

Morgana Frena

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE ÓLEO DIESEL POR
DIFERENTES MÉTODOS OXIDATIVOS E IDENTIFICAÇÃO
DE SUBPRODUTOS POR CROMATOGRAFIA A GÁS
BIDIMENSIONAL ABRANGENTE**

Florianópolis-SC
2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Estudo da degradação de óleo diesel por diferentes métodos
oxidativos e identificação de subprodutos por cromatografia a gás
bidimensional abrangente**

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Química do Centro de Ciências Físicas
e Matemáticas da Universidade
Federal de Santa Catarina como
requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Química, área de
Química Analítica

Aluna: Morgana Frena

Orientador: Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira

Florianópolis
2011

Morgana Frena

Estudo da degradação de óleo diesel por diferentes métodos oxidativos e identificação de subprodutos por cromatografia a gás bidimensional abrangente

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 22 de fevereiro de 2011.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz A.S. Madureira
Orientador

Prof^o Dr. Daniel L.G. Borges

Prof^a. Dra. Iolanda C. Vieira

Prof^a. Dra. Vilma E.F. Heinzen

*“Feliz aquele que transfere o que
sabe e aprende o que
ensina.”*

Cora Coralina

A Deus, pela presença constante em minha vida, pela saúde que me concedeu a todo o momento e pelas bênçãos que me permitiram alcançar mais um objetivo de vida...

Aos meus pais Miriam e Vilson, e aos meus avôs Valtrudes e José, meus exemplos de vida, os quais me educaram com muito amor e carinho, sempre me incentivando a estudar, muitas vezes renunciando seus planos em favor dos meus...

...dedico.

Agradecimentos

A minha família, em especial meus pais, Miriam e Vilson, pelo incondicional apoio durante esta jornada,

Aos meus avós Valtrudes e José, por serem meu alicerce e pelos simples gestos que fazem tudo valer a pena,

Ao meu orientador, prof. Dr. Luiz A. S. Madureira, pela atenção, paciência, e ensinamentos transmitidos ao longo da minha vida científica,

Ao meu co-orientador Cesar Alexandro da Silva, que apesar da distância sempre esteve presente e acompanhando meu trabalho, pelas discussões e ensinamentos que muito contribuíram neste trabalho,

Aos colegas do Laboratório de Química Ambiental e Geoquímica Orgânica, em especial a Giovana, Kalya, Maitê e Paulo, que me acompanharam diariamente e estiveram sempre me incentivando, discutindo comigo os resultados obtidos,

A minha amiga irmã Josi Fontana, que a mais de mil quilômetros de distância, me apoiou de forma singular a seguir em frente, quando as coisas não funcionavam da melhor forma,

As minhas amigas Cristiane, Daiane, Daniela, Jessica, Khawanna, Magali, Suelen e Talita, por compartilharem inúmeros momentos de alegria comigo,

Ao professor Dr. Fabio Augusto, pelo espaço cedido em seu laboratório de pesquisa para a realização das injeções no GC \times GC-qMS, pelas discussões a respeito deste trabalho e ao seu aluno de pós-doutorado Carlos Fidelis, pelos ensinamentos no equipamento e no tratamento de dados,

Aos professores docentes do Departamento de Química, que são responsáveis por grande parte da minha formação acadêmica,

Aos funcionários da Central de Análises, em especial ao Renato Strelau pelas análises no GC-MS.

À Banca examinadora, por terem aceitado o convite de contribuírem neste trabalho,

À UFSC pela estrutura,

À Capes pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	vi
SIMBOLOGIA E ABREVIACÕES.....	vii
INTRODUÇÃO.....	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
1. 1. Óleo diesel.....	2
1. 2. Contaminação ambiental por óleo diesel.....	4
1. 3. Processos Oxidativos Avançados (POA).....	6
1.3.1. Sistemas homogêneos.....	8
1.3.1.1. Fotólise direta com radiação ultravioleta (UV).....	8
1.3.1.2. H ₂ O ₂	9
1.3.1.3. H ₂ O ₂ / UV.....	10
1.3.1.4. Ozônio.....	11
1.3.1.5. Ozônio/UV.....	13
1.4. Técnicas Analíticas empregadas no monitoramento dos processos oxidativos.....	13
1.4.1. Espectrometria de Fluorescência Molecular.....	13
1.4.2. Cromatografia a gás bidimensional abrangente (GC × GC).....	14
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3. METODOLOGIA.....	18
3.1. Instrumentação.....	18
3.2. Reagentes químicos.....	18
3.3. Condições reacionais.....	19
3.4. Otimizações com planejamento experimental multivariado.....	20

3.4.1. Processo de degradação utilizando UV.....	20
3.4.2. Processos de degradação utilizando peróxido e UV/peróxido.....	21
3.4.3. Processos de degradação utilizando ozônio e ozônio/UV.....	22
3.5. Identificação de subprodutos.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
4.1. Otimização multivariada dos processos de oxidação avançada.....	26
4.1.1. Sistema UV.....	26
4.1.2. Sistema peróxido.....	28
4.1.3. Sistema UV/peróxido.....	31
4.1.4. Sistema Ozônio.....	34
4.1.5. Sistema Ozônio/UV.....	37
4.2. Comparação entre os processos de oxidação avançada utilizados.....	40
4.3. Identificação dos subprodutos formados por cromatografia a gás.....	40
4.3.1. Identificação de compostos presentes no óleo diesel comercial.....	40
4.3.2. Identificação de compostos após serem submetidos aos processos de oxidação.....	42
5. CONCLUSÃO.....	47
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49
7. APÊNDICE.....	55

RESUMO

Este estudo trata da aplicação de processos oxidativos avançados na degradação de óleo diesel em sistemas aquosos. O óleo diesel comercial foi utilizado, neste caso, como poluente modelo. O desenvolvimento de metodologias para os sistemas de oxidação empregados foi possível pelo método multivariado, com um planejamento composto central. Os fatores avaliados foram: concentração de óleo diesel e de peróxido de hidrogênio, pH e vazão de ozônio. Os experimentos foram realizados em um reator fotolítico com lâmpada UV de 13 W. A degradação foi acompanhada por espectrometria de fluorescência, monitorando-se comprimentos de onda de excitação em 265 nm, e emissão em 329 nm. Foram avaliados os subprodutos formados após cada processo de oxidação aplicado, por cromatografia gasosa bidimensional abrangente. Os resultados experimentais demonstraram que os processos ozônio-UV e UV-peróxido são os mais viáveis para o tratamento de efluentes contendo óleo diesel, pois apresentam porcentagens de remoção acima de 90%. Os cromatogramas obtidos - e os subprodutos formados após os métodos de oxidação utilizados -, permitem concluir que o método de ozonólise com radiação ultravioleta é o que apresenta menos compostos após o tratamento do óleo diesel.

Palavras-chave: óleo diesel, degradação, fluorescência, GC×GC-qMS

ABSTRACT

This study investigates the application of advanced oxidation processes in the degradation of diesel oil in aqueous systems. Commercial diesel oil was used in this case as a pollutant. The development of methodologies for the oxidation systems employed by the multivariate method was possible, with a central composite design. The factors studied were concentration of diesel and hydrogen peroxide, pH and ozone rate. The experiments were conducted in a photolytic reactor with a UV lamp of 13 W. The degradation was monitored by fluorescence spectrometry, by monitoring the wavelengths of excitation at 265 nm and emission at 329 nm. We evaluated the products formed after each oxidation process applied by comprehensive two-dimensional gas chromatography. The experimental results showed that the processes ozone-UV and UV-peroxide are the most feasible for the treatment of wastewater containing diesel fuel, because of their removal percentages above 90%. The chromatograms obtained - and the products formed after oxidation of the diesel oil by the methods employed - allowed us to conclude that the method of ozonolysis with ultraviolet radiation is the one with fewer compounds after treatment of diesel oil.

Keywords: diesel oil, degradation, fluorescence, GC×GC-qMS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Hidrocarbonetos presentes no óleo diesel e suas estruturas.....	2
Figura 2. Principais causas de derramamento de óleo no ambiente.....	5
Figura 3. Construção de diagramas tridimensionais sinal \times $^1t_R \times$ 2t_R em GC \times GC. Adaptado de Dalluge et al., 2003).....	15
Figura 4. Reator fotolítico usado nos experimentos de fotólise da solução de óleo diesel.....	20
Figura 5. Espectro de fluorescência obtido para a amostra de óleo diesel em água/etanol.....	25
Figura 6. Superfície de resposta gerada para a degradação de óleo diesel em meio aquoso por fotólise direta após 60 minutos de tratamento.....	26
Figura 7. Espectro de fluorescência de óleo diesel (100 mg L ⁻¹) em solução aquosa (pH 2) no sistema UV em diferentes tempos de reação.....	27
Figura 8. Superfície de resposta para a predição dos efeitos: concentração de peróxido (987,5 mg L ⁻¹) e concentração de diesel (100 mg L ⁻¹) na degradação de óleo diesel por peróxido de hidrogênio após 90 minutos de tratamento.....	28
Figura 9. Superfície de resposta para a predição dos efeitos pH e concentração de óleo diesel na degradação de diesel por peróxido de hidrogênio após 90 minutos.....	29
Figura 10. Espectro de fluorescência de óleo diesel (100 mg L ⁻¹) em solução aquosa (pH 12) com peróxido a 987,5 mg L ⁻¹ em diferentes tempos de reação no sistema peróxido.....	30
Figura 11. Superfície de resposta para a predição dos efeitos pH \times concentração de óleo diesel para o sistema UV/peróxido empregado na degradação de diesel após 105 minutos de tratamento.....	32
Figura 12. Superfície de resposta obtida para a predição dos efeitos concentração de peróxido \times concentração de óleo diesel empregados na degradação de diesel em solução aquosa por UV/peróxido (pH 12) após 105 minutos de tratamento.....	33

Figura 13. Espectro de fluorescência de óleo diesel (60 mg L ⁻¹) em solução aquosa (pH 12) com peróxido a 987,5 mg L ⁻¹ em diferentes tempos de reação no sistema UV/peróxido.....	34
Figura 14. Superfície de resposta para a predição dos efeitos pH × fluxo de ozônio para o sistema ozônio empregado na degradação de diesel após 40 minutos de tratamento.....	35
Figura 15. Superfície de resposta para a predição dos efeitos fluxo de ozônio × concentração de óleo diesel para o sistema ozônio empregado na degradação de diesel após 40 minutos de tratamento.	36
Figura 16. Espectro de fluorescência de óleo diesel (100 mg L ⁻¹) em solução aquosa (pH 8) em diferentes tempos de reação no sistema ozônio.	37
Figura 17. Superfície de resposta para a predição dos efeitos fluxo de ozônio × pH para o sistema ozônio/UV empregado na degradação de diesel após 30 minutos de tratamento.....	38
Figura 18. Superfície de resposta para a predição dos efeitos fluxo de ozônio × concentração de óleo diesel para o sistema ozônio/UV empregado na degradação de diesel após 30 minutos de tratamento.	39
Figura 19. Espectro de fluorescência de óleo diesel (100 mg L ⁻¹) em solução aquosa (pH 8) em diferentes tempos de reação no sistema ozônio/UV (fluxo de ozônio: 3 mL min ⁻¹).....	39
Figura 20. Comparação da remoção de óleo diesel nos processos de oxidação avançada utilizados.....	40
Figura 21. Cromatograma obtido por cromatografia à gás acoplada a espectrometria de massas da amostra de óleo diesel não degradada.....	41
Figura 22. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel não-degradada.....	42
Figura 23. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel que sofreu degradação por ultravioleta. Sobreposto ao diagrama de cores encontra-se o template do diesel não degradado.....	43
Figura 24. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel que sofreu degradação por peróxido. Sobreposto ao diagrama de cores encontra-se o template do diesel não degradado.....	44
Figura 25. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel que sofreu degradação por UV/peróxido.....	45

Figura 26. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel que sofreu degradação por ozônio.....	45
Figura 27. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel que sofreu degradação por ozônio/UV.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades e características do óleo diesel comercial.....	3
Tabela 2. Cuidados com a segurança pessoal na manipulação de óleo diesel.....	4
Tabela 3. Maiores derramamentos de óleo bruto no mundo (Fingas, 2001).....	5
Tabela 4. Potencial redox de alguns oxidantes.....	7
Tabela 5. Tipos e classificação de processos de oxidação avançada.....	7
Tabela 6. Fatores e níveis utilizados no planejamento composto central do processo de degradação utilizando UV.....	20
Tabela 7. Ensaio requeridos para a otimização do processo de degradação utilizando UV.....	21
Tabela 8. Fatores e níveis utilizados no planejamento composto central dos processos de degradação utilizando peróxido e UV/peróxido.....	21
Tabela 9. Ensaio requeridos para a otimização dos processos de degradação utilizando peróxido e UV/peróxido.....	22
Tabela 10. Fatores e níveis utilizados no planejamento composto central dos processos de degradação utilizando ozônio.....	22
Tabela 11. Ensaio requeridos para a otimização dos processos de degradação utilizando ozônio.....	23
Tabela 12. Porcentagem de remoção de óleo diesel no sistema UV em 329 nm.....	28
Tabela 13. Porcentagem de remoção de óleo diesel no sistema peróxido.....	30
Tabela 14. Porcentagem de remoção de óleo diesel no sistema UV/peróxido.....	34
Tabela 15. Porcentagem de remoção de óleo diesel no sistema ozônio.....	36
Tabela 16. Porcentagem de remoção de óleo diesel no sistema ozônio/UV.....	37

SIMBOLOGIA E ABREVIACÕES

BTEX	benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
CST	viscosidade cinemática em centistokes
EBE	Etil-butiléter
FID	Detector por ionização em chama (<i>Flame ionization detector</i>)
GC	Cromatografia a gás (<i>Gas Chromatography</i>)
GC×GC	Cromatografia a gás bidimensional abrangente (<i>Comprehensive two-dimensional gas chromatography</i>)
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (<i>Gas chromatography – mass spectrometry</i>)
GC×GC-qMS	Cromatografia a gás bidimensional abrangente acoplada ao espectrômetro de massas quadrupolo (<i>Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to quadrupole mass spectrometer</i>)
PAH	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i>)
MTBE	Metil tercbutil éter (<i>Methyl tert-butyl ether</i>)
PA	Pureza analítica
PCB	Bifenilas policloradas (<i>Polychlorinated Biphenyls</i>)
PEG	Polietilenoglicol
POA	Processos de oxidação avançada
PVC	Cloreto de polivinila (<i>Polyvinyl chloride</i>)
UV	Ultravioleta
VOC	Compostos orgânicos voláteis (<i>Volatile organic compounds</i>)

INTRODUÇÃO

Estima-se que 3,2 milhões de toneladas de petróleo contaminam os oceanos anualmente. Essa poluição dos mares resulta principalmente de atividades humanas, com o descarte diário de petróleo e seus derivados no ambiente e em águas naturais, por diversos processos, como a exploração e o transporte desses produtos. O óleo diesel, combustível derivado do petróleo, é formado por uma mistura complexa e seus compostos podem apresentar risco à saúde dos organismos vivos.

Filmes de óleo são formados e transformados por uma combinação de processos físicos, biológicos e fotoquímicos. As mudanças físicas como evaporação, dissolução, dispersão, com o acompanhamento de mudanças na densidade, viscosidade e tensão interfacial já foram extensivamente estudadas por Seymour e Geyer, em 1992, e modeladas por Mackay e McAuliffe, em 1988, com a função de prever o movimento do óleo durante um derramamento.

As transformações biológicas do óleo já foram estudadas da mesma forma, (Eriksson *et al.*, 1998), (Cohen *et al.*, 2002), (Miranda *et al.*, 2007) em conexão com os impactos causados por derramamentos de óleo no ecossistema, com o objetivo de entender esses eventuais acontecimentos. Processos fotoquímicos, em contraste, têm sido pouco pesquisados e, conseqüentemente, ainda são pouco compreendidos.

O número de publicações científicas sobre pesquisas relacionadas à fotoquímica de óleo é pequeno, o que dificulta a comparação de resultados. Essa situação é agravada pelo fato de os pesquisadores usarem óleos de composições distintas e empregarem diferentes técnicas analíticas em seus estudos.

Promover um maior conhecimento acerca das transformações fotoquímicas é mais do que justificável. A compreensão dos processos fotoquímicos pode representar uma importante evolução para o tratamento do petróleo para consumo por processos biológicos.

O foco desse estudo é a degradação de óleo diesel, por diversos métodos de oxidação, para que sejam obtidas informações esclarecedoras da fotoquímica desse combustível sob determinadas condições de tratamento.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. 1. Óleo diesel

O óleo diesel é um combustível de composição complexa, derivado do petróleo. É constituído basicamente por hidrocarbonetos, formados por 8 a 25 átomos de carbono. Em geral, os hidrocarbonetos encontrados em óleos são caracterizados de acordo com a estrutura que apresentam. Os principais deles são: saturados, oleofinas, aromáticos e compostos polares. (Fingas, 2001). A Figura 1 a seguir apresenta exemplos de hidrocarbonetos presentes em óleos e suas respectivas estruturas químicas:

Grupos	Sub-grupos	Exemplos
Saturados	Alcanos	Butano 
		Hexano 
	Ciclo alcanos	Ciclo hexano 
		Tetrahidronaftaleno 
Ceras	Alcanos de cadeia longa	
Aromáticos	BTEX	Benzeno 
		Tolueno 
	PAH	Naftaleno 
		Fenantreno 
Componentes polares	Resinas	Tióis -SH
		Decanomercaptano  SH
	Asfaltenos	Estruturas não conhecidas com grande quantidade de compostos polares

Figura 1. Hidrocarbonetos presentes no óleo diesel e suas estruturas.

Em menor quantidade, o óleo diesel é formado por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, além de metais em nível traço, como níquel, vanádio e cromo (Fingas, 2001).

A composição específica desse combustível depende diretamente da fonte do petróleo, do método de produção e dos processos de destilação. Além disso, sua composição final pode conter aditivos, como inibidores de corrosão, surfactantes e aditivos para melhorar a estabilidade e a ignição. É um produto inflamável, volátil, líquido, de odor forte e característico. Reage com oxidantes fortes, gerando riscos de incêndio e explosão. Na Tabela 1 são descritas as propriedades e características do óleo diesel comercial (ANCAP, 2011).

Tabela 1. Propriedades e características do óleo diesel comercial.

Natureza química	Hidrocarbonetos
Estado físico	Líquido límpido (isento de material em suspensão)
Odor	Característico
Faixa de destilação (°C)	100 a 400 Método: NBR-9619
Solubilidade em água	Desprezível
Solubilidade em solventes orgânicos	Solúvel
Densidade a 20°C (g mL ⁻¹)	0,82 a 0,88 Método NBR-7148
Ponto de fulgor (°C)	38
Viscosidade a 40°C (CST)	2,5 a 5,5 Método: D445/NBR-10441

Dentre os hidrocarbonetos totais de petróleo que compõem o óleo diesel, merecem destaque os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados. Nos EUA, a EPA (Environmental Protection Agency) incluiu 16 compostos aromáticos na lista de contaminantes orgânicos prioritários, com grande potencial carcinogênico e mutagênico, e de difícil biodegradação.

A Tabela 2 apresenta os cuidados que devem ser tomados em relação à segurança pessoal quanto à manipulação do óleo diesel.

Tabela 2. Cuidados com a segurança pessoal na manipulação de óleo diesel.

Riscos	Efeitos	Primeiros socorros
Fogo	Extremamente inflamável.	Espuma para hidrocarbonetos, pó químico ou dióxido de carbono. Água somente vaporizada para resfriar recipientes expostos.
Inalação	Náusea, dor de cabeça, irritação das vias aéreas superiores, sonolência.	Levar o acidentado ao ar livre. Cuidados médicos.
Pele	Irritação.	Tirar as roupas contaminadas. Lavar a pele com água em abundância.
Olhos	Irritação e dor.	Lavar os olhos com água. Cuidados médicos.
Ingestão	Náuseas, vômitos, dor de cabeça.	Não induzir ao vômito. Isso pode causar pneumonia química por aspiração durante o vômito. Cuidados médicos.

1. 2. Contaminação ambiental por óleo diesel

Derramamentos de óleo acontecem com frequência, particularmente devido ao extenso uso de produtos de petróleo na vida cotidiana. Cerca de 260 mil toneladas de óleo e produtos de petróleo são usados no Canadá todos os dias. Os Estados Unidos utilizam dez vezes essa quantidade e, mundialmente, cerca de 10 milhões de toneladas são usadas por dia.

A Figura 2 mostra que os principais derramamentos de óleos ocorrem em terra, além de colisões, afundamentos de navios, erros humanos e falhas mecânicas. Prevalece a concepção que os derramamentos de óleos de tanques são a principal fonte de poluição do ambiente marinho. De fato, os derramamentos mais graves são causados por falhas em tanques, mas é importante salientar que esse tipo acidente é responsável por apenas 5% da poluição dos mares envolvendo óleos.



Figura 2. Principais causas de derramamento de óleo no ambiente. (Fingas, 2001).

Uma lista dos maiores derramamentos ocorridos durante os últimos anos em todo o mundo se encontra na Tabela 3.

Tabela 3. Maiores derramamentos de óleo bruto no mundo (Fingas, 2001).

Ano	Navio/incidente	País	Localização	Toneladas (x10 ³)
1991	Guerra do Golfo	Kuwait	Golfo Pérsico	800
2010	Plataforma Deepwater Horizon	Estados Unidos	Golfo do México	585
1979	IXTOC	México	Golfo do México	470
1979	Atlantic Empress	Tobago	Caribe	300
1992	Poço de petróleo	Uzbequistão	Vale Fergana	300
1993	Plataforma de petróleo	Irã	Golfo Pérsico	270
1983	Castillo de Bellver	África do Sul	Saldanha Bay	260
1991	ABT Summer	Angola	África	260
1978	Amoco Cadiz	França	Costa noroeste	235
1988	Odyssey	Canadá	Atlântico Norte	145
1991	Haven	Itália	Genova	140

Existe uma falta de informação específica aos acidentes envolvendo óleo diesel. Um acidente comum para este poluente são os vazamentos ocorridos em redes de abastecimento que chegam a águas superficiais e de abastecimento. Tendo em vista os problemas acima citados quanto ao óleo bruto, da mesma forma atenção deve ser dispendida à contaminação do meio ambiente por seus derivados, como nesse estudo, o óleo diesel.

1.3. Processos Oxidativos Avançados (POA)

A remoção de poluentes orgânicos tem sido um grande desafio tecnológico. Em inúmeros casos, as tecnologias de tratamento convencionais não são eficientes nesse propósito, o que tem estimulado a busca por métodos mais efetivos para destruí-los. Segundo Teixeira e Jardim (2004), os métodos de tratamento podem ser divididos basicamente em dois grupos: os métodos baseados na transferência de fases (precipitação, coagulação, floculação, entre outros) e os chamados processos oxidativos, baseados na destruição de poluentes. Esses últimos têm sido objeto de grande interesse nos últimos vinte anos, devido ao aumento da conscientização social em relação ao assunto e à rigidez nas questões ambientais.

Processos oxidativos avançados (POA) são definidos como tecnologias que geram radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), espécies altamente oxidantes, em quantidade suficiente para provocar a mineralização da grande maioria dos contaminantes orgânicos a dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Mota *et al.*, 2008). Esses radicais têm potencial de oxidação de 2,8 V, menor apenas do que o do flúor (3,03 V), conforme pode ser observado na Tabela 4. Podem ser utilizados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa e gasosa, como também adsorvidos em uma matriz sólida (Teixeira e Jardim, 2004).

Tabela 4. Potencial redox de alguns oxidantes. Fonte: Legrini et al., 1993.

Espécie	$E^0(V, 25\text{ }^\circ\text{C})^*$
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical Peridroxila	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Iodo	0,54

*O potencial redox se refere ao eletrodo padrão de hidrogênio.

Os radicais hidroxila podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores (TiO_2 , ZnO) e irradiação ultravioleta (Mansilla *et al.*, 1997). Os processos podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida. Os principais tipos de processos de oxidação avançada estão representados na Tabela 5.

Tabela 5. Tipos e classificação de processos de oxidação avançada.

Processo não-fotoquímico	Processo fotoquímico
<ul style="list-style-type: none"> • Ozonização em meio alcalino (O_3/OH) • Ozonização com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2) <ul style="list-style-type: none"> • Fenton • Eletro-oxidação <ul style="list-style-type: none"> • Ultrassom • Oxidação supercrítica 	<ul style="list-style-type: none"> • Fotólise direta (UV) <ul style="list-style-type: none"> • UV/H_2O_2 • UV/O_3 • $UV/O_3/H_2O_2$ • Foto-fenton

1.3.1. Sistemas homogêneos

1.3.1.1. Fotólise direta com radiação ultravioleta (UV)

A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios-X e a luz visível, que pode ser dividida segundo Sobotka, 1993, em:

UV vácuo – 40 a 200 nm;

- UV C – 200 a 280 nm;
- UV B – 280 a 315 nm;
- UV A – 315 a 400 nm;

No processo de fotólise direta com ultravioleta, a luz é a fonte responsável pela destruição do poluente, pela quebra de ligações que gera radicais livres. Esse processo apresenta menor eficiência quando comparado a processos envolvendo geração de radicais hidroxila.

A irradiação direta leva à promoção de uma molécula no estado fundamental a um estado singleto excitado, então, um intersistema cruzado pode produzir tripletes. Tais estados excitados podem sofrer heterólises, homólises ou fotoionização, entre outros processos. (Teixeira e Jardim, 2004).

Na maioria dos casos, a ruptura homolítica produz radicais:



Eles iniciam reações em cadeia para produzir os produtos finais de baixa massa. Na presença de oxigênio, reações adicionais que geram radical superóxido são possíveis:



Embora seu poder oxidante não seja muito elevado, o radical superóxido é capaz de degradar compostos aromáticos substituídos com alta absorção no intervalo UV (100 a 400 nm) (Litter, 2005).

1.3.1.2. H₂O₂

O peróxido de hidrogênio é um dos reagentes mais empregados em diversas aplicações. É muito utilizado no branqueamento das fibras da indústria têxtil e de celulose e papel, nas indústrias de alimentos, petroquímica, entre outras. Tem sido usado também na remediação de solos contaminados, no tratamento de águas residuárias e correntes gasosas contaminadas de indústrias (Mattos *et al.*, 2003). Pode ser usado sozinho, ou combinado com outros oxidantes, catalisadores ou radiação UV, para se obter maior eficiência.

O peróxido de hidrogênio pode reagir diretamente com compostos orgânicos ou decompor-se, formando dois radicais hidroxila (Equações 3 e 4):

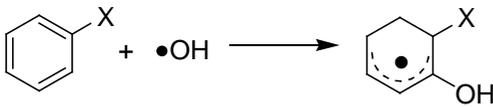


R* é o composto orgânico oxidado.

O mecanismo pelo qual a reação ocorre depende da estrutura do composto-alvo. Hidrocarbonetos alifáticos são susceptíveis a reações de abstração de hidrogênio, produzindo radicais orgânicos que rapidamente se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxido que, por sua vez, iniciam reações oxidativas em cadeia, levando o substrato orgânico a CO₂, H₂O e sais inorgânicos (mineralização) (Equações 5 e 6). (Legrini, 1993).



Compostos orgânicos que contêm ligações (insaturados e aromáticos) reagem preferencialmente por adição eletrofílica, formando radicais orgânicos (Equação 7). (Legrini, 1993).

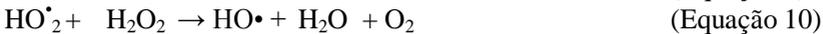


(Equação 7)

No caso de hidrocarbonetos halogenados ou com alto grau de impedimento estérico, os mecanismos de reação supracitados são desfavorecidos e predomina a transferência eletrônica (Equação 8). (Legrini, 1993 ; Nogueira, 2007).



Estudos revelam que a velocidade de degradação é dependente da concentração de peróxido, aumentando até um valor ótimo, a partir da qual ocorre um efeito inibitório. Em altas concentrações de radical hidroxila, ocorrem reações competitivas, pois estes radicais tendem à recombinação, regenerando peróxido, ou reagindo de acordo com o seguinte esquema : (Andreozzi, 2000).



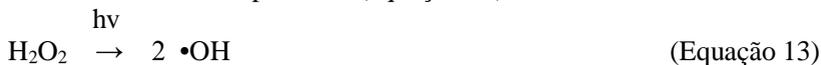
As reações 9, 10 e 12 consomem radical hidroxila e diminuem a probabilidade de oxidação. Radicais HO_2^{\bullet} são produzidos através da reação representada pelo esquema 9, mas estes são muito menos reativos que os radicais hidroxila. Em todos os casos, é necessário determinar a concentração ótima de peróxido de hidrogênio para evitar um excesso que poderia retardar a degradação, e isso depende da concentração e da natureza química do poluente (Litter, 2005).

1.3.1.3. H_2O_2 / UV

O processo que combina peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta é mais eficiente do que o uso de cada um desses elementos separadamente. A combinação de H_2O_2 com os raios UV gera grande produção de radicais hidroxila, que são altamente oxidantes.

Goi e Trapido (2002) relataram que a degradação de nitrofenóis é acentuadamente acelerada ao se adicionar o peróxido de hidrogênio ao tratamento com radiação UV. Benitez *et al.* (1999) também encontraram uma grande melhora na combinação de peróxido de hidrogênio com luz UV se comparado à simples fotodegradação de carbofuranos.

Segundo Huang *et al.* (1993) e Legrini *et al.* (1993), o mecanismo mais comumente aceito para a fotólise de peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta é a quebra da molécula em radicais hidroxila com um rendimento de dois radicais hidroxila para cada molécula de peróxido, conforme pode ser observado na equação 13. Contudo, existe a possibilidade de recombinação desses radicais, transformando-se em peróxido (equação 14).



O processo fotoquímico é mais eficiente em meio alcalino, pois a concentração do ânion conjugado do peróxido de hidrogênio aumenta com o aumento do pH. (Reyes *et al.*, 1998).

1.3.1.4. Ozônio

O ozônio é um gás incolor de odor pungente. É um poderoso oxidante e bactericida. Ele é a forma triatômica do oxigênio e, em fase aquosa, se decompõe rapidamente em oxigênio e espécies radicalares (Kunz *et al.*, 2002). As equações 15 e 16 mostram a formação do ozônio:



Existem dois tipos de reações envolvendo o ozônio: direta, onde a molécula de ozônio reage diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas, via adição eletrofílica; e indireta, através de reações radicalares, principalmente com radical hidroxila (Kunz *et al.*, 2002).



O radical hidroxila pode reagir com o ozônio da seguinte forma:



Com o decaimento de $\text{HO}_4^{\bullet-}$ para $\text{O}_2 + \text{HO}_2^{\bullet-}$ a reação em cadeia pode começar de novo. Substâncias que convertem radical hidroxila para radicais $\text{O}_2^{\bullet-}$ e/ou $\text{HO}_2^{\bullet-}$ promovem a reação em cadeia e, devido a isto, são chamados promotores. Moléculas orgânicas podem agir como promotores:



Se o oxigênio estiver presente, radicais orgânicos peroxi (ROO^\bullet) podem ser formados. Estes podem reagir em seguida, eliminando $\text{O}_2^{\bullet-} / \text{HO}_2^{\bullet-}$ e entrando na reação em cadeia:



Na finalização os radicais reagem entre si ou com outras moléculas para formar uma molécula inerte. As reações finais produzem espécies não radicalares a partir de espécies radicalares.



A taxa de geração desses radicais hidroxila é altamente dependente do pH e há uma forte tendência de aumentar em pH alcalino (Esplugas *et al.*, 2002).

A ozonização vem sendo proposta com um pré-tratamento para efluentes que contenham compostos recalcitrantes, com o objetivo de aumentar a biodegradabilidade dessas águas residuárias e também na desinfecção de águas (Chang *et al.*, 2002). A oxidação de compostos orgânicos por ozônio em água conduz a produtos oxigenados e ácidos

com baixa massa molecular, que em geral são mais biodegradáveis (Contreras *et al.*, 2003).

1.3.1.5. Ozônio/UV

O sistema ozônio com irradiação UV é interessante na degradação de compostos orgânicos, pois nesse sistema coexistem três processos de degradação: a fotólise direta, a ozonização direta e a oxidação por radicais hidroxila, que geram reações rápidas e não seletivas (Beltrán *et al.*, 1994, 1995).

A conversão se inicia com a fotólise do ozônio, gerando peróxido de hidrogênio. Em seguida, o íon hidroperóxido (HO_2^-) pode reagir com ozônio para formar O_3^- e radicais hidroxila. Essas espécies iniciam uma reação em cadeia e, como resultado, compostos refratários à simples ozonização podem ser convertidos a dióxido de carbono e água. A reação envolvida nesse sistema pode ser expressa segundo a equação 26:



1.4. Técnicas Analíticas empregadas no monitoramento dos processos oxidativos

1.4.1. Espectrometria de Fluorescência Molecular

O método fluorimétrico está estreitamente relacionado com a espectrofotometria de absorção molecular. Depois das moléculas terem absorvido energia radiante e de terem sido excitadas para um estado eletrônico de mais alta energia, tendem a perder o excesso de energia para regressarem ao estado eletrônico fundamental. A fluorescência consiste na emissão imediata de luz (tempo da ordem de 10^{-6} - 10^{-10} segundos) por uma molécula que tenha absorvido radiação. A liberação mais lenta da energia absorvida é conhecida como fosforescência. Também existe uma distinção teórica entre os dois fenômenos: a fluorescência resulta de uma transição singlete-singlete, ao passo que é uma transição triplete-singlete que determina a fosforescência (Willard, 1974).

1.4.2. Cromatografia a gás bidimensional abrangente (GC × GC)

A primeira tentativa de utilizar uma separação bidimensional foi realizada por Simmons e Snyder em 1958. Este e outros trabalhos mais antigos de GC-GC empregavam sistemas à base de válvulas para conectar as duas colunas e fracionar o efluente da primeira coluna, transferindo-o para a segunda. Alguns problemas estavam associados a estes sistemas, como por exemplo atividade catalítica de partes metálicas das mesmas e alargamento de banda devido ao volume morto e à sorção de componentes nas superfícies das válvulas (Simmons *et al.*, 1958). Somente cerca de trinta anos depois nasceu a cromatografia bidimensional abrangente (GC × GC), através da contribuição genial do professor John Phillips e seu grupo de pesquisa (Liu *et al.*, 1991). O método é baseado na hifenação de duas colunas capilares de diferentes seletividades conectadas através de um dispositivo modulador, geralmente baseado em um dispositivo criogênico.

A grande vantagem de GC × GC frente à GC unidimensional é a grande capacidade de pico da técnica, ou seja, o número máximo de compostos que podem ser separados em uma mesma análise. Outra diferença é a forma de representação gráfica dos cromatogramas. O registro do sinal do detector em função do tempo em um sistema GC × GC é uma seqüência contínua e encadeada dos cromatogramas curtos para cada fração eluída na segunda dimensão. A partir desse registro digitalizado, e conhecido o período de modulação (intervalo de tempo para cada ciclo de modulação) pode-se construir gráficos tridimensionais sinal do detector × tempo de retenção da 2ª coluna. Na Figura 3 uma banda cromatográfica larga, consistindo de três analitos não separados na 1ª D (A), é fracionada e eluída na segunda dimensão, gerando um cromatograma bruto (B). Cada um dos cromatogramas individuais das frações pode ser destacado no cromatograma bruto (C) e a partir deles pode-se gerar gráficos sinal × t_{R1} × t_{R2} como diagrama tridimensional (3D Plot, D) como uma série de curvas de nível monocromáticas chamadas de diagrama de contorno (E), ou usando escalas cromáticas de intensidade de sinal, o diagrama de cores (F). Outro aspecto fundamental de GC × GC também pode ser destacado nessa figura. A compressão das bandas cromatográficas decorrente da modulação ocasiona um aumento significativo da detectabilidade: ao

invés de eluir como um pico largo e pouco intenso, cada analito elui como uma série de picos estreitos e intensos (altas relações sinal/ruído), sendo facilmente detectados (Pedroso *et al.*, 2009).

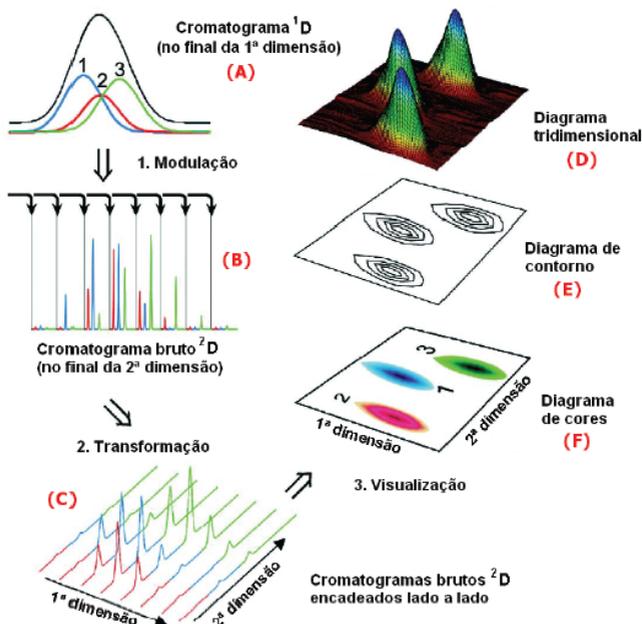


Figura 3. Construção de diagramas tridimensionais sinal \times $^1t_R \times$ 2t_R em GC \times GC. Adaptado de Dalluge *et al.*, 2003).

O poder de separação de GC \times GC tem sido demonstrado em diferentes áreas. Porém, suas aplicações para amostras petroquímicas e para caracterização de aromas naturais e óleos essenciais são especialmente ilustrativas do seu potencial, dada a complexidade desses materiais e a relevância dos problemas analíticos a eles associados. No entanto, inúmeros trabalhos vem sendo realizados. Gaines e colaboradores aliaram a SPME à GC \times GC para análise quantitativa de compostos oxigenados (MTBE e EBE) e aromáticos (BTEX) em nível de traços em amostras de água. Xu e colaboradores desenvolveram um sistema muito interessante para monitoramento *in situ* de VOC

(Compostos orgânicos voláteis) na atmosfera de Creta, envolvendo um equipamento GC × GC – FID com modulador criogênico de jato duplo. No que diz respeito a quantificar classes específicas de contaminantes derivados de petróleo em amostras de solo, o trabalho de Hyotylainen e colaboradores (2002) pode ser destacado. O grupo de pesquisadores quantificou PAH e PCB em uma amostra certificada de solo, a fim de comprovar a eficiência do modulador criogênico de duplo jato de dióxido de carbono desenvolvido por eles.

Assim, pode-se esperar um grande acréscimo de novas informações, redução do tempo de preparo de amostras e custos mais competitivos em um futuro próximo utilizando a técnica de GC × GC. Outras aplicações deverão surgir, facilitando o desenvolvimento e a utilização de métodos analíticos confiáveis e, conseqüentemente, a geração de informação analítica inédita (Von Muhlen *et al.*, 2006).

2. OBJETIVOS

Avaliar a degradação de compostos orgânicos presentes no óleo diesel, em meio aquoso, por meio de métodos oxidativos avançados e identificar qualitativamente os subprodutos formados.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver metodologias para a degradação dos compostos orgânicos presentes no óleo diesel por fotólise direta, sistema UV/peróxido, peróxido, ozônio e sistema ozônio/UV.

Utilizar ferramentas estatísticas através da otimização experimental em cada uma das metodologias, a fim de estudar a influência de cada um dos seguintes parâmetros na degradação do diesel: concentração do óleo, pH da solução, tempo de degradação, adição de oxidante (peróxido de hidrogênio) e melhor concentração deste e vazão de ozônio.

Acompanhar a degradação por espectrometria de fluorescência, monitorando-se comprimentos de onda de excitação e emissão.

Identificar qualitativamente os subprodutos formados por cromatografia gasosa abrangente acoplada à espectrometria de massas com analisador de massas quadrupolo (GC×GC-qMS).

Comparar os métodos desenvolvidos a fim de prever qual seria mais eficiente em casos de remediação de água contaminada por óleo diesel.

3. METODOLOGIA

3.1. Instrumentação

Para o preparo e homogeneização da mistura termodinamicamente estável de óleo diesel foi utilizado um ultra-som, Ultra Cleaner 1400 Unique, Callmex. Durante os processos de degradação de óleo diesel, a fim de que a mistura se mantivesse homogênea e em agitação constante, foi empregado um agitador magnético, DI03, Dist.

Nos processos de degradação controlou-se a temperatura por meio de um banho termostático, MOBTC 99-20, Microquímica ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Para controle do pH reacional foi utilizado o pHmetro Sensoglass.

Um sistema de ozonização comercial (Ozonizador RX-T, Ricozon) foi utilizado nos processos que envolvem ozônio. Este sistema possibilitou a transformação de oxigênio medicinal comprimido em ozônio.

Para monitorar a degradação do óleo em solução aquosa durante as etapas de otimização dos processos oxidativos foi utilizado um espectrômetro de luminescência Perkin Elmer LS-5B (650 nm).

Um estudo foi realizado por intermédio de um cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas GCMS-QP2010 Plus, da Shimadzu, para identificar a formação de subprodutos oriundos dos processos oxidativos utilizados.

3.2. Reagentes químicos

Amostras de óleo diesel comercial B₅ foram adquiridas em um posto de combustíveis de Florianópolis. O óleo foi utilizado para o preparo das misturas termodinamicamente estáveis de diesel em água, que foram preparadas diariamente.

Soluções aquosas de ácido clorídrico (Cromoline Química Fina, Diadema, SP) e de hidróxido de sódio P.A. (Grupo Química, Rio de Janeiro, RJ) foram preparadas e, a partir destas, foram feitas as soluções diluídas, que serviram para o ajuste do pH do meio reacional.

Alíquotas de peróxido de hidrogênio P.A. (Vetec Química Fina, Rio de Janeiro, RJ) foram adicionadas ao sistema reacional nos processos que estudam o efeito deste oxidante, como UV/peróxido e apenas peróxido.

Oxigênio medicinal comprimido (oxidante 5.1, White Martins) foi utilizado para a formação do ozônio nos processos de oxidação.

Etanol UV/HPLC espectroscópico (Vetec Química Fina, Rio de Janeiro, RJ) foi usado para a diluição das amostras degradadas de óleo diesel, anteriormente à leitura no espectrômetro de luminescência.

3.3. Condições reacionais

Um reator fotolítico de vidro foi construído para a realização dos ensaios de degradação. Este consiste em uma cavidade de quartzo, onde permanece a solução aquosa a ser degradada, e uma lâmpada UV-C (254 nm) (Creator Lighting UV&IR Co. Ltd., China) de potência de 13 W (Figura 1). Foram mantidos constantes os parâmetros: volume de amostra (200 mL) e temperatura (25°C). Os parâmetros operacionais das análises de fluorescência foram otimizados univariadamente. O comprimento de onda de excitação foi estudado entre 250 e 285 nm, com intervalos de 5 nm. A velocidade de varredura foi avaliada entre 30 e 480 nm s⁻¹. A abertura das fendas de entrada e saída do monocromador e do detector foram variadas de 2,5 a 10 nm. A degradação foi acompanhada por espectrometria de fluorescência utilizando os parâmetros acima otimizados, monitorando-se o comprimento de onda de emissão em 329 nm, excitando-se em 265 nm. Foram realizadas leituras de alíquotas de amostra em intervalos de 5 minutos nos processos oxidativos que utilizaram ozônio e em intervalos de 15 minutos nos demais, a fim de melhor acompanhar a degradação.



Figura 4. Reator fotolítico usado nos experimentos de fotólise da mistura termodinamicamente estável de óleo diesel.

3.4. Otimizações com planejamento experimental multivariado

Para a otimização de cada um dos processos de degradação foi empregado um planejamento composto central em cinco níveis.

3.4.1. Processo de degradação utilizando UV

Os fatores e níveis utilizados no planejamento realizado para otimizar este processo de degradação estão descritos na Tabela 6. Este consiste de onze experimentos (Tabela 7).

Tabela 6. Fatores e níveis utilizados no planejamento composto central do processo de degradação utilizando UV.

Fator	Níveis codificados				
	-1,4	-1	0	1	1,4
[diesel] mg L ⁻¹	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0
pH	2,00	4,25	6,50	8,75	11,00

Tabela 7. Ensaios requeridos para a otimização do processo de degradação utilizando UV.

Ensaio	pH	[diesel] mg L ⁻¹
1	4,25	80,0
2	4,25	40,0
3	8,75	40,0
4	8,75	80,0
5	2,00	60,0
6	11,00	60,0
7	6,50	20,0
8	6,50	100,0
9c	6,50	60,0
10c	6,50	60,0
11c	6,50	60,0

3.4.2. Processos de degradação utilizando peróxido e UV/peróxido

Os fatores e níveis utilizados no planejamento empregado no processo de degradação com peróxido encontram-se na Tabela 8. Foram realizados dezessete experimentos, conforme descritos na Tabela 9, em que as variáveis (pH, concentração de óleo diesel e concentração de peróxido) foram estudadas. O mesmo planejamento foi aplicado para o processo de oxidação UV/peróxido.

Tabela 8. Fatores e níveis utilizados no planejamento composto central dos processos de degradação utilizando peróxido e UV/peróxido.

Fator	Níveis codificados				
	-1,68	-1	0	1	1,68
[diesel] mg L ⁻¹	13,0	30,0	55,0	80,0	97,0
[peróxido] mg L ⁻¹	62,5	250,0	525,0	800,0	987,5
pH	2,0	4,0	7,0	10,0	12,0

Tabela 9. Ensaios requeridos para a otimização dos processos de degradação utilizando peróxido e UV/peróxido.

Ensaio	pH	[diesel] mg L ⁻¹	[peróxido] mg L ⁻¹
1	4,0	30,0	250,0
2	4,0	80,0	250,0
3	4,0	30,0	800,0
4	4,0	80,0	800,0
5	10,0	30,0	250,0
6	10,0	80,0	250,0
7	10,0	30,0	800,0
8	10,0	80,0	800,0
9	2,0	55,0	525,0
10	12,0	55,0	525,0
11	7,0	55,0	62,5
12	7,0	55,0	987,5
13	7,0	13,0	525,0
14	7,0	97,0	525,0
15c	7,0	55,0	525,0
16c	7,0	55,0	525,0
17c	7,0	55,0	525,0

3.4.3. Processos de degradação utilizando ozônio e ozônio/UV

A concentração de óleo diesel, vazão de oxigênio e o pH foram estudados no processo de degradação envolvendo ozônio. Os fatores e níveis utilizados estão descritos da Tabela 10. Para isso, dezessete experimentos foram conduzidos e estão representados na Tabela 11.

Tabela 10. Fatores e níveis utilizados no planejamento composto central dos processos de degradação utilizando ozônio.

Fator	Níveis codificados				
	-1,68	-1	0	1,68	1,4
[diesel] mg L ⁻¹	13,0	30,0	55,0	80,0	97,0
Vazão de oxigênio mL min ⁻¹	1,3	2,0	3,0	4,0	4,7
pH	2,0	4,0	7,0	10,0	12,0

Tabela 11. Ensaios requeridos para a otimização dos processos de degradação utilizando ozônio.

Ensaio	pH	[diesel] mg L ⁻¹	Vazão de oxigênio mL min ⁻¹
1	4,0	30,0	2,0
2	4,0	80,0	2,0
3	4,0	30,0	4,0
4	4,0	80,0	4,0
5	10,0	30,0	2,0
6	10,0	80,0	2,0
7	10,0	30,0	4,0
8	10,0	80,0	4,0
9	2,0	55,0	3,0
10	12,0	55,0	3,0
11	7,0	55,0	1,3
12	7,0	55,0	4,7
13	7,0	13,0	3,0
14	7,0	97,0	3,0
15c	7,0	55,0	3,0
16c	7,0	55,0	3,0
17c	7,0	55,0	3,0

Os efeitos de cada uma das variáveis nos planejamentos acima descritos foram analisados em relação à degradação de diesel e tempo de degradação, utilizando como ferramenta o programa computacional STATISTICA versão 7.0.

3.5. Identificação de subprodutos

A extração dos subprodutos formados foi feita com 30 mL de diclorometano em funil de separação. Em seguida, rotaevaporado até 1 mL. A identificação dos subprodutos formados foi realizada por (GC-MS), adaptada ao trabalho com GC×GC-qMS, desenvolvido no Laboratório de Cromatografia Gasosa e Técnicas de microextração, no Instituto de Química da Unicamp, coordenado pelo professor Fabio Augusto. O modulador foi mantido desligado para realizar as corridas unidimensionais convencionais, uma vez que o equipamento onde foram realizadas as separações GC×GC é o mesmo. A coluna capilar de sílica fundida utilizada foi uma HP-5 (5% de fenil-polidimetilsiloxano), de

30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de fase estacionária. A segunda coluna utilizada, também capilar de sílica fundida, DB-Wax (polietilenoglicol – PEG), foi de 1 m de comprimento, 0,1 mm de diâmetro interno e 0,1 μm de espessura de fase estacionária. O programa de temperatura da coluna foi de 100°C até 240°C, a uma taxa de aquecimento de 3°C min^{-1} . O tempo de isoterma foi de 40 min. O gás de arraste utilizado foi o Hélio (6,0 FID), a uma vazão de 0,6 mL min^{-1} . As amostras foram injetadas no modo split (1:25). Os dados foram adquiridos no modo full scan, com varredura na faixa de 60 a 400 m/z . A temperatura da fonte de íons foi de 200°C e os compostos foram registrados com uma frequência de 25 Hz. Os compostos foram tentativamente identificados por comparação com os espectros de massas da Biblioteca Nist.

As análises GC \times GC-qMS foram realizadas utilizando o mesmo cromatógrafo e mesmas condições operacionais e programa de temperatura descritos para GC-qMS. O período de modulação foi de 6 segundos. A temperatura do modulador coincide com a temperatura do forno pois não há forno secundário e o modulador fica em contato direto com a atmosfera do forno do cromatógrafo. Os dados foram adquiridos pelo software GCMS Solutions, Shimadzu e processados usando o software GC Image 2.1, LLC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para possibilitar as leituras no espectrômetro de fluorescência foi necessário obter uma mistura termodinamicamente estável de óleo diesel em água. Deste modo a concentração máxima alcançada foi de 100 mg L^{-1} . Ainda assim, para as análises neste equipamento foi necessária a solubilização em etanol para viabilizar uma melhor leitura, utilizando-se 2,7 mL de etanol para cada 300 μL de amostra.

O comprimento de onda de excitação foi estudado entre 250 e 310 nm, em intervalos de 5 nm, sendo 265 nm o melhor resultado. A velocidade de varredura foi avaliada entre 30 e 480 nm s^{-1} , sendo 30 nm s^{-1} o melhor resultado obtido. A faixa espectral estudada foi de 250 nm a 500 nm.

A fluorescência no diesel é devido principalmente aos BTEX, HPA e porção asfáltica (Ereno, 20004). As intensidades máximas dos picos de fluorescência (Figura 5) foram registradas em 315, 328 e 356 nm, região característica de aromáticos ou derivados.

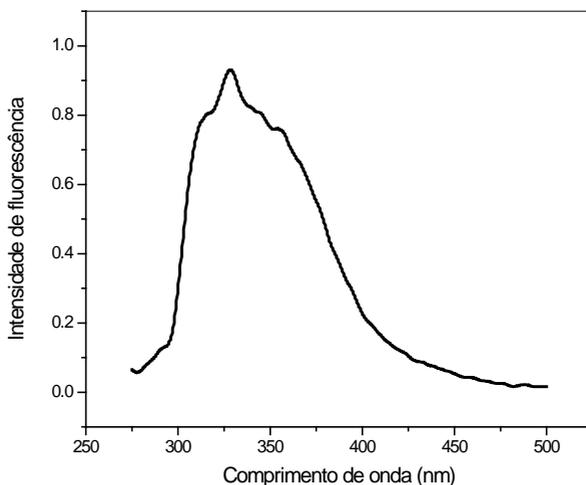


Figura 5. Espectro de fluorescência obtido para a amostra de óleo diesel em água/etanol.

4.1. Otimização multivariada dos processos de oxidação avançada

Em todos os processos oxidativos estudados neste trabalho o tempo não foi considerado como uma variável no planejamento, pois foi observado em testes preliminares univariados que a porcentagem de degradação sempre era maior no maior tempo. Portanto, estes testes foram realizados a fim de se estabelecer o tempo de máxima degradação e a partir disto realizar os ensaios de planejamento multivariado sob este tempo pré-determinado. Foram realizadas três repetições de cada ensaio e o desvio padrão relativo obtido foi menor que 10% em todos os processos.

4.1.1. Sistema UV

A solução aquosa de óleo diesel foi submetida à fotólise direta no reator fotolítico utilizando lâmpada de UV de 13 W. Os parâmetros avaliados neste sistema foram pH e concentração de óleo diesel em um planejamento composto central, observando como resposta a porcentagem de remoção em 60 minutos. A superfície de resposta gerada está representada na Figura 6.

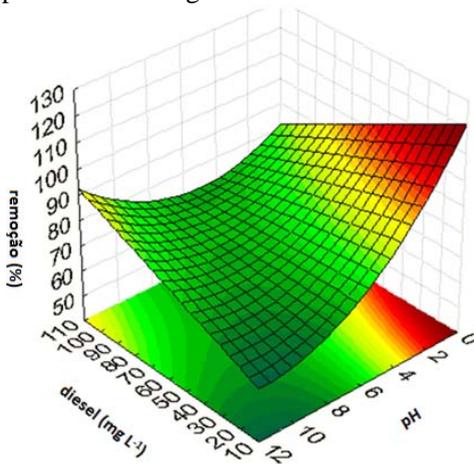


Figura 6. Superfície de resposta gerada para a degradação de óleo diesel em meio aquoso por fotólise direta após 60 minutos de tratamento.

Conforme pode ser observado na Figura 6, valores de pH nos níveis inferiores (em torno de 2) contribuem para uma degradação mais efetiva. Em valores de pH maiores que 2 a degradação não é satisfatória, possivelmente devido à formação de subprodutos mais polares, que são formados em pH menos ácido ou básico, e mais solúveis em água, tornando-se mais resistentes à degradação (Mokrini *et al.*, 1997).

Embora todas as respostas tenham sido obtidas em 60 minutos, alíquotas de amostra foram analisadas de 15 em 15 minutos, a fim de observar o comportamento da degradação durante o tempo de fotólise. Analisando o planejamento realizado com o tempo de reação, observou-se que o maior tempo de exposição à radiação favorece a degradação, conforme estudos já realizados (Nicodem *et al.*, 1994), independentemente da concentração de diesel utilizada (Figura 7).

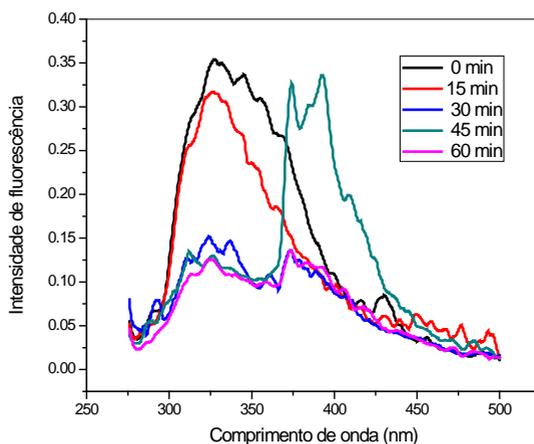


Figura 7. Espectro de fluorescência de óleo diesel (100 mg L^{-1}) em solução aquosa (pH 2) no sistema UV em diferentes tempos de reação.

Na Figura 7, no tempo de 45 minutos visualiza-se um aumento na intensidade de fluorescência em torno de 375 nm, devido à formação de subproduto transiente durante a fotólise direta, que em 60 minutos é praticamente todo degradado. Baseado nos resultados obtidos através do modelo da superfície de resposta foram escolhidas as condições de pH 2

e concentração de óleo diesel de 100 mg L^{-1} . A degradação nestas condições resultou numa remoção de 70,4 % (Tabela 12).

Tabela 12. Porcentagem de remoção de óleo diesel no sistema UV em 329 nm.

Tempo (min)	% Remoção
0	0,0
15	11,2
30	64,7
45	68,6
60	70,4

4.1.2. Sistema peróxido

O efeito de peróxido de hidrogênio como oxidante sem a presença de irradiação na degradação de diesel foi estudado. Neste processo de oxidação foram avaliadas as seguintes variáveis: pH, concentração de óleo diesel e concentração de peróxido de hidrogênio. Para este planeamento foram geradas as superfícies de resposta após 90 minutos de tratamento (Figuras 8 e 9).

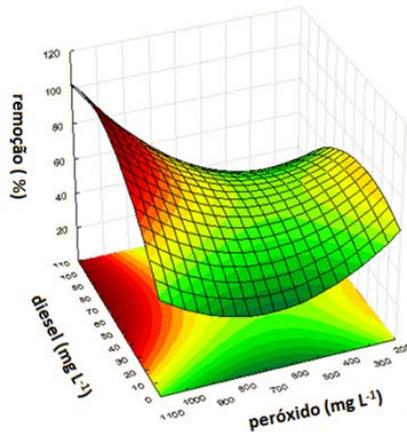


Figura 8. Superfície de resposta para a predição dos efeitos: concentração peróxido ($987,5 \text{ mg L}^{-1}$) e concentração de diesel (100 mg L^{-1}) na degradação de óleo diesel por peróxido de hidrogênio após 90 minutos de tratamento.

Conforme pode se observar na Figura 8, a concentração de peróxido de hidrogênio é um parâmetro importante a ser avaliado, pois quando utilizado em excesso, provoca um retardo na degradação, devido à autodecomposição de H_2O_2 em $\bullet\text{HO}_2$, com menor poder oxidante (1,78 e 1,70 V, respectivamente), conforme Equação 5. Uma razão de 10 vezes a concentração de peróxido em relação ao diesel proporcionou melhores resultados. Estudos anteriores observam uma certa constância quanto a esta relação. A fim de se obter uma melhor degradação, a concentração de peróxido utilizada deve ser levada em consideração em função da carga orgânica a ser degradada.

A Figura 9 representa a superfície de resposta gerada com relação aos parâmetros concentração de diesel e pH. O ponto de máximo desta superfície representa o melhor pH a ser utilizado, ou seja, pH tendendo ao nível máximo. Isto ocorre pois a concentração do ânion conjugado de peróxido de hidrogênio aumenta com o pH, e esta espécie aumenta a produção de radical hidroxila, aumentando o poder de degradação (Litter, 2005). A concentração de óleo diesel é uma variável independente e não é observada variação na porcentagem de remoção na faixa estudada (13 a 97 mg L^{-1}). Baseado nisso, o controle mais rigoroso deve ser em relação ao pH, principalmente em amostras que possam conter íons como carbonatos, cloretos, entre outros, que em determinados valores de pH podem agir como sequestradores de radical hidroxila (Cruz, 2000). Portanto, para a aplicação desta técnica em amostras reais, tais fatores devem levados em consideração na escolha de melhor faixa de pH a ser utilizada.

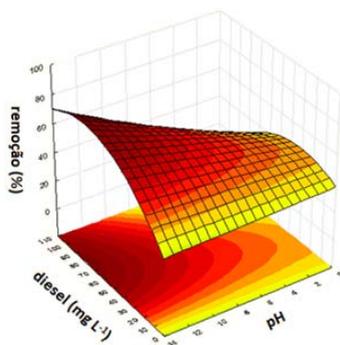


Figura 9. Superfície de resposta para a predição dos efeitos pH e concentração de óleo diesel na degradação de diesel por H_2O_2 após 90 minutos.

Avaliando o tempo (Tabela 13), a porcentagem de remoção de óleo diesel utilizando o sistema H_2O_2 (Concentração de diesel 100 mg L^{-1} e concentração de peróxido $987,5 \text{ mg L}^{-1}$) apresentou máximo valor em 30 minutos de reação (70,4%), porém esse valor diminuiu e ficou em torno de 50%, o que não representa uma boa eficiência de degradação, pois está formando subprodutos que não são posteriormente degradados. O processo teria melhor remoção se fosse interrompido em 30 minutos, evitando a formação de determinados subprodutos. Isto pode ser melhor visualizado na Figura 10, correspondente à Tabela 13.

Tabela 13. Porcentagem de remoção de óleo diesel no sistema peróxido.

Tempo (min)	% Remoção
0	0,0
1	18,2
15	59,6
30	70,4
45	64,5
60	55,7
75	57,7
90	48,8

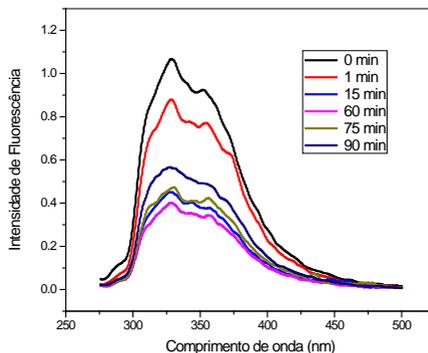


Figura 10. Espectro de fluorescência de óleo diesel (100 mg L^{-1}) em solução aquosa (pH 12) com peróxido a $987,5 \text{ mg L}^{-1}$ em diferentes tempos de reação no sistema peróxido.

Observou-se uma diminuição significativa na intensidade relativa de fluorescência nos picos 315, 328 e 356 nm, decorrente da degradação dos compostos poliaromáticos e/ou derivados, pelo rompimento da conjugação do sistema aromático, reduzindo assim a fluorescência desses compostos. Entretanto, a extensão do tempo de tratamento para 90 minutos ocasiona a formação de um ou mais subprodutos que fluorescem na região de 315 e 328 nm provavelmente decorrente da condensação de compostos aromáticos degradados em poliaromáticos. Tal subproduto poderia ser totalmente degradado caso o processo fosse estendido por um tempo superior a 90 minutos, uma vez que podemos observar que este subproduto se apresenta de forma transiente, ou seja, com uma velocidade de reação muito rápida, sendo provavelmente degradado em sua totalidade caso exposto a condições mais extremas (maior tempo). Melhores resultados seriam obtidos se fossem conciliados ao uso do peróxido a radiação UV. Estudos realizados (Hassemer, 2006) comprovam que a utilização destes métodos separadamente é menos eficiente que o uso combinado destes. O máximo de absorvância do H_2O_2 ocorre a 220 nm e, quando exposto a este comprimento de onda, peróxido de hidrogênio se decompõe em radical hidroxil em um rendimento quântico igual a 1 (um).

4.1.3. Sistema UV/peróxido

Segundo dados obtidos na literatura (Hassemer, 2006), a combinação UV/peróxido é mais eficiente do que o uso destes agentes oxidantes utilizados separadamente. Portanto, para verificar o efeito do agente oxidante H_2O_2 adicionado ao sistema UV, ensaios foram realizados a partir da solução aquosa de óleo diesel. Os parâmetros estudados neste sistema foram pH (2 a 12), concentração de óleo diesel (13 a 97 mg L^{-1}) e concentração de peróxido de hidrogênio ($62,5$ a $987,5\text{ mg L}^{-1}$). As superfícies de resposta obtidas neste processo após 105 minutos estão representadas nas Figuras 11 e 12.

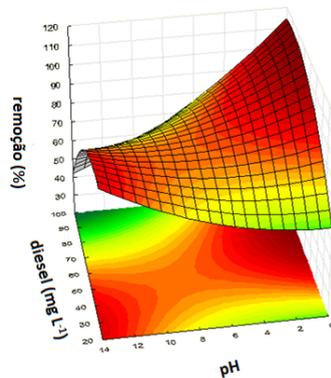


Figura 11. Superfície de resposta para a predição dos efeitos pH \times concentração de óleo diesel para o sistema UV/peróxido empregado na degradação de diesel após 105 minutos de tratamento.

Observa-se que a variação de pH apresenta duas regiões de máximo (pH 2 e 12) e mesmo observando uma melhor resposta em pH 2, optou-se por trabalhar em pH 12 pois o processo fotoquímico é mais eficiente em meio alcalino. Andreozzi *et al.*(1999) relataram que a fotólise do H_2O_2 aquoso é dependente do pH e cresce na medida em que condições mais alcalinas são usadas. Isto ocorre devido ao alto coeficiente de absorvidade molar do ânion HO_2^- , que a 254 nm é de $240 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Além disso, utiliza-se pH alcalino para evitar a ação de íons seqüestradores de radicais hidroxila como carbonatos, que em amostras reais poderiam prejudicar a eficiência de remoção do processo utilizado. Podemos observar que a porcentagem de remoção nestas condições não é satisfatória para degradar altas concentrações de diesel, entretanto isto pode ser contornado estendendo-se o tempo de radiação ao qual a amostra é submetida, garantindo-se assim melhores taxas de remoção.

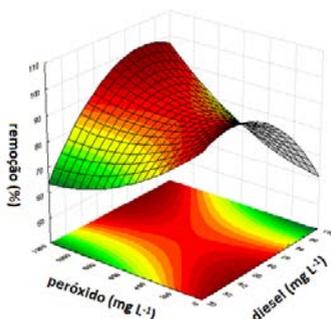


Figura 12. Superfície de resposta obtida para a predição dos efeitos concentração de peróxido \times concentração de óleo diesel empregados na degradação de diesel em solução aquosa por UV/peróxido (pH 12) após 105 minutos de tratamento.

A superfície de resposta gerada para as variáveis concentração de peróxido e de óleo diesel revela que a concentração de peróxido a ser adicionada ao sistema reacional é dependente da concentração de diesel a ser degradada, dados que corroboram com a literatura (Teixeira e Jardim, 2004), onde a concentração de H_2O_2 deve ser proporcional a carga orgânica do efluente a ser tratado. Assim, optou-se por utilizar o nível superior, pois 200 mg L^{-1} poderia não ser suficiente durante a reação. Sendo assim, de acordo com valor escolhido para peróxido, a concentração de óleo diesel utilizada foi 60 mg L^{-1} , embora valores entre 30 e 70 mg L^{-1} pudessem ser adotados.

Este sistema apresentou uma boa eficiência de remoção (95,1% em 105 minutos de reação), comprovando que peróxido e radiação ultravioleta utilizados simultaneamente melhoram o processo de degradação (Tabela 14).

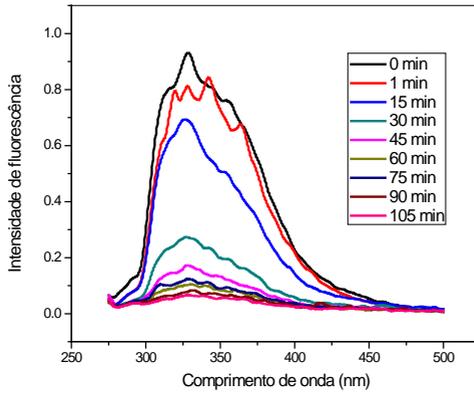


Figura 13. Espectro de fluorescência de óleo diesel (60 mg L^{-1}) em solução aquosa (pH 12) com peróxido a $987,5 \text{ mg L}^{-1}$ em diferentes tempos de reação no sistema UV/peróxido.

Tabela 14. Porcentagem de remoção de óleo diesel no sistema UV/peróxido.

Tempo (min)	Remoção %
0	0,0
1	13,3
15	26,6
30	72,5
45	83,6
60	88,8
75	91,0
90	93,6
105	95,1

4.1.4. Sistema Ozônio

O processo de degradação envolvendo ozônio foi monitorado em intervalos de cinco minutos, pois ocorre de forma mais rápida que os métodos acima discutidos. Foram obtidas superfícies de resposta após 40 minutos de tratamento por meio do planejamento multivariado

realizado (Figuras 14 e 15). Conforme observado na Figura 14, a superfície de resposta apresenta uma grande região de máximo, ou seja, em toda a faixa estudada não houve diferença significativa tanto para o pH quanto para a vazão de oxigênio. Com isso, pode-se afirmar que o processo não é governado pelo pH e sim pelo ozônio, cuja concentração mínima já é suficiente para acelerar o processo de degradação através da formação de radicais hidroxila, conforme observado nas Equações 13 e 14. Dessa forma, analisando os resultados obtidos com a literatura (Assalin *et al.*, 2007), foi escolhido o pH 8 para uma degradação mais efetiva.

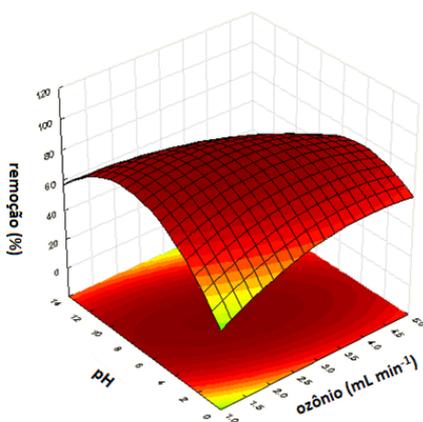


Figura 14. Superfície de resposta para a predição dos efeitos pH \times fluxo de ozônio ($2,5 \text{ mL min}^{-1}$) para o sistema ozônio empregado na degradação de diesel após 40 minutos de tratamento.

Confrontando a concentração de óleo diesel com a vazão de ozônio (Figura 15), observa-se que a vazão de ozônio apresenta região de máximo em praticamente toda a faixa estudada, diminuindo quando alcança o ponto máximo ($4,7 \text{ mL min}^{-1}$). Isso pode estar ocorrendo pois a vazão de ozônio alcança um máximo na produção de radicais hidroxila e o excesso não causa diferença expressiva no processo de degradação. A região de máximo da concentração de óleo diesel encontra-se nos níveis inferiores, porém optou-se por realizar a degradação utilizando o ponto máximo (100 mg L^{-1}) a fim de verificar a eficiência deste processo oxidativo, pois 10 mg L^{-1} seria degradado muito rapidamente.

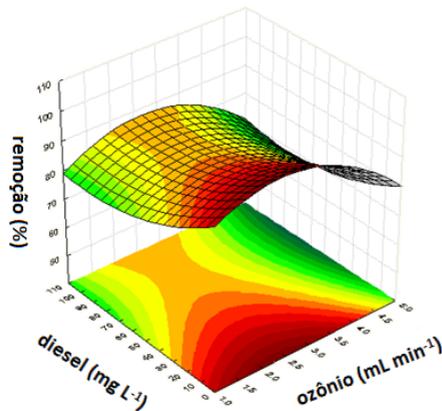


Figura 15. Superfície de resposta para a predição dos efeitos fluxo de ozônio \times concentração de óleo diesel para o sistema ozônio empregado na degradação de diesel após 40 minutos de tratamento.

Analisando o tempo, a porcentagem de remoção de óleo diesel utilizando ozônio apresentou uma boa eficiência de remoção, com máximo em 40 minutos de reação (71,0%), sob vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ e pH 8. Estes resultados podem ser melhorados aumentando o tempo de reação, o que ocasionaria uma maior degradação. O perfil do gráfico de fluorescência durante o processo de degradação pode ser observado na Figura 16 e a porcentagem de remoção obtida nos tempos de análise encontra-se na Tabela 15.

Tabela 15. Porcentagem de remoção de óleo diesel no sistema ozônio.

Tempo (min)	% Remoção
0	0,0
5	33,1
10	44,8
15	47,9
20	53,8
25	53,8
30	62,7
35	67,3
40	71,0

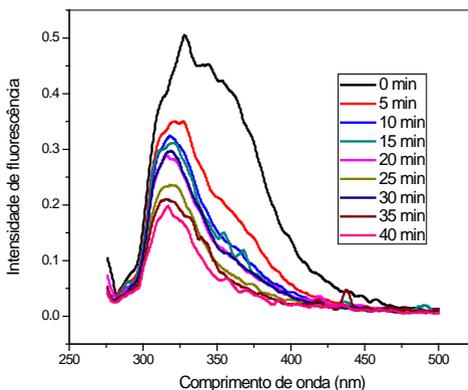


Figura 16. Espectro de fluorescência de óleo diesel (100 mg L^{-1}) em solução aquosa (pH 8) em diferentes tempos de reação no sistema ozônio.

4.1.5. Sistema Ozônio/UV

O processo de degradação utilizando ozônio e radiação ultravioleta foi o mais eficiente entre os estudados neste trabalho. Em apenas cinco minutos de reação, 56,2% de degradação foi obtido, conforme pode ser observado na Tabela 16.

Tabela 16. Porcentagem de remoção de óleo diesel no sistema ozônio/UV.

Tempo (min)	% Remoção
0	0,0
5	56,2
10	73,9
15	85,8
20	92,6
25	94,3
30	95,7

De acordo com o planejamento multivariado realizado, foram escolhidas as melhores condições reacionais a fim de se obter o máximo de degradação. A Figura 17 mostra o comportamento observado para as

variáveis pH versus vazão de ozônio. Através da análise da superfície de resposta, pode-se observar que praticamente toda a faixa de pH estudada poderia ser utilizada, sem grande efeito na porcentagem de degradação. No entanto, a região de máximo encontra-se em pH levemente alcalino, em torno de 8, e este foi o escolhido a fim de se obter os melhores resultados possíveis e o menor tempo de análise. O ozônio foi adotado em $3,0 \text{ mL min}^{-1}$, pois de acordo com a superfície obtida apresenta boa eficiência no processo. Além disso, o excesso de ozônio poderia acarretar em uma diminuição na remoção, pois boa parte da radiação seria utilizada para gerar radicais hidroxila a partir do excesso de ozônio, diminuindo assim a eficiência do processo.

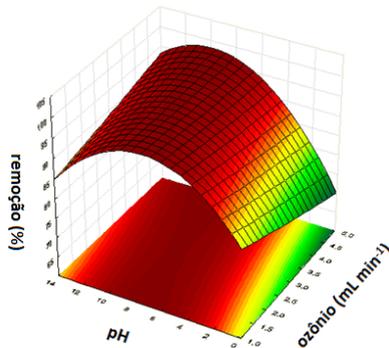


Figura 17. Superfície de resposta para a predição dos efeitos vazão de ozônio \times pH para o sistema ozônio/UV empregado na degradação de diesel após 30 minutos de tratamento.

O comportamento da variável concentração de óleo diesel versus vazão de ozônio pode ser observado na figura a seguir. Novamente existe uma grande região de máximo na faixa estudada. Assim, analisando o tempo e a superfície de resposta obtida, optou-se por trabalhar na concentração máxima de óleo diesel (100 mg L^{-1}), já que neste método era possível uma degradação rápida.

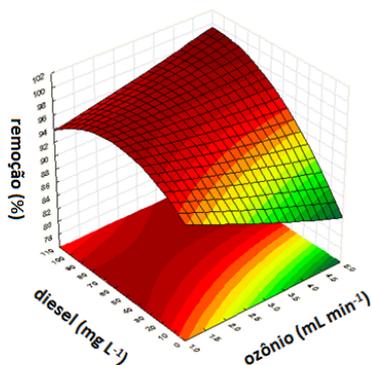


Figura 18. Superfície de resposta para a predição dos efeitos vazão de ozônio × concentração de óleo diesel para o sistema ozônio/UV empregado na degradação de diesel após 30 minutos de tratamento.

O perfil dos espectros de fluorescência pode ser analisado na Figura 19.

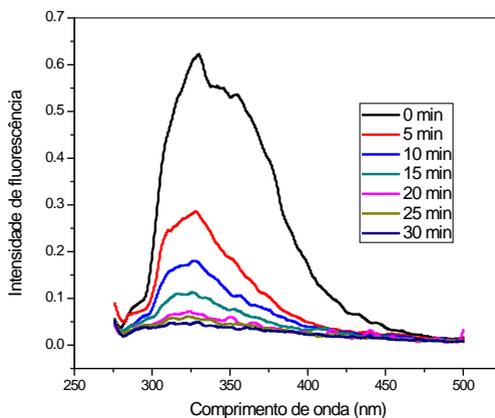


Figura 19. Espectro de fluorescência de óleo diesel (100 mg L^{-1}) em solução aquosa (pH 8) em diferentes tempos de reação no sistema ozônio/UV (fluxo de ozônio: 3 mL min^{-1}).

4.2. Comparação entre os processos de oxidação avançada utilizados

Após a otimização de todos os processos oxidativos, estes foram comparados entre si a fim de avaliar qual foi mais eficaz quanto ao tempo de tratamento e porcentagem de remoção de óleo diesel. Conforme pode ser visualizado na Figura 20, o melhor método utilizado foi o de ozônio/UV, pois alcançou o máximo de degradação no menor tempo. Em seguida, o método UV/peróxido também apresentou boa remoção (90%), porém levando um tempo maior (60 minutos). O sistema ozônio não foi tão eficiente, pois considerou-se apenas os 40 minutos iniciais de reação e a remoção alcançou apenas cerca de 71%.

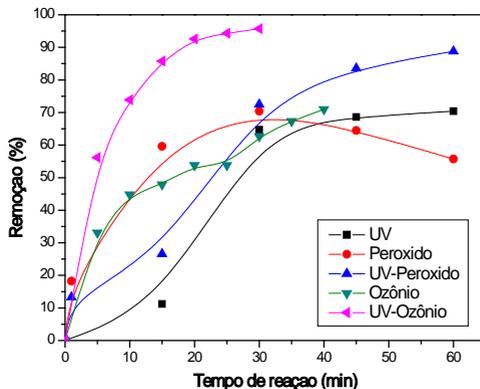


Figura 20. Comparação da remoção de óleo diesel nos processos de oxidação avançada utilizados.

4.3. Identificação dos subprodutos formados por cromatografia a gás

4.3.1. Identificação de compostos presentes no óleo diesel comercial

A identificação das classes de compostos presentes na amostra de óleo diesel comercial, antes e depois de submetidos aos processos de oxidação, foi realizada por GC-MS. Primeiramente, as amostras foram injetadas em um cromatógrafo a gás convencional acoplado com analisador de massas do tipo quadrupolo (Figura 21). Foi possível a

identificação dos principais compostos na amostra de diesel comercial (Apêndice 1). No entanto, os espectros de massa apresentavam muitos picos, o que dificultou a identificação exata dos compostos minoritários presentes no óleo diesel.

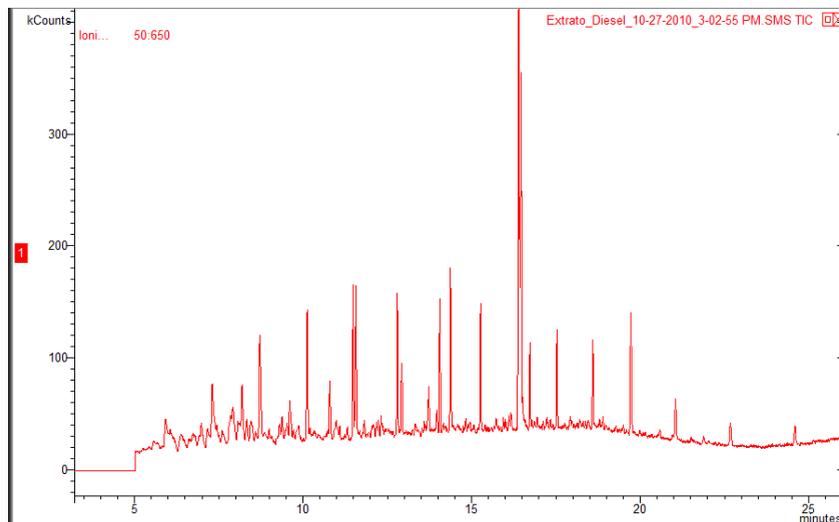


Figura 21. Cromatograma obtido por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas da amostra de óleo diesel não degradada.

Devido à complexidade do óleo diesel, procurou-se uma melhor separação das classes de compostos por cromatografia bidimensional abrangente (GC × GC). A Figura 22 representa o diagrama de cores da mesma amostra, onde as cores representam a intensidade do sinal de detecção. Neste, o eixo X representa o tempo de retenção na primeira dimensão e o eixo Y, o tempo de retenção na segunda dimensão. A distribuição das diferentes classes de compostos presentes no óleo diesel pode ser claramente visualizada e está de acordo com trabalhos anteriores, como o de Wang, que em 2005 realizou uma abordagem da separação de compostos presentes no óleo diesel por cromatografia bidimensional abrangente. Conforme pode ser observado na Figura 22, as principais classes de compostos presentes são constituídas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, entre os quais merecem

destaque naftalenos mono, di e trissubstituídos e monoaromáticos, hidrocarbonetos lineares (alcanos) e ésteres.

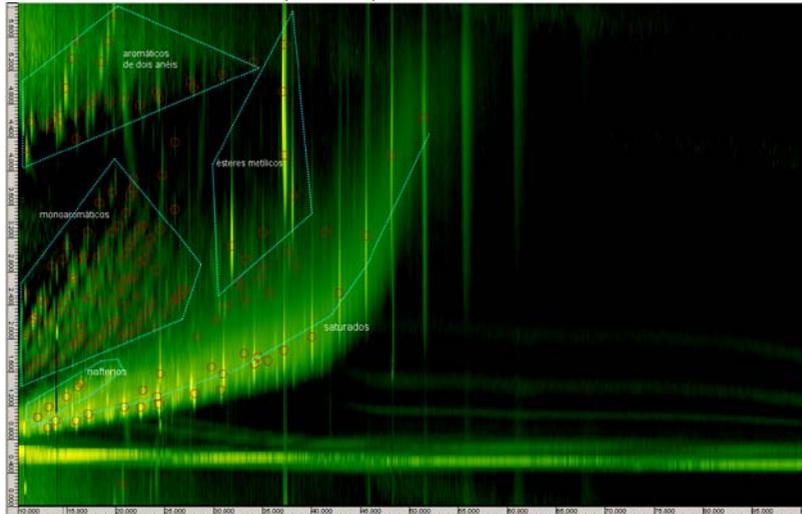


Figura 22. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel não-degradada.

4.3.2. Identificação de compostos após serem submetidos aos processos de oxidação.

Foram analisados os subprodutos obtidos a partir de cada método oxidativo, a fim de avaliar qual gera menos compostos. Uma evidência das mudanças ocorridas nas amostras degradadas é a quebra do padrão de estruturações observado no diesel, conhecido como efeito telhado, que possibilita a separação por classes de compostos e seus isômeros. Não se encontra nos diagramas de cores das amostras degradadas (Figuras 23, 24, 25, 26 e 27) a estruturação observada no óleo diesel (Figura 22), indicando que as séries de compostos semelhantes, pertencentes às diagonais da estruturação, foram "quebradas" ou desfeitas devido às transformações químicas sofridas pelas amostras.

Uma identificação precisa dos compostos pertencentes a tais séries não foi possível devido a limitações do equipamento empregado nas análises. O uso de *templates* auxilia na análise das transformações ocorridas nas amostras. Os *templates* são informações químicas

observadas em imagens (diagramas de cores) utilizadas como referência, de maneira que padrões similares de substâncias em imagens subsequentes podem ser reconhecidos. A Figura 23 mostra a sobreposição do *template* da amostra de óleo diesel com a amostra que sofreu degradação por UV.

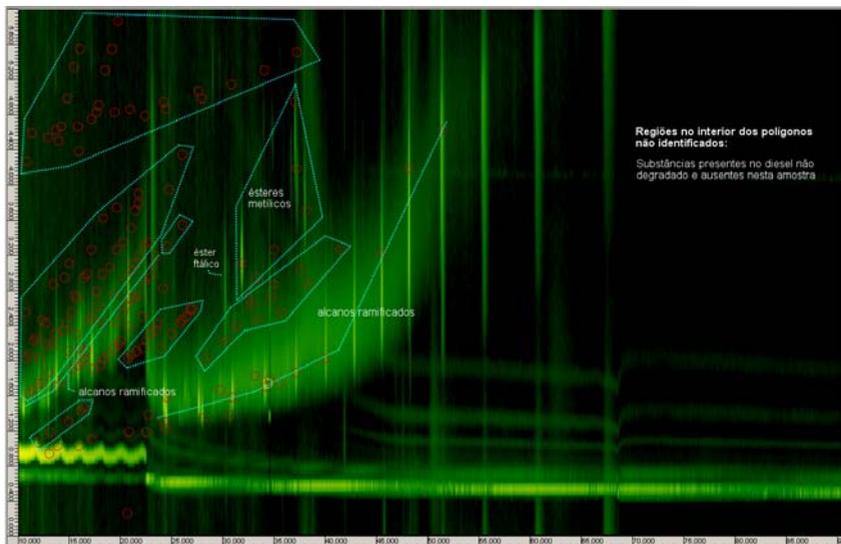


Figura 23. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel que sofreu degradação por ultravioleta. Sobreposto ao diagrama de cores encontra-se o *template* do diesel não degradado.

Os polígonos desenhados nesse diagrama de cores e que não estão identificados representam as regiões em que havia compostos presentes na amostra original e que estão omissos após o tratamento com radiação ultravioleta. De acordo com a figura acima, grande parte dos compostos presentes na amostra de óleo diesel foi degradada. A estruturação observada no diesel em monoaromáticos foi reduzida através da clivagem pela fotólise, o que pode ser evidenciado pela estruturação formada em grande quantidade de alcanos ramificados.

Observando-se o diagrama de cores resultante da análise da amostra tratada pelo método que empregou peróxido (Figura 24), nota-se que permaneceram na amostra os alcanos, os aromáticos de dois anéis

menos voláteis, os ésteres metílicos e os compostos menos voláteis das séries homólogas monoaromáticas (a exemplo da amostra que sofreu degradação por ozônio). Os demais componentes do diesel sofreram degradação. através do cromatograma pode-se observar a baixa eficiência de remoção quando se utiliza apenas o peróxido.

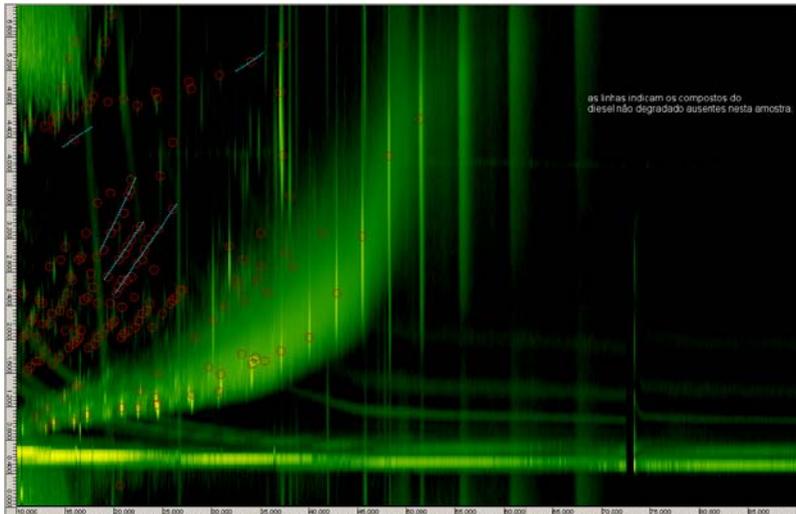


Figura 24. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel que sofreu degradação por peróxido. Sobreposto ao diagrama de cores encontra-se o template do diesel não degradado.

Na amostra que sofreu tratamento com UV/peróxido, observa-se a presença dos alcanos, naftalenos, dos ésteres metílicos e de praticamente todas as séries de compostos similares que compõem a estruturação presente na amostra original de diesel. No entanto, pode-se considerar como ausentes: os naftênicos e os aromáticos de dois anéis. Dentre os últimos as exceções são as séries de 2 e 3 metil naftalenos, também presentes na amostra não degradada; desta, porém, fazem parte vários outros componentes aromáticos de dois anéis, como se pode notar pela observação do seu diagrama de cores (Figura 25).

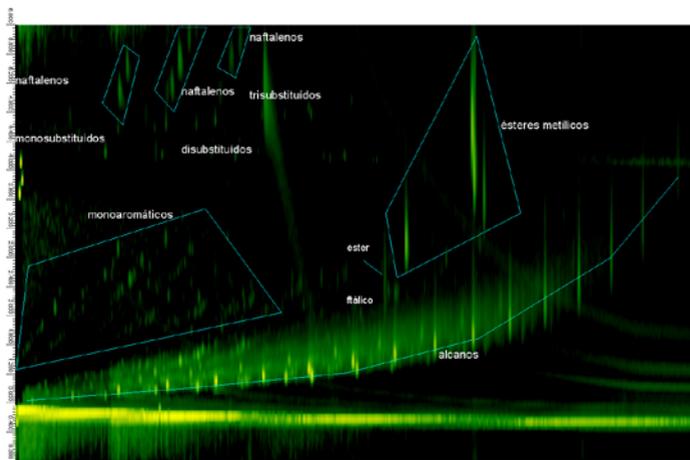


Figura 25. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel que sofreu degradação por UV/peróxido.

Apesar de não ter sido obtido em condições cromatográficas idênticas ao diesel não degradado, o diagrama de cores resultante da análise da amostra que sofreu tratamento pelo método que empregou ozônio (Figura 26), revela que por meio deste método também houve a perda da estruturação mostrada pelo diesel.

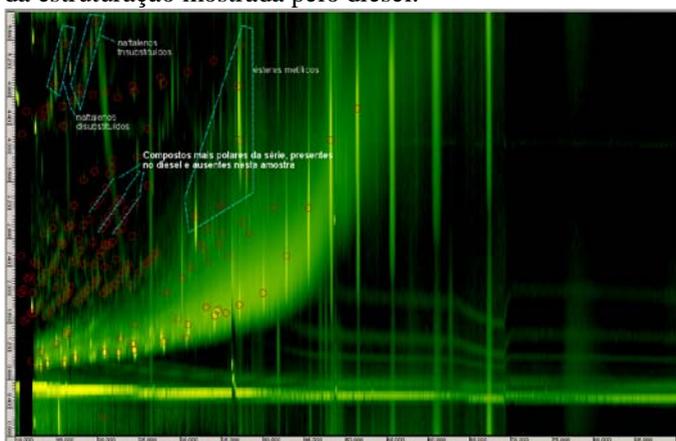


Figura 26. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel que sofreu degradação por ozônio.

Na amostra que sofreu processo de degradação por ozônio/UV, nota-se que grande parte dos compostos foi degradada. Houve perda da estruturação, mostrando-se ausentes quase todas as classes de compostos identificadas no diesel original. Alguns compostos permaneceram presentes, como alcanos, ésteres metílicos, éster ftálico e parece ter havido formação de ésteres de ácidos carboxílicos, provenientes de um método oxidativo mais eficiente, cuja quantidade de radicais hidroxila favoreceu a uma maior degradação e a formação de ácidos de baixa massa molecular, processo esse que se levado adiante poderia levar a total mineralização. Observa-se ainda que houve degradação dos alcanos ramificados (Figura 27).

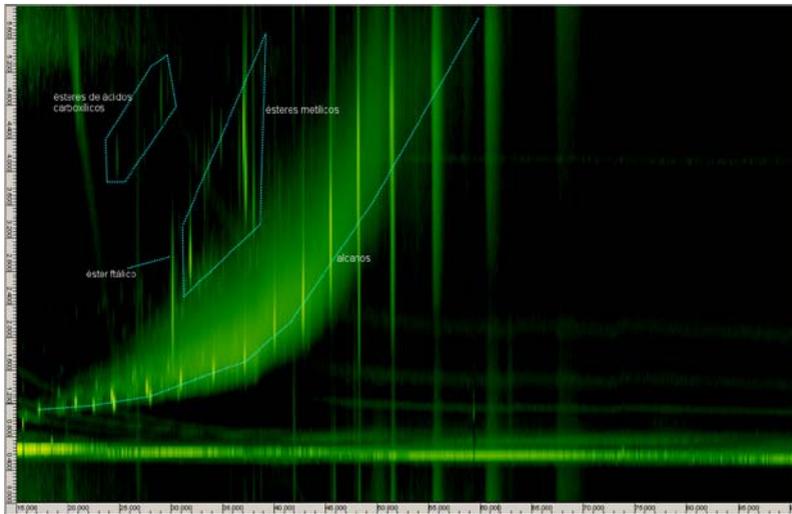


Figura 27. Diagrama de cores da amostra de óleo diesel que sofreu degradação por ozônio/UV.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho permitem estabelecer um conjunto de conclusões em relação à degradação do óleo diesel em sistemas aquosos por processos de oxidação avançada. Elas abrangem desde a etapa de utilização de métodos de oxidação avançada para a degradação de óleo diesel e o estudo de fatores que influenciam no processo (pH, concentração de óleo diesel, concentração de peróxido de hidrogênio e fluxo de ozônio), até o aperfeiçoamento de metodologias.

O planejamento multivariado utilizado permitiu que todas as variáveis de interesse fossem analisadas simultaneamente – fator que diminuiu o tempo de realização de experimentos e facilitou a escolha das condições ideais para a degradação dos compostos presentes no contaminante orgânico em estudo. Tais escolhas de variáveis devem ser também melhor estudadas quando aplicadas a amostras reais, uma vez que interferentes como sequestrantes de radicais hidroxila estão presentes e podem diminuir a eficiência do processo utilizado.

Ressalta-se que o melhor método utilizado foi o de ozônio/UV, o qual alcançou o máximo de degradação no menor tempo. Em seguida, destaca-se o método UV/peróxido, que também apresentou boa remoção (90%), porém em maior tempo (60 minutos). O sistema ozônio não foi tão eficiente. Já o sistema peróxido foi o de menor eficiência constatada, sendo desaconselhável sua utilização para a degradação de compostos derivados do óleo diesel.

A técnica de GC × GC possibilitou a separação de classes de compostos presentes no combustível, bem como a análise das transformações na composição química dessas substâncias após degradação. A técnica utilizada é, portanto, uma importante ferramenta para a identificação de subprodutos provenientes de processos oxidativos, principalmente de amostras complexas, como a de óleo diesel.

O método que obteve menos subprodutos da degradação foi o de ozônio/UV – o mesmo que alcançou a maior porcentagem de remoção (95,1%) no menor tempo de análise (30 minutos). Propõe-se, assim, que o método ozônio/UV seja aplicado no tratamento da contaminação de ambientes aquáticos por compostos oriundos do petróleo e do óleo diesel.

A pesquisa realizada expôs a notável importância da identificação dos subprodutos formados após os processos de degradação para a obtenção de informações relativas ao resíduo gerado. Essa relevância se estende às normas impostas pela legislação para despejo e/ou reuso de efluentes dessa natureza, sendo este objeto de estudo em trabalhos futuros,

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 9619:2009. Produtos de petróleo - Destilação à pressão atmosférica.

ABNT NBR 7148:2000. Petróleo e derivados - Determinação da densidade - Método do densímetro.

ABNT NBR 10441:2007. Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica.

ALNAIZZY, R.; AKGERMAN, A. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Advances in Environmental Research*, Holanda, v.4, p.233-244, 2000.

ANCAP. Disponível em:
<http://www.ancap.com.uy/pdfs/Diesel%20Oil.pdf>, acessado em 02/01/2011.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MARROTTA, R.; SANCHIRICO, R. Advanced oxidation processes for the treatment of mineral oil-contaminated wastewaters, *Water Research.*, v.34, n.2, p.620-628, 2000.

ASSALIN, M.R.; DURÁN, N. Novas tendências para a aplicação de ozônio no tratamento de resíduos: ozonização catalítica. *Revista Analytica*, v.26, p.76-86, 2007.

BELTRÁN, F.J.; GARCÍA-ARAYA, J.F.; ACEDO, B. Advanced oxidation of atrazine in water-II. Ozonation combined with ultraviolet radiation. *Water Research*, v.28, n.10, p.2165-2174, 1994.

BELTRÁN, F.J.; OVEJERO, G.; GARCÍA-ARAYA, J.F.; RIVAS, J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water: UV Radiation and ozonation in the presence of ultraviolet radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.34, n.5, p.1607-1615, 1995.

BENITEZ, F.J.; BELTRAN, J.; ACERO, J.L. RUBIO, F.J. Chemical decomposition of 2,4,6-trichlorophenol by ozone, Fenton's reagent and UV radiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.38, p.1341-1349, 1999.

CHANG, C.N; MA, Y.S.; ZING, F.F. Reducing the formation of disinfection by-products by pre-ozonation. *Chemosphere*, v. 46, p. 21-30, 2002.

COHEN, M.F.; WILLIAMS, J.; YAMASAKI, H. Biodegradation of diesel oil by an *Azolla*-derived bacterial consortium. *Journal of Environmental Science and Health*. v. A37, n.9, p. 1593-1606, 2002.

CONTRERAS, S.; RODRÍGUEZ, M., AL MOMAMI, F.; SANS, C.; ESPULGAS, S. Contribution of the ozonation pre-treatment to the biodegradation of aqueous solution of 2,4-dichlorophenol. *Water Research*, v. 37, p. 3164-3171, 2003.

CRUZ, R. M. Reativo de Fenton e Foto-Fenton em Efluente de Alta Salinidade, Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.

DALLUGE, J.; BEENS, J.; BRINKMAN, A.TH.; Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool. *Journal of Chromatography A*, v.1000, p.69-108, 2003.

ERENO, A.L.S. Intemperismo de óleo diesel comercial em superfície aquosa. 48f. Trabalho de conclusão de curso (Química) – Universidade Estadual de Londrina, Paraná, 2004.

ERIKKSON, M.; SWARTLIN, A.; DALHAMMAR, G. Biological degradation of diesel fuel in water and soil monitored with solid-phase micro-extraction and GC-MS. *Applied Microbiology Biotechnology*, v.50, p.129-134, 1998.

ESPLUGAS, S.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRIGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, v. 36, p. 1034-1042, 2002.

FINGAS, M. The Basics of Oil Spill Cleanup, Second Edition. CRC Press, 233f, 2001.

GAINES, R.B.; FRYSSINGER, G.S. Oil spill sources identification by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Environmental Science Technology*, v.33, .12, p.2106, 1999.

GOI, A., TRAPIDO, M. Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for degradation of nitrophenols: a comparative study, *Chemosphere*, v. 46, p. 913-922, 2002.

HASSEMER, M.E.N. Oxidação fotoquímica para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. 175f. Tese de Doutorado em Engenharia Ambiental, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil, 2006.

HUANG, C.P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation; its present role and potencial future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 13, p. 361-377, 1993.

HYOTYLAINEN, T.; et al. Modulator Design for Comprehensive two-dimensional gas chromatography : Quantitative analysis of Polyaromatic hydrocarbons and polychlorinated Biphenyls. *Analytical Chemistry* , v.74 ,p. 4441-4446, 2002.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*, v.25, n.1, p.78-82, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*, v. 93, n.2, p. 671-698, 1993.

LIU,Z.; PHILLIPS, J.B. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface. *Journal of Chromatographic Science*, v.29, p.227-231, 1991.

LITTER, M.I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Handbook of Environmental Chemistry*, Buenos Aires, v.2, p.325-366, 2005.

MACKAY, D, McAULIFFI, C.D. Fate of hydrocarbons discharged at sea. *Oil e Chemical Pollution*, v.5, p.1-20, 1988.

MANSILLA, H.D.; YEDER, M.C.; FREER, J.; RODRÍGUEZ, J. BAEZA, J. Homogeneous and heterogeneous advanced oxidation of a bleaching effluent from the pulp and paper industry. *Water Science Technology*, v.35, n.4, p. 273-278, 1997.

MATTOS, I.J.; SHIRAIISHI, K.A; BRAZ, A.D.; FERNANDES, J.R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Química Nova*, v.26, n. 3, p.373-380, 2003.

MELO, S.A.S.; et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. *Química Nova*, vol. 32, n.1, p.188-197, 2009.

MIRANDA, R.C.; et al. Biodegradation of diesel oil by yeasts isolated from the vicinity of suape port in the state of Pernambuco – Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v.50, n.1, p.147-152, 2007.

MOKRINI, A.; OUSSE, D.; ESPLUGAS, S. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, v.25, n.4, p.95-102, 1997.

MOTA, A.L.; et al. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v.2, n.3, p.122-142, 2008.

VON MUHLEN, C. ; et al. Nomenclatura na língua portuguesa em cromatografia multidimensional abrangente. *Química Nova*, v.30, n.3, p.682-687, 2007.

PEDROSO, M.P.; GODOY, L.A.F.; FIDELIS, C.H.V.; FERREIRA, E.C.; POPPI, R.J.; AUGUSTO, F. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC). *Química Nova*, v.32, n.2, p.421-430, 2009.

PHILLIPS, J.B.; et al. A robust thermal modulator for comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of High Resolution Chromatography*, v. 22, n.3, p.3-10, 1999.

REYES, J.; ZAMORA, P.P.; DURÁN, N. Hidrólise enzimática de casca de arroz utilizando-se celulases, efeitos de tratamento químicos e fotoquímicos. *Química Nova*, v.21, n.2, p.140-143, 1998.

SEYMOUR, R.J.; GEYER, R.A. Fates and Effects of Oil Spills. *Annual Review of Energy and the Environment*, v. 17, p. 262-283, 2002.

SIMMONS, M.C.; SNYDER, L.R. Two-state gas-liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, v.30, n.32, p.32-35, 1958.

SOBOTKA, J. The efficiency of water treatment and disinfections by means of ultraviolet radiation. *Water Science and Technology*, v.27, n.3-4, p.343-346, 1993.

TEIXEIRA, C.P. de A.B.; JARDIM, W. de F. Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. Caderno temático, v. 3. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Instituto de Química – IQ, Laboratório de Química Ambiental – LQA. Campinas, 2004.

VON MUHLEN, C.; ZINI, C.A.; CARAMÃO, E.; MARRIOT, P.J. Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC). *Química Nova*, v.29, n.4, p.765-775, 2006.

XU, X.B., et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC × GC) measurements of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 3, n.3, p.665-682, 2003.

WANG, F.C.; QIAN, K.; GREEN, L.A. GC-MS of Diesel: A Two-Dimensional Separation Approach. *Analytical Chemistry*, v.77, p.2777-2785, 2005.

WILLARD, H. L., *Análise Instrumental*. Fundação Colouste Gulbenkian Lisboa, p 986, 1974.

7. APÊNDICE

Apêndice 1. Cromatograma obtido por cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas da amostra de óleo diesel não degradada. Os números de 1 a 12 indicam os hidrocarbonetos lineares, com 12 a 24 átomos de carbono, respectivamente.

