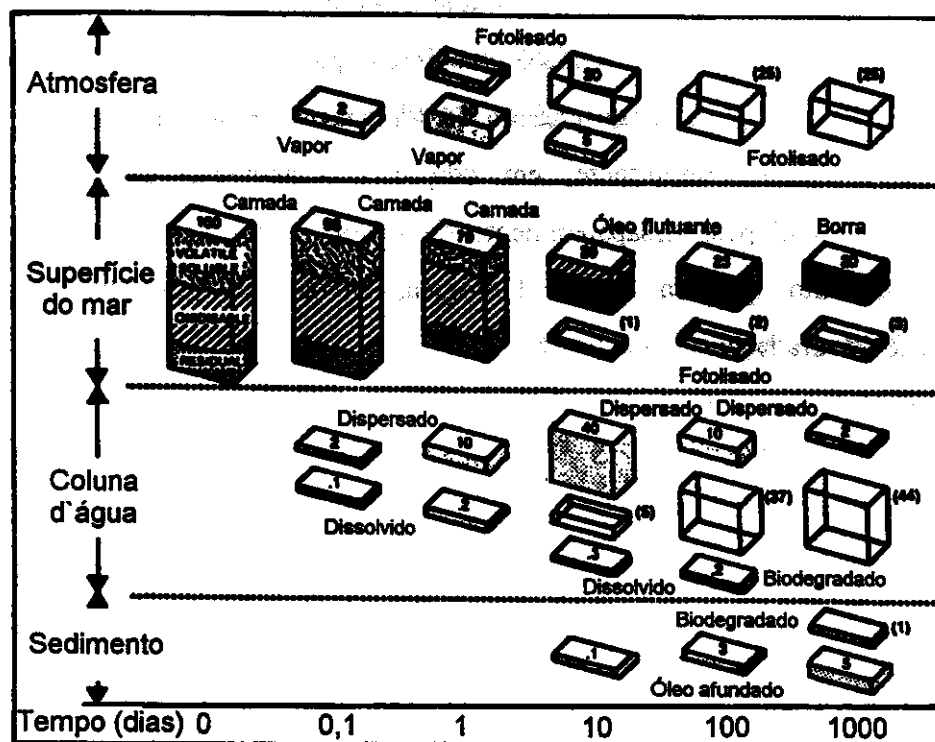


FIGURA 3: Balanço de massa especulativo ilustrando a distribuição e conversão de um volume inicial (100) de óleo em função do tempo, após um derrame. As caixas vazias representam que o óleo foi convertido para uma outra forma química (baseado num diagrama similar feito por J.N. Butler, da Universidade de Harvard) (Mackay, 1981).

c) Fase dissolvida na água: constituída de hidrocarbonetos com peso molecular intermediário, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) de baixo peso molecular, bem como compostos heterocíclicos que por serem solúveis em água são os principais constituintes da fase aquosa e os maiores contribuintes para a toxicidade nos ambientes aquáticos (Neff, 1987). Para este processo de dissolução, além dos fatores já citados, a salinidade, a quantidade de matéria orgânica dissolvida e a presença de surfactantes são também fatores que afetam a dissolução.

d) Fase sedimentada: formada principalmente pela acumulação abiótica, devido às partículas sólidas em suspensão, e pelo material fecal devido à ingestão de óleo pelo zooplâncton.

O processo de espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação e dissolução são os mais importantes a curto prazo, enquanto a oxidação, sedimentação e biodegradação são certamente os principais processos envolvidos a longo prazo e determinam o destino final dos componentes do petróleo. O processo mais importante, em adição à evaporação de compostos voláteis, eventualmente responsável pelo desaparecimento da maior parte do petróleo do meio aquático envolve oxidação, tanto química quanto biológica, envolvendo portanto, os processos de biodegradação e fotodegradação

II. 1.9. Biodegradação do petróleo

Vários tipos de microorganismos marinhos podem degradar os hidrocarbonetos constituintes do petróleo. Aproximadamente 200 espécies têm sido identificadas metabolizando desde metano (C_1) a compostos mais pesados (C_{40}). Nenhuma espécie de microorganismo é capaz de degradar completamente um dado óleo. Visto que são seletivos, é necessário uma mistura de diferentes espécies em uma cultura para apresentar uma mineralização significativa (Lee e Levy, 1988). Segundo Literathy et alii (1989) os produtos da biodegradação são CO_2 , água, hidroperóxido, álcoois, fenóis, compostos carbonílicos, ácidos adiposos e ésteres. Obviamente, CO_2 e H_2O surgem como resultado da degradação (ou mineralização) completa dos hidrocarbonetos do petróleo. Atlas e Bharta (1987) observaram que aproximadamente 50% do petróleo biodegradado pode ser convertido a CO_2 e H_2O . Parte do óleo que é metabolizado forma a biomassa celular e produtos intermediários.

A biodegradação assume um papel fundamental em condições naturais, mas o processo é relativamente lento e incompleto. Apesar do fato que um grande número de microorganismos degradantes de petróleo podem estar presentes no ambiente marinho, a velocidade da biodegradação de hidrocarbonetos no ambiente marinho é altamente dependente da biota, da natureza química do petróleo e das condições ambientais naturais (temperatura, concentração de nutrientes, salinidade, nível de oxigênio dissolvido e presença de poluentes) as quais raramente favorecem velocidades altas de biodegradação.

Stewart et alii (1993) estudaram a velocidade de biodegradação de alguns constituintes do petróleo e obtiveram valores de tempo de meia vida de aproximadamente dois meses e uma cinética de primeira ordem para tal processo. Por isso, a biodegradação a curto prazo tem um papel pequeno

na degradação do petróleo mas, a longo prazo ela é provavelmente o principal mecanismo de descontaminação. Na FIGURA 3 pode ser observado que a biodegradação tem uma função relevante após 100 dias do lançamento do óleo no ambiente aquático.

II. 1.10. Fotodegradação do petróleo

Um outro processo que contribui para a destruição dos componentes do petróleo é a fotodegradação. Vários estudos têm mostrado que a fotodegradação é um importante passo de transformação do petróleo derramado no ambiente marinho (Nicodem, 1998; Ziolli e Jardim, 1998a; Ziolli *et alii*, 1998; Nair *et alii*, 1993; Ehrhardt *et alii*, 1992; Rontani e Giral, 1990; Larson *et alii*, 1977), embora tenha sido por muito tempo negligenciada. Literathy *et alii* (1989) mostraram que nas águas do Golfo Pérsico, enquanto *n*-alcanos e compostos mono- e diaromáticos foram facilmente metabolizados por biodegradação, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) foram maioritariamente oxidados por fotodegradação. O processo de fotodegradação também auxilia na biodegradação através da solubilização dos componentes do petróleo. Em particular, os produtos de oxidação dos PAH (Lee e Ryan, 1983) e dos benzenos alquil-substituídos (Rontani *et alii*, 1985; 1987) foram consumidos pelos microorganismos nos processos de oxidação biológica. No entanto, Payne e Phillips (1985) relataram que a fotooxidação contribui mais para um aumento da toxicidade aos organismos aquáticos que para a biodegradação.

Ehrhardt e colaboradores têm contribuído significativamente para compreensão das consequências dos processos fotooxidativos com vários hidrocarbonetos sob luz solar e artificial (Ehrhardt *et alii*, 1992; Ehrhardt e Petrick, 1985; 1984). Os autores têm detectado os produtos de fotooxidação de combustível fóssil em água de mar da Bermuda (Ehrhardt, 1987) e no Golfo Pérsico (Ehrhardt e DouAbul, 1989), onde a forte intensidade de luz solar assume um importante papel na degradação dos hidrocarbonetos poluentes.

O petróleo absorve fortemente todos os comprimentos de onda da luz solar. Uma camada de 0,1 mm de espessura de óleo absorve mais que 90% das radiações com comprimentos de onda abaixo de 600 nm (Freearde, 1971). Consequentemente, os componentes do petróleo no filme ou coluna d'água (FSA) podem absorver luz em diferentes comprimentos de onda e sofrer transformação fotoquímica, causando mudanças na composição e nas propriedades físicas do

petróleo exposto à luz. Algumas alterações encontram-se listadas abaixo:

a) Mudança da FSA: A FSA é significativamente aumentada na presença de luz. Compostos polares são formados devido à fotooxidação do filme de petróleo na superfície da água e passam para a coluna d'água.

b) Formação de surfactantes: Produtos tensoativos podem ser formados por fotooxidação afetando as propriedades de espalhamento do óleo na água.

c) Mudança na viscosidade: Berridge et alli (1987) foram os primeiros a sugerir que óleos viscosos apresentam comportamento diferenciado em relação aos óleos menos viscosos no processo de fotooxidação. O óleo pode na realidade contrair-se ao invés de esparramar-se, após o início da fotooxidação. Trabalhando com óleos viscosos eles verificaram que aproximadamente 10% de redução no diâmetro do filme de óleo ocorreu dentro de 2 horas de irradiação. Essa diminuição no diâmetro dos filmes de óleos mais viscosos foram atribuídas à inabilidade dos produtos de fotooxidação que são formados na interface óleo-ar para difundir através da camada de óleo viscosa e ser removida da interface óleo-ar para a coluna d'água. A acumulação dos produtos da fotooxidação na superfície do óleo, segundo os autores já citados, levou a um processo de polimerização causando um aumento da tensão interfacial óleo-ar e conseqüente contração de óleo.

As reações fotoquímicas podem ser diretas, onde substâncias com cromóforos ativos sofrem fotólise direta, ou indiretas, quando espécies no estado excitado de algumas moléculas transferem energia ou elétrons para outros compostos. O mecanismo de fotooxidação pode afetar a toxicidade dos compostos de petróleo uma vez que são esperados produtos diferentes se o processo envolver oxigênio singlete ou radicais livres.

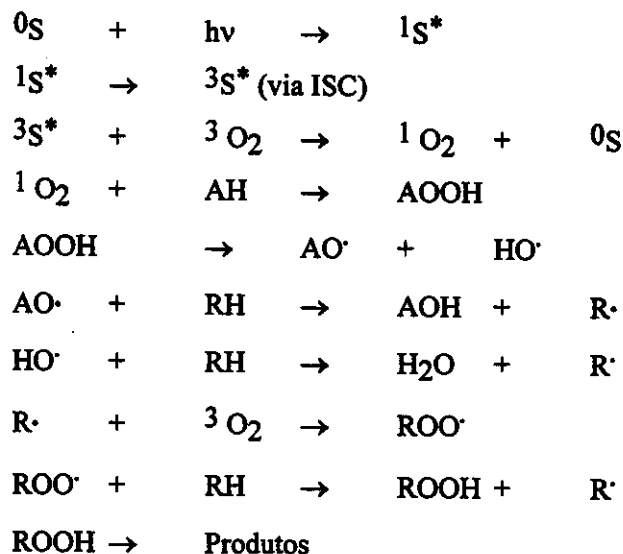
II. 1.10.1. Mecanismo da fotodegradação

A natureza mecanística do processo fotodegradativo envolve um número de mecanismos distintos. Alguns dos mecanismos propostos poderiam ser considerados como sendo potencialmente interativos devido aos passos comuns de iniciação, propagação e/ou terminação de radicais livres. Existem três mecanismos propostos mais predominantes na literatura para a fotodegradação, que têm sido agrupados pela natureza de propagação e iniciação (Fernandes, 1994):

II. 1.10.1.1. Mecanismo 1: via oxigênio singlete

Este mecanismo envolve a interação de um sensibilizador no estado excitado com o oxigênio triplete no estado fundamental para formar o oxigênio no estado singlete ($^1\text{O}_2$), que poderia interagir com substratos (receptores) para gerar peróxidos que iniciam um processo de cadeia radicalar (Equações 1).

Equações 1: Mecanismo proposto de fotodegradação via oxigênio singlete



Onde: S = sensibilizador

ISC = cruzamento entre sistemas

AH = receptor de elétrons

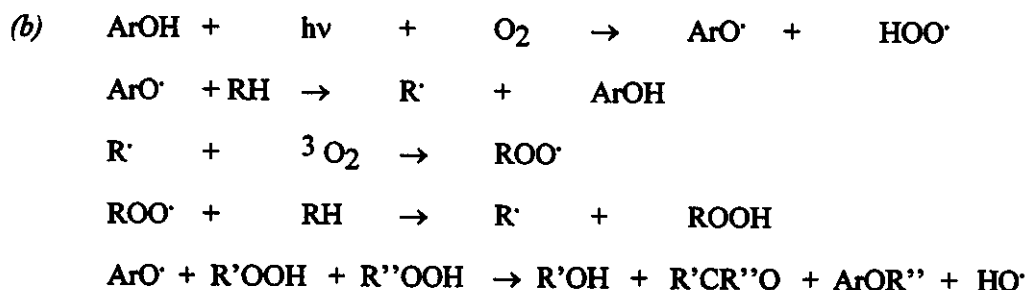
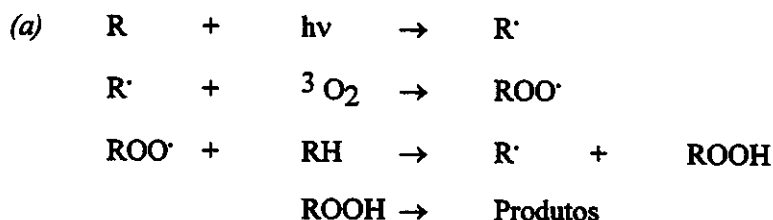
RH = composto com hidrogênio ativo

Os PAH, que adotam uma função essencial como sensibilizadores por absorverem luz em comprimentos de onda $> 300 \text{ nm}$ e sofrerem rapidamente fotólise direta, têm sido utilizados na fotodegradação de olefinas (C_5 a C_{10}) onde olefinas alquílicas e cíclicas atuam como receptores de oxigênio singlete. Um número de sensibilizadores têm sido envolvido nos estudos de fotooxidação relacionados com petróleo. Antraceno, encontrado no petróleo e antraquinona, a qual é formada pela oxidação de antraceno em águas naturais, têm sido usados para sensibilizar a fotooxidação de alquilbenzenos (Ehrhardt e Petrick, 1984) e n-pentadecano (Ehrhardt e Petrick, 1985). Fenol também foi utilizado como sensibilizador em alguns estudos envolvendo este mecanismo.

IV. 1.10.1.2. Mecanismo 2: via radicais livres

Neste mecanismo, radicais de hidrocarbonetos podem ser formados tanto diretamente (a) ou através de um iniciador (b) que está presente no sistema. Um iniciador difere de um sensibilizador, no qual é a própria fonte de radicais. Estes radicais, então, interagem com o oxigênio triplete no estado fundamental para formar radicais peróxidos que propagam o mecanismo. Burwood e Speers (1974) sugeriram este mecanismo (a) para a fotodegradação de hidrocarbonetos tiociclanos num determinado óleo combustível. Para o mecanismo através do iniciador (b) têm sido utilizados substratos como alquilbenzenos e *n*-alcanos, e 1-naftol, como iniciadores.

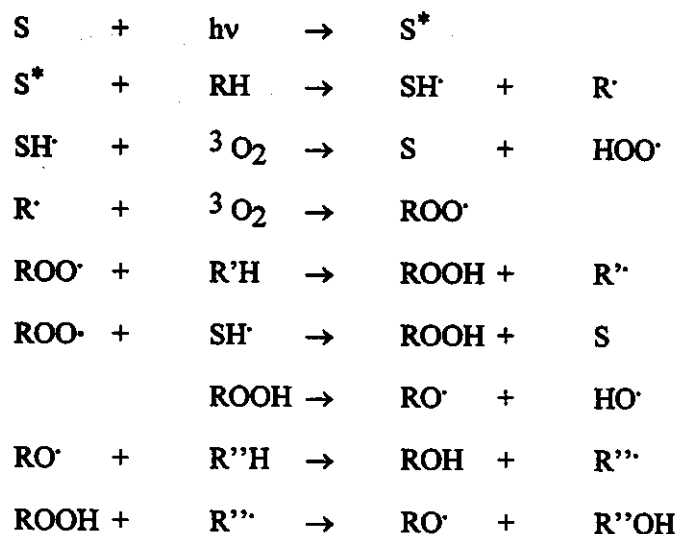
Equações 2: Mecanismo proposto de fotodegradação via radicais livres



IV. 1.10.1.3. Mecanismo 3: formação de complexo de transferência de carga

Neste mecanismo um sensibilizador interage diretamente com um substrato hidrocarbônico radical que interage com o oxigênio para iniciar uma propagação em cadeia radicalar. Este mecanismo foi sugerido para a fotooxidação de tolueno e xileno (Sydnes et alii, 1985).

Equações 3: Mecanismo proposto de fotodegradação via formação de complexo de transferência de cargas



É conhecido que a fotooxidação do petróleo em águas pode gerar ácidos, compostos carbonilados, álcoois, peróxidos, sulfóxidos e outros compostos contendo oxigênio. No entanto, os principais componentes da FSA são os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e estes compostos sofrem reações fotoquímicas com maior velocidade que oxidação biológica.

Diferentemente da biodegradação, a fotodegradação do petróleo não leva a mineralização e pode aumentar a toxicidade da FSA em relação aos microorganismos e à fauna aquática (Larson *et alii*, 1977). Porém, com a ação contínua da luz os componentes tóxicos do petróleo também podem ser degradados via processos fotooxidativos. Muitos compostos aromáticos policíclicos cancerígenos são fotooxidados com diminuição da toxicidade (Paalme *et alii*, 1990 e Bongiovanni *et alii*, 1989).

II. 2. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Em muitos casos a oxidação dos componentes orgânicos, embora termodinamicamente favoráveis, são cineticamente desfavoráveis (Weber e Smith, 1986). Alguns óxidos semicondutores podem ser utilizados como fotocatalisadores heterogêneos.

II. 2.1. História

Ao longo da história, a busca por uma melhor qualidade de vida foi se traduzindo em consumo, e conseqüentemente na geração de grandes quantidades de resíduos. Como consequência, foram desenvolvidas tecnologias para minimizar o impacto causado por estes resíduos que, em sua grande maioria, baseiam-se apenas na transferência de fase dos poluentes sem contudo destruí-los. É o caso de tratamento de efluentes à base de carvão ativado, onde a descontaminação ocorre pela adsorção dos poluentes, ou seja, transferindo o poluente do líquido para o sólido. Assim como a adsorção, grande parte dos processos de tratamento "end of pipe" hoje usados é questionável quando analisados sob a ótica da sustentabilidade ambiental.

Dentre as soluções apontadas para tal problema ambiental, destacam-se os processos oxidativos avançados (POA), os quais são baseados na geração de radical hidroxila como oxidante. A fotocatalise heterogênea pertence à classe dos POA, e é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental. O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico tal como TiO_2 , ZnO , ou CdS , cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do "band gap" do semicondutor para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos a CO_2 e H_2O e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes. Esta tecnologia teve início aproximadamente há duas décadas atrás sendo reconhecida pela primeira vez como tecnologia que poderia ser aplicada à remediação ambiental em 1983, onde foi demonstrada a mineralização de clorofórmio e tricloroetileno através da irradiação de suspensão de TiO_2 (Pruden e Ollis, 1983). Desde então, a fotocatalise heterogênea tem sido bastante estudada como método de destruição de poluentes orgânicos e inorgânicos, apresentando a vantagem de poder fazer uso da energia solar como fonte de irradiação (Ziulli e Jardim, 1998b).

II. 2.2. Introdução

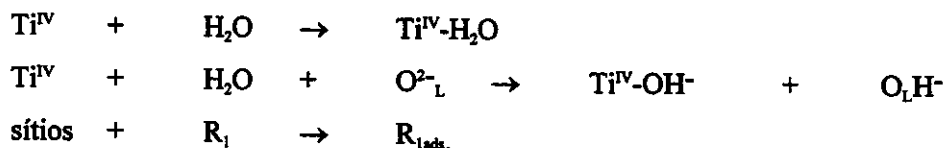
O mecanismo de reação do processo de fotocatalise heterogênea é ainda obscuro existindo muitas divergências entre os pesquisadores. A principal controvérsia é com relação à identificação da espécie iniciadora do processo de oxidação, ou seja, se a etapa inicial ocorre através da lacuna (do

inglês “hole”, que também tem sido traduzido como buraco) fotogerada ou via radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Publicações mais recentes têm proposto a possibilidade de outras espécies como oxigênio singlete ou ânion superóxido serem os iniciadores dos processos fotocatalíticos. Outro ponto polêmico é a fase em que ocorre a fotooxidação: se em solução, nas proximidades do catalisador, ou se adsorvido na própria superfície do semicondutor. Há divergências ainda com relação ao envolvimento ou não de água no mecanismo de degradação de alguns compostos orgânicos, inclusive quanto à origem do radical hidroxila envolvido na fotomineralização de substratos orgânicos. Estas questões foram bem discutidas por Ziolli e Jardim (1998b).

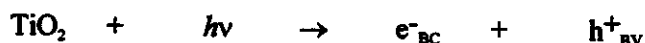
II. 2.3. Mecanismo geral das reações mediadas por semicondutores na fotocatalise de compostos orgânicos.

O mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações abaixo (Hoffmann *et alii*, 1995; Turchi e Ollis, 1990).

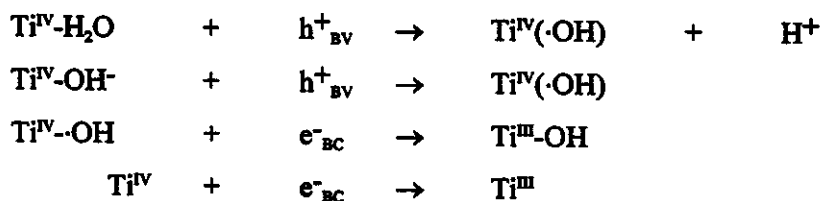
Equações 1: Adsorção na partícula do catalisador (aqui usando o TiO_2 como exemplo)



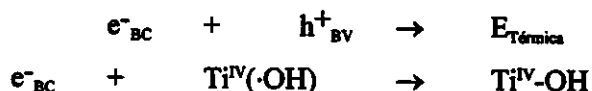
Equação 2: Excitação do semicondutor



Equações 3: Manutenção das cargas



Equações 4: Recombinação das cargas





Onde: h^+ = lacuna fotogerada

e^- = elétron fotogerado

BV = banda de valência do semiconductor

BC = banda de condução do semiconductor

O^{2-}_L = oxigênio do retículo do TiO_2

R_1 = substrato

A velocidade da oxidação fotocatalítica e a eficiência quântica são controladas não pela geração de lacunas ou reações do radical $\cdot\text{OH}$ com os compostos orgânicos, mas pela velocidade de redução do O_2 pelos elétrons promovidos na partícula do semiconductor e pelas reações de oxidação das moléculas de água nas lacunas gerando radicais $\cdot\text{OH}$ que podem posteriormente oxidar o composto orgânico e serem regenerados. Na ausência de doadores e receptores adequados a energia acumulada é dissipada em poucos nanosegundos por recombinação do par e^-/h^+ .

O TiO_2 é o semiconductor mais utilizado em fotocatalise, e por esta razão, várias propriedades já foram exaustivamente estudadas (Hoffmann *et alii*, 1995; Lu *et alii*, 1995 e Fox e Dulay, 1993). Tem sido mostrado que a atividade fotocatalítica e o mecanismo de reação do TiO_2 são influenciados pela estrutura, defeitos e impurezas, morfologia da superfície e interface, entres outros fatores. Dependendo das faces cristalinas presentes, as quais vão variar com o pré-tratamento e preparação do TiO_2 , partículas com estruturas anatase ou rutilo são obtidas (Bredow e Jug, 1995; Mo e Ching, 1995) (FIGURA 4).

Muitos pesquisadores argumentam que a forma rutilo é menos fotoativa que a anatase ou até mesmo que não possui atividade fotocatalítica, enquanto outros atribuem uma atividade seletiva junto a certos substratos. Em consequência do exposto, a forma anatase é preferencialmente usada.

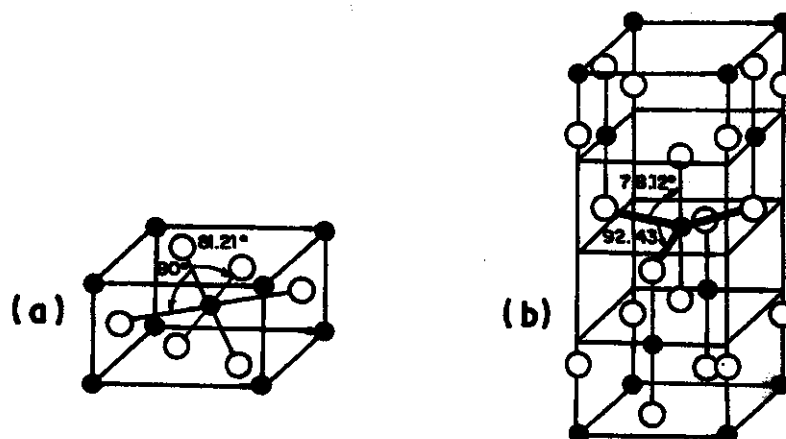


FIGURA 4: Cella unitária de TiO₂. (a) rutilo e (b) anatase (Bredow e Jug, 1995; Mo e Ching, 1995).

Em meio aquoso, tanto água molecular como dissociada estão ligadas na superfície do TiO₂ através de um mecanismo de adsorção dissociativa (Equações 1).

A FIGURA 5 (a) representa a superfície na ausência de grupos hidroxila. Quando o átomo de oxigênio da molécula de água aproxima-se do átomo de titânio da superfície, forma-se o complexo representado em (b). Na adsorção dissociativa o átomo de hidrogênio da molécula de água migra para o átomo de oxigênio adjacente no retículo do óxido.

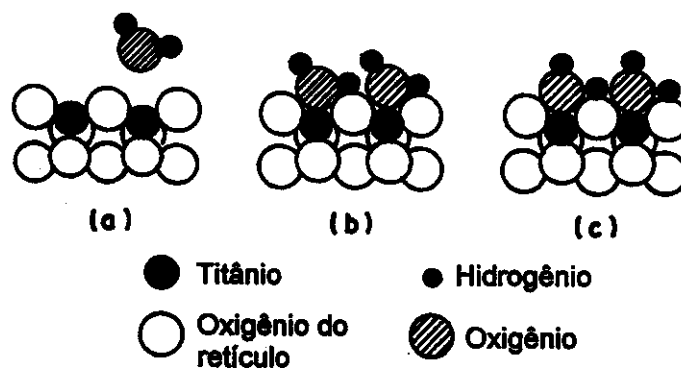


FIGURA 5: Grupos hidroxilas sobre a superfície do TiO₂ (Turchi e Ollis, 1990).

Moléculas do composto orgânico, representadas por R_1 na equação 1, também são adsorvidas sobre os sítios ativos do TiO_2 como esquematizado na FIGURA 6 que usa como modelo uma molécula de fenol. Uma vez que a superfície do TiO_2 é hidrofílica, dificulta a adsorção de alguns compostos orgânicos favorecidos por adsorção hidrofóbica.

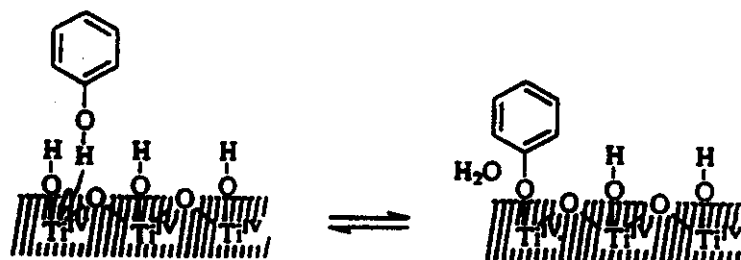


FIGURA 6: Adsorção de fenol na superfície do TiO_2 (Serpone, 1995).

Quando o sistema é irradiado inicia-se o primeiro passo da fotocatalise heterogênea que é a absorção de um fóton de energia maior ou igual à energia do “band gap” do TiO_2 (3,2 eV) para produzir elétrons (e^-) na banda de condução e lacunas (h^+) na banda de valência do semiconductor (Equação 2). Estas duas espécies podem recombinar-se no interior da estrutura do óxido ou na superfície (Equações 4), desativando o fotocatalisador através da liberação de energia térmica. Ou ainda, as lacunas fotogeradas (h^+) podem reagir com moléculas de água ou grupos hidroxila adsorvidos sobre a superfície do óxido para produzirem radicais hidroxila. E os elétrons fotogerados podem interagir com centros de Ti^{IV} reduzindo-o a Ti^{III} (Equações 3).

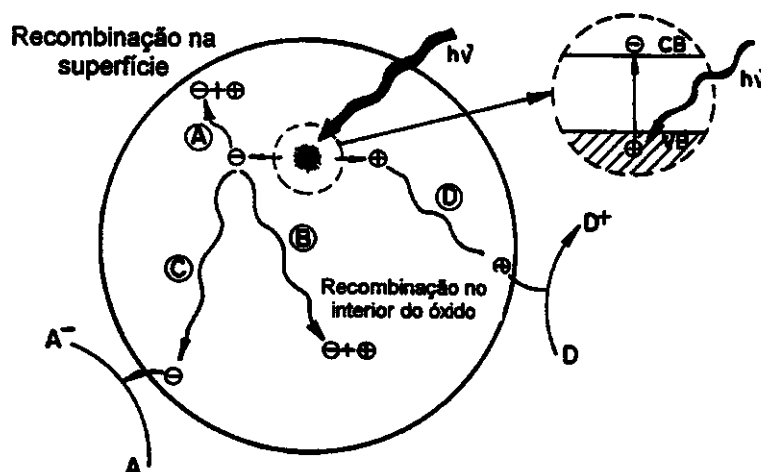
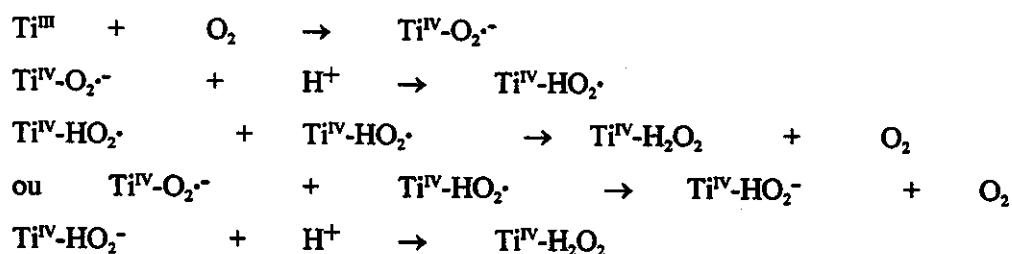


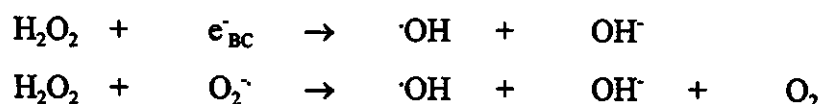
FIGURA 7: Esquema da partícula de um semiconductor (Linsebigler et alii, 1995).

A FIGURA 7 esquematiza uma partícula de um semiconductor e os processos de excitação, manutenção das cargas e recombinação. Os processos de recombinação do par e^-/h^+ e transferência interfacial de cargas, são competitivos e a prevalência de um ou outro inibirá ou não a atividade fotocatalítica do semiconductor. Nesse sentido, o oxigênio apresenta uma importante função como sequestrador de elétrons, impedindo a recombinação. Anpo *et alii* (1991) sugeriram que radicais hidroxila são formados não apenas via lacunas fotogeradas e água adsorvida em sítios de Ti^{IV} na superfície, mas também via elétrons e oxigênio (oxigênio é adsorvido exclusivamente sobre sítios Ti^{III}) como mostrado pelas equações 7. É proposto que moléculas de oxigênio dissolvido atuam como sequestradores de elétrons para formar íons superóxido ($O_2^{\cdot-}$), precursores de peróxido de hidrogênio o qual pode dissociar-se em radicais $\cdot OH$; tanto $\cdot OH$, como $HO_2^{\cdot}$ e H_2O_2 são espécies detectadas em solução aquosa de TiO_2 irradiada.

Equações 7: Produção de radicais $\cdot OH$ via O_2



Efeitos favoráveis e indesejáveis são esperados do peróxido de hidrogênio em processos fotocatalíticos. Os efeitos favoráveis são decorrentes da redução do H_2O_2 diretamente pelos elétrons da banda de condução ou indiretamente via íon-radical superóxido, gerando radical $\cdot OH$:



Efeitos desfavoráveis podem ser observados se o H_2O_2 atuar como sequestrador de h^+ visto que ele compete com a oxidação da H_2O para formação do radical $\cdot OH$ ou oxidação do composto orgânico para o correspondente cátion-radical.

O H_2O_2 pode também ser desfavorável para a fotodegradação do composto orgânico ao produto desejado por reagir com o radical $\cdot OH$, consumindo-o e gerando a espécie $HO_2^{\cdot}$ que é menos

reativa que $\cdot\text{OH}$, entretanto esta reação é menos comum.



Finalmente, H_2O_2 pode competir com o composto orgânico pelos sítios de adsorção no fotocatalisador (este fenômeno obviamente depende da natureza química do composto orgânico) além de poder modificar as camadas superficiais do óxido semiconductor, o que certamente afeta o processo fotocatalítico da superfície (Pichat *et alii*, 1995).

II. 2.4. O estado da arte

Independentemente do mecanismo seguido, a fotocatálise tem se mostrado como uma tecnologia bastante promissora na degradação de poluentes, e juntamente com outros tipos de processos oxidativos emergentes certamente deverá substituir, a médio prazo, muitas das chamadas tecnologias convencionais.

Atualmente a fotocatálise heterogênea usando semicondutores poderia ser aplicada para uma faixa relativamente pequena de compostos e misturas com um custo relativamente igual ao de tratamentos convencionais. Para sua aplicação numa faixa mais larga de compostos e misturas, ainda são necessários mais estudos nesta área para que através de um conhecimento mais profundo dos mecanismos envolvidos possam ser criadas soluções que sejam capazes de otimizar o processo de tal maneira a torná-lo viável comercialmente.

II. 3. ENSAIOS DE TOXICIDADE

A eficiência de um processo de tratamento não deve ser quantificada apenas pela remoção ou diminuição dos poluentes da matriz em estudo. Os efeitos a organismos vivos adequados para cada caso, devem ser também considerados, através dos ensaios de toxicidade.

II. 3.1. Introdução

Os ensaios de toxicidade não caracterizam qualitativa ou quantitativamente os agentes tóxicos presentes num efluente, apenas possibilitam a detecção da ocorrência ou não de efeitos tóxicos em organismos aquáticos em função das interações ou reações que as substâncias na matriz podem produzir. Portanto, as avaliações toxicológicas fornecem parte das informações necessárias para a disposição segura de um efluente, em complementação às análises físico-químicas que caracterizam o despejo, podendo indicar a que nível as ações de controle dos agentes tóxicos estão sendo convenientemente empregadas.

II. 3.2. O cenário brasileiro

Atualmente a legislação brasileira sobre meio ambiente (CONAMA nº 20) restringe-se às características físico-químicas do efluente para seu lançamento e controle da poluição. No entanto, no estado de São Paulo, a CETESB (Companhia de Tecnologia e de Saneamento Ambiental), além de controlar os agentes tóxicos nos efluentes líquidos através dos padrões de qualidade das águas vem utilizando, cerca de 15 anos, o controle através de testes de toxicidade mesmo sem exigência legal. Somente em 1996, iniciou-se a revisão da Lei Estadual nº 997 de 1976 contemplando os testes de toxicidade no controle dos poluentes e inserindo capítulos inteiros sobre solo, águas subterrâneas, ruído de vibração, prevenção de poluição, etc., temas que não estavam incluídos anteriormente. Na realidade, há uma menção na Resolução CONAMA nº 20, Artigo 12, determinando que as águas não devem ser capaz de causarem efeito letal ou alterações de comportamento, reprodução ou fisiologia da vida, mas não cita claramente os ensaios de toxicidade. Cabe ressaltar aqui o pioneirismo do estado da Bahia, ao estabelecer no artigo 61 do Decreto 28.687 de 11/02/1982, a realização de bioensaios de efluentes de qualquer natureza, lançados em águas interiores ou costeiras daquele Estado, embora não seja realmente praticado.

II. 4. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL PARA CONTROLE DA POLUIÇÃO MARINHA POR PETRÓLEO

II. 4.1. O contexto mundial

O primeiro passo importante visando ao controle internacional da poluição marítima foi tomado em 1954 com a primeira OILPOL em Londres. O objetivo principal da OILPOL de 1954 foi a proteção marinha contra a poluição por óleo através do estabelecimento de certas “zonas proibidas”, compreendendo no mínimo uma faixa de 50 milhas da terra mais próxima, dentro da qual ficou proibida a descarga de óleo ou misturas oleosas contendo 100 ppm ou mais, de óleo. A partir de então, outras convenções internacionais surgiram, como: a *Convenção Internacional Sobre Responsabilidade Civil em Danos Causados por Poluição por Óleo* (1969); *Convenção Internacional Sobre Prevenção da Poluição Marinha por Alijamento de Resíduos e outras Matérias* (1972); *Convenção Internacional para Prevenção da Poluição por Navios* (1973); e, entre outras, a *Agenda 21* (1995), com um capítulo inteiro destinado à proteção marinha: *Capítulo 17: Proteção dos oceanos, de todos os tipos de mares – inclusive mares fechados e semifechados – e das zonas costeiras, e proteção, uso racional e desenvolvimento de seus recursos vivos*.

Há um consenso emergente na Europa e na América do Norte de que instrumentos econômicos como incentivos, a atribuição de direitos fundiários e a divulgação de informações, pouco utilizados até agora, deveriam ser a peça central das políticas ambientais, porque são considerados como mais eficazes do ponto de vista de custos comparados com a opção de regulação. Eles permitem que a tomada de decisão seja feita localmente, reconhecem o princípio “quem polui, paga” e geram fundos. Em relação ao gerenciamento costeiro, os mecanismos de incentivo devem incorporar a aplicação de contas para emissões no caso de fontes pontuais de poluentes, o uso de pagamentos de incentivos para o fomento de atividades ecologicamente sustentáveis, o corte de incentivos para as atividades não sustentáveis, etc.

II. 4.2. O cenário brasileiro

A poluição de águas marinhas tem tratamento legal diferente e específico em relação a poluição de águas doces onde a fiscalização dos níveis de poluição e a atuação frente à existência de infrações e as sanções são exercidas pelos órgãos estaduais de proteção ao meio ambiente. A fiscalização fica a cargo da Diretoria de Portos e Costas do Ministério da Marinha. Portanto,

excepcionalmente, não cabe ao IBAMA ou a órgão estaduais. Os principais instrumentos legais brasileiros relacionados com a poluição marinha por petróleo estão listados na TABELA 1.

TABELA 1: Principais instrumentos legais relacionados com a poluição marinha por petróleo.

<i>Instrumento Legal</i>	<i>Número</i>	<i>Data</i>	<i>Ementa</i>
Lei Federal	5.357	17/11/1967	Estabelece penalidades para embarcações e terminais marítimos ou fluviais que lançarem detritos de óleo em águas brasileiras.
Decreto Federal	50.877	29/07/1961	Dispõe sobre o lançamento de resíduos tóxicos ou oleosos nas águas interiores ou litorâneas do país.
Decreto Federal	83.540	04/06/1979	Regulamenta a aplicação da Convenção internacional sobre a responsabilidade civil em danos causados por poluição por óleo.
Decreto Federal	87.566	16/09/1982	Promulga o texto da Convenção sobre prevenção da poluição marinha por alijamento de resíduos e outras matérias.
Portaria Normativa IBAMA	64-N	19/06/1992	Estabelece critérios para a concessão de registro provisório aos dispersantes químicos empregados nas ações de combate aos derrames de petróleo e seus derivados.
Resolução CONAMA	06	17/10/1990	Regulamenta a aplicação de dispersantes químicos em vazamentos, derrames e descargas de Petróleo e seus derivados.
Resolução CONAMA	20	18/06/1986	Classifica as águas em doces, salobras e salinas, esclarecendo qual a destinação de cada espécie, as substâncias potencialmente prejudiciais, teores máximos e balneabilidade.
Resolução da ONU	44/228	22/12/1989	Estabelece a AGENDA 21

Uma vez que muitas vezes as documentações jurídicas são inefetivas devido à uma restrição nos limites de detecção das técnicas analíticas vigentes, cabe ao Químico colaborar no sentido de desenvolver métodos e técnicas analíticas mais sensíveis, e participar mais ativamente no sentido de promulgar instrumentos legais de cunho ambiental adequados com a realidade nacional.

CAPÍTULO 3

“PARTE EXPERIMENTAL”

III. PARTE EXPERIMENTAL

III. 1. PETRÓLEOS UTILIZADOS

Os petróleos utilizados neste trabalho foram provenientes dos campos de Enchova e Marlim, na Bacia de Campos - RJ, de um campo em terra, no Rio Grande do Norte e um quarto petróleo de origem desconhecida, denominados neste trabalho, petróleos A, D, C e B, respectivamente. As amostras foram mantidas a 4 °C em refrigerador durante o período da pesquisa, para minimizar a degradação biológica. O armazenamento à temperaturas menores que - 10 °C pode provocar a cristalização irreversível das parafinas. Temperaturas entre 4 e 5 °C contornam este problema e preservam a amostra da degradação biológica durante o período de 3 a 5 anos (período suficiente para a realização deste trabalho). A TABELA 2 apresenta algumas características dos petróleos utilizados neste trabalho.

TABELA 2: Características das amostras de petróleo utilizadas neste trabalho.

<i>Característica</i>	<i>Petróleo A</i>	<i>Petróleo B</i>	<i>Petróleo C*</i>	<i>Petróleo D**</i>
Densidade, °API	-	-	33,2	19,4
Asfaltenos, % m/m	1,1	-	1,1	2,3
Parafina, % m/m	-	-	13,4	-
Enxofre, % m/m	0,45	-	0,15	0,71
Enxofre mercaptídico, mg L ⁻¹	-	-	24	14
Densidade Relativa, 20/4 °C	-	-	0,8553	0,9340
Sal, mg NaCl L ⁻¹	-	-	33	982,2

*Trata-se de um petróleo de base parafínica de médio a leve grau API.

**Trata-se de um petróleo de base aromática de pesado grau API.

III. 2. ÁGUA DE MAR

A água de mar utilizada nos experimentos foi coletada a aproximadamente 10 cm da superfície, no meio do canal de São Sebastião - SP, e também mantida sob refrigeração a 4 °C. O pH da água utilizada nos experimentos, a 25°C, foi de 8,2 e a salinidade de 35 ‰. Estes e outros dados

foram obtidos do CEBIMar (Centro de Biologia Marinha da USP) em São Sebastião. A profundidade média da zona eufótica medida pelo disco de Secchi durante as coletas foi de 9 metros.

Para os experimentos que seriam submetidos à subseqüentes análise por GC-MS, a água de mar foi filtrada com membrana de celulose (0,45 μm) e fotolisada por 4 horas utilizando uma lâmpada a vapor de mercúrio de média pressão de 1 kW de potência para eliminação da matéria orgânica presente na água de mar.

III. 3. FOTOCATALISADOR

O fotocatalisador utilizado foi o dióxido de titânio (TiO_2) P 25 Degussa, 70 % na forma anatase, com área superficial BET $50 \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e tamanho médio das partículas de 30 nm.

III. 4. OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE FSA

Para simular o processo de derrame de petróleo em águas marinhas e assim obter a FSA, adicionou-se petróleo à água de mar na proporção de 1:20 v/v (escolhida por ser a quantidade suficiente para formar um filme de petróleo sobre toda a superfície da água de mar, nas condições experimentais utilizadas) utilizando-se cubas de vidro (2 L). A mistura foi agitada durante 30 min utilizando um agitador magnético, e deixada em repouso a temperatura ambiente na ausência de luz. As cubas possuem um orifício na parte inferior por onde as amostras são retiradas (FIGURA 8).

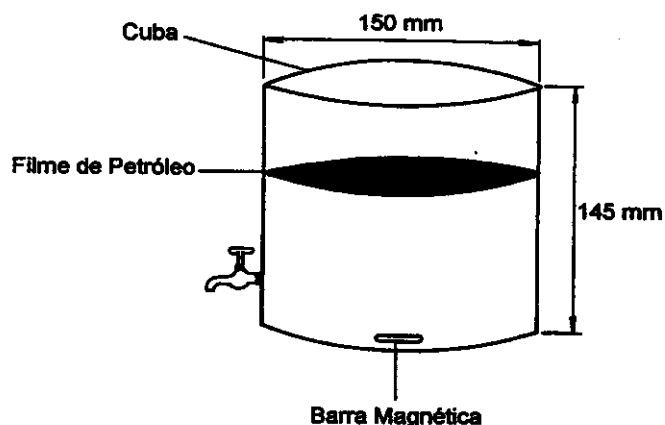


FIGURA 8: Cuba de obtenção da FSA.

III. 5. TESTES COM LUZ SOLAR

Nos experimentos com o filme de petróleo na superfície da água de mar a preparação da amostra foi como descrito no item III.4. A cuba contendo a amostra foi colocada sobre um suporte de madeira (1 m do chão) em exposição à luz solar por períodos de 5 a 7 horas de irradiação.

III. 6. FOTÓLISE

Os experimentos de fotólise foram realizados apenas com a FSA (sem o filme de petróleo na superfície da água) empregando-se luz artificial. As FSAs foram irradiadas em um reator de vidro (80 x 210 mm) tipo batelada, com lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão com 125 W de potência e comprimento de onda de máxima irradiação na região do UV em 366 nm. A lâmpada foi introduzida na solução através de uma camisa de vidro a qual é refrigerada por circulação de água (FIGURA 9). Nenhum comprimento de onda abaixo de 295 nm é transmitido devido o uso de vidro Pyrex que atua como filtro. O tempo de irradiação variou entre 6 e 7 dias e o volume de solução inicialmente irradiada foi de 800 mL.

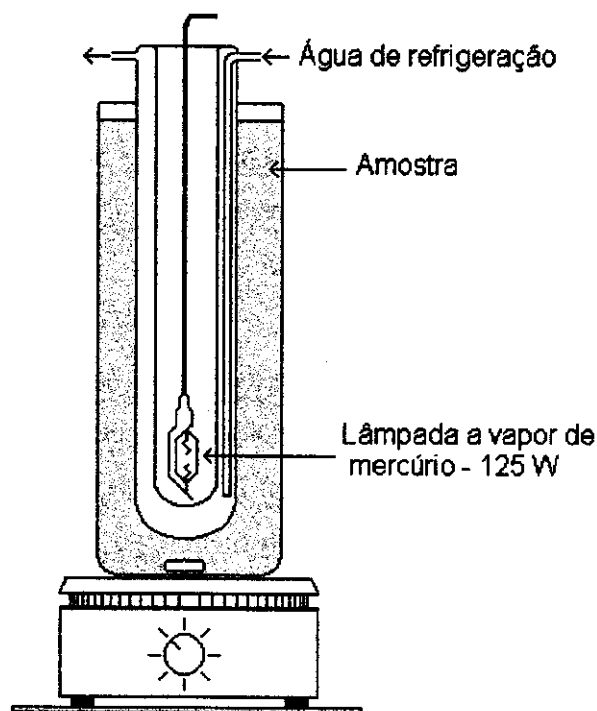


FIGURA 9: Esquema do reator utilizado nos experimentos de fotólise e fotocatalise.

Volume de amostra 800 mL.

III. 7. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Os experimentos com o catalisador seguem o mesmo procedimento descrito no item III.6, seguido da adição de 0,1 % (p/v) do fotocatalisador dióxido de titânio, formando uma suspensão. Utilizou-se o TiO₂ P25 da Degussa na sua forma anatase predominantemente. As amostras foram coletadas periodicamente e filtradas em membranas (Zeiss) de acetato de celulose 0,45 µm de porosidade as quais foram previamente lavadas com água desionizada, para remover possíveis contaminações de matéria orgânica, até que as medidas por TOC não mais indicassem lixiviação das membranas.

III.8. EXTRACÇÃO DAS FSAS

A FSA foi extraída do substrato (água de mar) através de extração simples líquido-líquido como segue: 30 mL da amostra foram extraídos com três porções de 6 mL de diclorometano (DCM) - Merck redestilado. Cada extração foi agitada vigorosamente durante 5 minutos. As frações foram recolhidas em balão volumétrico de 20,0 mL com o auxílio de uma pipeta Pasteur contendo algodão em sua extremidade inferior e sulfato de sódio anidro ao longo da pipeta Pasteur para retenção de água. A pipeta Pasteur, o algodão e o Na₂SO₄ foram descontaminados em extrator Soxhlet e os demais materiais (funil de separação, seringa de vidro, balão volumétrico) lavados com DCM antes da utilização. O volume do balão foi completado com DCM e as amostras foram submetidas às análises de espectrofotometria de fluorescência no ultravioleta (UVF) imediatamente após a extração. Quando não foi possível a análise imediata, o balão contendo o extrato foi envolto em papel alumínio, rotulado e guardado em geladeira até o momento da análise. Deve ser ressaltado que todas as análises foram realizadas no mesmo dia das extrações. Após a análise de UVF as amostras foram concentradas, em rota-evaporador e com borbulhamento de nitrogênio, para posterior análise em GC-MS e FTIR. O sistema de micro-extração em fase sólida (SPME) também foi testado, mas, por não apresentar resultados adequados devido a problemas de contaminação das amostras com a lixiviação de material plástico do cartucho da membrana, foi descartada sua utilização.

A repetibilidade da extração da FSA foi testada sendo que, em 5 extrações, o desvio padrão relativo (DPR) foi 4,4 % (APÊNDICE IV).

III. 9. CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

Foi utilizado o analisador de carbono orgânico total Shimadzu, modelo TOC 5000, o qual baseia-se na oxidação catalisada em altas temperaturas para a determinação do carbono total (CT). O carbono orgânico total foi determinado pela diferença entre o carbono total e o carbono inorgânico (CI), que foi obtido acidificando-se a amostra com ácido fosfórico. A quantificação do CO₂ produzido é feita pela técnica de infravermelho. Para obtenção da concentração das amostras, são preparados padrões a partir de uma solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de bicarbonato/carbonato e biftalato em água desionizada.

III. 10. PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO TOTAL

Foi utilizado o método espectrofotométrico baseado na oxidação do sulfato de N,N-dietil-p-feniletlenodiamônio (DPD), catalisado pelo peróxido de hidrogênio na presença da enzima peroxidase (POD) (Bader *et alii*, 1988). Neste procedimento 20,0 mL da amostra foram colocados num béquer (100 mL) e adicionaram-se 5,0 mL da solução de tampão fosfato - KH₂PO₄ 0,1mol L⁻¹, pH 6,0. A esta mistura adicionaram-se 50 µL da solução de DPD e 50 µL da solução de POD. A solução resultante foi agitada e após 1 min da adição da enzima fez-se a leitura da absorvância utilizando uma cubeta de 5 cm de caminho óptico e o espectrofotômetro UV/Visível Micronal, modelo B 342-II. Para diferenciar entre o peróxido orgânico e inorgânico, adiciona-se 10 µL da enzima catalase a qual é capaz de destruir o H₂O₂ deixando apenas peróxidos orgânicos.

III. 11. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Foram obtidos espectros dos petróleos brutos, das FSA antes e após irradiação, na presença e ausência de catalisador e da água do mar (branco). Os espectros foram tirados na região de 4000 à 500 cm⁻¹ na forma de filme em cela de NaCl utilizando um espectrômetro Perkin Elmer 1600 series FTIR.

III. 12. ANÁLISE ELEMENTAR

Esta análise foi feita através do equipamento Perkin Elmer 2400 CHN, nas amostras de petróleo bruto e no filme de petróleo após sua exposição à água de mar. Assim, pode-se obter a

percentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e por diferença do percentual, outros elementos possivelmente presentes, tais como, oxigênio, enxofre, etc. nas amostras.

III. 13. ESPECTROFOTOMETRIA DE FLUORESCÊNCIA

Para análise de espectrofotometria de fluorescência no ultravioleta - UVF (do inglês, Ultraviolet Fluorescence Spectrophotometry) foi utilizado um espectrofotômetro LS5 Perkin Elmer realizando-se as medidas em comprimentos de onda de excitação e emissão de 310 e 374 nm, respectivamente. Dois métodos de análise foram estudados: (i) análise direta em água de mar e (ii) através de extração da FSA. Optou-se por fazer a extração devido à problemas experimentais obtidos na análise direta. Nesta metodologia a FSA é extraída do substrato (água de mar) através de extração simples líquido-líquido como descrita no item III.8. Para determinação da concentração das amostras, o espectrofluorímetro foi calibrado utilizando-se soluções padrões, em 3 concentrações diferentes, feitas a partir de soluções estoques. Todas as soluções foram preparadas no mesmo dia da análise. A solução estoque foi preparada pesando-se uma massa conhecida do petróleo a ser analisado diretamente em balão volumétrico o qual tem seu volume completado com um solvente orgânico. Aliquotas desta solução foram tomadas para preparar as soluções padrões. Os solventes testados foram *n*-hexano, *n*-heptano e DCM. Optou-se pelo DCM por ser o mesmo solvente usado na extração. As concentrações das amostras por UVF foram calculadas através de curva de calibração. A FIGURA 13 é um modelo das curvas de calibração obtidas. As curvas de calibrações apresentaram coeficiente de correlação (r) muito satisfatório sendo $r \geq 0,999$ em todas as calibrações.

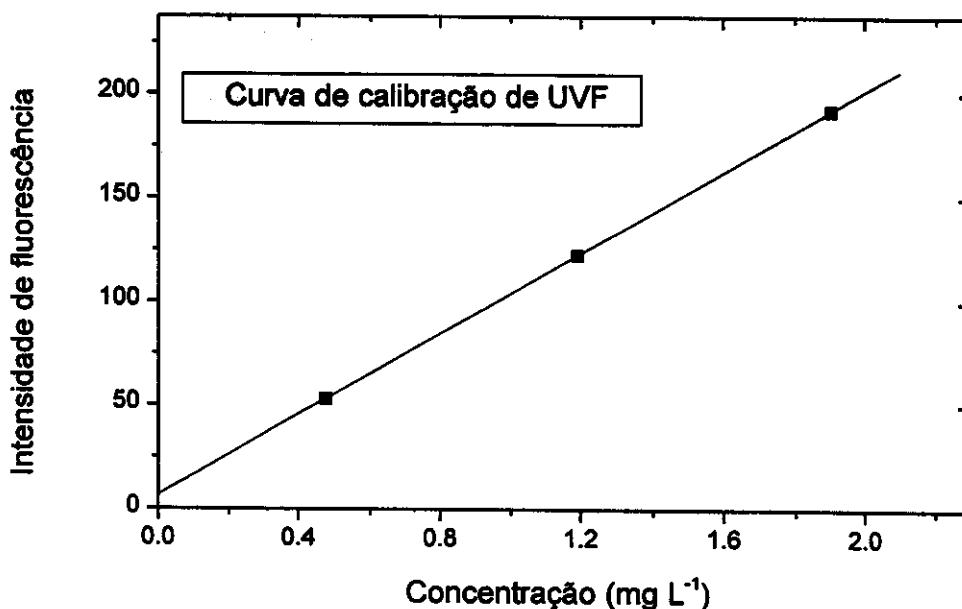


FIGURA 10: Curva de calibração de UVF

III. 14. CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA (GC-MS)

As análises foram realizadas em um cromatógrafo HP 5890 acoplado a um espectrômetro de massa VGTS-250 utilizando coluna capilar de sílica fundida DB-5 (25 m x 0,20 mm x 0,25 μm). As condições de operação foram: 40°C de temperatura inicial e 290°C de temperatura final à uma velocidade de 8°C min⁻¹, mantendo na temperatura final por 10 min. O volume de injeção foi de 1 μL no modo de injeção “splitless”. O gás de arraste utilizado foi o hélio. Para análise quantitativa das amostras utilizou-se um padrão de quantificação deuterado, uma solução de concentração conhecida de pireno-d₁₀ em *n*-pentano. Após as amostras serem concentradas até secar foram adicionados 100 μL do padrão de quantificação e as amostras foram submetidas à análise. Os dados foram adquiridos numa faixa de massa de 50 - 600 u utilizando o modo Scan. Pelo modo Scan obtém-se a corrente iônica total (TIC) que corresponde a aquisição de dados por varredura de todos os íons formados dentro de uma faixa de massa (*m/z*) pré-determinada. Apesar de se analisar apenas a fração de petróleo solúvel em água de mar, este sistema continua sendo complexo e apresentando uma grande quantidade de compostos e, muitas vezes, em baixas concentrações. Por este motivo, os

resultados obtidos por GC-MS foram analisados através do cromatograma obtido pela corrente iônica total (TIC) e pela extração de um ou mais íons característicos do TIC fornecendo um cromatograma reconstituído de íons (RIC). A concentração dos compostos monitorados, tanto para TIC como para RIC, foi obtida através da normalização das medidas de área do(s) composto(s) e da área e concentração do padrão. A fórmula básica segue abaixo (EQUAÇÃO 1).

$$\text{Equação 1: } C_a = (A_a \times A_p^{-1}) \times C_p$$

onde: C_a = concentração da amostra

C_p = concentração do padrão na amostra (dada pela EQUAÇÃO 2)

A_a = área da amostra (cromatograma)

A_p = área do padrão (cromatograma)

$$\text{Equação 2: } C_p = C_{pi} \times v_{pi} \times v_a^{-1}$$

onde: C_{pi} = concentração do padrão adicionado

v_{pi} = volume do padrão adicionado à amostra

v_a = volume da amostra

A repetibilidade da injeção splitless foi testada utilizando uma solução padrão de pireno- d_{10} em *n*-pentano. Para dois grupos de 5 injeções cada, realizados em dias diferentes, o desvio padrão relativo (DPR) foi 5,20 e 2,32 % (APÊNDICE V).

III. 15. ENSAIOS DE TOXICIDADE

III. 15.1. Respirimetria com *E. coli*: Realizou-se o teste de toxicidade utilizando a bactéria *Escherichia coli* (ATCC 25922 – adquirida junto a coleção de culturas da Fundação Tropical André Tosello, localizada em Campinas - SP) e FIA condutométrica, conforme procedimento a seguir (Jardim *et alii*, 1990): foi preparado um meio de cultura (denominado meio mínimo) que apresenta a seguinte composição: 7 g de K_2HPO_4 , 3 g de KH_2PO_4 , 1 g de $(NH_4)_2SO_4$, 0,5 g de citrato de sódio, 0,1 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ e 20 g de glicose dissolvidos em 1 L de água destilada, com pH ajustado para 7,20 com solução de KOH. O meio de cultura foi colocado em um banho a 37° C e contaminado com um outro meio de cultura previamente incubado contendo a bactéria. Fez-se o monitoramento

de CO₂ até que sua concentração atingisse 0,5 mmol L⁻¹ na solução. A partir deste ponto, monitorou-se a produção de CO₂, a cada 15 min durante 2 h, nos erlenmeyers contendo as amostras (5,0 mL de amostra + 45,0 mL de suspensão de bactérias) e o controle (50,0 mL da suspensão de bactérias). Injetou-se primeiro o controle, em seguida as amostras e novamente o controle. A concentração de CO₂ foi obtida por interpolação na curva de calibração feita previamente com padrões de carbonato de sódio 0,1 mol L⁻¹.

III. 15.2. Microtox®: O teste de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* (inicialmente descrito como *Photobacterium phosphoreum*) foi realizado segundo a metodologia descrita no manual da Beckman Instruments Inc., USA (1982) e Norma Técnica CETESB L5.227 (1987). Culturas liofilizadas contendo 10⁸ bactérias por ampola, mantidas em freezer a -20 °C, foram reconstituídas no início do teste com solução apropriada. As medidas iniciais da luz produzida foram feitas para cada cubeta contendo 10 µL da suspensão bacteriana reconstituída e 0,5 mL de diluente estabilizado a 15°C. Aliquotas (0,5 mL) das diferentes diluições da amostra foram adicionadas a cada uma das cubetas contendo a suspensão bacteriana e a produção de luz foi medida após 5 e 15 minutos de contato. Uma cubeta contendo apenas suspensão bacteriana e diluente foi utilizada como controle negativo para corrigir o decréscimo natural da luz produzida. Uma solução de CuSO₄ foi utilizada como padrão positivo para o controle de toxicidade, sendo os resultados, tanto para o controle quanto para as amostras, expressos em CE₅₀ e unidade tóxica (U.T.).

CAPÍTULO 4

“RESULTADOS E DISCUSSÃO”

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE 1 – EFEITOS DA LUZ SOLAR SOBRE O FILME DE PETRÓLEO NA SUPERFÍCIE DA ÁGUA DE MAR

IV. 1. Influência na solubilidade

Quando o filme de petróleo fica exposto à luz solar (23° S) sobre a água de mar, reproduzindo as condições naturais em regiões tropicais, observa-se um aumento de 67 % na concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), em relação ao controle mantido na ausência de luz, após 7 horas de irradiação, como mostra a FIGURA 11 para o petróleo A. Este aumento de COD é atribuído aos produtos de fotooxidação que podem gerar compostos mais solúveis em água. Diferenças nas velocidades de solubilização são também observadas: 0,61 mg C L⁻¹ h⁻¹ para o sistema na ausência de luz e 1,99 mg C L⁻¹ h⁻¹ para amostras expostas à luz solar.

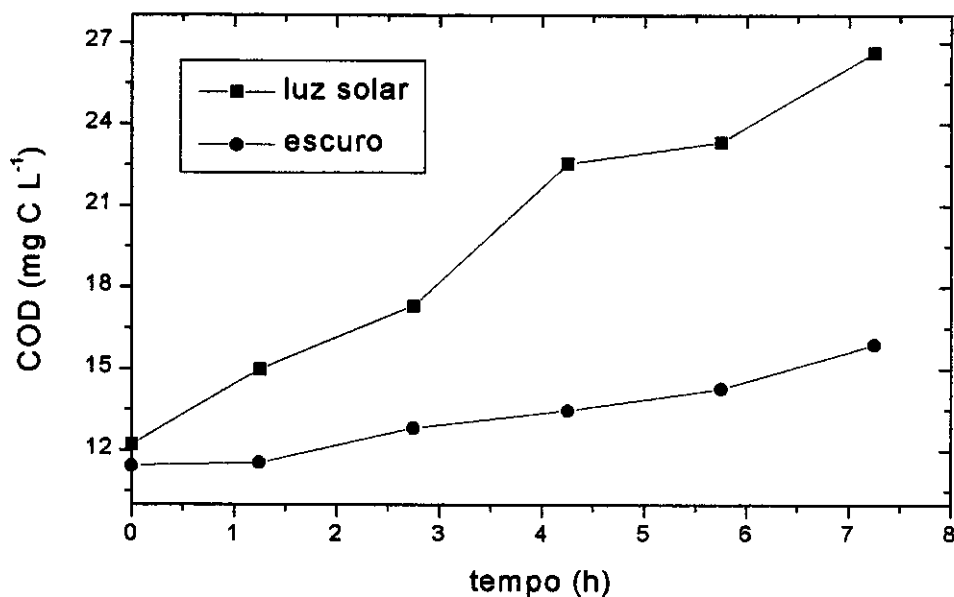


FIGURA 11: Monitoramento da dissolução de orgânicos provenientes do filme de petróleo A na superfície da água de mar, na presença e ausência de luz solar.

A intensidade de luz solar, monitorada durante 1 ano, apresentou valores máximos médios de 1,20 e 2,70 mW cm⁻², respectivamente, para as estações de inverno e verão (Higarashi, 1998), no local onde foram realizados os experimentos, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP. Considerando que estes valores de intensidade de luz solar são típicos em regiões tropicais e a frequência que ocorrem acidentes envolvendo navios petroleiros, que espalham grande quantidade de petróleo para a superfície das águas marinhas, estes resultados são altamente preocupantes e enfatizam a necessidade de procedimentos mais realísticos para obtenção da FSA, a fim de estudar o destino dos compostos de petróleo e os efeitos que podem causar ao ecossistema marinho costeiro.

IV .2. Influência na toxicidade

Sendo o petróleo uma mistura complexa de hidrocarbonetos, este pode gerar efeitos graves sobre o plâncton na coluna d'água. Para determinar o potencial tóxico da FSA, foi realizado o teste de toxicidade através de FIA condutométrica utilizando *E. coli* para uma amostra da FSA do petróleo A, obtida de um sistema no qual o filme de petróleo na superfície da água de mar foi exposta ao sol e uma outra obtida de um sistema mantido na ausência de luz. A FIGURA 12 mostra os resultados obtidos.

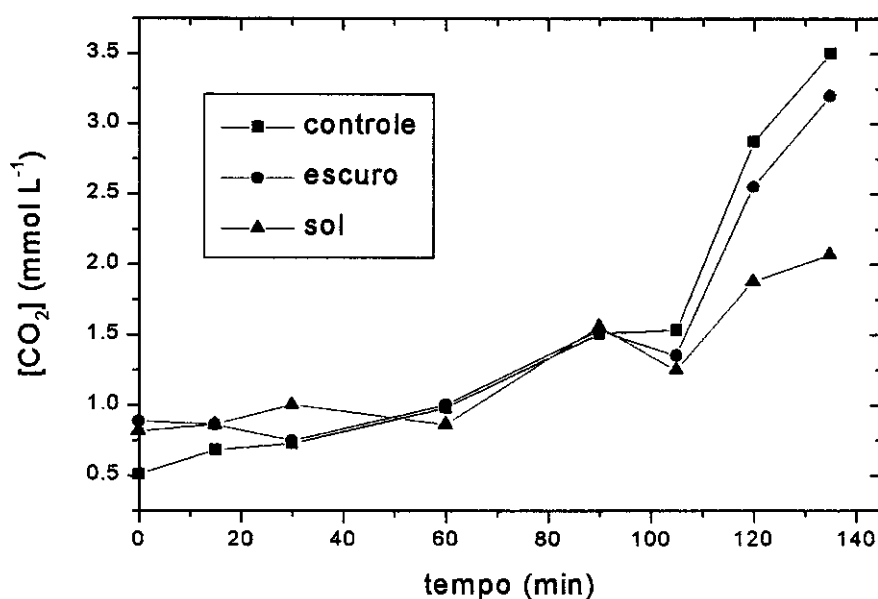


FIGURA 12: Teste de toxicidade da FSA-A antes e após irradiação solar do filme de petróleo na superfície da água de mar, por respirometria com *E. coli*.

Inicialmente há um período praticamente estacionário definido como fase lag (fase de adaptação das bactérias no meio de cultura). Após este período, verifica-se que as amostras expostas à luz solar apresentaram uma inibição de aproximadamente 41 % da concentração de CO_2 enquanto as amostras que permaneceram na ausência de luz apresentaram inibição de apenas 9 % em relação ao controle. O aumento na toxicidade da FSA é atribuído tanto aos produtos da fotooxidação quanto à passagem de componentes do filme de petróleo para a fase aquosa.

IV. 3. Fotoprodução de Peróxidos

Dentre uma gama de substâncias normalmente produzidas por reações mediadas pela luz solar, o peróxido de hidrogênio merece uma atenção especial em função de sua relativa reatividade e de sua possível toxicidade à biota. A fotoprodução de peróxidos na fase aquosa durante a exposição do sistema com o filme de petróleo à luz solar sobre a superfície da água de mar foi monitorada e alcançou concentrações de $4,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. Já para o sistema armazenado na ausência de luz, valores abaixo de $0,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ foram determinados e, quando apenas a água de mar foi exposta a luz solar, valores em torno de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ foram encontrados (FIGURA 13).

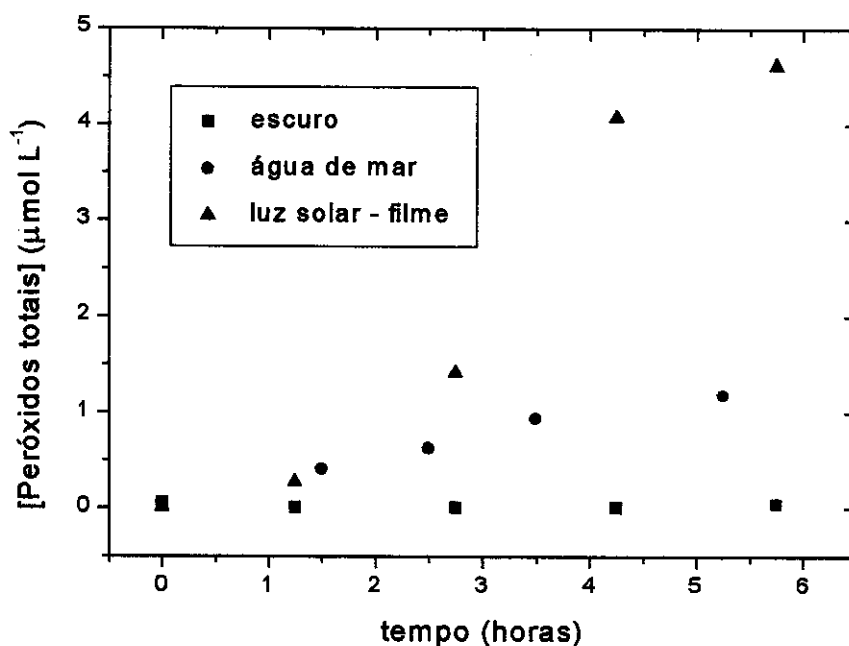


FIGURA 13: Fotoprodução de peróxidos na amostra de FSA do petróleo A na presença e ausência de luz solar e na água de mar exposta à luz solar.

Deve ser ressaltado que praticamente não existem dados na literatura sobre a questão do impacto da espécie peróxido de hidrogênio nos ecossistemas aquáticos.

IV. 4. Peróxidos fotoproduzidos: orgânicos ou inorgânicos?

Buscando saber se os peróxidos fotoproduzidos são de origem orgânica e/ou inorgânica, fez-se uso da enzima catalase, a qual destrói o peróxido inorgânico. A FIGURA 14 apresenta a fotoprodução de peróxidos na água de mar com um filme do petróleo B em sua superfície exposto à luz solar.

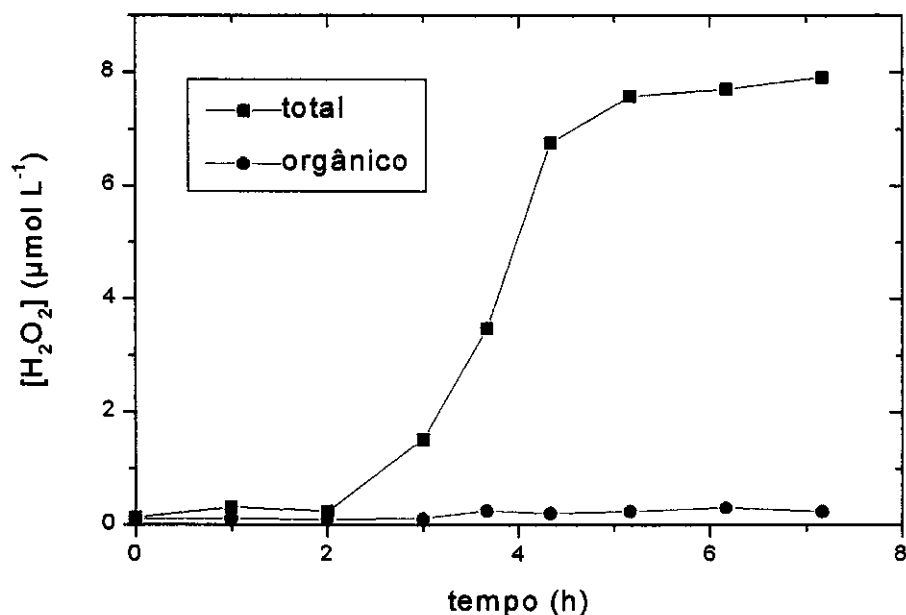


FIGURA 14: Diferenciação entre peróxidos orgânicos e inorgânico na amostra de FSA do petróleo B. Ver texto para melhor compreensão das duas curvas.

Observa-se que nenhum peróxido orgânico foi detectado, portanto, toda a fotoprodução de peróxidos é referente ao peróxido inorgânico. Este resultado foi observado em todas as amostras estudadas. Pode ser observado ainda que, embora o petróleo B apresente menor valor de COD que o petróleo A, a fotoprodução de H₂O₂ foi maior nas mesmas condições (comparar FIGURAS 13 e 14). Este fato sugere uma maior presença de grupos cromóforos na sua composição, uma vez que a

formação de peróxidos em águas naturais ocorre principalmente quando compostos orgânicos dissolvidos absorvem energia proveniente da luz solar (cromóforos) gerando moléculas energéticas, que transferem sua energia para o oxigênio dissolvido, resultando em H_2O_2 . Também variações da intensidade de luz irradiada podem causar variações nas concentrações de H_2O_2 fotoproduzido.

PARTE 2 – OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA FRAÇÃO SOLÚVEL EM ÁGUA

IV. 5. Definição e obtenção da FSA

A fração solúvel em água consiste no enriquecimento orgânico da coluna d'água em contato com o óleo causado pela dissolução de compostos com baixo peso molecular, principalmente hidrocarbonetos aromáticos. No entanto, tanto a composição quantitativa como a qualitativa da FSA dependem de interações complexas entre as propriedades físico-químicas e biológicas do óleo, de fatores ambientais, bem como das variações nos parâmetros experimentais, os quais tornam a FSA uma definição operacional. Vários métodos têm sido propostos para a preparação da FSA de petróleo, mas uma FSA “ideal” para estudar os efeitos do petróleo no ambiente marinho deveria reproduzir situações que podem ocorrer no ambiente como um resultado de uma descarga acidental ou crônica. Entretanto, o ambiente natural tem uma distribuição de energia (ventos, ondas, luz, etc) que é impossível de reproduzir em laboratório. Este fato, aliado à uma não uniformidade nos procedimentos operacionais adotados na obtenção da FSA e a falta de detalhes nas descrições experimentais, vêm intensificando a problemática em se definir FSA, indicando uma urgente necessidade de um procedimento padronizado, confiável e reprodutível para possibilitar a comparação de resultados (Zioli e Jardim, 1998b).

Neste trabalho, o método de obtenção da FSA foi escolhido considerando-se que uma fração solúvel em água deveria ser seletiva na condição de conter grupos químicos com afinidade à fase aquosa, sem a participação forçada de hidrocarbonetos menos polares que poderiam ser introduzidos apenas via formação de emulsão. A FIGURA 15 apresenta os resultados das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) na água de mar proveniente do filme dos petróleos estudados (concentrações das FSAs).

Os valores de COD apresentados na FIGURA 15 foram corrigidos em relação ao valor de COD natural da água de mar. Os resultados indicam que quantidade substancial de matéria orgânica pode ser introduzida na coluna d'água através da interface petróleo-água e que sua magnitude depende da natureza do petróleo estudado. Um maior enriquecimento da fase aquosa foi observado para o petróleo A, proveniente da plataforma de Enchova (RJ), o qual alcançou o equilíbrio depois de 5 dias, produzindo uma FSA com uma concentração média de 46 mg C L^{-1} . A mínima dissolução foi observada para o petróleo C, proveniente da plataforma em terra (RN), o qual apresentou uma concentração de equilíbrio de 5 mg C L^{-1} depois de 7 dias em repouso. Para as demais amostras estudadas, um período aproximado de 15 dias foi necessário para a estabilização e, concentrações de 9 mg C L^{-1} e 15 mg C L^{-1} , respectivamente, para os petróleos B e D foram observadas.

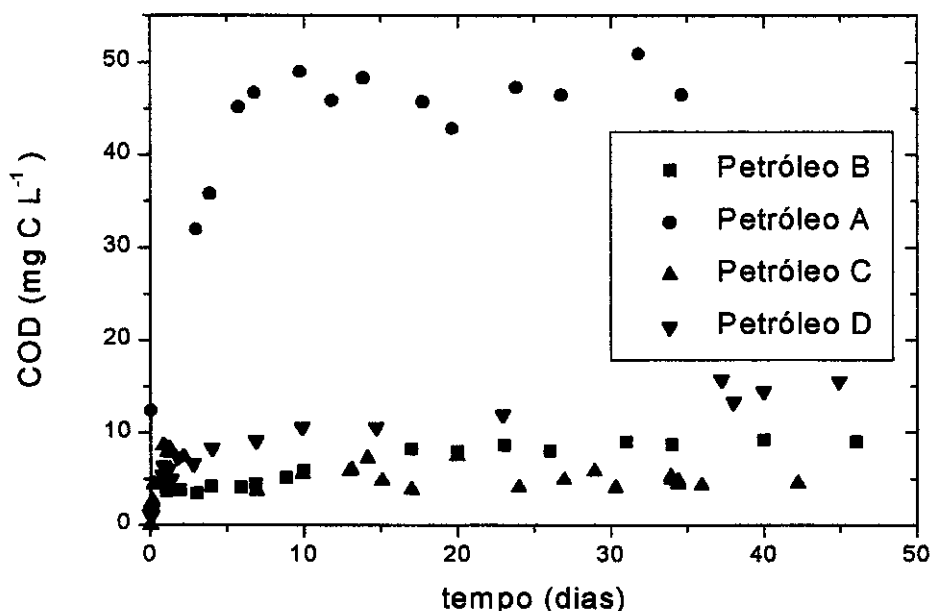


FIGURA 15: Monitoramento da dissolução de orgânicos provenientes do filme de petróleo na superfície da água de mar, na ausência de luz, para os 4 petróleos estudados.

OBS: Optou-se em realizar a maioria dos experimentos com o petróleo A, devido à sua maior solubilidade em água, e para comparação, escolheu-se aleatoriamente um petróleo de menor solubilidade em água, o qual será citado em cada experimento realizado.

A solubilidade dos componentes de petróleo em água depende de vários fatores incluindo a composição do óleo (Lockhart *et alii*, 1984; Glamuzina *et alii*, 1990); a razão entre o volume de óleo e água (Shiu *et alii*, 1990); a velocidade (Anderson *et alii*, 1974) e tempo (Blackman e Law, 1980; Maher, 1986) de agitação; a temperatura da água de mar (Gelder-Ottway, 1976; Shiu *et alii*, 1990); salinidade (Lee e Craig, 1974; Shiu *et alii*, 1990); pH (Winters *et alii*, 1976); e, outros efeitos tais como: tempo de separação (Blackman e Law, 1980; Ostgaard *et alii*, 1984); filtração (Blackman e Law, 1980; Anderson *et alii*, 1974); volatilização (Paine *et alii*, 1992); diluição (Blackman e Law, 1980; Glamuzina *et alii*, 1990); iluminação durante a preparação (Ostgaard e Jensen, 1983); dimensões do frasco (Blackman e Law, 1980); etc.

IV. 6. Análise Elementar (CHN)

TABELA 3: Resultados obtidos da análise elementar (% em peso)

<i>Amostra</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>	<i>O*</i>	<i>Razão C/H</i>
Petróleo A	82,10	11,20	0,55	6,16	7,33
Petróleo B	81,54	11,48	0,31	6,67	7,10
Petróleo C	77,44	11,58	0,49	10,49	6,69
Petróleo D	72,32	9,86	0,41	17,41	7,33
Filme A**	83,67	11,41	0,52	4,40	7,33
Filme B**	83,67	11,94	0,89	3,50	7,01
Filme C**	85,74	12,46	0,44	1,36	6,88

*O₂ e outros elementos calculados por diferença

**Vide texto sobre a definição de filme A, B e C

As análises de CHN realizadas nas amostras dos petróleos brutos e nos filmes de petróleo sobre água de mar após permanecer em repouso, no escuro, por um período de aproximadamente 15 dias, apresentaram os resultados listados na TABELA 3. Devido a problemas experimentais, a TABELA 3 não apresenta os resultados referentes ao filme de petróleo D. Os valores apresentados na tabela como (*O**) correspondem à soma dos valores dos elementos (C, H, N) de cada amostra e

subtraídos de 100 %. Este resultado poderia ser atribuído ao teor (em peso) de oxigênio, enxofre e metais.

Para os filmes que foram previamente deixados em repouso sobre água de mar, verifica-se a abstração de O₂ quando comparado ao petróleo bruto. Este decréscimo nos teores de oxigênio de 29, 48 e 87 %, respectivamente para os petróleos A, B e C, pode ser referente à sua incorporação na água, indicando uma transferência de compostos oxigenados do filme de petróleo para a água de mar.

O aumento da relação C/H pode ser atribuído ao enriquecimento em moléculas mais condensadas, do tipo poliaromáticos e asfaltenos. Nos resultados apresentados, verifica-se que não existem diferenças significativas na razão C/H antes e depois do repouso. No entanto, um decréscimo um pouco mais significativo na razão C/H é observado para o petróleo C, que apresenta valores um pouco mais baixos que os demais, indicando uma tendência de possuir menos compostos poliaromáticos que os petróleos A e B, em sua composição, o que pode justificar sua menor solubilidade em água.

IV. 7. Cromatografia gasosa acoplada à espectrômetria de massas

IV. 7.1. Análise qualitativa

A FIGURA 16 apresenta o perfil cromatográfico típico obtido por GC-MS das FSAs, após 15 dias de contato entre o filme de petróleo e a água de mar. Pireno-d₁₀ foi utilizado como padrão de quantificação. Verifica-se que a FSA apresenta uma grande quantidade de picos não resultando, por isso, em um cromatograma “limpo”. A rampa larga no cromatograma é chamada de “mistura complexa não resolvida” UCM (do inglês, Unresolved Complex Mixture) a qual representa muitos picos com tempo de retenção próximos, tornando difícil sua separação e identificação. A ocorrência da UCM em amostras contaminadas com petróleo é bem documentada; porém, a presença de uma UCM contendo hidrocarbonetos aromáticos é raramente reportada. Gough e Rowland (1990) tem atribuído a UCM à contaminação por compostos de petróleo degradado, identificados como compostos cíclicos e ramificados que não podem ser resolvidos por coluna capilar. Usando técnicas de degradação química, os autores têm mostrado que a UCM consiste primariamente de cadeias lineares conectadas a pontos ramificados formando moléculas no formato de um “T”. Os autores concluíram que a recalcitrância microbiológica destes compostos à degradação microbiológica é devido particularmente a suas estruturas. Entretanto, Burwood e Speers (1974) caracterizaram a

UCM como uma mistura complexa de óxidos-I-tiociclanos, sugerindo um processo de formação “*in situ*” pela oxidação aeróbia dos tiociclanos correspondentes durante o curso de equilíbrio prolongado. Le Dréau *et alii* (1997) têm mostrado que a UCM se desloca para a zona de número de átomos de carbono maiores quando o grau de alteração aumenta. Na realidade, informações definitivas sobre a UCM são limitadas e ainda muito pouco se conhece sobre a mesma. É interessante ressaltar que para ambas as amostras de FSA (FIGURA 16) a UCM foi mais pronunciada que nas correspondentes amostras de petróleos, como mostra a FIGURA 17 para o petróleo D, como exemplo.

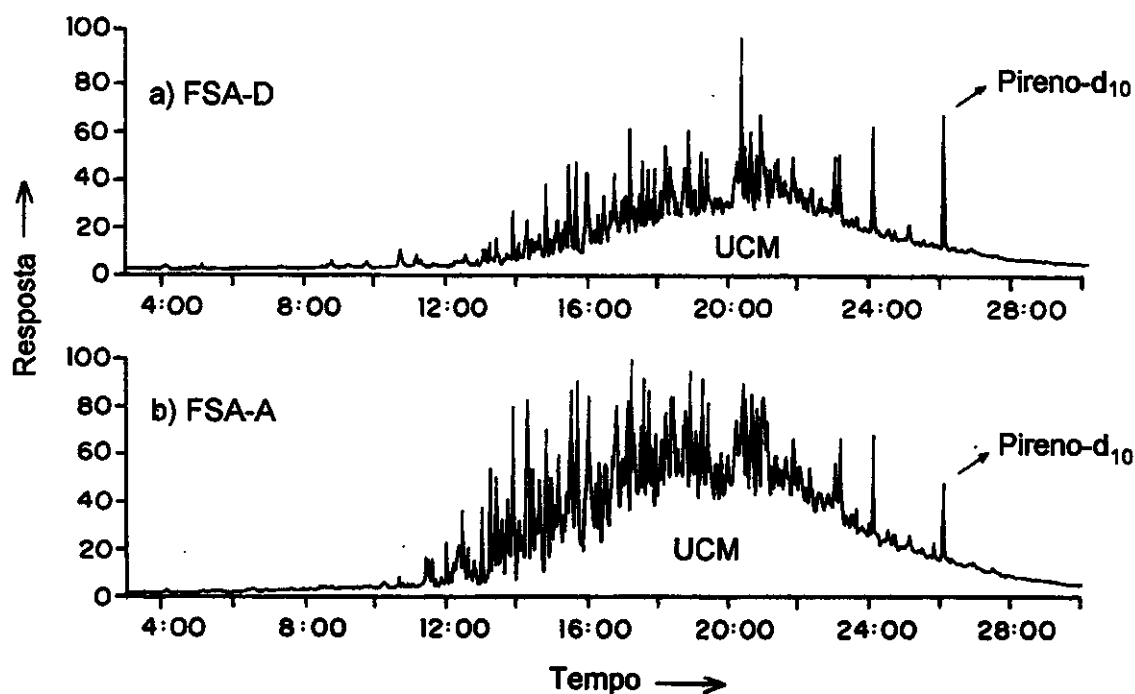


FIGURA 16: Perfil cromatográfico (TIC) da (a) FSA-D e (b) FSA-A.

Os cromatogramas apresentados em ambas figuras claramente demonstraram os efeitos de intemperismo sobre as mudanças de composição do petróleo. Note que os picos correspondentes aos *n*-alcanos mais abundantes (FIGURA 17) diminuiram na amostra de FSA (FIGURA 16), e a UCM domina quase a área total do pico. Embora *n*-alcanos apresentem uma baixa preocupação

toxicológica, seus produtos de degradação, os quais aparecem concentrados na FSA, podem ser altamente tóxicos aos organismos marinhos.

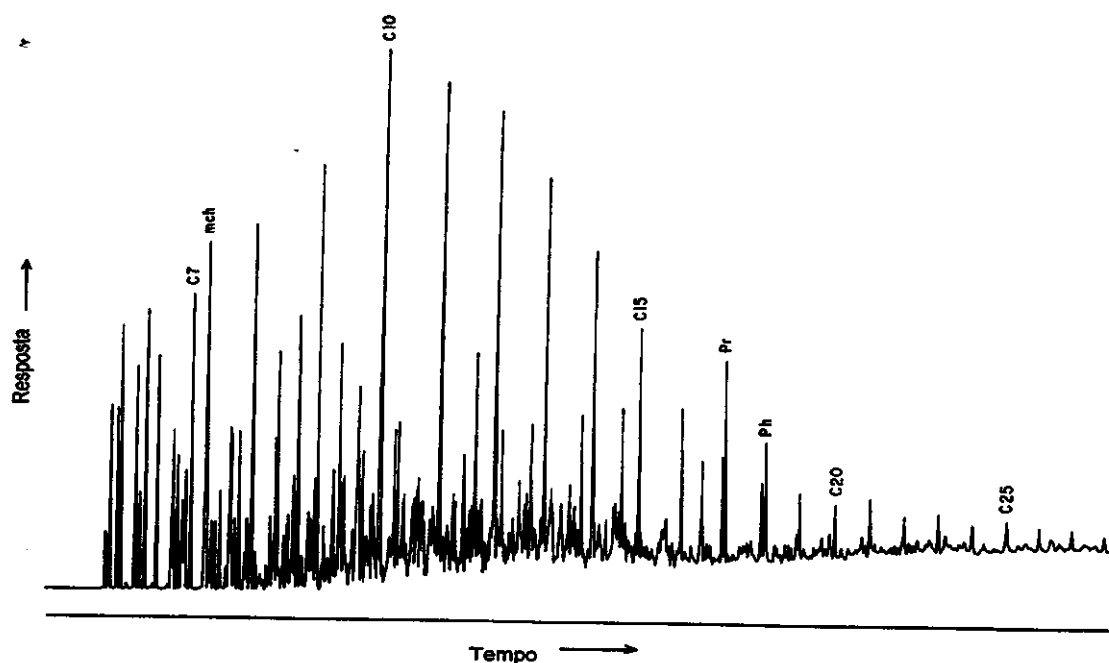


FIGURA 17: Perfil cromatográfico (GC-FID) do petróleo D.

A evolução da região da UCM na FSA como uma função do tempo de contato entre o petróleo e a fase aquosa foi investigada pelo cromatograma obtido por GC-TIC-MS para a amostra de petróleo D (FIGURA 18).

Observa-se que a UCM aparece somente após 9 dias indicando que a composição da FSA é uma função do tempo que o filme de petróleo permanece em contato com a água de mar e, que o processo inicial é a dissolução seletiva de alguns componentes de baixo peso molecular. Burwood e Speers (1974) também observaram a formação desses “envelopes” e sua dependência do tempo de equilíbrio entre as fases, e atribuíram que esta foi devido aos produtos de oxidação do petróleo e não ao petróleo original.

Os picos de maiores intensidades no cromatograma de íons totais (TIC) foram selecionados somando um total de 97 e 102 picos, respectivamente para as FSA A e D. Destes, 26 e 13 picos foram identificados, respectivamente, para as FSA A e D, baseando-se apenas em evidências espectrais e comparação com a biblioteca NIST. Uma lista dos compostos identificados e seus

tempos de retenção (TR) é apresentado na TABELA 4 para a FSA-A e na TABELA 5 para a FSA-D, as estruturas químicas estão ilustradas no APÊNDICE VI e VII, respectivamente, para os compostos da FSA-A e FSA-D.

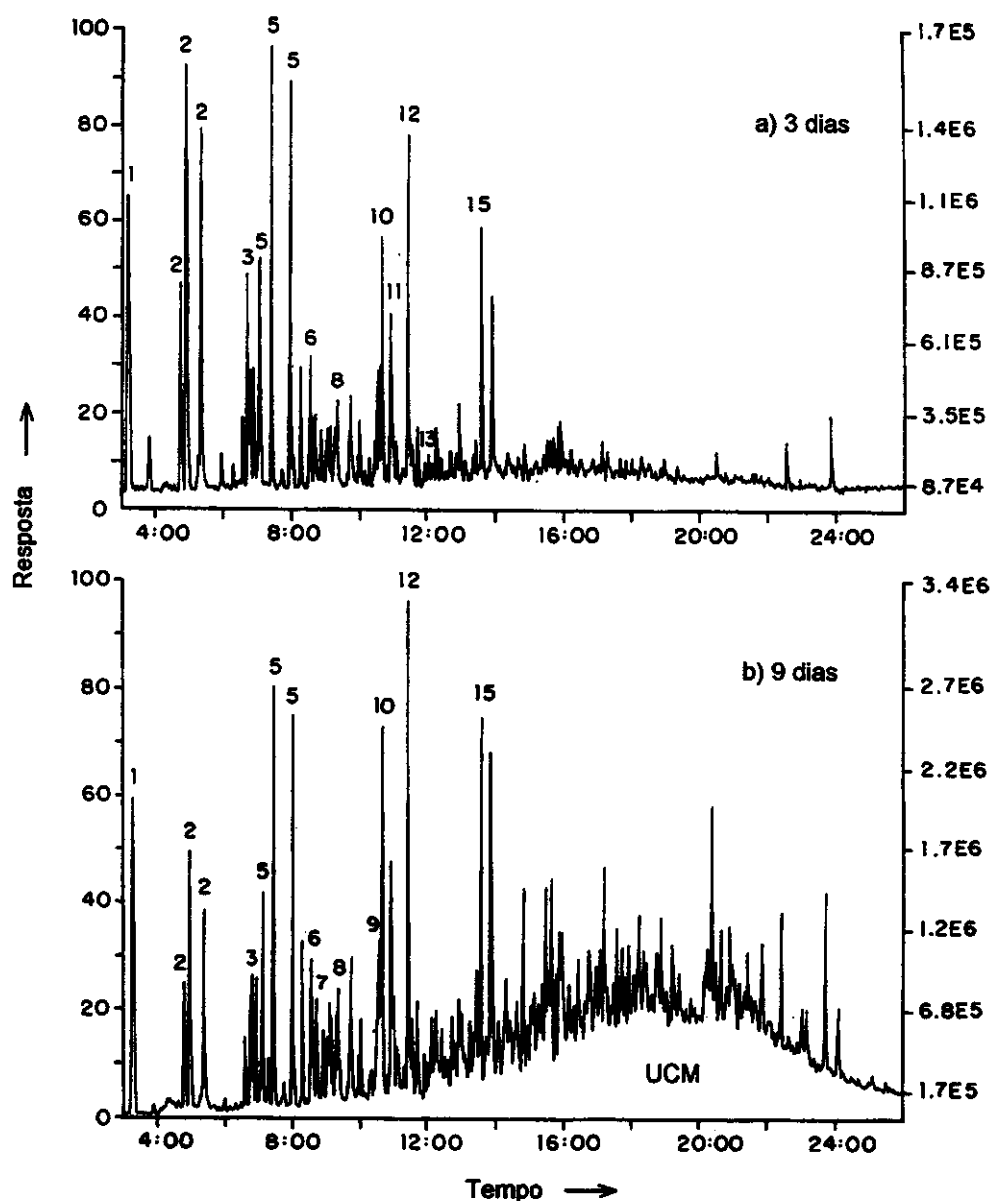


FIGURA 18: Cromatograma gasoso (GC-TIC-MS) da FSA-D depois de (a) 3 dias e (b) 9 dias de contato entre o filme de petróleo sobre a água de mar, na ausência de luz. Os números acima dos picos correspondem aos listados na TABELA 5.

É necessário salientar que estes resultados são sugestivos, e uma análise mais detalhada dos resultados através de cálculos de índice de retenção e coinjeção seria necessária para confirmar a presença dos compostos sugeridos, mas, estas ferramentas não foram utilizadas por não serem objetivo direto deste trabalho. A ausência de hidrocarbonetos saturados implica que não houve a formação de emulsão durante o processo de dissolução, a qual pode introduzir grandes quantidades de hidrocarbonetos na solução.

A maioria dos compostos sugeridos são hidrocarbonetos aromáticos de baixo peso molecular compreendendo principalmente metilbenzenos (C_{0-4}) e metilnaftalenos (C_{0-1}), além de compostos cíclicos de enxofre. Foi verificado que quase todos os compostos identificados na FSA-D são compostos aromáticos e a maioria deles derivados fenólicos. Para a FSA-D apenas os primeiros 15 picos mais abundantes foram identificados e nenhum deles na região da UCM. Além disso, comparado ao cromatograma obtido depois de 9 dias de contato (FIGURA 18 (b)), significantes perdas desses compostos de baixo peso molecular ocorreram depois de 15 dias (FIGURA 16 (a)), muito provavelmente devido ao processo de volatilização. Na FSA-A uma maior diversidade de compostos foi encontrada, tal como, álcoois, compostos cíclicos de enxofre, ésteres cíclicos, etc. Nas amostras de FSA, não apenas os BTEX mais leves (Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno voláteis) e as frações de benzeno- C_3 foram removidos, mas também os alquil-substituídos naftaleno- C_1 , benzeno- C_4 e a série de metilfenóis foram reduzidas em abundância (intensidade). Wang e Fingas (1997) mostraram a distribuição dos cromatogramas GC-SIM-MS de benzenos alquilados e PAHs alquilados com percentagem de perdas de massa de até 45 % para experimentos com petróleo artificialmente evaporados. Entretanto, este comportamento não foi tão pronunciado no petróleo A porque a solubilização da UCM foi rápida e, aparentemente, não dependente do tempo já que, desde a primeira amostra (1 dia) até a última (15 dias), a FSA apresentou a mesma composição qualitativa embora com mudanças na intensidade dos picos.

TABELA 4: Compostos identificados na FSA-A.

<i>Número do pico</i>	<i>Composto (FSA-A)</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i> (coluna DB-5)
1	Dimetil-fenol ^(a)	4:30
2	1-hidroxi-3-metil-2-butanona	5:09
3	1-etil-1-hexil-álcool	5:10
4	4-hidroxi-5-metil-2-oxolanona	6:20
5	Metil-ciclohexanol ^(a)	6:31
6	Trimetil-benzeno ^(a)	8:01
7	Fenol	8:26
8	2,4-undecadienil-álcool	8:35
9	Metil-fenol ^(a)	9:41 e 10:14 ^(b)
10	Dimetil-ciclohexanol ^(a)	9:53
11	Tetrametil-benzeno ^(a)	10:41
12	Naftaleno	11:27
13	Tio-ciclohexanona	11:31
14	Dimetil-tio-ciclopentanona ^(a)	11:37, 12:02 e 12:30 ^(b)
15	Trimetil-tio-ciclopentanona ^(a)	12:48, 13:03, 13:16 e 13:56 ^(b)
16	5-H-benzo-(a)-cicloheptano	13:38
17	1,2,3,4-tetrahidro-2-naftalenol	15:43
18	Hexil-metil-benzeno ^(a)	17:37
19	2,6,10-trimetil-1-undecanol	21:16
20	1-(4,5,5-trimetil-1-ciclopentenil-metil) benzeno	21:54

(a) Indica que a posição do grupo alquil no grupo cíclico não está definida.

(b) Indica os tempos de retenção dos isômeros de posição.

TABELA 5: Compostos identificados na FSA-D.

<i>Número do pico</i>	<i>Composto (FSA-D)</i>	<i>Tempo de retenção (min)</i> (coluna DB-5)
1	Tolueno	3:16
2	Dimetil-benzeno ^(a)	4:48, 4:58 e 5:24 ^(b)
3	Metil-etil-benzeno ^(a)	6:46
4	Fenol	7:24
5	Trimetil-benzeno ^(a)	7:07, 7:27 e 8:01 ^(b)
6	2-Metil-fenol	8:36
7	3-Metil-fenol	8:52
8	4-Metil-fenol	9:23
9	Etil-fenol ^(a)	10:34
10	Dimetil-fenol ^(a)	10:56
11	Tetrametil-benzeno ^(a)	10:40
12	Naftaleno	11:26
13	Dimetil-tio-ciclopentanona ^(a)	12:02
14	Isopropil-dimetil-benzeno ^(a)	12:11
15	Metil-naftaleno ^(a)	13:35

(a) Indica que a posição do grupo alquil no grupo cíclico não está definida.

(b) Indica os tempos de retenção dos isômeros de posição

Com relação a esta discrepância, uma diferença na composição dos petróleos A e D foi verificada e é atribuída à natureza, idade e condições de intemperismo dos petróleos.

Aquilbenzenos e naftalenos metilados são altamente susceptível ao ataque por bactérias, indicando que ambas as FSA não seriam persistentes por longo tempo no ecossistema marinho.

IV. 7.2. Análise quantitativa

As FIGURAS 19 e 20 apresentam os resultados quantitativos da FSA do petróleo A durante os 15 dias em repouso para sua obtenção, medidos, respectivamente, por CG-MS em modo scan (TIC) e RIC. Devido a problemas experimentais, não foi possível a obtenção destes resultados para o petróleo D. O objetivo da análise por RIC foi comparar quantitativamente a eficiência do processo de fotocatalise através do monitoramento da área dos picos característicos de alguns compostos previamente selecionados. No APÊNDICE VIII encontram-se os íons característicos para algumas classes de compostos e/ou alguns compostos específicos que foram propostos para estudo neste trabalho entretanto, apenas os íons m/z 91, 105, 128, 142, 156, 197 e 211 foram detectados nas amostras de FSA (grifados em vermelho no APÊNDICE VIII). Os cromatogramas de massa parcial mostrando a distribuição dos íons m/z selecionados para monitoramento das amostras de FSA encontram-se no APÊNDICE IX.

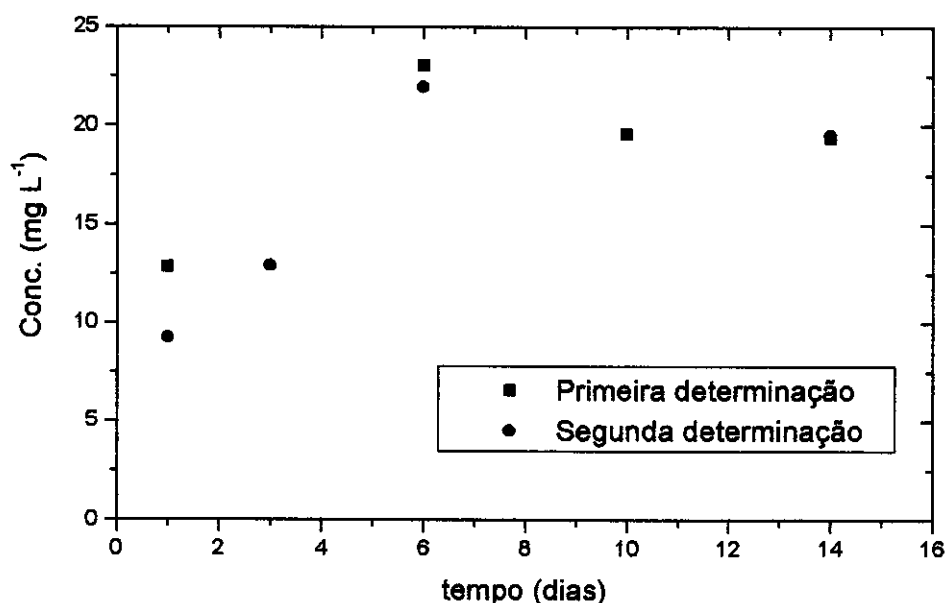


FIGURA 19: Monitoramento da concentração da FSA-A por GC-MS (TIC) durante os 15 dias de contato do filme de petróleo com a água de mar, em repouso, na ausência de luz, para obtenção da FSA-A.

As curvas do gráfico são referentes à primeira e segunda determinação de uma duplicata.

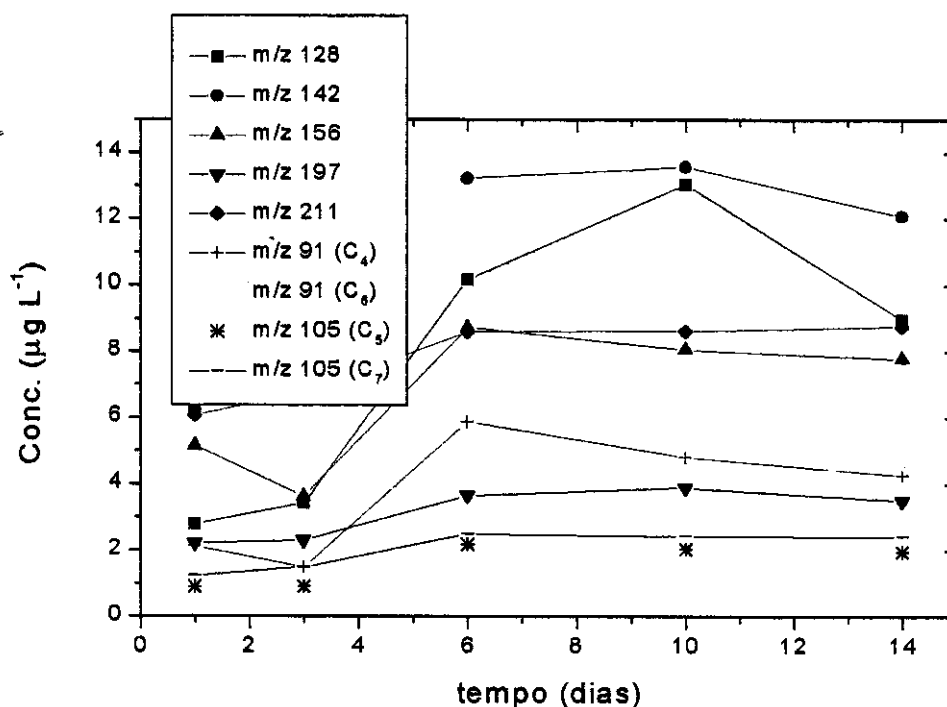


FIGURA 20: Monitoramento da concentração dos íons m/z selecionados por GC-MS/RIC, durante os 15 dias de contato do filme de petróleo com a água de mar, em repouso, na ausência de luz, para obtenção da FSA-A.

Para uma melhor visualização do comportamento das curvas da FIGURA 20, o APÊNDICE X apresenta os gráficos de concentração *versus* tempo contendo as curvas de cada íon m/z monitorado, separadamente. Nota-se um aumento na concentração de todos os íons monitorados até 6 dias, permanecendo praticamente constante após este período

IV. 8. Espectrofotometria de fluorescência

Muitos estudos têm usado a espectroscopia de UVF para monitorar as concentrações de óleo em água. Na verdade, UVF é um método padrão para análise de óleo em água (Standing Committee of Analysts (SCA), 1989). A FIGURA 21 mostra os resultados de UVF obtidos das análises das FSA-A e FSA-D. Tanto para o petróleo A como o D, a concentração dos componentes de petróleo

que após este período permanece praticamente constante. Estes resultados são concordantes com os obtidos, por outras técnicas estudadas (COD, GC-MS/TIC e GC-MS/RIC), para a FSA-A. Para a FSA-D, os resultados sugerem que os compostos fluorescentes são transferidos do filme de petróleo para a fase aquosa até 6 dias em repouso, sendo que, após este período, o aumento na concentração da FSA-D (verificado por COD - FIGURA 15), não é devido à solubilização destes compostos.

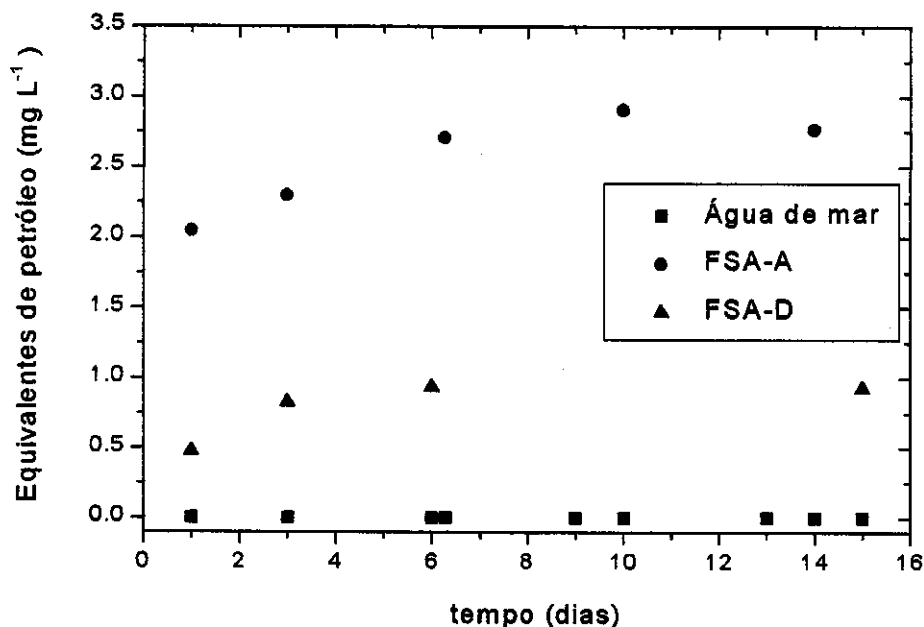


FIGURA 21: Monitoramento da concentração das FSA-A e FSA-D por UVF durante os 15 dias de contato do filme de petróleo com a água de mar, em repouso, na ausência de luz, para obtenção das FSAs.

Verifica-se que a FSA-A tem uma concentração de hidrocarbonetos provenientes de petróleo maior que a FSA-D indicando que a composição da FSA-A é mais rica em compostos aromáticos. Esses resultados são de grande relevância ambiental em estudos de toxicidade uma vez que os compostos aromáticos são considerados um dos principais componentes tóxicos do petróleo.

IV.9. Ensaio de toxicidade - MICROTOX®

Este ensaio de toxicidade aguda utiliza como organismo teste a bactéria marinha *V. fischeri* que emite luz como mecanismo de liberação de energia durante seu metabolismo normal. A

intensidade de luz emitida é uma medida da atividade metabólica destas bactérias.

Quando estas bactérias são expostas à uma amostra tóxica a atividade enzimática da enzima luciferina (responsável pela luminescência) é inibida (Ronco, 1992). Os resultados foram expressos em unidade tóxica (U.T.), que é a recíproca da diluição da amostra que causa um efeito tóxico, nesse caso, 50% de redução na quantidade de luz emitida pelo microrganismo teste nas condições do ensaio. Valores de U.T. maior ou igual a 1 indicam toxicidade aguda na amostra testada. A TABELA 6 mostra os resultados de toxicidade aguda frente ao Microtox[®], obtidos para a FSA-D e FSA-A.

TABELA 6: Toxicidade das FSAs frente ao Microtox[®].

<i>Amostra</i>	<i>U.T.</i>
FSA-A	1,8
FSA-D	1,4

Verifica-se que a toxicidade das FSA-A e FSA-D é similar antes dos processos de irradiação e podem ser consideradas pouco tóxicas frente ao organismo marinho *Vibrio fischeri*.

PARTE 3 – FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA DA FSA

IV. 10. Efeito da irradiação sobre a FSA

A FIGURA 22 mostra a diminuição no teor de carbono orgânico da FSA do petróleo A, FSA-A, em diversos experimentos realizados, monitorados por aproximadamente 7 dias. Os valores c/c_0 correspondem à razão entre a concentração dos constituintes do petróleo solúveis na água num tempo t qualquer e a concentração inicial destes, obtidos pelos resultados da análise de carbono orgânico total.

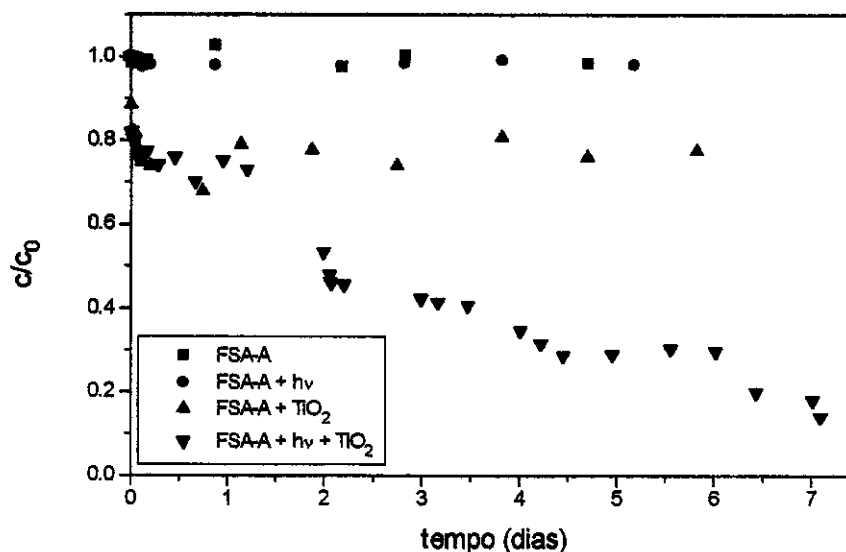


FIGURA 22: Monitoramento do COD FSA-A, na presença e ausência de luz e TiO₂.

Aparentemente a FSA não é alterada nos experimentos na ausência (*curva* ■) e presença (*curva* ●) de luz sem o catalisador sendo que o grau de conversão à CO₂ e H₂O é nulo. No entanto, quando compostos orgânicos são expostos à irradiação é possível que haja reações de fotodegradação mas estas não levam a formação de CO₂ e H₂O. Sugere-se a formação de produtos intermediários de relativa estabilidade ou baixa velocidade de mineralização. Salonen e Vähätalo (1994) relataram que a fotodegradação da matéria orgânica dissolvida ocorre levando a compostos orgânicos de menor peso molecular.

No estudo da FSA na ausência de luz com o TiO₂ (*curva* ▲) ocorreu uma diminuição na concentração de COD de aproximadamente 25% nas primeiras 12 horas, devido à adsorção dos compostos orgânicos na superfície do catalisador, permanecendo constante no decorrer dos dias. Quando a FSA é monitorada na presença de luz e de TiO₂ (*curva* ▼), verifica-se um decréscimo na concentração de COD de aproximadamente 90% referente a decomposição fotocatalítica de grande parte dos constituintes da FSA. Nas primeiras 24 horas predomina o processo de adsorção e somente depois deste período é que inicia o processo de degradação fotocatalítica.

O comportamento de um dos petróleos que apresentou baixa solubilidade em água (escolhido aleatoriamente a FSA do petróleo B, FSA-B) também foi monitorado e assemelha-se com o observado para o petróleo A exceto quanto à decomposição fotocatalítica com TiO_2 .

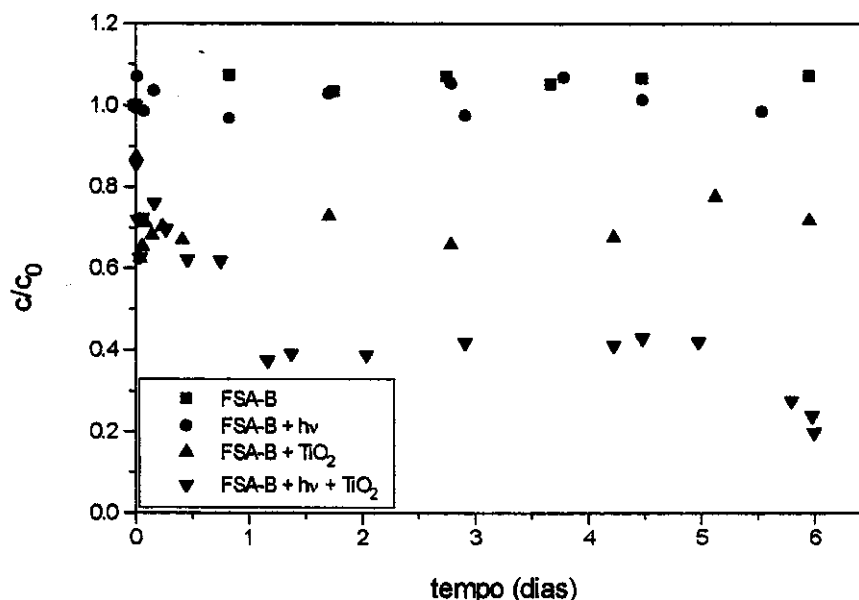


FIGURA 23: Monitoramento do COD na FSA-B, na presença e ausência de luz e TiO_2 .

Na FIGURA 23, nota-se que o petróleo B é degradado em aproximadamente 60% em apenas 24 horas aparentando atingir um estado estacionário após este período. Porém, após 5 dias de irradiação ocorre uma rápida e acentuada degradação, chegando a níveis de 80%, diferentemente da FSA-A em que a degradação se dá de maneira mais contínua desde as primeiras horas de irradiação.

IV. 11. Espectroscopia na região do infravermelho

Com a intenção de verificar possíveis alterações dos grupos funcionais presentes na FSA dos experimentos realizados utilizou-se a técnica de FT-IR. Uma sequência de espectros foi obtida para cada tipo de petróleo, como segue: espectros do petróleo bruto, da FSA na ausência e presença de irradiação e de TiO_2 e da água de mar. Na FIGURA 24 encontram-se os espectros que apresentaram

diferenças mais significativas, referente à FSA-A. Os espectros referentes aos demais petróleos apresentaram-se semelhantes aos obtidos para o petróleo A.

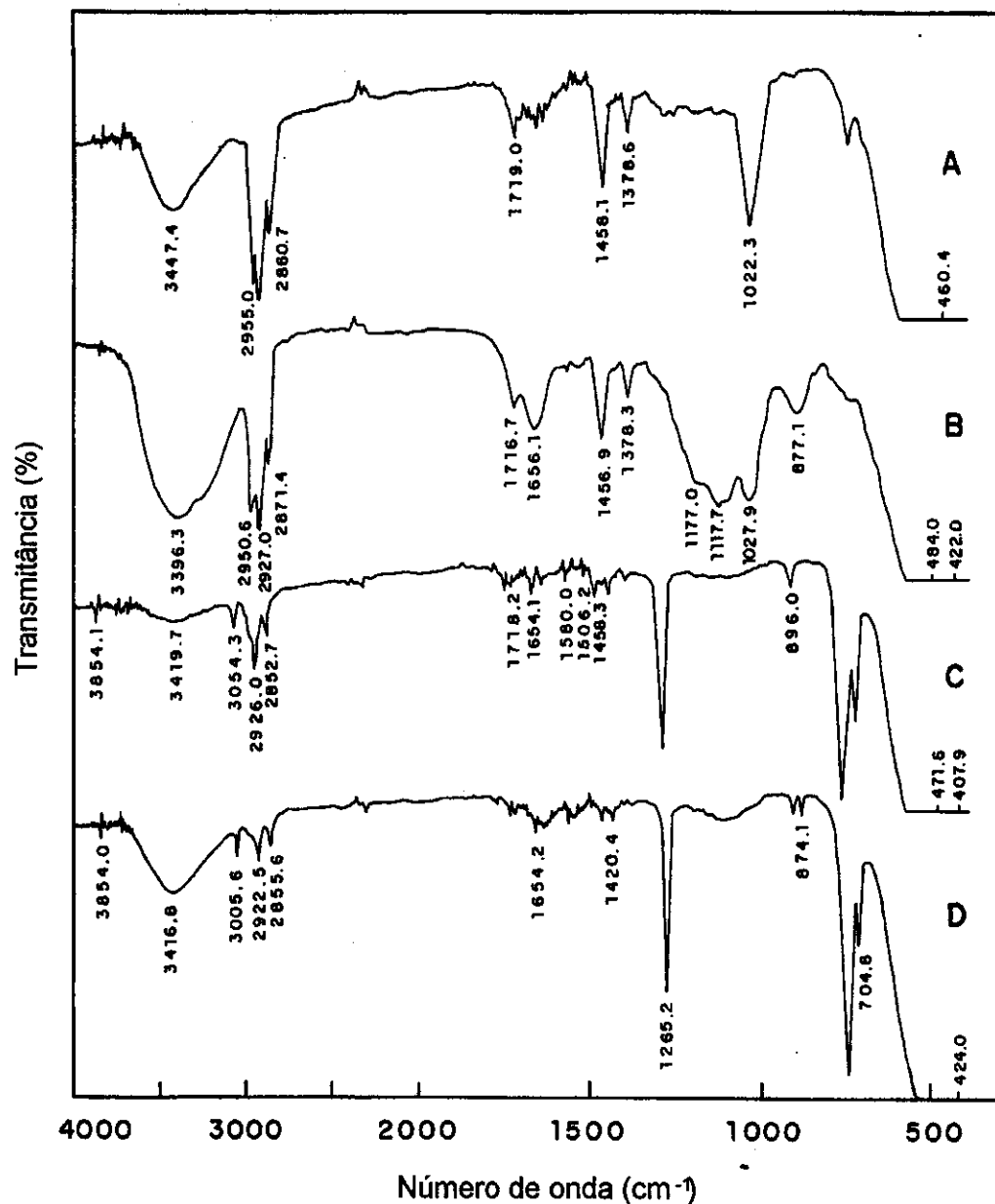


FIGURA 24: Espectros de FTIR da FSA-A. (A) FSA-A antes irradiação; (B) FSA-A irradiada por 5 horas sem TiO₂ (fotólise); (C) FSA-A irradiada por 7 dias com TiO₂ (fotocatálise heterogênea); e (D) Água de mar (Branco).

A análise dos espectros obtidos para os extratos aquosos confirmam a passagem de compostos mais polares para a água. As absorções nas regiões de 900-1300 cm^{-1} (faixa de absorção de álcoois e éteres preferencialmente); 1650-1720 cm^{-1} (região de carbonilas); 1650 cm^{-1} (referente à ligação C=C) e as variações na linha base na faixa de 1300-1900 cm^{-1} indicam a presença de produtos oxidados além de sugerirem a presença de ácidos carboxílicos na FSA (bandas na região entre 1550 e 1750 cm^{-1}). Comparando o espectro da FSA e FSA irradiada por 5 h, observa-se um aumento relativo das bandas de absorção indicando a fotooxidação dos produtos iniciais da FSA. Estes espectros confirmam o fato que embora não ocorra mineralização, ocorrem importantes alterações químicas. O efeito da fotodegradação catalisada por TiO_2 pode ser observado no espectro através de um decréscimo relativo de algumas bandas (1400-1720; 2850-3050 e 3400 cm^{-1}) e a extinção de outras (1000-1200 cm^{-1}).

IV. 12. Produção de H_2O_2 nas amostras da FSA irradiadas

Monitorou-se a concentração de H_2O_2 da FSA irradiada na presença e ausência de catalisador (FIGURAS 25 e 26) fazendo-se uso da enzima catalase.

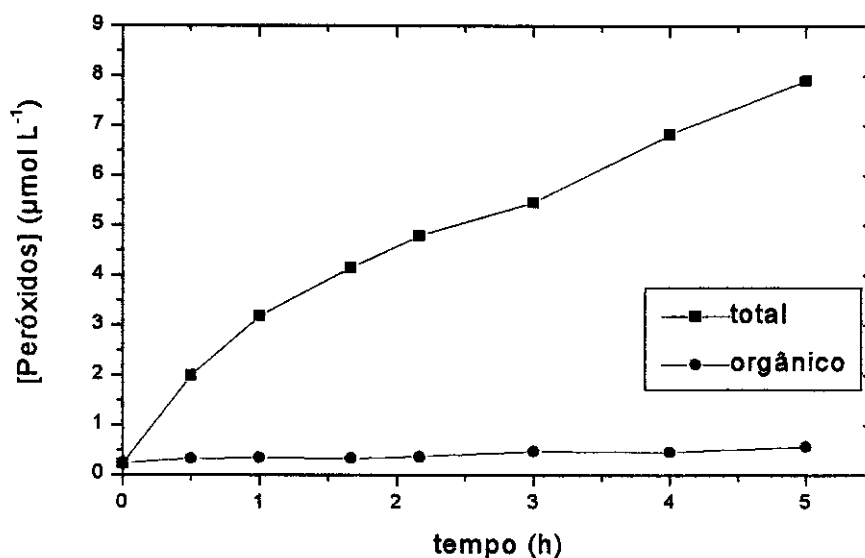


FIGURA 25: Produção de H_2O_2 fotoinduzida na ausência de catalisador (TiO_2). Experimento de fotólise.

Observa-se na FIGURA 25 que a produção de H_2O_2 chega a níveis de $8 \mu\text{mol L}^{-1}$ após 5 horas de irradiação. Quando a FSA é irradiada na presença de TiO_2 (FIGURA 26) mudanças significativas ocorrem na produção de peróxidos: o H_2O_2 é totalmente destruído e, diferentemente do processo de fotólise, uma significativa produção de peróxidos orgânicos ($0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) é verificada nas primeiras horas de irradiação.

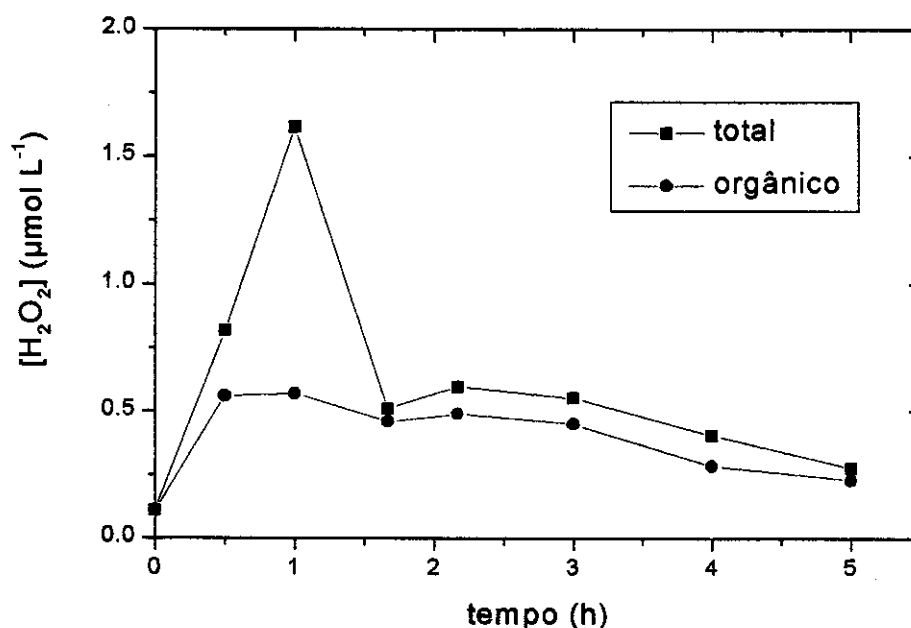
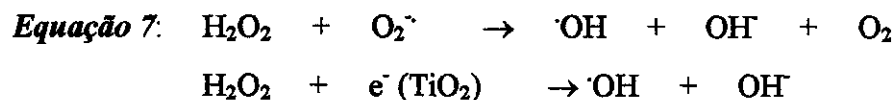


FIGURA 26: Produção de H_2O_2 fotoinduzida na presença de catalisador (TiO_2). Experimento de fotocatalise heterogênea.

Durante a fotocatalise heterogênea pode ocorrer a decomposição de H_2O_2 tanto através do fóton-elétron formado, como através do íon-radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), que além de atuar como uma importante fonte de radicais hidroxila, contribui para evitar o processo de recombinação do par e^-/h^+ (EQUAÇÃO 7).



A adição de H_2O_2 para aumentar a velocidade de reações fotocatalisadas já é bem fundamentada (Augugliaro *et alii*, 1990; Hisanaga *et alii*, 1990; Wei *et alii*, 1990). Então, poder-se-ia prever que a fotoprodução de H_2O_2 natural no sistema em estudo (discutida nos itens IV.3 e IV.4) favoreceria velocidades altas de fotodegradação, no entanto, para este fim, concentrações em torno de $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ são freqüentemente utilizadas, 2 ordens de magnitude maior.

IV. 13. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

IV. 13.1. Análise qualitativa

Durante o experimento de fotólise (tempos de 0 a 6 dias) nenhuma diferença significativa pode ser observada no perfil cromatográfico tanto para a FSA-A como para a D. Nota-se apenas que a intensidade e/ou número de sinais no início da "rampa" do TIC da FSA-A (FIGURA 27) é aumentada. Isto pode ser um indicativo de que compostos de menores pesos moleculares estariam sendo formados durante a fotólise.

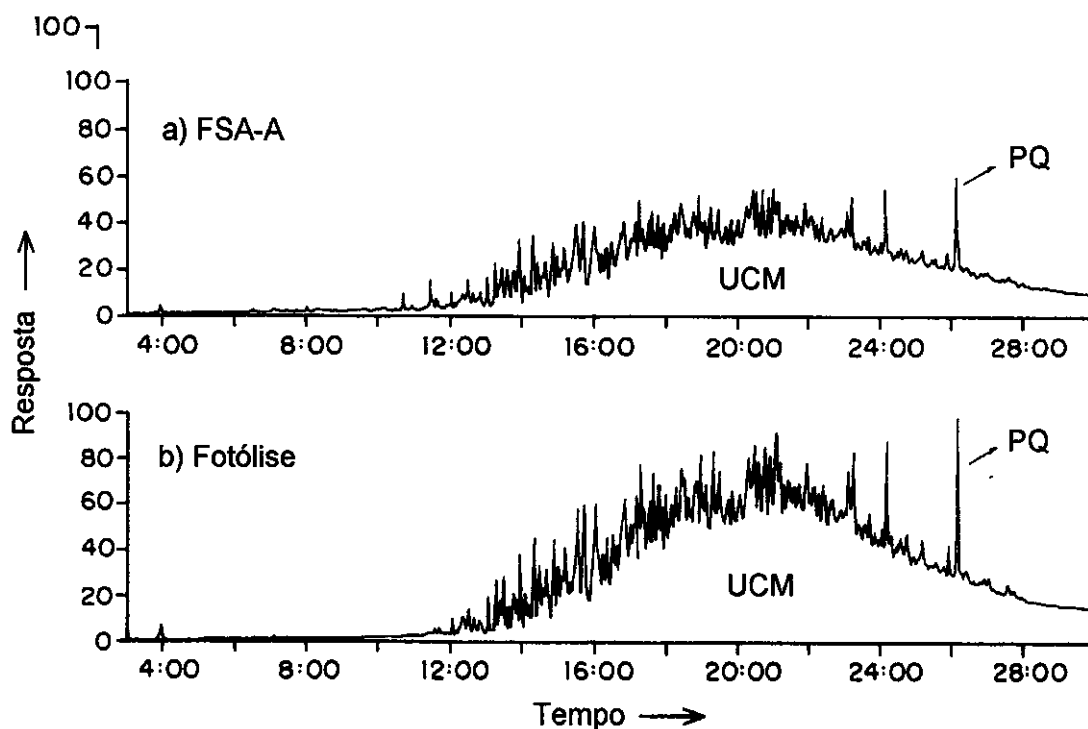


FIGURA 27: Cromatograma gasoso (GC-TIC-MS) da fotólise da FSA-A. (a) FSA-A antes da irradiação e (b) FSA-A após 1 dia de irradiação na ausência do catalisador. PQ = Padrão de Quantificação (pireno- d_{10}).

Para a FSA-D este deslocamento não é observado, contrariamente, os compostos de tempos de retenção menores que 12:36 min desaparecem antes de 1 dia de fotólise (FIGURA 28). Através desta análise, não se pode afirmar que tais compostos foram fotodegradados porque qualquer aumento na temperatura da solução, provocado por aquecimento devido à irradiação da lâmpada, pode causar a volatilização dos componentes mais voláteis.

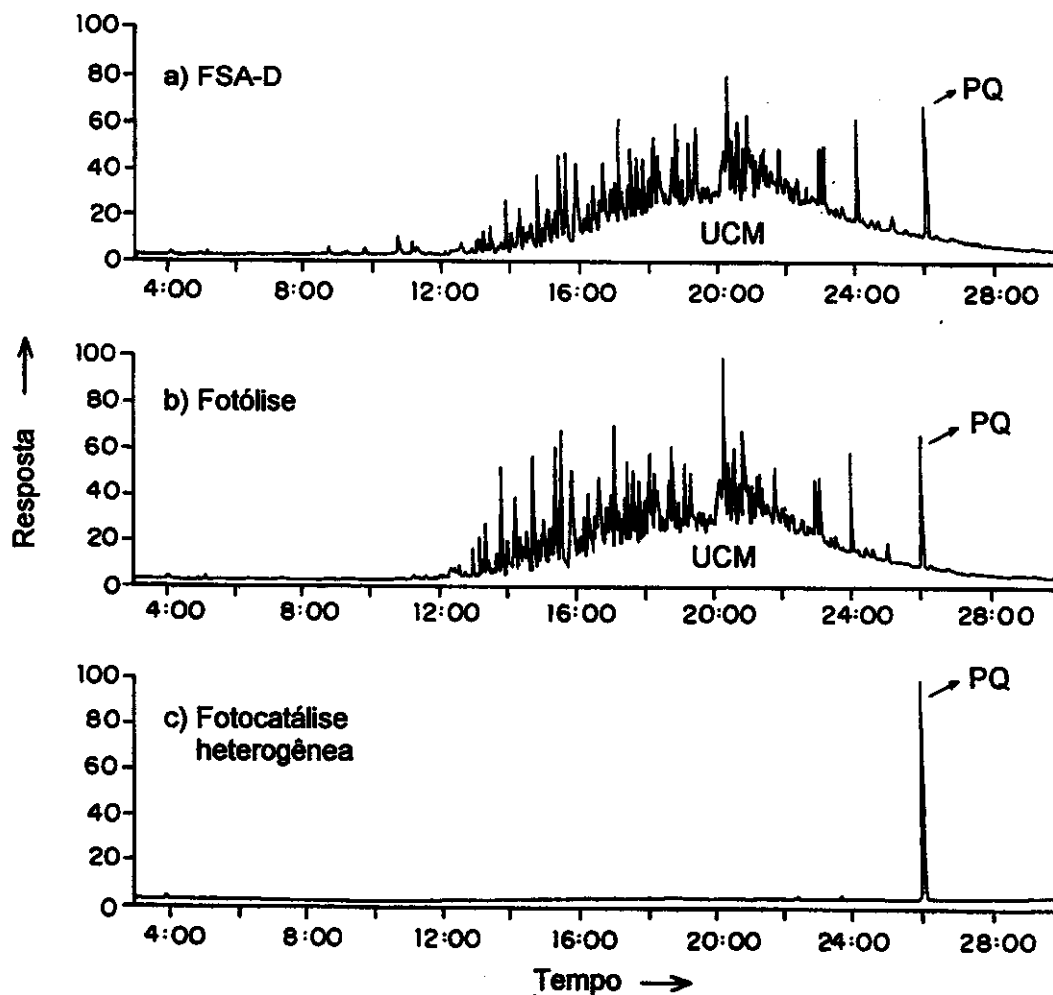


FIGURA 28: Cromatograma gasoso (GC-TIC-MS). (a) FSA-D antes da irradiação; (b) FSA-D após 1 dia de irradiação na ausência do catalisador (fotólise) e (c) FSA-D após 1 dia de irradiação na presença de TiO_2 (fotocatálise heterogênea). PQ = Padrão de Quantificação (pireno- d_{10}).

Entretanto, a fotooxidação da FSA durante a fotólise (já verificada por FTIR – item IV.11) foi confirmada através da análise dos espectros de massa. Um perfil bem diferenciado e complexo de espectros de massa foram obtidos após a fotólise das FSA, sendo que não foi possível a identificação de nenhum composto pela biblioteca NIST, tanto para o experimento de fotólise da FSA-A quanto para a FSA-D. Uma análise especulativa dos espectros de massa indicam apenas uma tendência da presença de compostos hidrocarbonetos insaturados de cadeia longa (presença dos íons m/z 55, 69, etc) e de compostos de enxofre (íon m/z 77).

Pelos espectros TIC das amostras submetidas à fotocatalise heterogênea foi observado que após 2 dias de irradiação para a FSA-A e 1 dia para a FSA-D, os hidrocarbonetos de petróleo foram totalmente fotodegradados (mineralizados). Para a FSA-D, este tempo de irradiação foi suficiente para mineralizar todos os compostos inicialmente presentes, não sendo possível o acompanhamento do processo de fotodegradação uma vez que se trabalhou com amostragem diária. Porém, através de uma análise mais cuidadosa, é possível observar a evolução do processo para os compostos originários da FSA-A. A UCM presente inicialmente na FSA-A é significativamente reduzida durante a fotocatalise heterogênea. Considerando que a UCM é vista como uma entidade de compostos altamente resistentes à biodegradação, a fotocatalise heterogênea mostrou-se uma alternativa para a degradação deste tipo de compostos. Períodos de 1, 2 e 4 dias são suficientes para causar o desaparecimento de alguns compostos (APÊNDICE XI) e o aparecimento de novos 63 picos embora poucos destes tenham sido identificados na TABELA 7 (APÊNDICE XII), sendo que este desaparecimento foi observado somente nos picos com tempos de retenção menores que 16:20 min, enquanto o aparecimento de outros picos foi verificado apenas em tempos de retenção menores que 10 min. Tal desaparecimento é resultado da fotodegradação dos compostos originalmente presentes, e o aparecimento de novos pico, deve-se a conseqüente formação de outros compostos de menores pesos moleculares. Também é significativo o desaparecimento de compostos aromáticos e o aumento de compostos oxigenados. Cabe ressaltar que todos os compostos identificados após o processo fotocatalítico são compostos oxigenados. Esta informação também foi confirmada por UVF que baseia-se na fluorescência de compostos aromáticos solúveis em água.

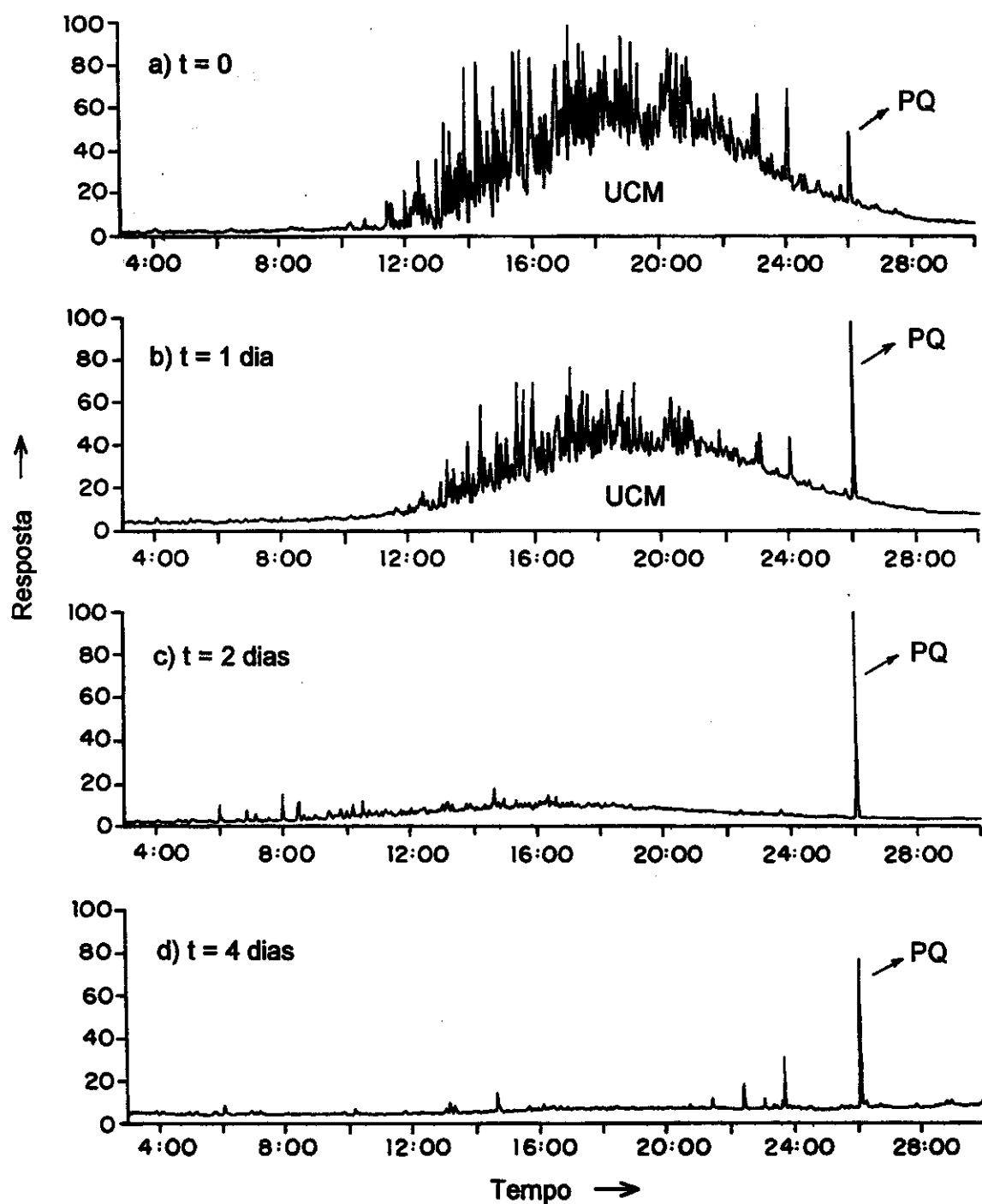


FIGURA 29: Cromatogramas gasoso (GC-TIC-MS) obtidos durante a fotocatalise heterogênea da FSA-A. (a) FSA-A antes da irradiação, $t = 0$; (b) $t = 1$ dia de irradiação; (c) $t = 2$ dias de irradiação e (d) $t = 4$ dias de irradiação. PQ = Padrão de Quantificação (pireno-d₁₀).

É interessante notar que o tempo necessário para degradação da FSA-A foi de 6 dias quando monitorado por TOC (FIGURA 22) e de 4 dias quando monitorado por GC-MS (FIGURA 29). Tal variação se deve, além das diferenças do método de análise, das mudanças nas condições experimentais e geográficas. Os experimentos analisados por TOC foram realizados no Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química da UNICAMP, Campinas - SP, enquanto os experimentos analisados por GC-MS foram realizados no Laboratório de Oceanografia, Faculdade de Ciência, Universidade de Liverpool, Liverpool – UK. Por exemplo, o uso de agitadores diferentes na preparação das FSAs. Boylan e Tripp (1971) mostraram que maiores velocidades de agitação implicam num aumento da concentração, como pode ser visto na FIGURA 30. Agitação em condições turbulentas provoca um aumento na complexidade do cromatograma devido à presença de hidrocarbonetos saturados e este fato, certamente, pode afetar o tempo necessário para a fotodegradação dos constituintes da FSA.

TABELA 7: Compostos formados durante a fotocatalise heterogênea.

<i>Tempo de irradiação</i> (dias)	<i>Compostos (FSA-A)</i>	<i>Tempo de retenção</i> (min) (coluna HP DB-5)
1	4,4-Dimetil-2-oxolanona	7:09
	2-Pentanona	8:31
	2,4-Dimetil-1,3-ciclopentanodiona	10:14
2	2-Hexanona	8:30
	1,4-ciclohexanodiona	9:25
	Metil-1,3-ciclopentanodiona ^(a)	11:24
	Alquil-2-oxolanona	14:39 e 14:57 ^(b)
	2,6,9-undecanotriona	18:11
4	2-Metil-1-pentanol	5:11
	Anidrido acético	5:47
	Benzaldeído	6:53
	Alquil-4,4-dimetil-2-oxolanona	8:03
	2-Metil-1,3-ciclopentanodiona	9:27

(a) Indica que a posição do grupo alquil no grupo cíclico não está definida.

(b) Indica os tempos de retenção dos isômeros de posição.

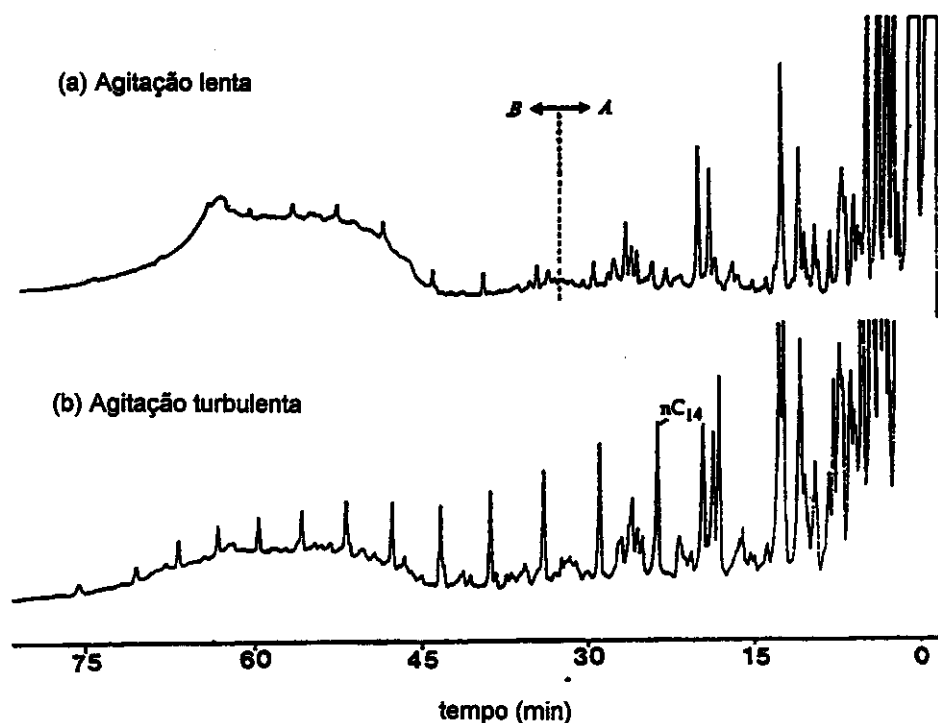


FIGURA 30: Cromatogramas gasoso do extrato aquoso do petróleo do Kuwait em diferentes condições de agitação: (a) agitação lenta e (b) agitação turbulenta. A delimitação é referente à região de naftaleno e benzeno (lado A) e à região de aromáticos (lado B) (Boylan e Tripp, 1971).

Outro ponto que justifica os diferentes tempos de degradação obtidos para a FSA-A está relacionado com as diferenças nas técnicas de análise. Comparando-se as análises das FSA observa-se que há concordância entre o perfil dos resultados obtidos nas diferentes técnicas estudadas (COD, UVF e GC-MS), embora esta concordância seja relativa uma vez que em valores absolutos tem que se levar em conta as particularidades de cada técnica. Por exemplo, para o petróleo A, um similar aumento nas concentrações da FSA até aproximadamente 6 dias de contato entre o filme de petróleo na superfície da água de mar foi verificado através das três técnicas utilizadas: TOC (FIGURAS 15), GC-MS(TIC) (FIGURA 19), GC-MS(RIC) (FIGURA 20) e UVF (FIGURA 21). Porém, existem limitações específicas de cada técnica, como por exemplo, nos experimentos envolvendo irradiação, onde apenas pelas técnicas de COD e CG-MS foi possível obter a concentração da FSA. Para estes experimentos a técnica de UVF mostrou-se inadequada uma vez que a FSA após irradiação, ou não

possuía os compostos inicialmente fluorescentes ou as concentrações das amostras analisadas estavam abaixo do limite de detecção.

Poucos trabalhos têm usado mais de um método analítico para monitorar a dissolução do óleo. A vantagem de usar mais de um método é que eles podem ser complementares, como no caso de COD e UVF. UVF é relativamente sensível mas é dependente da composição do óleo, especialmente da quantidade de hidrocarbonetos aromáticos. Embora seja uma técnica “semiquantitativa”, esta pode dar suporte suficiente para acompanhar a evolução do intemperismo, no caso, do processo fotooxidativo do petróleo no mar. Por sua vez, medidas de COD apresentam menor sensibilidade e reprodutibilidade devido ao potencial de perda e voláteis durante a difusão de CO₂ da água de mar acidificada. Além disso, COD não é específica para medidas de aromáticos fluorescentes. Já a técnica de GC-MS é uma técnica mais apropriada para a identificação do que para a quantificação. Embora tanto COD como UVF sejam menos específicos e consideravelmente menos exatos que GC-MS, eles têm a vantagem de serem mais rápidos e de menor custo.

IV. 13.2. Análise quantitativa

Quando a FSA é irradiada (FIGURAS 31 e 32), verifica-se que somente a fotólise das FSA A e D não é suficiente para a mineralização dos constituintes de petróleo presentes na água de mar, como já observado por outras técnicas (COD e FTIR).

Estes resultados eram esperados uma vez que as amostras de FSA são constituídas principalmente por compostos aromáticos mononucleares os quais não absorvem luz na região UV próximo (comprimentos de onda acima de 290 nm). Alquilbenzenos de C₁ - C₄, que estavam presentes na FSA, não absorvem em comprimentos de onda maiores que 300 nm. Consequentemente a fotólise direta (isto é, a absorção de radiação direta por um composto) pela luz solar é pouco provável. Entretanto, a água de mar natural frequentemente contém concentrações significativas de compostos fotossensibilizadores tais como as substâncias húmicas (Zepp *et alii*, 1985; Zepp *et alii*, 1988) e compostos carbonílicos (Mopper e Stahovec, 1986) os quais são capazes de participar dos mecanismos de degradação de poluentes aquáticos, da mesma forma como o TiO₂ atuou neste trabalho. A fotodegradação catalisada por TiO₂ acelerou a degradação dos constituintes da fração de petróleo solúvel em água de mar atingindo taxas de 100% de mineralização.

CAPÍTULO 5

“CONCLUSÕES”

e

“CONSIDERAÇÕES FINAIS”

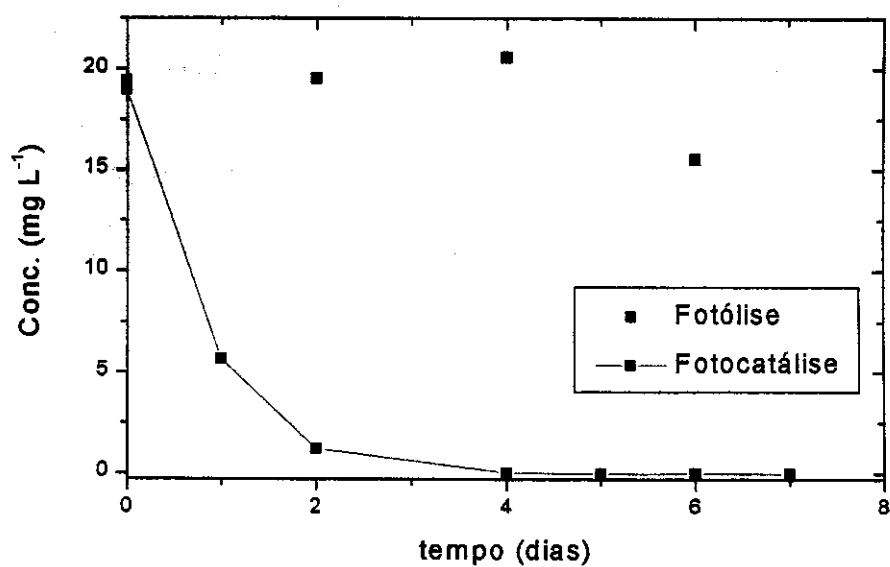


FIGURA 31: Variação na concentração da FSA-A durante fotólise e fotocatalise heterogênea por GC-MS (TIC).

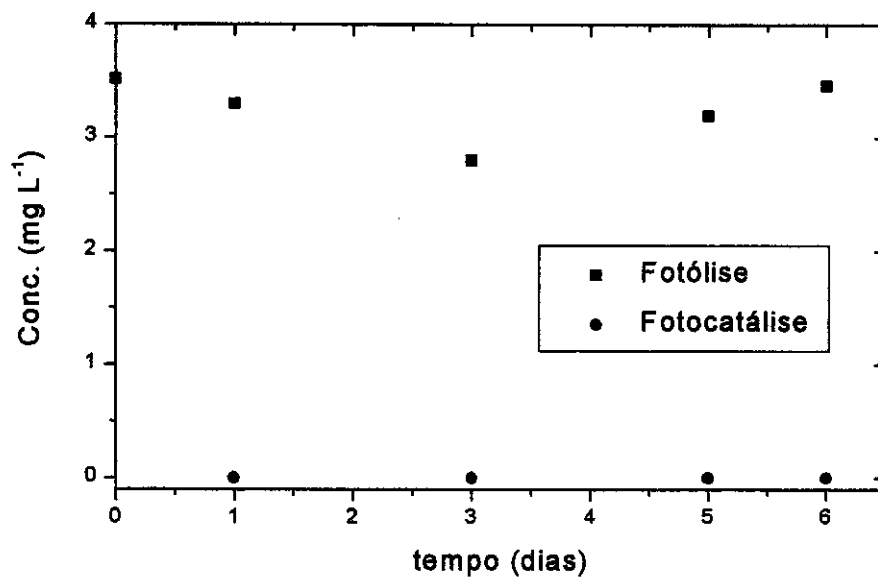


FIGURA 32: Variação na concentração da FSA-D durante fotólise e fotocatalise heterogênea por GC-MS (TIC).

Na análise por RIC (FIGURAS 33 e 34), os íons m/z 128, m/z 142 e m/z 156 referentes a naftaleno, metil-naftaleno e dimetil-naftaleno, respectivamente, foram também monitorados mas não aparecem nas FIGURAS 35 e 36 porque não foram detectados nas amostras dos experimentos de fotólise. O alto coeficiente de absorção destes compostos em comprimentos de onda de 280-320 nm (UV-B) provavelmente facilitou a fotodegradação sobre as condições empregadas.

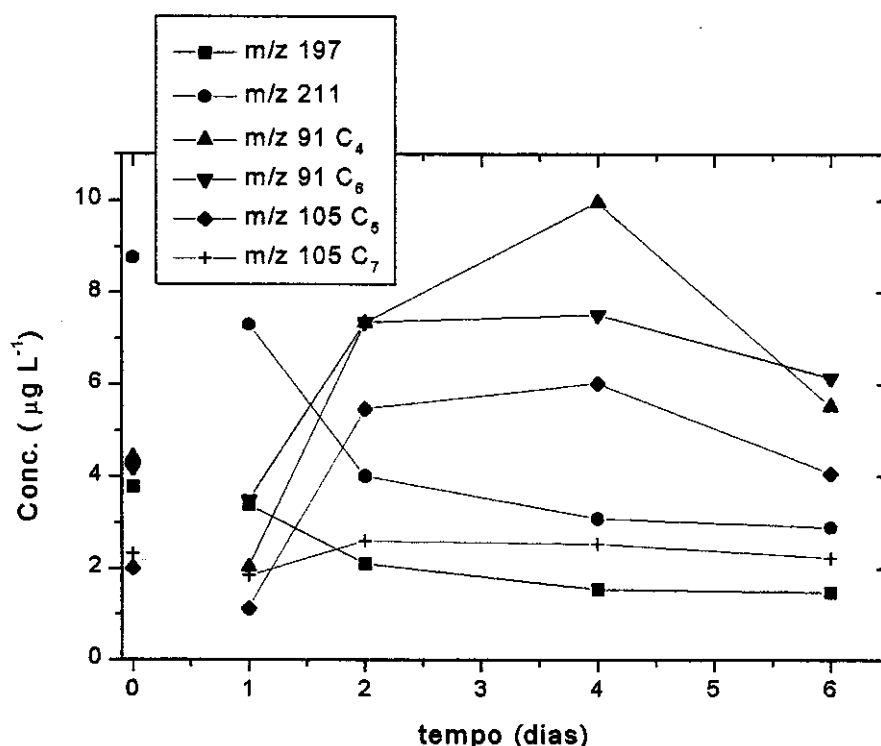


FIGURA 33: Monitoramento por GC-MS/RIC das intensidades dos íons selecionados durante o experimento de fotólise da FSA-A.

Na fotólise da FSA-A (FIGURA 33) foram observadas algumas alterações nas concentrações dos íons monitorados. Os alquil-benzenos (m/z 91) e alquil-metil-benzenos (m/z 105) não foram fotodegradados, contrariamente, tiveram suas concentrações aumentadas durante a fotólise provavelmente pela foto-transformação de outros compostos.

Os íons m/z 197 e m/z 211 tiveram suas concentrações diminuídas durante a fotólise sendo que o maior decréscimo ocorre para os íons de m/z 211. Na fotólise da FSA-D (FIGURA 34) não foram observadas alterações nas concentrações dos íons monitorados.

As FIGURAS 35 e 36 mostram que todos os íons m/z monitorados são totalmente fotodegradados após 2 e 1 dias de irradiação confirmando os resultados obtidos nos cromatogramas de íon total para as FSA.

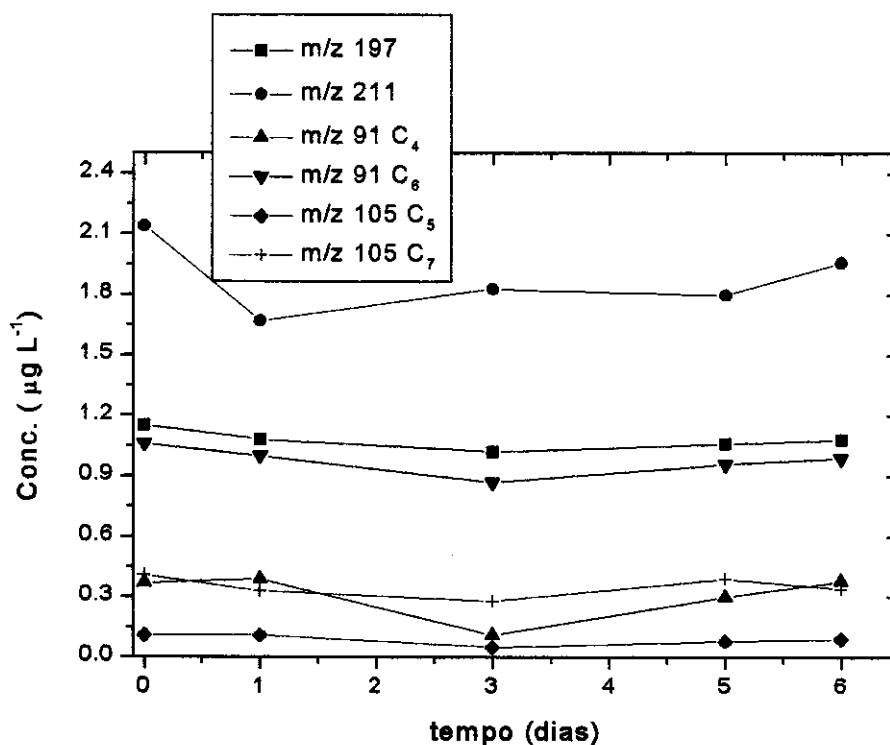


FIGURA 34: Monitoramento por GC-MS/RIC das intensidades dos íons selecionados durante o experimento de fotólise da FSA-D.

Para uma melhor visualização do comportamento das curvas das FIGURAS 33, 34 e 35, os APÊNDICES XIII, XIV e XV apresentam, respectivamente, os gráficos de concentração *versus* tempo contendo as curvas de cada íon m/z monitorado, separadamente.

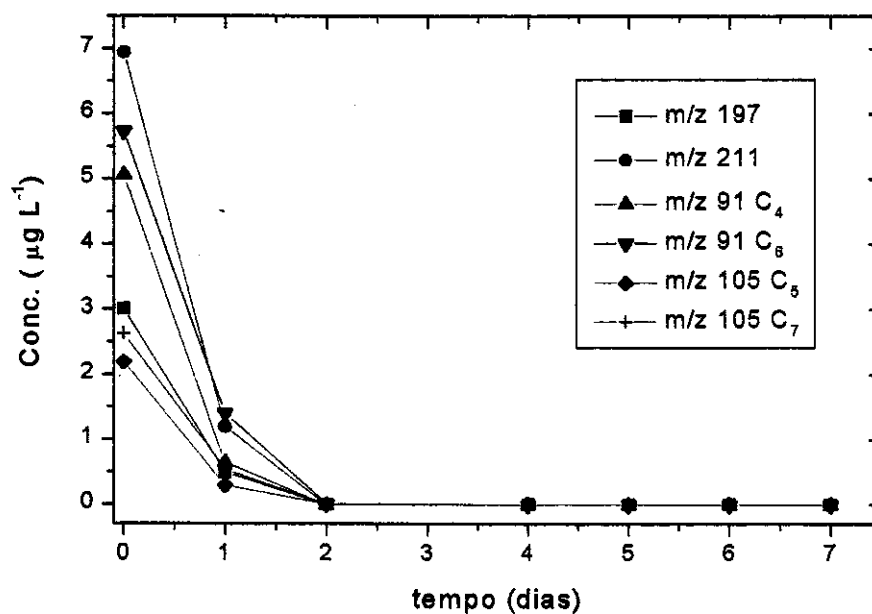


FIGURA 35: Monitoramento por GC-MS/RIC das intensidades dos íons selecionados durante o experimento de fotocatalise heterogênea da FSA-A.

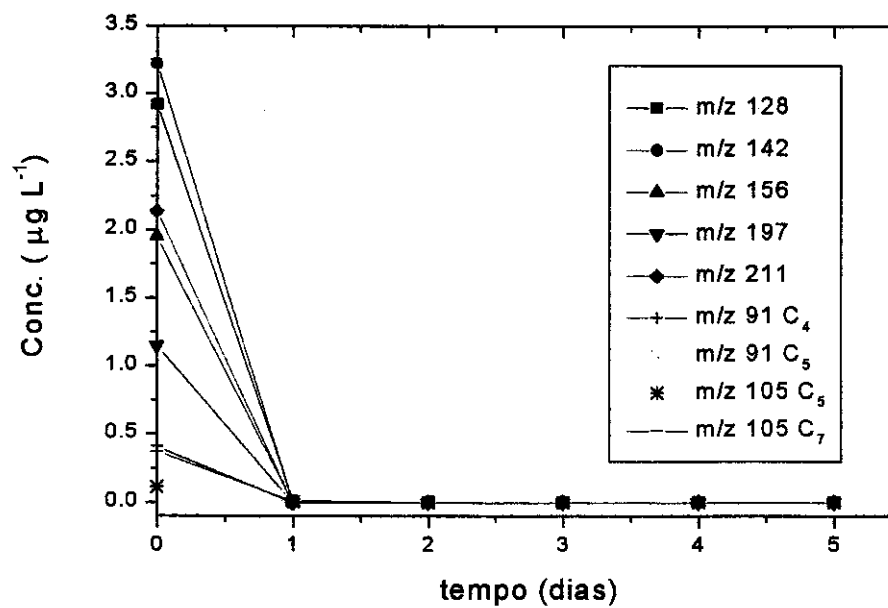


FIGURA 36: Monitoramento por GC-MS/RIC das intensidades dos íons selecionados durante o experimento de fotocatalise heterogênea da FSA-D.

Os experimentos de fotólise e fotocatalise também foram monitorados por medidas de fluorescência sendo que todas as amostras apresentaram resultados abaixo do limite de detecção do aparelho já a partir do primeiro dia de irradiação. Esta redução observada na fluorescência da FSA pode significar uma transformação dos aromáticos fluorescentes presentes inicialmente na FSA (APÊNDICE VI) em derivados menos fluorescentes, como por exemplo, aril cetonas, oxidação de anéis, etc (APÊNDICE XII).

IV. 14. Ensaios de toxicidade - MICROTOX®

As amostras da FSA-D após 1 dia de irradiação, tanto nos experimentos de fotólise quanto de fotocatalise, não apresentaram toxicidade frente ao Microtox® indicando que neste caso a amostra inicialmente pouco tóxica perdeu sua toxicidade ao ser irradiada. No caso do experimento de fotocatalise, este resultado era esperado uma vez que após 1 dia de irradiação foi verificado 100 % de degradação, pela técnica monitorada (FIGURA 36). Mas este resultado é surpreendente para o experimento de fotólise onde não ocorre mineralização e, muito provavelmente, há formação de compostos oxigenados e compostos de enxofre.

Já as amostras da FSA-A mantiveram a toxicidade praticamente constante durante todo o processo de fotólise. Este resultado parece incoerente com os obtidos anteriormente (FIGURA 12) onde foi verificado um aumento na toxicidade da FSA-A, frente à bactéria *E. coli*, quando o filme do petróleo A sobre água de mar foi exposto à irradiação solar. Entretanto, é importante ressaltar as diferenças tanto temporais (no primeiro a amostragem foi realizada com frequência de horas e aqui de dias) quanto intrínsecas de cada ensaio, como a sensibilidade do organismo-teste, por exemplo.

Um comportamento diferente foi obtido durante o processo de fotocatalise heterogênea da FSA-A (FIGURA 37). Observa-se um aumento de aproximadamente 100% na inibição da luminosidade após 1 dia de fotocatalise, sendo que após 2 dias de irradiação tal inibição decresce até próximo ao valor inicial e, após 3 dias, a inibição não é mais verificada. O aumento de toxicidade nas primeiras horas de fotocatalise pode ser atribuído à formação de intermediários (APÊNDICE XII) devido à alterações nos grupos funcionais dos compostos presentes na FSA. Porém, a ação contínua da luz tende a reduzir a toxicidade dos compostos de petróleo devido à oxidação destes intermediários tóxicos. Este resultado enfatiza aqueles anteriormente discutidos, onde um período de

4 dias foi necessário para a total degradação dos constituintes da FSA por análise de GC-MS, e ressalta a importância do processo fotocatalítico na redução da toxicidade da FSA, embora resultados de teste de toxicidade obtidos por apenas um tipo de organismo não sejam conclusivos devido sua alta especificidade.

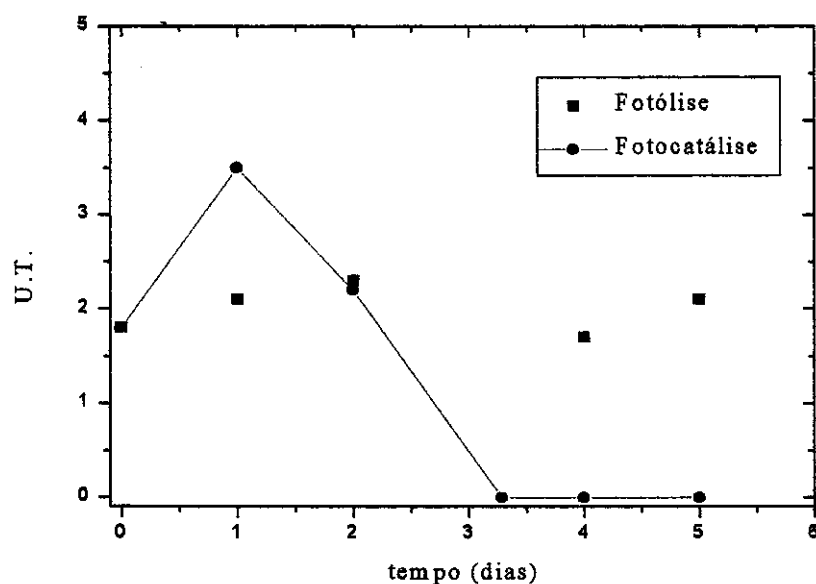


FIGURA 37: Toxicidade aguda da FSA-A durante os processos de fotólise e fotocatalise heterogênea utilizando TiO_2 , frente ao Microtox[®].

V. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observa-se a necessidade de uma padronização na obtenção da FSA afim de se obter dados mais reprodutíveis e possibilitar a comparação daqueles dados obtidos entre os pesquisadores. Os experimentos demonstram que um período mínimo de 15 dias é necessário para estabilização do teor de carbono orgânico dissolvido na fase aquosa, quando o filme de petróleo foi mantido sobre água de mar, na ausência de luz. Verifica-se que este tempo de repouso entre o sistema filme de petróleo/água de mar é quem determina as características químicas da FSA.

A influência da luz solar no filme de petróleo derramado sobre água de mar reflete tanto no aumento da concentração quanto na introdução de compostos oxigenados nas FSA e, conseqüentemente, reflete na sua toxicidade.

Os ensaios de toxicidade utilizados apresentaram respostas diferentes dependendo tanto da natureza do petróleo estudado quanto do organismo-teste utilizado no ensaio. As variações foram tantas que não seria sensato tirar alguma conclusão generalizada aqui.

Ao se monitorar as concentrações dos hidrocarbonetos provenientes de petróleo na água de mar através de três técnicas analíticas diferentes (TOC, UVF e GC-MS) adquire-se conhecimento sobre o comportamento dos compostos presentes além da diferenciação de algumas classes de compostos. Uma vez que a forma resultante dos hidrocarbonetos (isto é, como óleo na superfície, dispersado, emulsificado, adsorvido no material particulado ou na fração solúvel em água) influencia seu comportamento nos processos de degradação e assimilação, a compreensão das características físicas, químicas e toxicológicas da FSA resultante são importantes pré-requisitos para o estudo do destino e efeitos dos hidrocarbonetos de petróleo no sistema marinho, bem como, para adaptação de novas tecnologias no controle de contaminações ambientais por resíduos de petróleo.

Este tipo de estudo tem particular relevância para os estudos de toxicidade onde a identidade do componente químico dissolvido é de grande importância em implicações ambientais (Saethre et alii, 1984). É importante também no tratamento de efluentes contaminados com óleo que, na maioria das vezes, têm sua identidade e concentração totalmente desconhecida, tornando-se difícil prever seu destino, seus efeitos toxicológicos, velocidade de transformação no meio despejado e desenvolvimento de novas tecnologias que realmente atendam as necessidades humanas de qualidade de vida e não apenas aos padrões estabelecidos pela legislação.

Independentemente do tempo de degradação da FSA-A ser 7 dias, quando monitorado por TOC, ou 4 dias, quando monitorado por GC-MS, a fotocatalise heterogênea mostrou-se como uma técnica adequada na degradação dos componentes de petróleo em água de mar mesmo com alterações das condições geográficas e experimentais. Tal versatilidade potencializa sua aplicação como tecnologia para descontaminação de águas contaminadas por compostos de petróleo. Um outro ponto que reforça tal aplicação é o fato deste estudo ter sido realizado com amostras reais de petróleo em água de mar, consistindo de uma mistura bastante complexa do ponto de vista químico. Ainda, a possibilidade de utilizar a energia solar aliada à favorável localização geográfica dos pólos petroquímicos (geralmente regiões litorâneas tropicais) torna o processo fotocatalítico, aplicável à indústria petrolífera, uma opção de tratamento de águas contaminadas com petróleo.

Assim, o estudo da fotocatalise heterogênea além de atuar como um meio de se estudar o comportamento da fração de petróleo solúvel em água de mar até atingir a mineralização, em um período relativamente pequeno, apresenta-se como um processo útil na degradação dos derivados de petróleo em água.

“O petróleo é como o ar que respiramos, faz parte de nossas vidas. Estamos tão acostumados a tê-lo, que é difícil imaginarmos um mundo onde ele não exista. (...) Mas, não estamos acostumados somente com o petróleo, também estamos familiarizados, ou melhor, habituados, com os efeitos do seu uso em larga escala.”

Philippe Pereira Barcellos

CAPÍTULO 6

“REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS”

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, J.W.; NEFF, J.M.; COX, B.A.; TATEM, H.E.; HIGHTOWER, G.H.. (1974). Characteristics of dispersions and water-soluble extracts of crude oils and their toxicity to estuarine crustaceans and fish. *Mar. Biol.* **27**. 75-88.
- ANPO, M.; CHIBA, K.; TOMONARI, M.; COLUCCIA, S.; CHE, M.; FOX, M.A.. (1991). Photocatalysis on Native and Platinum-Loaded TiO₂ and ZnO Catalysts - Origin of Different Reactivities on Wet and Dry Metal Oxides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**. 543-551.
- AUGUGLIARO, V.; DAVI, E.; PALMISANO, L.; SCHIAVELO, M.; SCLAFANI, A.. (1990). Influence of Hydrogen Peroxide on the Kinetics of Phenol Photodegradation in aqueous Titanium Dioxide dispersion. *J. Appl. Catal.* **65**. 101 - 116.
- ATLAS, R.M.; BARTHA, R.; *Transport and Transformations of Petroleum: Biological Processes; in Long-Term Environmental Effects of Offshore Oil And Gas Development*; Rabalais, N.N. and Boesch, D.F.; Elsevier Applied Science (ed) - London and New York; 287- 341; 1987.
- BADER, H., STURZENEGGER, V. AND HOIGNÉ, J. (1988). Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalysed oxidation of n,n-diethyl-p-phenylenediamine (DDP). *Wat. Res.* **9**. 1109-1115.
- BARCELLOS, P. P.. (1986). Impactos Ambientais da Indústria do Petróleo - Da Produção ao Consumo Final. *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, UFRJ.
- BARRETO, R.D.; GRAY, K.A.; ANDERS, K.. (1995). Photocatalytic Degradation of Methyl-tert-Butyl Ether in TiO₂ Slurries: A Proposed Reaction Scheme. *Wat. Res.* **29**(5). 1243-1248.
- BECKMAN Instruments, Inc. Microtox TM System Operating Manual. Beckman Instruments, California, 1982.

- BERRIDGE, S.A.; THEW, M.T.; LORISTON-CLARKE, A.G.. *Formation and Stability of Emulsions of Water in Crude Petroleum and Similar Stocks*; Apud Bartha, R.; Atlas, R.M.; *Transport and Transformations of Petroleum: Biological Process*; In: Boesch, D.F.; Rabalais, N.N. (ed); *Long-Term Environmental Effects of Offshore Oil And Gas Development*; London; Elsevier; 1987.
- BERRY, R.J.; MUELLER, M.R.. (1994). Photocatalytic decomposition of Crude oil slicks using TiO_2 on a floating substrate. *Microchem. J.* **50**. 28-32.
- BLACKMAN, R.A. AND LAW, R.J. (1980). The hydrocarbon content of the water soluble fraction of crude oil. *ICES CM 1980/E:27*.
- BONGIOVANNI, R.; BORGARELLO, E.; PELIZZETTI, E.. (1989). Oil Spills in the Aquatic Environment: the Chemistry and Photochemistry at Water/Oil Interface. *La Chim. e Ind.* **71** (12). 12-17.
- BOYLAN, D.B.; TRIPP, B.W.. (1971). Determination of Hydrocarbons in Seawater Extracts of Crude Oil and Crude Oil Fractions. *Nature (London)*. **230**. 44-47.
- BRAILE, P.M.. Dicionário de Inglês-Português de Termos Técnicos de Ciências Ambientais, SESI (ed) - Rio de Janeiro - RJ. (1992).
- BREDOW, T.; JUG, K.. (1995). SINDO 1 Study of Photocatalytic Formation and Reactions of OH Radicals at Anatase Particles. *J. Phys. Chem.* **99**. 285-291.
- BURWOOD, R.; SPEERS, G.C.. (1974). Photo-oxidation as a factor in the environmental dispersal of Crude oil. *Est. and Coast. Mar. Sci.* **2**. 117-135.
- CARRAWAY, E.R.; HOFFMAN, A.J.; HOFFMANN, M.R.. (1994). Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids. *Environ. Sci. Technol.* **28**. 786-793.

- CETESB .Bioensaio de toxicidade aguda com *Photobacterium phosphoreum* -Sistema Microtox - Método de Ensaio, São Paulo, (Norma Técnica L5.227), 1987.
- CHEN, C.T.. (1992). Understanding the Fate of Petroleum Hydrocarbons in the Subsurface Environment. *J. Chem. Ed.* 69 (5). 357-361.
- DAMATO, M.; SOBRINHO, P.A.; MORITA, D.M.. Estudo da Influência do Nível de Tratamento de Efluentes de Refinaria de Petróleo na Remoção de Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares e na Toxicidade Aguda para *Daphnia similis*. *Anais do XXVI Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental*, Lima, Peru, novembro de 1998.
- DONG, HK.; MARC, A.A.. (1994). Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO₂ Thin-Film Electrode. *Environ. Sci. Technol.* 28. 479-83.
- DRAPER, R.B.; FOX, M.A.. (1990). Titanium Dioxide Photosensitized Reactions Studied by Diffuse Reflectance Flash Photolysis in Aqueous Suspensions of TiO₂ Powder. *Langmuir*. 6. 1396-1402.
- EHRHARDT, M.. (1987). Photo-oxidation products of fossil fuel components in the water of Hamilton Harbour, Bermuda. *Mar. Chem.* 22. 85-94.
- EHRHARDT, M.; PETRICK, G.. (1984). On the sensitised photo-oxidation of alkylbenzenes in seawater. *Mar. Chem.* 15. 47-58.
- EHRHARDT, M.; PETRICK, G.. (1985). The sensitized photo-oxidation of n-pentadecane as a model for abiotic decomposition of aliphatic hydrocarbons in seawater. *Mar. Chem.* 16. 227-238.
- EHRHARDT, M.; DOUABUL, A. (1989). Dissolved petroleum residues and alkylbenzene photo-oxidation products in the upper Arabian Gulf. *Mar. Chem.* 26. 363-370.

- EHRHARDT, M.G.; BURNS, K.A. E BICEGO, M.C.. (1992). Sunlight-Induced Compositional Alterations in the Seawater-Soluble Fraction of a Crude Oil. *Mar. Chem.* 37. 53-64.
- ESTEVES, F.A.. Fundamentos de Limnologia, Interciência: FINEP (ed), Rio de Janeiro – RJ. (1988).
- FERNANDES, M.C.Z.. (1994). Efeito da 9,10-Fenantrenoquinona na Fotodegradação do Petróleo. *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, UFRJ.
- FILHO, A.O.S.. (1992). Indústria Pesada, Energia e Litorais Degradados – Sob Risco no Brasil. *Anais do Seminário : Questões Ambientais Litorâneas*. Universidade de São Paulo – USP.
- FOX, M.A.; DULAY, M.T.. (1993). Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* 93. 341-357.
- FREEGARDE ET ALLI. (1971). *The Effect of Some Chemical Anal Biological Factors on the Degradation of Crude oil at Sea*; Apud Fernandes, M.C.Z.; (1994); Efeito da 9, 10 - Fenentrenoquinona na Fotodegradação do Petróleo. *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, UFRJ.
- GALT, J.A.; LEHR, W.J.; PAYTON, D.L.. (1991). Fate and Transport of the Exxon Valdez Oil Spill. *Environ. Sci. Technol.* 25 (2). 202-209.
- GELDER-OTTWAY, S.V. (1976). Some physical and biological effects of oil films floating on water. In: *Mar. Ecol. and Oil Pollut.* (Baker J.M., Ed), Applied Science Publishers ltd, 255-277.
- GERGES, M.A. (1993). On the Impacts of the 1991 Gulf War on the Environmental of the Region: General Observations. *Mar. Pollut. Bull.* 27. 305-314.
- GERISCHER, H.. (1995). Photocatalysis in Aqueous Solution with Small TiO₂ Particles and Dependence of the Quantum Yield on Particle Size and Light Intesity. *Electrochim. Acta.* 40 (10). 1277-1281.

- GERISCHER, H; HELLER, A.. (1992). Photocatalytic Oxidation of Organic Molecules at TiO₂ by Sunlight in Aerated Water. *J. Electrochem. Soc.* 139 (1). 113 - 117.
- GESSER, H. D. ; WILDMAN, T. A; TEWARI, Y. B.. (1977). Photooxidation of n-Hexadecane Sensitised by Xanthone. *Environ. Sci. Tech.* 11 (6). 605 - 608.
- GONIAKOWSKI, J.; NOGUERA, C.. (1995). Theoretical Investigation of Hydroxylated Oxide Surfaces. *Surface Sci.* 30. 337-349.
- GOUGH, M.A.; ROWLAND, S.J.. (1990). Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum. *Nature*. 344. 648-650.
- GLAMUZINA, B., TUDOR, M. AND KATAVIC, I. (1990). The effects of the water soluble fraction of Iraq Crude Oil on eggs, larvae and postlarvae of Gilthead Sea Bream, *Sparus aurata* Linnaeus 1758. *Oil & Chem. Pollut.* 7. 283-298.
- GRASSI, M.T.; JARDIM, W.F.; TEXEIRA, C; SARTI, C.C.. (1991). Fotoprodução de H₂O₂ em Águas Costeiras e Lagunares da Costa Sudeste do Brasil. *II Simpósio sobre Oceanografia*, Inst. Oceanográfico - USP, Resumos p. 82.
- GRASSI, M.T.. (1994). Fotoprodução de Peróxido de Hidrogênio em Águas Naturais Sob a Ação da Luz Solar; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, UNICAMP.
- GRUENFELD, M.. (1973). Extraction of Dispersed Oils from Water for Quantitative Analysis by Infrared Spectrofotometry. *Environ. Sci. Tech.* 7 (7). 636-639.
- HIGARASHI, M.M.. (1998). Processos Oxidativos Avançados Aplicados à Remediação de Solos Brasileiros Contaminados com Pesticidas. *Tese de Doutorado*. Instituto de Química, UNICAMP.
- HISANGA, T.; HARADA, K.; TANAKA, K.. (1990). Photocatalytic degradation of organochlorine Compounds in Suspended TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 54. 113-118.

HOFFMANN, M.R.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W.. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Ver.* **95**. 69-96.

<http://www.itof.com/stats.html>

JACKSON, N. B.; WANG, C. M.; LUO, Z.; SCHWITZGEBEL, J.; EKERDT, J. G.; BROCK, J. R.; HELLER, A.. (1991). Attachment of TiO₂ Powders to Hollow Glass Microbeads: Activity of the TiO₂ - Coated Beads in the Photoassisted Oxidation of Ethanol to Acetaldehyde. *J. Electrochem. Soc.* **138** (12). 3660 - 3664.

JARDIM, W.F., PASQUINI, C. E GUIMARÃES, J.R.. (1990). Short-term toxicity test using *Escherichia Coli*: monitoring CO₂ production by flow injection analysis. *Wat. Res.* **24**. 351-354.

KELSO, D.D. E KENDZIOREK, M.. (1991). Alaska's Response to the Exxon Valdez Oil Spill. *Environ. Sci. Technol.* **25** (1). 16-23.

KIEBER, R. J.; HELZ, G. R.. (1995). Temporal and Seasonal Variations of Hydrogen Peroxide Levels in Estuarine Waters. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. **40**. 495 - 503.

KLEIN, A. E. & PIPEL, N.. (1974). Photooxidation of Alkylbenzenes Initiated by 1 - naphtol. *J. Chem. Soc. Faraday, Trans I*. **70** (7). 1250 - 1256.

LARSON, R.A.; HUNT, L.L. E BLANKENSHIP, D.W.. (1977). Formation of Toxic Products from a 2 Fuel Oil by Photooxidation. *Environ. Sci. Technol.* **11** (5). 492-496.

LARSON, R.A.; BIRENBAUM, M. R.. (1988). Environmental Phototoxicity: Solar Ultraviolet Radiation Affects the Toxicity of Natural and Man-made Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* **22** (4). 354 - 360.

LE DREAU, Y; JACQUOT F.; DOUMENQ, P.; GUILIANO M.; BERTRAND, J.C. E MILLE, G.. (1997). Hydrocarbon Balance of a Site wich had been Highly and Chronically

Contaminated by Petroleum Wastes of a Refinery (From 1956 to 1992). *Mar. Pollut. Bull.* **34** (6). 456-468.

LEE, C.C. AND CRAIG, W.K. (1974). Water Soluble Hydrocarbons from Crude Oil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **12**. 212-215.

LEE, K.; LEVY, M.. (1988). Biodegradation of Petroleum in the Marine Environment and its Enhancement. *Adv. Environ. Sci. Technol.* **22**. 217-43.

LEE, R.F.; RYAN, C.. (1983). Microbial and Photochemical Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Estuarine Waters and Sediments. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **40** (suppl.2). 86-94.

LITERATHY, P.. (1993). Considerations for the Assessment of Environmental Consequences of the 1991 Gulf War. *Mar. Pollut. Bull.* **27**. 349-356.

LITERATHY, P.; HAIDER, S.; SAMHAN, O.; MOREL, G.. (1989). Experimental Studies on Biological and Chemical Oxidation of Dispersed Oil in Seawater. *Water Sci. Tech.* **21**. 845-856.

LITERATHY, P.; MOREL, G.; AL-BLOUSHI, A.. (1991). Environmental Transformation Photolysis of Fluorescing Petroleum Compounds in Marine Waters. *Water Sci. Technol.* **23** (1-3). 507-16.

LOCKHART, W.L., MURRY, D.A.J., DANELL, R.A.; METNER, D.A. (1984). Aspects of the Chemistry of the Major Soluble Fraction of Oils. Analysis and effects. In: *Proceedings of the 1984 Arctic Marine Oil Conference API*, Amer. Pet. Inst. 75-81.

LU, G.; LINSEBIGLER, A.L.; YATES JR., J.T.. (1995). The Adsorption and Photodesorption of Oxygen on the TiO₂ (110) Surface. *J. Chem. Phys.* **102** (11). 4657-4662.

- LYSYJ, I.; RUSSEL, E. C.. (1974). Dissolution of Petroleum - Derived Products in Water. *Wat. Res.* **8**. 863 - 868.
- MACKAY, D.. (1981). *Fate and Behaviour of Oil Spills*; pages 7-27 em J.B. Sprague; J.HVandermeulen and P.G. Wells (eds); Oil Dispersants in Canadian seas; Research Appraisal and Recommendations. Environment Canada, Ottawa.
- MAHER, W.A. (1986). Preparation of Water Soluble Fraction of Crude Oils for Toxicity Studies. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **36**. 226-229.
- MAKI, A.W.. (1991). The Exxon Valdez Oil Spill: Initial Environmental Impact Assessment. *Environ. Sci. Technol.* **25** (1). 24-29.
- MAO, Y.; SCHÖNEICH, C.; ASMUS, K.D.. (1991). Identification of Organic Acids and Other Intermediates in Oxidative Degradation of Chlorinated Ethanes on TiO₂ Surfaces on Route to Mineralization. A Combined Photocatalytic and Radiation Chemical Study. *J Phys. Chem.* **95**. 10080-10089.
- M. GONZALEZ-DAVILA; J. PEREZ-PEÑA; M. SANTANA-CASIANO; J. HERNANDEZ-BRITO. (1989). Dissolved/Dispersed Hydrocarbons in Seawater, Determined by Infrared and Fluorescence Spectroscopy. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **37**. 277-285.
- MO, S.D.; CHING, W.Y.. (1995). Electronic and Optical Properties of Three Phases of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase, and Brookite. *Phys. Rev. B* **51**. 13023-13032.
- MOPPER, K. E STAHOVEC, W.L.. (1986). Sources and Sinks of Low Molecular Weight Organic Carbonyl Compounds in Seawater. *Mar. Chem.* **19**. 305-321.
- NAIR, M.; LUO, Z.; HELLER, A.. (1993). Rates of Photocatalytic Oxidation of Crude Oil on Salt Water on Buoyant, Cenosphere - Attached Titanium Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**. 2318 - 2323.

- NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES (NAS). (1985). Oil in the Sea; Input, Fates, and Effects. National Academic Press, Washington, D.C., 271-280, 661.
- NEFF, J.M.. (1987). Biological Effects of Oil in the Marine Environment. *Chem. Eng. Prog.* 83. (11). 27-33.
- NICODEM, D.E.. (1998). Photochemistry of petroleum I. Systematic study of a brazilian intermediate crude oil. *Mar. Chem.* 63 (1). 93-104.
- OSTGAARD, K.; JENSEN, A. (1983). Evaluation of Direct Fluorescence Spectroscopy for Monitoring Aqueous Petroleum Solution. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 14. 55-72.
- OSTGAARD, K., EID, I.; JENSEN, A. (1984). Exposure of Phytoplankton to Ekofisk Crude Oil. *Mar. Environ. Res.* 11. 183-200.
- PAALME, L.; IRHA, N.; URBAS, E.; ISYBAM, A.; KIRSO, U.. (1990). Model Studies of Photochemical Oxidation of Carcinogenic Poliaromatic Hydrocarbons. *Mar. Chem.* 30. 105 - 111.
- PAINE, M.D., LEGGETT, W.C., MCRUER, J.K.; FRANK, K.T. (1992). Effects of Hibernia Crude Oil on Capelin (*Mallotus villosus*) Embryos and Larvae. *Mar. Environ. Res.* 33. 159-187.
- PAYNE, J.R.; PHILLIPS, C.R.. (1985). Photochemistry of Petroleum in Water. *Environ. Sci. Technol.* 19 (7). 569-579.
- PEARCE, F. (1993). What Turns an Oil Spill into a Disaster?. *New Scientist*. 30 January. 11-13.
- PELIZZETTI, E.. (1995). Concluding Remarks on Heterogeneous Solar Photocatalysis. *Sol. Energy Mater.* 38. 453-457.

- PICHAT, P.; BORGARELLO, E.; DISDIER, J.; HERRMANN, J.M.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N.. (1988). A Photoconductivity Study of Electron Transfer Between CdS and TiO₂ Powder in Vacuum and in an O₂ Atmosphere. *J. Chem. Soc.* **84**. 261-274.
- PICHAT, P.; GUILLARD, C.; AMALRIC, L.; RENARD, A.C.; PLAIDY, O.. (1995). Assessment of the Importance of the Role of H₂O₂ and O₂⁻ in the Photocatalytic Degradation of 1,2-Dimethoxybenzene. *Sol. Energy Mater.* **38**. 391-399.
- PRUDEN, A.L.; OLLIS, D.F. (1983). Degradation of Chloroform by Photo-Assisted Heterogeneous Catalysis in Dilute Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *Environ. Sci. Technol.* **17**. 628.
- PURE & APPL. CHEM.. (1993). Glossary for Chemists of Terms Used in Toxicology. **65** (9). 2003-2122.
- READMAN, J.W.; PRESTON, M.R.; MANTOURA, R.F.C.. (1986). An Integrated Technique to Quantify Sewage Oil and PAH Pollution in Estuarine and Coastal Environments. *Mar. Pollut. Bull.* **17**. 298-308.
- RICHARD, C., BOULE, P.. (1995). Reactive Species Involved I Photocatalytic Transformations on Zinc Oxide. *Sol. Energy Mater.* **38**. 431-440.
- RIEGEL, G., BOLTON, J.R.. (1995). Photocatalytic Efficiency Variability in TiO₂ Particles. *J. Phys. Chem.* **99**. 4215-4224.
- ROBOTHAM, P.W.J.; GILL, R.A. (1989). Input, Behaviour and Fates of Petroleum Hydrocarbons. In: *The fate and Effects of Oil in Seawater*. (Trett, M.W., Ed.), Elsevier Applied Science, London, 41-80.
- RONCO, A.E.. (1992). Development of Bioassay Reagent Using *Photobacterium phosphorium* as a Test for the Detection of Aquatic Toxicants. *World Journal of Microbiology & Biotechnology*. **8**. 316-318.

- RONTANI, J. R.; GIRAL, P. J.-P.. (1990). Significance of Photosensitised Oxidation of Alkanes During the Photochemical Degradation of Petroleum Hydrocarbon Fractions in Seawater. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **42**. 61 - 68.
- RONTANI, J.F.; RAMBELOARISOA, E., BERTRAND, J.C.; GIUSTI, G.. (1985). Degradation of Alkyl-Substituted Benzenes and their Photo-Oxidation Products by a Marine Mixed Bacterial Population. *Marine Environ. Res.* **16**. 301-314.
- RONTANI, J.F., BONIN, P.; GIUSTI, G.. (1987). Mechanistic Study of Interactions between Photo-Oxidation and Biodegradation of N-Nonylbenzene in Seawater. *Mar. Chem.* **22**. 1-12.
- SAETHRE, L.J.; FALK-PETERSEN, I.B.; SYDNES, L.K.; LONNING, S.; NALEY, A.M. (1984).. Toxicity and Chemical Reactivity of Naftalene and Methylnaftalenes. *Aquat. Toxicol.* **5**. 291-306.
- SALONEN, K. E VÄHÄTALO, A.. (1994). Photochemical Mineralization of Dissolved Organic Matter in Lake Skjervatjern. *Environ. Int.* **20**. 307-312.
- SCHWITZGEBEL, J.; EKERDT, J.G.; GERISCHER, H.; HELLER, A.. (1995). Role of the Oxygen Molecule and of the Photogenerated Electron in TiO₂-Photocatalyzed Air Oxidation Reactions. *J. Phys. Chem.* **99**. 5633-5638.
- SERCOM (1991). *Conheça a Bacia de Campos*. Editado pelo Serviço de Comunicação Social da Petrobrás, junho 1991.
- SERPONE, N.. (1995). Brief Introductory Remarks on Heterogeneous Photocatalysis. *Sol. Energy Mater.* **38**. 369-379.
- SHIU, W.Y. BOBRA, B.M., MAIJANEN, A.M., SUNTIOL, A. AND MACKAY, L. (1990). Water Solubility of Crude Oil and Petroleum Products. *Oil & Chem. Pollut.* **7**. 57-84.

- STANDING COMMITTEE OF ANALYSTS (SCA). (1989). Analysis of Hydrocarbons in Water – a Review, and an Ultra-Violet Fluorescence Spectrometric Methods 1988. *Methods for the Examination of Waters and Associated Materials*, HMSO, London.
- STEWART, P.S.; TEDALDI, D.J.; LEWIS, A. R.; GOLDMAN, E.. (1993). Biodegradation Rates of Crude Oil in Seawater. *Wat. Environ. Res.* **65** (7). 845-848.
- SUN, Y.; PIGNATELLO, J.J.. (1995). Evidence for a Surface Dual Hole-Radical Mechanism in the TiO₂ Photocatalytic Oxidation of 2,4-Diclorophenoxyacetic Acid. *Environ. Sci. Technol.* **29**. 2065-2072.
- SYDNES, L.K.; BURKOW, I.C.;HANSEN, S.H.. (1985).. Photochemical Oxidation of Toluene and Xylenes. Concurrent Formation of Products due to Photooxygenation and Photodimerization. *Acta Chem. Scand.* **B 39**. 829-835.
- TURCHI, C.S. E OLLIS, D. F. (1990). Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J. Catal.* **122**. 178-192.
- VANDERMEULEN, J.H. E CAPUZZO, J.M.; *Biological Effects of Petroleum Hydrocarbons: Assessment from Experimental Results*; Apud Bartha, R.; Atlas, R.M.; *Transport and Transformations of Petroleum: Biological Process*; In: Boesch, D.F.; Rabalais, N.N. (ed); *Long-Term Environmental Effects of Offshore Oil And Gas Development*; London; Elsevier; 1987.
- WANG, Z.; FINGAS, M.. (1997). Developments in the Analysis of Petroleum Hydrocarbons in Oils, Petroleum Products and Oil-Spill-Related Environmental Samples by Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A*. **774**. 51-78.
- WEBER, W.J.JR.; SMITH, E.H. (1986). Removing Dissolved Organic Contaminants from Water - Second of a Six-Part Series on Water treatment Processes. *Environ. Sci. Technol.* **20**. 970-979.

- WEI, T. Y.; WANG, Y. Y., WAN, C. C.. (1990). Photocatalytic Oxidation of Phenol in the Presence of Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide Powders. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **55**. 115-126.
- WESTERMEYER, W.E.. (1991). Oil Spill Response Capabilities in the United States. *Environ. Sci. Technol.* **25** (2). 196-200.
- WINTERS, K., O'DONNELL, R., BATTERTON, J.C. AND VAN BAALENN, C. (1976). Water-Soluble Components of Four Fuel Oils: Chemical Characterisation and Effects on Growth of Microalgae. *Mar. Biol.* **36**. 269-276.
- WOLFE, D. A.; HAMEEDI, N. J.; GALT, J. A.. (1994). The Fate of the Oil Spilled from the Exxon Valdez. *Environ. Sci. Technol.* **28** (13). 561A-568A.
- WONG, J.C.S.; LINSEBIGLER A.L.; LU, G.; FAN, J.; YATES JR., J.T.. (1995). Photooxidation of CH_3Cl on TiO_2 (110) Single Crystal and Powdered TiO_2 Surfaces. *J. Phys. Chem.* **99**. 335-344.
- ZEPP, R. G.; SCHLOTHAUER, P. F. AND SINK, R. M.. (1985). Photosensitised Transformations Involving Electronic Energy Transfer in Natural Waters: Role of Humic Substance. *Environ. Sci. Technol.* **19**. 74-81.
- ZEPP, R.G. SKURLATOV, Y.I. AND PIERCE, J.T.. Algal-Induced Decay and Formation of Hydrogen Peroxide in Waters: Its Possible Role in Oxidation of Anilines by Algal. *In: Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*, Zika, R.G. e Cooper, W.J. (eds), ACS Symp. Series 327, Whashington: 215-224, (1988).
- ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F.. (1998a). Photocatalytic Decomposition of the Seawater Soluble Crude Oil Fraction using TiO_2 . Artigo em preparação.
- ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F.. (1998b). Mecanismo de Fotodegradação de Compostos Orgânicos Catalisada por TiO_2 . *Química Nova*, SP. **21** (3). 319-325.

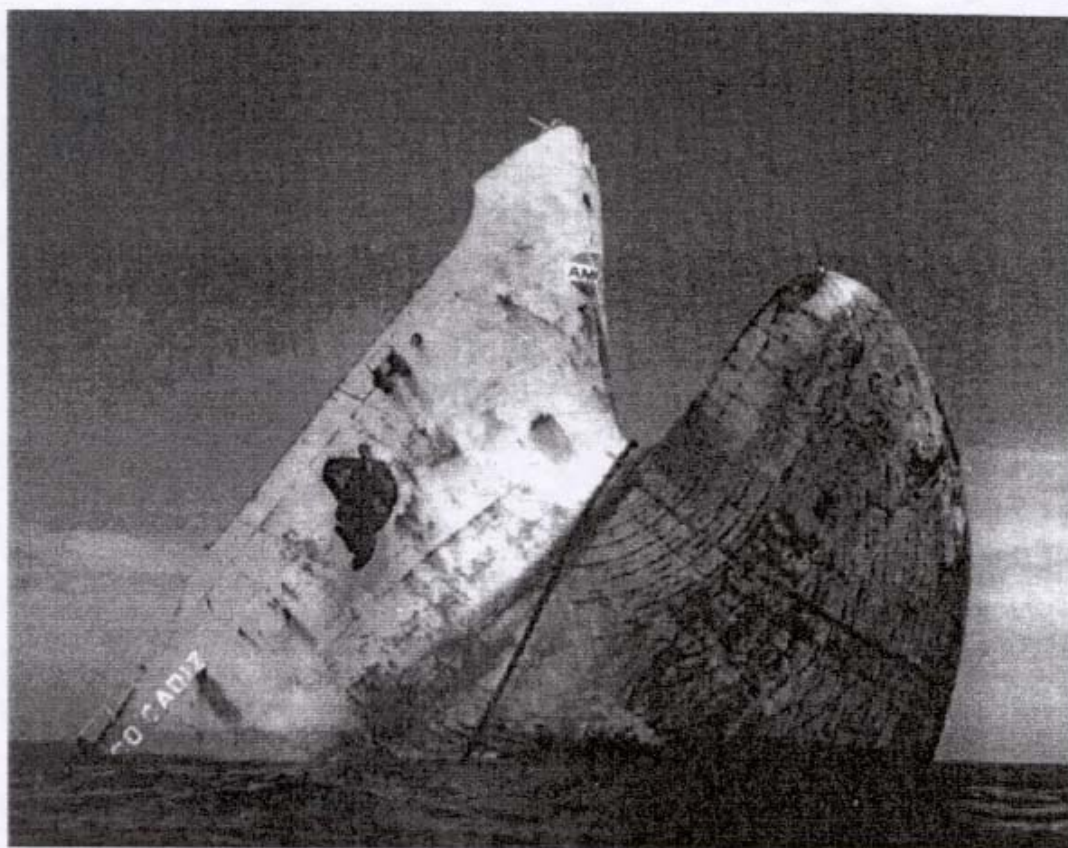
- ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F.. (1998c). Ensaio de Toxicidade na Avaliação da Qualidade de Águas: o Estado da Arte no Brasil. *Revista da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES)*, RJ. 3 (1). 10-14.
- ZIOLLI, R.L.; JARDIM, W.F.. (1998d). Operational Problems Related to the Obtention of Seawater Soluble Fraction (WSF) of Crude Oils. Artigo submetido à *Marine Pollution Buletin*.
- ZIOLLI, R.L.; WOLFF, G.A.; JARDIM, W.F.. (1998). Photochemical Transformations of Crude Oils in Marine Waters by GC-MS. Artigo em preparação.

CAPÍTULO 7

“APÊNDICES”

APÊNDICE I

Acidente com o petroleiro Amoco-Cadiz na França, em 1978.



Amoco-Cadiz. Um dos maiores acidentes envolvendo navios petroleiros ocorreu com o *Amoco-Cadiz* em 1978, nas costas da França. O navio partiu em dois e derramou no mar 220.000 toneladas de óleo cru, contaminando uma área de centenas de quilômetros quadrados.

APÊNDICE II

Acidente com o petroleiro Exxon Valdez no Alasca, em 1989.



Exxon Valdez. O superpetroleiro encalhou no dia 25 de março de 1989 junto à costa do Alasca e derramou 37.000 toneladas de óleo naquela região ecologicamente muito sensível, provocando um dos maiores desastres ecológicos na história dos EUA.

APÊNDICE III

Acidente com o petroleiro Torrey Canyon no Reino Unido, em 1967.



Torrey Canyon. No dia 18 de março de 1967, o superpetroleiro SS Torrey Canyon ficou encalhado nas rochas Seven Stones vindo do Golfo Pérsico. Sua carga era de 119.000 toneladas de óleo bruto do Kuwait. A estimativa de perda de petróleo nas primeiras horas do dia 18 foi de 30.000 t, outras 20.000 t foram perdidas por vazamentos entre os dias 19 e 25, sobrando ainda 69.000 t a bordo. No dia 26, o Torrey Canyon partiu-se em dois e deixou vazar mais 50.000 t de óleo no mar e foi bombardeado, nos dias 28, 29 e 30 de março, os dois pedaços do navio, queimando as 19.000 t restantes. Com o acidente do Torrey Canyon estima-se que pelo menos 100.000 pássaros marinhos morreram.

APÊNDICE IV

Teste de repetibilidade da extração simples líquido-líquido.

TABELA 8: Teste de repetibilidade da extração simples líquido-líquido.

<i>Número de injeção</i>	<i>Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)</i>	
	<i>Pico em $t_R = 20:21 \text{ min}$</i>	<i>Pico em $t_R = 24:05 \text{ min}$</i>
1	21,48	14,03
2	19,56	15,32
3	18,86	14,54
$M \pm \sigma_{n-1}$	$19,97 \pm 1,36$	$14,63 \pm 0,65$
DPR (%)	6,79	4,44

APÊNDICE V

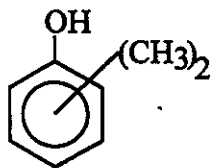
Teste de repetibilidade de injeção splitless.

TABELA 9: Teste de repetibilidade de injeção splitless.

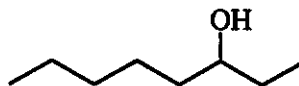
<i>Número de injeção</i>	<i>Área detectada (unidades de área)</i>	
	<i>Teste 1</i>	<i>Teste 2</i>
1	4,253	2,852
2	3,913	2,842
3	3,955	2,973
4	4,073	2,793
5	4,427	2,857
$M \pm \sigma_{n-1}$	$4,124 \pm 0,215$	$2,863 \pm 0,066$
DPR (%)	5,20	2,32

APÊNDICE VI

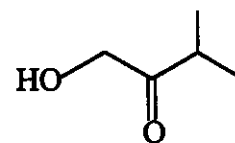
Estruturas químicas dos compostos identificados na FSA-A por GC-MS.



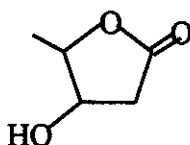
Dimetil-fenol



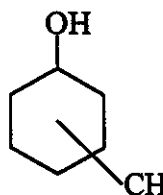
1-etil-1-hexil-álcool



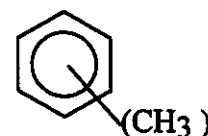
1-hidroxi-3-metil-2-butanona



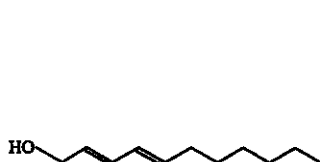
4-hidroxi-5-metil-2-oxolanona



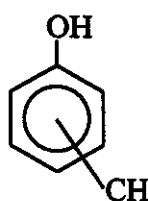
Metil-ciclohexanol



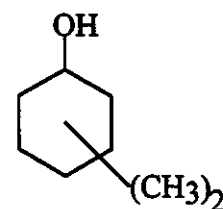
Trimetil-benzeno



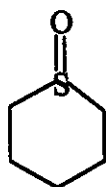
2,4-undecadienil-álcool



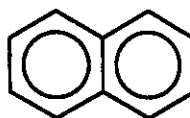
Metil-fenol



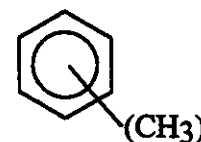
Dimetil-ciclohexanol



Tio-ciclohexanona

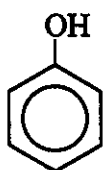


Naftaleno

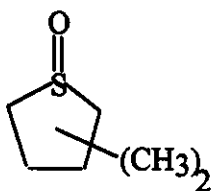


Tetrametil-benzeno

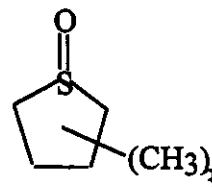
APÊNDICE VI (cont.)



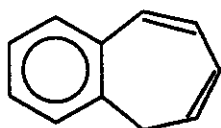
Fenol



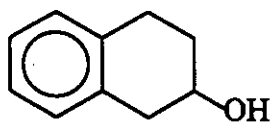
Dimetil-tio-ciclopentanona



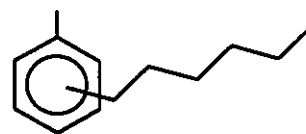
Trimetil-tio-ciclopentanona



5-H-benzo-(a)-cicloheptano



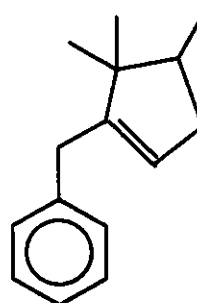
1,2,3,4-tetrahidro-2-naftalenol



Hexil-metil-benzeno



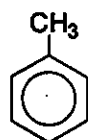
2,6,10-trimetil-1-undecanol



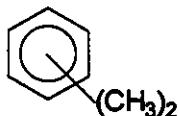
1-(4,5,5-trimetil-1-ciclopentenil-metil) benzeno

APÊNDICE VII

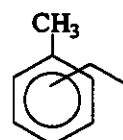
Estruturas químicas dos compostos identificados na FSA-D por GC-MS.



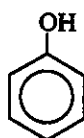
Tolueno



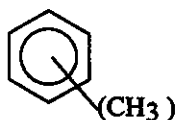
Dimetil-benzeno



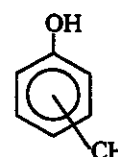
Metil-etil-benzeno



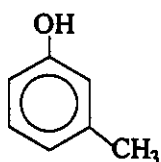
Fenol



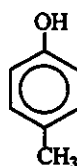
Trimetil-benzeno



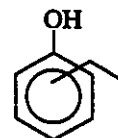
2-Metil-fenol



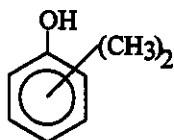
3-Metil-fenol



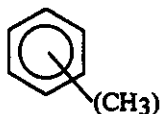
4-Metil-fenol



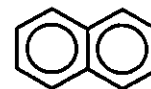
Etil-fenol



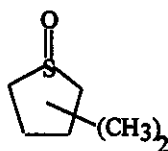
Dimetil-fenol



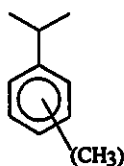
Tetrametil-benzeno



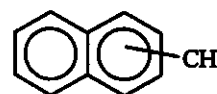
Naftaleno



Dimetil-tio-ciclopentanona



Isopropil-dimetil-benzeno

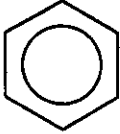
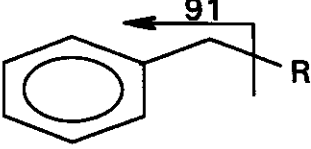
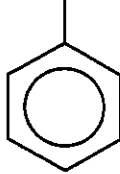
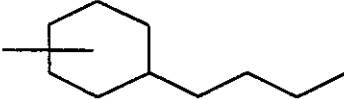
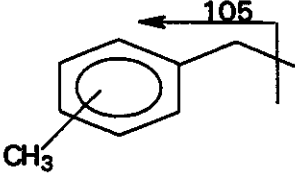
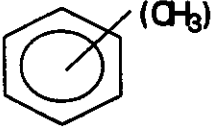


Metil-naftaleno

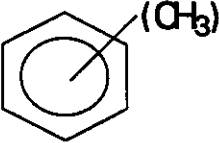
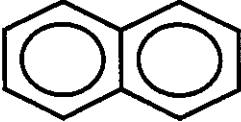
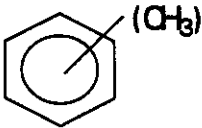
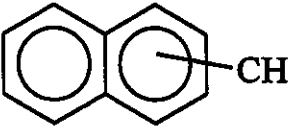
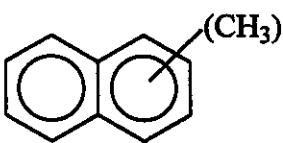
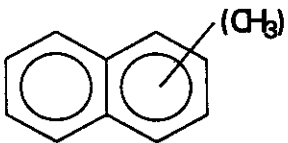
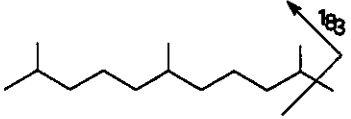
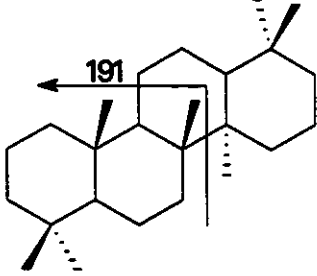
APÊNDICE VIII

Relação dos íons m/z inicialmente investigados neste trabalho por espectrometria de massa.

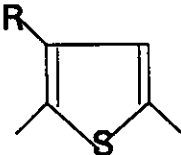
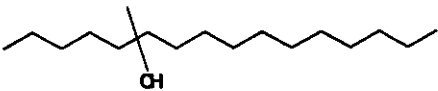
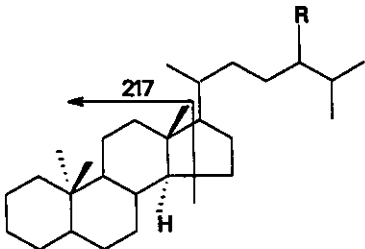
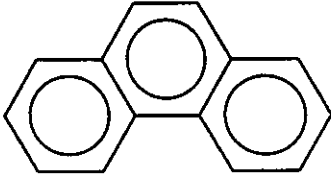
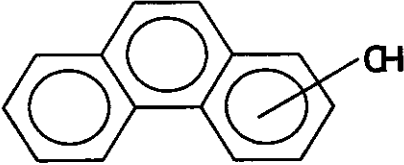
Os íons em negrito foram selecionados para monitoramento.

<i>íon m/z</i>	<i>Classe de composto e/ou composto específico</i>	<i>Representação</i>
78	Benzeno	
85	<i>n</i> -alcanos	
91	Alquil-benzenos	
92	Metil-benzeno	
97	Metil-alkil-ciclohexanos	
105	Metil-benzenos substituído	
106	Dimetil-benzeno	

APÊNDICE VIII (cont.)

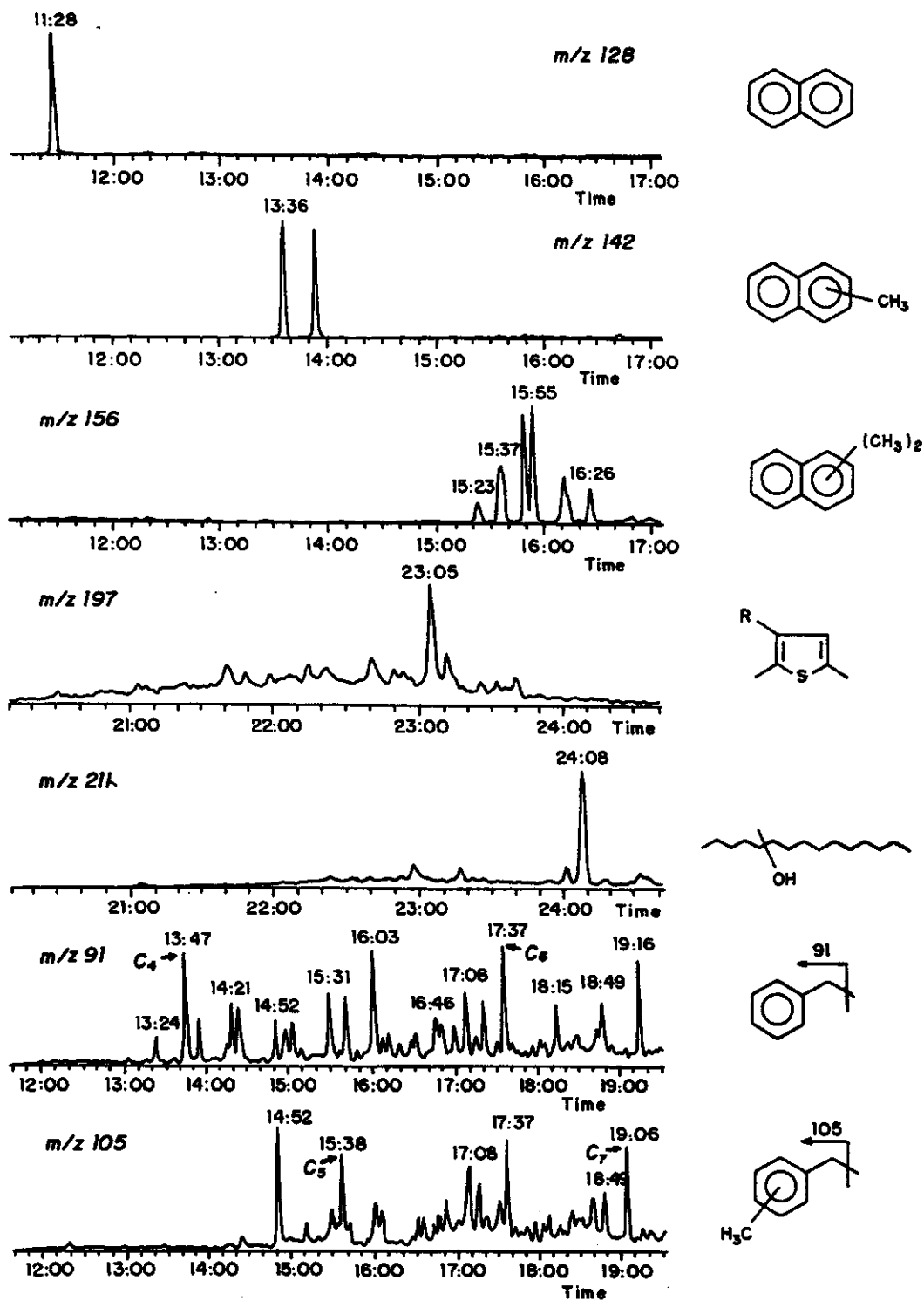
120	Trimetil-benzeno	
128	Naftaleno	
134	Tetrametil-benzeno	
142	Metil-naftaleno	
156	Dimetil-naftaleno	
170	Trimetil-naftaleno	
183	Isoprenóides	
191	Terpanos tetracíclico	

APÊNDICE VIII (cont.)

197	Tiofenos	
211	Álcool	
217	Esteranos	
178	Fenantreno	
192	Metil-fenantreno	

APÊNDICE IX

Cromatogramas de massa parcial mostrando a distribuição dos íons nas amostras de FSA, selecionados para monitoramento (m/z 128, 142, 156, 197, 211, 91 e 105).



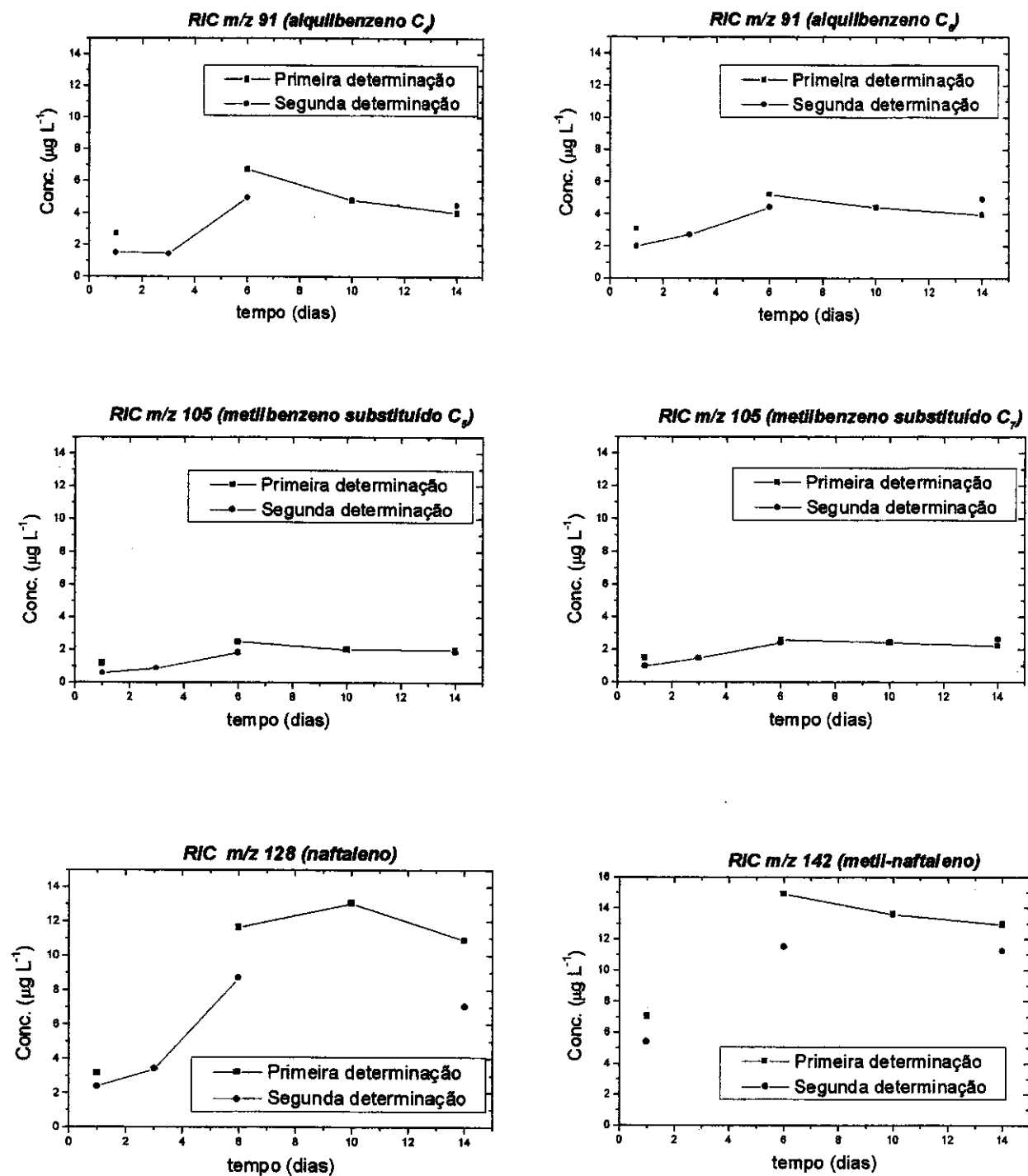
APÊNDICE XI

Correlação entre as estruturas químicas de alguns compostos identificados na FSA-A por GC-MS e o tempo necessário para suas degradação.

[illegible]

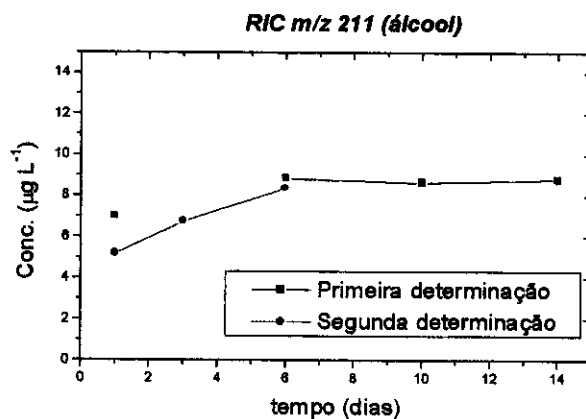
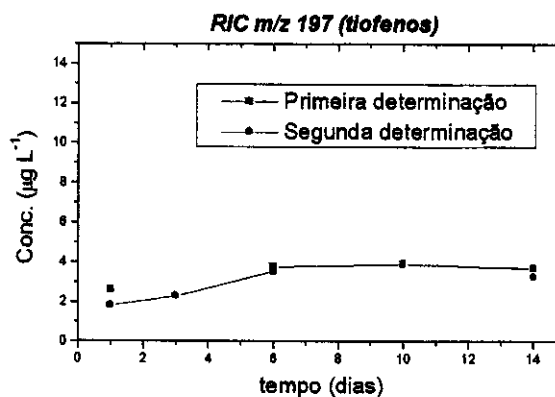
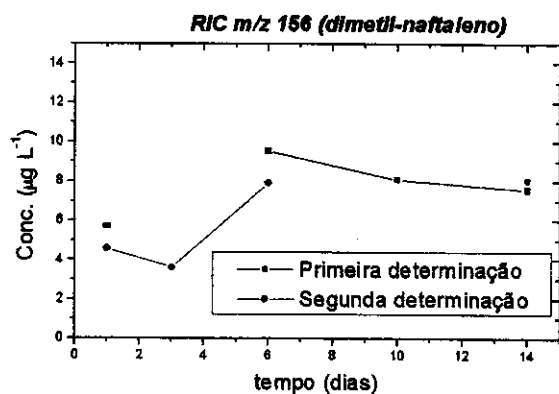
APÊNDICE X

Gráficos de concentração versus tempo contendo as curvas de cada íon m/z monitorado por GC-MS/RIC, separadamente, durante os 15 dias de contato do filme de petróleo com a água de mar, em repouso, na ausência de luz, para obtenção da FSA-A – referente à FIGURA 20.



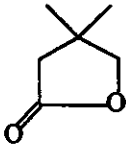
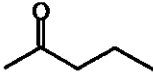
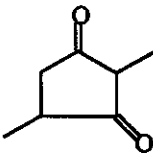
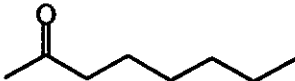
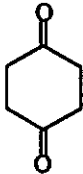
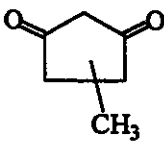
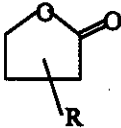
APÊNDICE X (cont.)

Gráficos de concentração versus tempo contendo as curvas de cada íon m/z monitorado por GC-MS/RIC, separadamente, durante os 15 dias de contato do filme de petróleo com a água de mar, em repouso, na ausência de luz, para obtenção da FSA-A – referente à FIGURA 20.

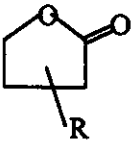
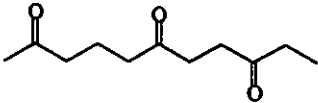
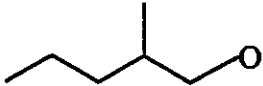
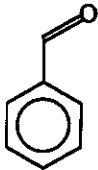
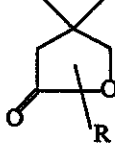
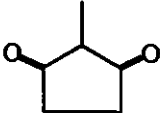


APÊNDICE XII

Estruturas químicas dos compostos formados durante a fotocatalise heterogênea da FSA-A, identificados por GC-MS.

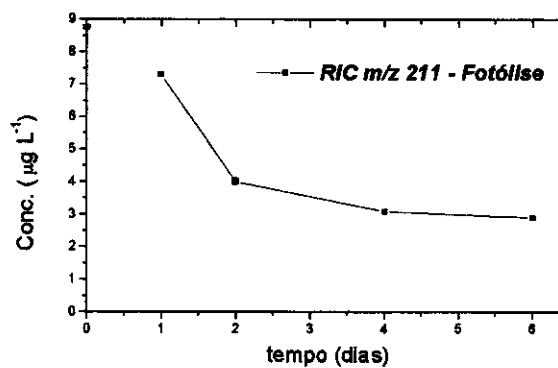
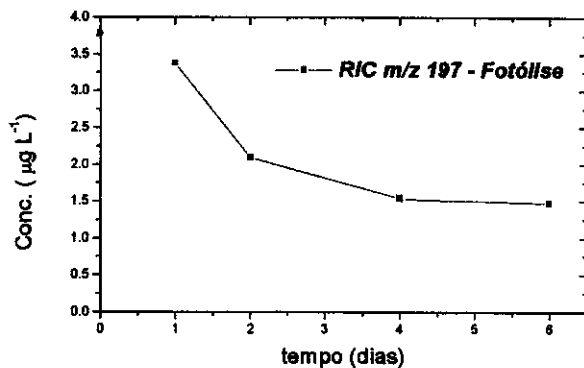
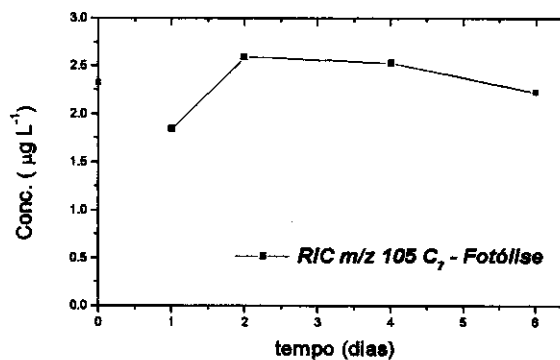
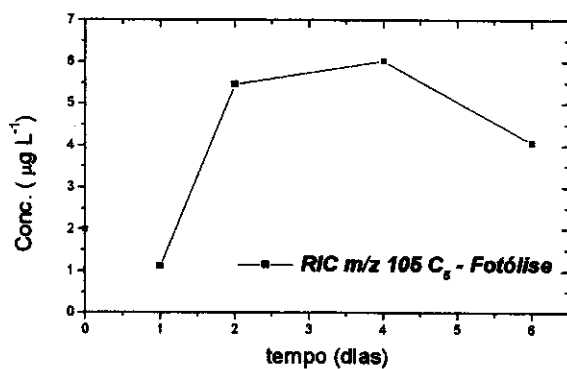
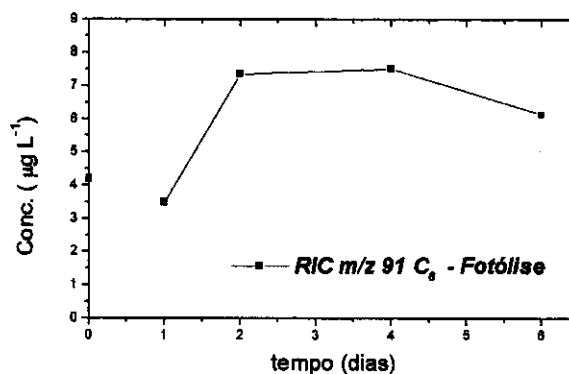
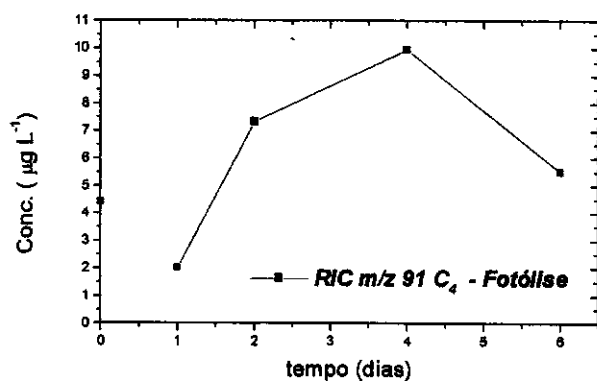
<i>Tempo (dias)</i>	<i>Tempo de retenção(min)</i>	<i>Íons característicos</i>	<i>Composto ou classe de composto sugerido</i>
1	7:09	56, 70, 99	
	8:31	58, 85	
	10:14	56, 696, 84, 111, 126	
2	8:30	58, 95, 128	
	9:25	56, 83, 112	
	11:24	56, 72, 98, 126, 139	
	14:39	57, 71, 85, 99, 127	

APENDICE XII (cont.)

2	14:57	56, 99	
	18:11	57, 85, 113, 127, 141, 180, 196	
4	5:11	71, 84	
	5:47	43	
	6:53	77, 106, 120	
	8:03	57, 85, 99	
	9:27	56, 70, 85, 112, 142, 203	

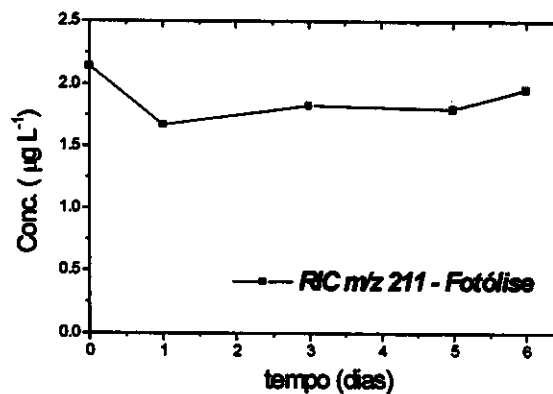
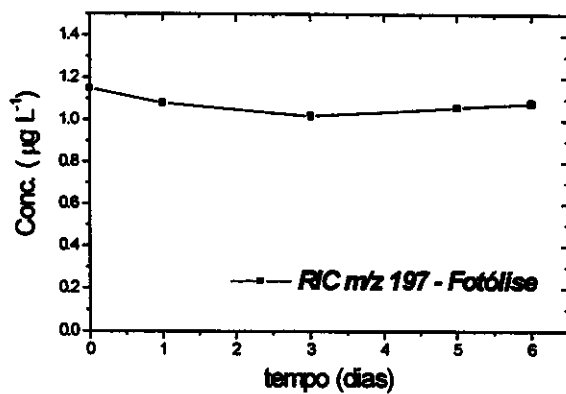
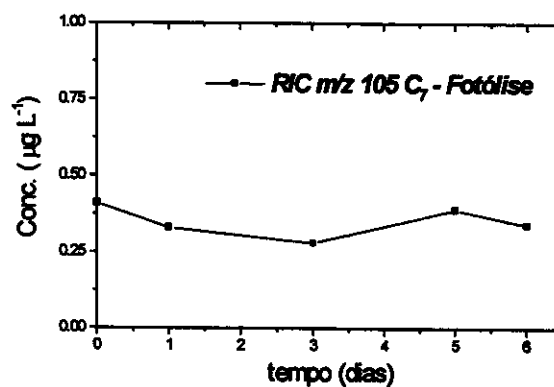
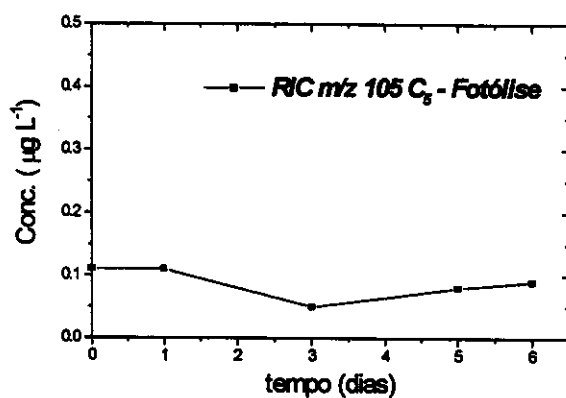
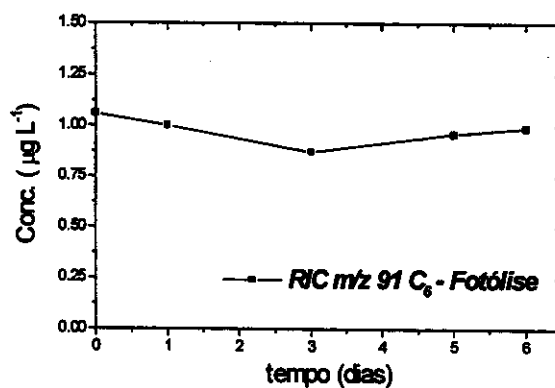
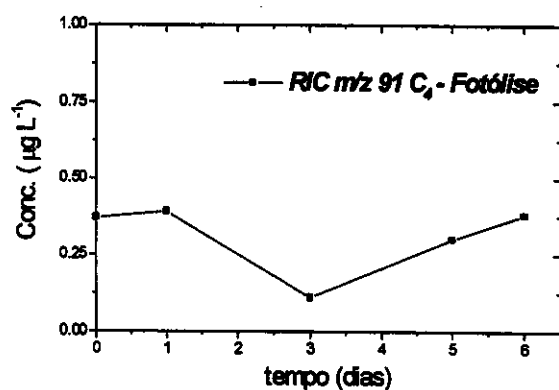
APÊNDICE XIII

Gráficos de concentração versus tempo contendo as curvas de cada íon m/z monitorado por GC-MS/RIC, separadamente, durante o experimento de fotólise da FSA-A – referente à FIGURA 33.



APÊNDICE XIV

Gráficos de concentração versus tempo contendo as curvas de cada ion m/z monitorado por GC-MS/RIC, separadamente, durante o experimento de fotólise da FSA-D – referente à FIGURA 34.



APÊNDICE XV

Gráficos de concentração versus tempo contendo as curvas de cada íon m/z monitorado por GC-MS/RIC, separadamente, durante o experimento de fotocatalise heterogênea da FSA-A – referente à FIGURA 35.

