

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JÚLIA RAQUEL PETERLE PEREIRA

**DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS PRESENTES
EM ÁGUA PRODUZIDA ATRAVÉS DE SISTEMA FENTON
HETEROGÊNEO UTILIZANDO ÓXIDOS DE FERRO NATURAL E
SINTÉTICO**

Vitória
2009

JÚLIA RAQUEL PETERLE PEREIRA

**DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS PRESENTES
EM ÁGUA PRODUZIDA ATRAVÉS DE SISTEMA FENTON
HETEROGÊNEO UTILIZANDO ÓXIDOS DE FERRO NATURAL E
SINTÉTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química e Recursos Naturais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria de Fátima Fontes Lelis.

Vitória
2009

JÚLIA RAQUEL PETERLE PEREIRA

**DEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS PRESENTES
EM ÁGUA PRODUZIDA ATRAVÉS DE SISTEMA FENTON
HETEROGÊNEO UTILIZANDO ÓXIDOS DE FERRO NATURAL E
SINTÉTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química e Recursos Naturais.

Aprovada em 03 de julho de 2009

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Maria de Fátima Fontes Lelis
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof^ª. Dr^ª. Denise Rocco de Sena
Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo

DEDICATÓRIA

Ao meu querido pai;

À minha amada mãe, por tudo;

À minha orientadora Fátima, a
minha gratidão eterna!

AGRADECIMENTOS

À Deus, por iluminar o meu caminho e me dar perseverança em mais uma etapa da vida.

À professora Fátima por todo aprendizado, paciência e pela amizade.

À professora Denise por aceitar a fazer parte da banca.

Ao professor Eustáquio, por aceitar ao convite (mais uma vez!). Obrigada por tudo!

À pesquisadora Cláudia Maria Gonçalves, do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais.

Aos professores Geovane, Reginaldo, Elói, Marcos e Renato e aos funcionários Cristina, Suzy e Jane.

Às secretárias da pós-graduação Ângela e Dirce.

À toda a turma do “Lab-águas”

Um agradecimento especial aos amigos que estiveram ao meu lado nessa jornada: Andressa, Gabi, Lívia, Vinicius, Gisele, Renzo, Nickson, Paulo, Antônio Carlos, Luciana, Arthur, Beth e Carlão.

À Universidade Federal do Espírito Santo por me proporcionar momentos inesquecíveis.

“Não é porque as coisas são difíceis que não ousamos nos arriscar;
é porque não nos arriscamos que as coisas são difíceis”

Sêneca (4 a.C – 65 d.C)

RESUMO

A água produzida (AP) é um efluente da indústria petrolífera que se destaca por ser o sub-produto gerado em maior quantidade e pelo seu grande potencial tóxico. Os riscos ambientais associados à AP podem variar em função da sua composição, e antes de ser descartada ou reutilizada terá de passar por tratamentos eficazes de modo a se enquadrar na legislação vigente, tendo em vista o destino que lhe será dado. Este trabalho teve como objetivo propor um tratamento na AP do campo de Jubarte-ES visando a redução dos compostos aromáticos através de um sistema foto-Fenton e Fenton heterogêneo utilizando magnetitas sintética dopada com titânio e um solo argiloso, rico em ferro, coletado na Região da Grande Vitória-ES em substituição ao ferro solúvel, com o objetivo principal de minimizar a geração de lodo. As magnetitas com diferentes graus de substituição isomórfica pelo titânio foram caracterizadas por análises químicas (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}), Difração de Raios-X e Espectroscopia Mossbauer, enquanto que o solo foi caracterizado por análise química, análise granulométrica, Difração de Raios-X e Espectroscopia Mossbauer. A AP foi caracterizada por: pH, condutividade, salinidade, turbidez, fenóis totais e compostos aromáticos por espectrofotometria de varredura em ultravioleta (UV). Os resultados mostraram que o aumento de Ti^{4+} na estrutura da magnetita aumenta a atividade catalítica do material. Testes preliminares mostraram que a presença de sal inibe a reação de Fenton e foto-Fenton. O processo mostrou-se bastante eficaz, obtendo-se remoções significativas de 92,5 % para o fenol utilizando reação foto-Fenton com a titanomagnetita de maior grau de dopagem com titânio e 78% utilizando reação foto-Fenton com o solo argiloso, após 60 minutos de reação. A intensidade dos espectros UV da AP diminuíram consideravelmente, indicando qualitativamente a redução dos compostos aromáticos através da reação Fenton heterogêneo.

ABSTRACT

The water produced (AP) is the wastewater of the oil industry that stands out for being the by-product generated in greater quantity and for its high toxic potential. Environmental risks associated with the AP may vary depending on their composition, and before being discarded or reused it must receive effective treatments to fit in the existing legislation, according to the destination that it will be given. This work aimed to propose a treatment in the Jubarte AP-ES field aiming the reduction of aromatic compounds through photo-Fenton and Fenton heterogeneous using synthetic magnetite doped with titanium and a clay soil rich in iron, collected in the Greater Vitória-ES Region, to replace the soluble iron, with the main objective of minimizing the generation of sludge. The magnetite with different degrees of substitution by isomorphous titanium were characterized by chemical analyses (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}), X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy, while the soil was characterized by chemical analysis, size, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. The AP was characterized by: pH, conductivity, salinity, turbidity, total phenols and aromatic compounds by scanning spectrophotometry in ultraviolet (UV). The results showed that the increase of Ti^{4+} in the structure of magnetite increases the catalytic activity of the material. Preliminary tests showed that the presence of salt inhibits the reaction of Fenton and photo-Fenton. The process proved to be quite effective, resulting in significant removals of 92.5% for phenolic compounds using photo-Fenton reaction with titanomagnetite the degree of doping with titanium and 78% using photo-Fenton reaction with the clay soil after 60 minutes of reaction. The intensity of UV spectra of AP decreased significantly, indicating qualitatively the reduction of aromatic compounds by heterogeneous Fenton reaction.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Microfotografia de uma rocha-reservatório contendo óleo.....	10
Figura 2. Reservatório típico de petróleo e gás	11
Figura 3. Fotografia de lâmina petrográfica de uma rocha-reservatório	12
Figura 4. Esquema de um campo de produção de petróleo em fase de recuperação secundária	13
Figura 5. Depósitos de sais em coluna de produção de petróleo	15
Figura 6. Cromatograma típico de água produzida.....	16
Figura 7. Compostos aromáticos (por classe) encontrados na água produzida	18
Figura 8. HPA na água produzida	20
Figura 9. Exemplos de alguns fenóis presentes em óleo	21
Figura 10. Separadores trifásicos	26
Figura 11. Separador trifásico	27
Figura 12. Vaso desgaseificador	27
Figura 13. Flotador	28
Figura 14. Hidrociclone	29
Figura 15. Sistema de hidrociclones	29
Figura 16. Esquema do processo de mineralização de moléculas orgânicas pelos radicais	31
Figura 17. Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila	32
Figura 18. Esquema de formação dos radicais no sistema Fenton heterogêneo.	36
Figura 19. Magnetita incrustada na rocha	40
Figura 20. Localização do campo de Jubarte	44
Figura 21. Petróleo do qual foi separada a água utilizada nos experimentos.....	44
Figura 22. Preparação da amostra (a) Filtração da água e (b) sólidos retidos pela membrana.....	45

Figura 23. Solo utilizado no trabalho.....	50
Figura 24. Parâmetros avaliados na decomposição do H_2O_2	52
Figura 25. Sistema utilizado na decomposição do H_2O_2	53
Figura 26. (a) Aspecto da água antes e após a filtração e (b) sólidos retidos na filtração	57
Figura 27. Espectro UV da água produzida	59
Figura 28. Difrátogramas de Raios-X da série das titanomagnetitas (a) Mt pura, (b) MtTi1, (c) MtTi2 e (d) MtTi3	61
Figura 29. Difrátogramas de Raios-X da magnetita e maghemita	61
Figura 30. Espectros Mossbauer obtidos a temperatura do ambiente (a) MtTi3,.....	63
Figura 31. Difrátograma do solo.....	64
Figura 32. Espectro Mossbauer do solo.....	65
Figura 33. Estrutura cristalina da (a) goethita e (b) hematita.	65
Figura 34. Decomposição de H_2O_2 em função do tempo na presença de titanomagnetitas. Dados experimentais: 24 °C, 5,0 mL de H_2O_2 (2,8 mol.L ⁻¹), 7 mL de H_2O , 20 mg de ferritas, pH = 6,0.....	66
Figura 35. Perfil da liberação de O_2 durante a decomposição do H_2O_2 na presença de fenol. Dados experimentais: 24 °C, 5,0 mL de H_2O_2 (2,8 mol.L ⁻¹), 2,0 mL de fenol (1 mg. L ⁻¹), 20 mg de MtTi3, pH = 6,0.	67
Figura 36. Perfil da liberação de O_2 durante a decomposição do H_2O_2 na presença de água salina. Dados experimentais: 24 °C, 5,0 mL de H_2O_2 (2,8 mol.L ⁻¹), 7,0 mL de água salina (140.000 mg.L ⁻¹ de NaCl), 20 mg de MtTi3, pH = 6,0.....	68
Figura 37. Decomposição de H_2O_2 em água em função do tempo. Dados experimentais: 24 °C, 5,0 mL de H_2O_2 (2,8 mol.L ⁻¹), 7 mL de H_2O , 20 mg de solo, pH = 6,0.....	69
Figura 38. Perfil da liberação de O_2 durante a decomposição do H_2O_2 . Dados experimentais: 24 °C, 5,0 mL de H_2O_2 (2,8 mol.L ⁻¹), 7,0 mL de água, 20 mg de solo, pH = 6,0.....	70
Figura 39. Espectro UV da AP depois da reação Fenton e foto-Fenton utilizando a MtTi3 (após 1 hora de reação).....	72
Figura 40. Espectro UV da AP depois da reação Fenton e foto-Fenton utilizando solo (após 1 hora de reação).....	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar do óleo cru típico.....	9
Tabela 2. Concentração de metais encontrados em águas produzidas e em água do mar.....	14
Tabela 3. Concentração de alifáticos na água produzida da Bacia de Campos-RJ	17
Tabela 4. Solubilidade de alguns compostos aromáticos em água.....	18
Tabela 5. Concentrações típicas de aromáticos em água produzida	19
Tabela 6. Concentração de BTEX e HPAs em água produzida	19
Tabela 7. Solubilidade de alguns componentes do petróleo	21
Tabela 8. Concentração de fenóis em água produzida	22
Tabela 9. Aditivos encontrados em águas produzidas	23
Tabela 10. Tendências regulatórias à proteção ambiental relacionadas à AP.....	25
Tabela 11. Potenciais padrão de redução de algumas espécies químicas	32
Tabela 12. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	33
Tabela 13. Interconversões entre as fases de óxidos de ferro.....	39
Tabela 14. Resultados obtidos na caracterização da água.....	57
Tabela 15. Teores de FeO, Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ e fórmula química para a série das titanomagnetitas	60
Tabela 16. Razão das áreas dos sítios tetraédrico e octaédrico	62
Tabela 17. Análise química do solo.....	63
Tabela 18. Granulometria do solo	64
Tabela 19. Concentração de fenol após reação Fenton e foto-Fenton	72

LISTA DAS ABREVIações

AGP	Associação dos geólogos de Pernambuco
ANP	Agência nacional de petróleo
A _o	parâmetros de rede
AP	água produzida
APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzenos e xileno
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do meio ambiente
COT	Carbono orgânico total
DQO	Demanda química de oxigênio
DQUI	Departamento de Química
DRX	Difração de Raios-X
E&P	Exploração e produção
ENH	eletrodo normal de hidrogênio
EPA	Environmental Protection Agency
GC/MS	Espectrometria de massas acoplados a cromatografia gasosa
HAF	hidroxiacetato de ferro
HPA's	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IARC	International Agency of Research on the Câncer
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo, gás e biocombustíveis
INT	Instituto Nacional de Tecnologia

LabPetro	Laboratório de Pesquisas e desenvolvimento de metodologias para análises de petróleo
NPD	Naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno
OGP	The international association of oil & gás producers
POA	Processos Oxidativos Avançados
SM	São Mateus
SPE	Society of Petroleum Engineers
TOG	Total de óleos e graxas
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
UV	ultra violeta
μS	micro-Siemens

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO E MOTIVAÇÃO À PESQUISA	2
1.2 OBJETIVOS.....	5
1.3 DESCRIÇÃO DO CONTEÚDO DA DISSERTAÇÃO	5
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 PETRÓLEO: COMPOSIÇÃO E ORIGEM.....	9
2.2 ÁGUA PRODUZIDA (AP)	11
2.2.1 Composição da AP	14
2.2.1.1 Componentes inorgânicos	14
2.2.1.2 Componentes orgânicos	16
2.2.1.2.1 <i>Hidrocarbonetos alifáticos</i>	17
2.2.1.2.2 <i>Hidrocarbonetos aromáticos</i>	17
2.2.1.2.3 <i>Compostos orgânicos polares</i>	20
2.2.1.2.4 <i>Aditivos químicos</i>	22
2.2.2 Impactos ambientais e legislação	23
2.2.3 Tratamentos	26
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	31
2.3.1 Reação Fenton	33
2.3.2 Sistema Fenton heterogêneo.....	35
2.3.3 POA aplicados ao tratamento da AP	37
2.4 ÓXIDOS DE FERRO	38
2.4.1 Interconversões entre as fases de óxidos de ferro	38
2.4.2 Ferritas.....	39
2.4.2.1 Magnetita	40
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	42
3.1 AP UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS.....	43
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AP	45
3.2.1 pH	45

3.2.2 Condutividade	46
3.2.3 Salinidade	46
3.2.4 Turbidez	46
3.2.5 Fenóis totais	46
3.2.6 Varredura em UV	47
3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO	47
3.3.1 Titanomagnetitas	47
3.3.1.1 Síntese.....	47
3.3.1.2 Caracterização.....	48
3.3.1.2.1 Análises químicas.....	48
3.3.1.2.2 Difractometria de Raios-X (DRX).....	49
3.3.1.2.3 Espectroscopia Mossbauer.....	49
3.3.2 Óxidos de ferro naturais.....	50
3.3.2.1 Coleta e preparo da amostra	50
3.3.2.2 Caracterização.....	51
3.3.2.2.1 Análise química.....	51
3.3.2.2.2 Análise granulométrica	51
3.3.2.2.3 DRX	51
3.3.2.2.4 Espectroscopia Mossbauer.....	51
3.4 TESTES CATALÍTICOS	52
3.4.1 Decomposição do H ₂ O ₂	52
3.4.1.1 Decomposição do H ₂ O ₂ utilizando magnetitas sintéticas.....	54
3.4.1.1.1 Em água	54
3.4.1.1.2 Na presença de fenol.....	54
3.4.1.1.3 Na presença de cloreto.....	54
3.4.1.2 Decomposição do H ₂ O ₂ utilizando óxidos de ferro naturais.....	54
3.4.2 Degradação de compostos aromáticos da AP	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AP	57
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS TITANOMAGNETITAS SINTÉTICAS	59
4.2.1 Análises químicas	59

4.2.2 DRX	60
4.2.3 Espectroscopia Mossbauer.....	62
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO NATURAIS	63
4.4 TESTES CATALÍTICOS	66
4.4.1 Decomposição do H ₂ O ₂	66
4.4.1.1 Decomposição do H ₂ O ₂ utilizando a série de titanomagnetitas	66
4.4.1.2 Na presença de fenol.....	68
4.4.1.3 Na presença de Cl ⁻	69
4.4.1.4 Decomposição do H ₂ O ₂ em água utilizando óxidos de ferro naturais	70
4.4.2 Degradação de compostos aromáticos presentes na AP	72
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	74
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
7. APÊNDICE	88
7.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE FENOL.....	88
7.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE H ₂ O ₂	89
7.3 TRABALHOS DESENVOLVIDOS COM FERRITAS DE COBALTO E NÍQUEL	90

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO E MOTIVAÇÃO À PESQUISA

As reservas provadas no Brasil de óleo, condensado e gás natural nos campos sob concessão da Petrobrás atingiram em 2008, segundo critérios da ANP/SPE, um total de 14,093 bilhões de barris de óleo equivalente, representando um aumento de 1,2% em relação a 2007. Não estão inclusos nestes dados as descobertas do Pré-Sal, pois até o dia 21 de dezembro de 2008 eles estavam em avaliação (PETROBRÁS, 2009).

O Espírito Santo contribuiu significativamente para este crescimento, pois dentre as apropriações em 2008 estão:

- Descobertas em blocos exploratórios: Camarupim Norte e Jacutinga
- Descobertas em blocos exploratórios incorporados a campos de produção já existentes: Saíra, Córrego Cedro Norte, Guriri e Rio Mariricu
- Apropriações em campos existentes em 2008 por meio de projetos de aumento de recuperação: Baleia Franca, Cachalote e Jubarte.

Atualmente, o Estado é o segundo maior produtor de petróleo do Brasil, com 140 mil barris diários. Até o final deste ano, este número deve chegar a 200 mil barris/dia, e em 2010 atingirá a marca de 500 mil barris/dia. Os campos petrolíferos se localizam tanto em terra quanto em mar, em águas rasas, profundas e ultra-profundas, contendo óleo leve e pesado e gás não associado (ESPÍRITO SANTO, 2009).

Com todo este crescimento há também uma preocupação, principalmente pelos órgãos ambientais, sobre o gerenciamento dos efluentes associados à atividade de extração do petróleo e um dos mais preocupantes, devido ao grande volume envolvido, é a chamada “água produzida”.

A água produzida é o sub-produto gerado em maior quantidade no processo de E&P do petróleo (CAMPOS *et al.*, 2005). Ela é uma mistura complexa e apresenta geralmente partículas de óleo dissolvidos e em suspensão, sais inorgânicos, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais tais como bário, ferro e níquel e alguns metais radioativos (SILVA, 2000).

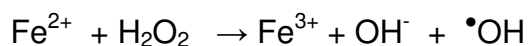
Muitas vezes, mesmo após o tratamento deste efluente, alguns compostos orgânicos tóxicos permanecem dissolvidos, podendo causar sérios danos à fauna e a flora da região. Muitos tipos de tratamento utilizados na água produzida, como o biológico e físico-químico, não são adequados para degradar compostos tóxicos dissolvidos em baixas concentrações, como o fenol, e também muitos processos não são favorecidos em sistemas altamente salinos. É importante ressaltar que o conhecimento da composição química e das características da água produzida é fundamental para entender os efeitos do descarte e/ou da re-injeção desta água.

Nas situações em que os processos clássicos de tratamento de efluentes já alcançaram seus limites de eficácia torna-se necessária a aplicação de tratamentos alternativos (PASCOAL *et al.*, 2007).

Diante deste cenário, o estudo e desenvolvimento de novos processos, capazes de destruir compostos orgânicos tóxicos em sistemas altamente salinos torna-se imprescindível e esta foi a maior motivação para a realização deste trabalho de dissertação.

Neste sentido, os processos oxidativos avançados vêm de encontro com esta problemática, já que são eficientes na degradação de compostos orgânicos tóxicos, mesmo em baixas concentrações (KUNZ *et al.*, 2002; NOGUEIRA *et al.*, 2007). Estes processos são baseados na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), de alto potencial de redução (2,8V), que possibilita a oxidação não seletiva de uma variedade de compostos orgânicos transformando-os em produtos inertes (CO_2 , H_2O e ácidos minerais), fato que não ocorre com os processos convencionais de tratamento que promovem apenas transferência de fase do poluente (GUIMARÃES, 2000; PASCOAL, 2007).

Dentre os processos oxidativos avançados utilizados, a reação de Fenton têm sido aplicado com sucesso no tratamento de diversos tipos de efluentes (NOGUEIRA *et al.*, 2007) . Neste processo, o radical hidroxila é gerado a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio, catalisada por Fe^{2+} , em meio ácido, de acordo com a reação abaixo:



Apesar das vantagens da reação Fenton, como a simplicidade de aplicação e custo acessível, um dos principais inconvenientes é o controle do pH (pH ótimo =3), pois em pH maior que 3,0 o ferro precipita na forma de hidróxidos, gerando lodo (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Visando trabalhar com pH próximo da neutralidade e a minimizar a formação de lodo, o uso de óxidos de ferro como catalisadores heterogêneos, pode ser bastante promissor (GONÇALVES *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2008). Esta foi a estratégia proposta nesta dissertação, ou seja, utilizar a reação de Fenton na água produzida, porém, substituindo o Fe^{2+} solúvel por óxidos de ferro, neste caso, a magnetita.

A escolha da magnetita foi devido a suas características bastante peculiares, como a presença de Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura, e a possível substituição por alguns cátions metálicos em sua estrutura, que pode aumentar a eficiência catalítica do material (LELIS, 2003). Neste trabalho foram utilizadas magnetitas dopadas por titânio, que foram sintetizadas por coprecipitação e caracterizadas por análises químicas (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}), Difratomia de Raio-X e Espectroscopia Mossbauer.

A eficiência da reação Fenton na água produzida foi avaliada em termos da redução do fenol e de compostos aromáticos, e, ao final, comparou-se a reação Fenton heterogêneo com a reação foto-Fenton.

Uma alternativa interessante que também foi proposta neste trabalho foi a utilização de óxidos de ferro naturais em reações Fenton heterogêneo. Para isso, foi utilizado um solo, que foi caracterizado por análise granulométrica, Difratomia de Raio-X e Espectroscopia Mossbauer.

Neste contexto, este trabalho se propõe a fornecer subsídios para novos tratamentos de efluentes salinos que operem em condições brandas de temperatura e pressão, próximos da neutralidade, de fácil execução e baixo custo.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho visam contribuir com informações para a redução de compostos orgânicos tóxicos presentes em água produzida através de um tratamento baseado na reação de Fenton, porém, minimizando a geração de lodo, com a utilização de catalisadores a base de magnetitas dopadas com titânio.

Os objetivos específicos são:

- Estudar a composição da água produzida do campo de Jubarte;
- Verificar a influência do aumento do teor de titânio na magnetita em reação de decomposição do H_2O_2 ;
- Verificar a influência da salinidade na decomposição do H_2O_2 ;
- Reduzir a concentração de fenol presente na água produzida a níveis aceitáveis pela legislação;
- Caracterizar um solo argiloso através de Difração de raio-X e Espectroscopia Mossbauer;
- Investigar o uso de óxidos de ferro naturais em reação de Fenton heterogêneo através da degradação do fenol presente na água produzida;
- Comparar os processos Fenton e foto-Fenton em termos de redução de fenol e compostos aromáticos.

1.3 DESCRIÇÃO DO CONTEÚDO DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está apresentada em sete capítulos:

No Capítulo 1, são apresentados alguns assuntos abordados no trabalho e enfatizados os principais fatores que motivaram a realização deste trabalho, como também os principais objetivos a serem alcançados.

No Capítulo 2 são abordados inicialmente alguns aspectos importantes referentes à água produzida, como: composição, principais impactos ambientais, legislação e os tratamentos mais utilizados. Em seguida são apresentados os processos oxidativos avançados, com ênfase na reação de Fenton (objeto de estudo deste trabalho) e também alguns dados referentes à utilização dos POA no tratamento de água produzida. O capítulo se encerra com uma revisão sobre os óxidos de ferro, em especial a magnetita.

No Capítulo 3 descrevem-se as metodologias utilizadas na caracterização da água produzida, os procedimentos de síntese e caracterização das titanomagnetitas assim como a caracterização do material natural utilizado como fonte de ferro. Posteriormente são descritos os testes catalíticos preliminares, estudados através da decomposição do peróxido de hidrogênio e, após, os parâmetros e metodologias utilizados na reação de Fenton heterogêneo em água produzida.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões referentes aos mesmos.

No Capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões e também algumas sugestões para futuros trabalhos relacionados a esta dissertação.

No Capítulo 6 são apresentadas as referências bibliográficas que foram utilizadas no decorrer deste trabalho.

No Capítulo 7, no Apêndice, são apresentados as curva de calibração para o fenol e peróxido de hidrogênio e dois trabalhos desenvolvidos com as ferritas de cobalto e níquel na forma de publicação na Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia, Vitória, n. 3, p.1-6, 2007 e apresentação no IV EPOA - Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 29 a 31/10/2007 no Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente - CEPEMA/USP – Cubatão – SP

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os fenômenos de contaminação ambiental, principalmente os relacionados à contaminação das águas, tem se tornado cada vez mais constantes, resultando, na maioria das vezes, em sérias conseqüências ao equilíbrio do ecossistema. Questões relacionadas à qualidade das águas têm sido extensivamente discutidas, e tais fenômenos despertam o interesse e a preocupação não só de cientistas e ambientalistas, mas também de toda a sociedade, em vista que se trata de um recurso natural imprescindível. Diante dessa conjuntura, temas como reuso, minimização e tratamento de resíduos vêm ganhando cada vez mais importância. (PEREIRA *et al.*, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2009).

Como a legislação ambiental e os padrões de qualidade de saúde tornam-se cada vez mais restritivos, surgem demandas para a definição de estratégias para o desenvolvimento de tecnologias limpas, melhoria dos processos existentes e desenvolvimento de sistemas industriais fechados de purificação e reciclagem de água. Com estas ações, pretende-se buscar soluções para os problemas estabelecidos e se antecipar com relação a novas fontes poluidoras (BRITTO; RANGEL, 2008).

Dentre as várias fontes de contaminação dos recursos hídricos é possível destacar o setor industrial, em razão do elevado consumo de água e da conseqüente geração de grandes quantidades de resíduos (ZAWADZKI *et al.*, 2008). O tratamento de efluentes industriais tóxicos é um assunto de extremo interesse devido à magnitude dos impactos que são causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos (JARDIM; TEIXEIRA, 2004).

No caso particular da indústria do petróleo esse fato se torna ainda mais marcante pelo fato de seu principal resíduo, a água produzida, ser gerado em grande volume e por conter em sua composição muitos contaminantes. Dentre os desafios atuais para as empresas que atuam no planejamento, na implantação e na operação de empreendimentos de petróleo e gás natural, está a adaptação dos seus planejamentos à conjuntura política e econômica, da qual se destaca a preocupação

com o meio ambiente, ficando assim para a indústria um grande desafio a ser resolvido (INT, 2003; MIRAPALHETA *et al.*, 2007).

2.1 PETRÓLEO: COMPOSIÇÃO E ORIGEM

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo) o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro (THOMAS, 2001).

O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de hidrocarbonetos podendo ser encontrados também em sua constituição compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. Metais também podem ser encontrados, sob duas formas: como sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo, facilmente removido através do processo de dessalgação, e na forma de compostos organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas (THOMAS, 2001). A Tabela 1 mostra a composição típica de um óleo cru.

Tabela 1. Análise elementar do óleo cru típico

Elementos	% em peso
Hidrogênio	11 - 14
Carbono	83 - 87
Enxofre	0,06 - 8
Nitrogênio	0,11 - 1,7
Oxigênio	0,1 - 2
Metais	até 0,3

Fonte: THOMAS, 2001.

Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos. O gás natural, encontrado na forma livre ou associado ao óleo, é uma mistura de hidrocarbonetos cuja composição abrange desde o metano até o hexano.

O petróleo é formado em uma rocha chamada geradora e se desloca para outra, onde se acumula, dita reservatório. Normalmente a rocha geradora é constituída de material detrítico de granulometria muito fina (fração argila), já a rocha reservatório

(Figura 1) pode ter qualquer origem ou natureza, mas para se constituir em um reservatório deve apresentar espaços vazios no seu interior (poros) que devem estar interconectados, conferindo-lhe a característica de permeabilidade. Desse modo, podem se constituir rochas-reservatório os arenitos e calcarenitos, e todas as rochas sedimentares essencialmente dotadas de porosidade intergranular que sejam permeáveis (THOMÁS, 2001).

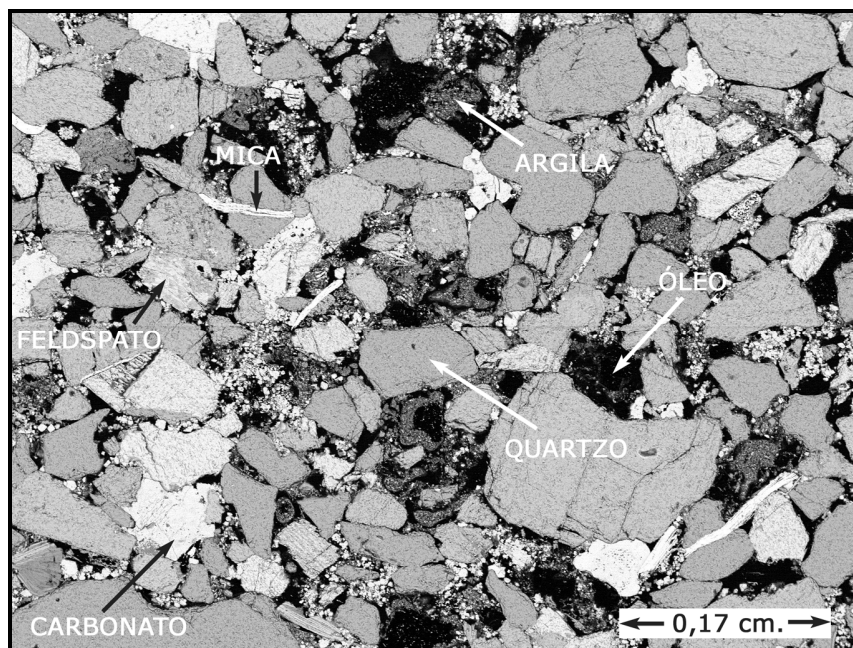


Figura 1. Microfotografia de uma rocha-reservatório contendo óleo (THOMÁS, 2001).

Os reservatórios são classificados em função das diferentes composições das misturas de hidrocarbonetos e das diferentes condições de temperatura e pressão: reservatórios de líquidos (também chamados de reservatórios de óleo), reservatório de gás e reservatórios que possuem as duas fases em equilíbrio. Um reservatório típico de petróleo e gás é mostrado na Figura 2.

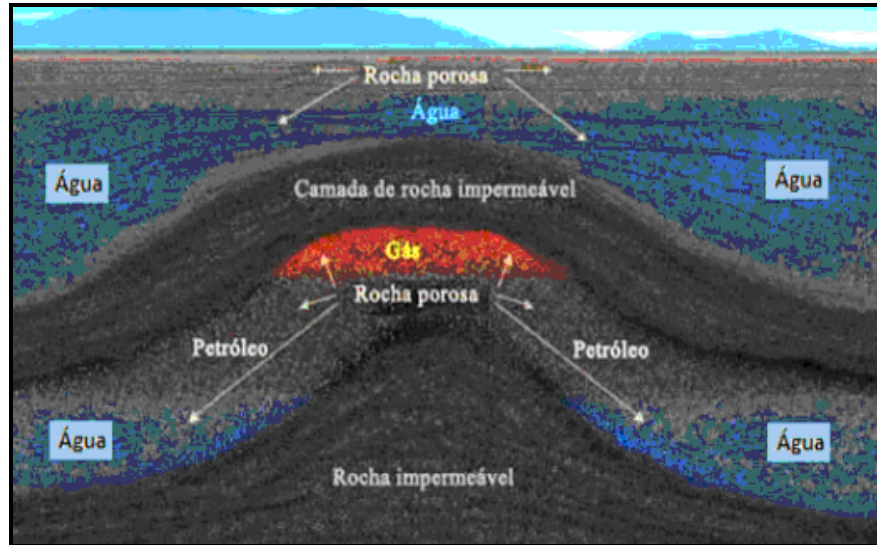


Figura 2. Reservatório típico de petróleo e gás (SEED, 2009).

2.2 ÁGUA PRODUZIDA (AP)

Além de óleo e/ou gás há também nos reservatórios subterrâneos, associada aos interstícios da rocha sedimentar, a presença de água conata (ou água de formação). Estas águas, de origem continental ou marítima, foram incorporadas durante o processo deposicional (AGP, 2009) e podem ser remanescentes da antiga água do oceano, mas com sua composição química muito alterada devido, por exemplo, ao soterramento e caminhos de migração. A água ocupa todos os espaços porosos nas rochas sedimentares exceto aqueles que contenham óleo, gás ou betume (GABARDO, 2007).

A Figura 3 mostra um arenito onde os materiais esbranquiçados são os grãos do sedimento, as manchas escuras caracterizam óleo e os espaços azuis evidenciam os poros da rocha onde se encontra a água conata.

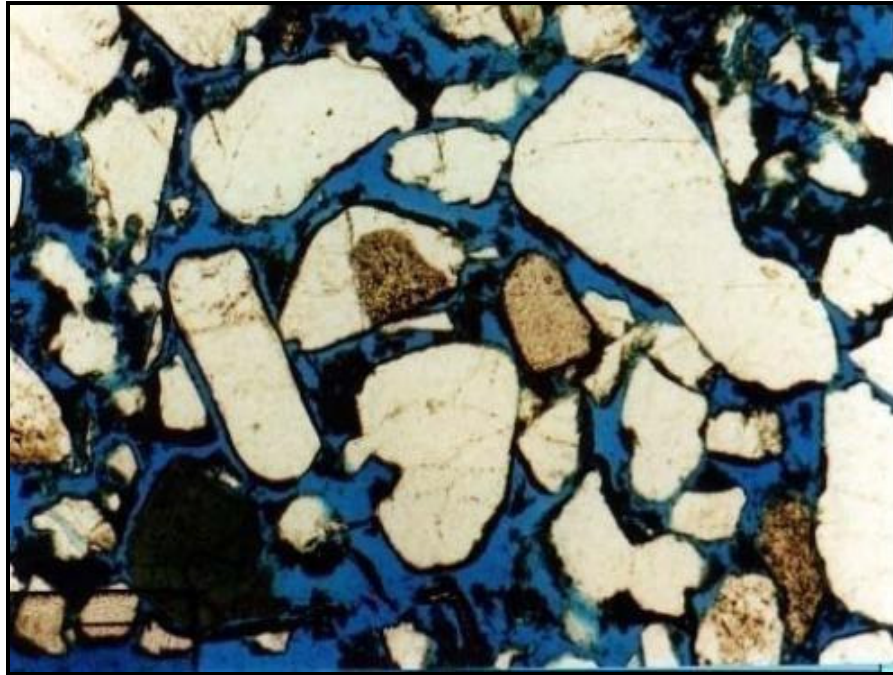


Figura 3. Fotografia de lâmina petrográfica de uma rocha-reservatório (GABARDO, 2007).

Geralmente, o petróleo e a água encontram-se no fundo do poço sob a forma de duas fases separadas. Ao escoarem através das tubulações de produção, essas fases são submetidas a agitação e cisalhamento, promovendo a dispersão de uma fase em outra (RAMALHO, 2002).

Toda água associada ao petróleo é denominada água produzida (AP), que é o sub-produto gerado em maior quantidade durante o processo de exploração e produção. Ela é composta de água conata, água de injeção e/ou a mistura de ambas, e no caso de produção de gás liquefeito de petróleo, água condensada (AZEVEDO *et al.*, 1998; LI *et al.*, 2006).

A água de injeção é aquela utilizada para assegurar a manutenção da pressão no reservatório, de modo que desloque o óleo existente no poço em direção aos poços produtores (processo chamado de recuperação secundária) (AZEVEDO *et al.*, 1998). A Figura 4 mostra um campo de produção de petróleo em fase de recuperação secundária.

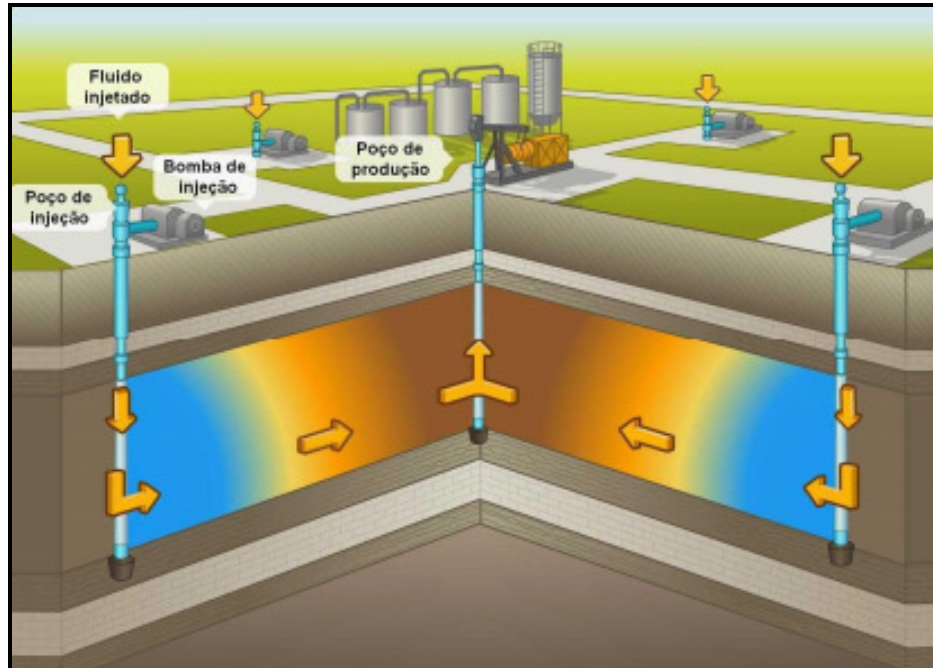


Figura 4. Esquema de um campo de produção de petróleo em fase de recuperação secundária (DEBIEN, 2008).

A AP é uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos e sua composição pode variar amplamente dependendo do tipo e idade do campo, origem e qualidade do óleo, bem como do procedimento usado para sua extração. Apresentam, geralmente, partículas de óleo dissolvidos e em suspensão, sais inorgânicos, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais tais como bário, ferro e níquel e alguns metais radioativos (SILVA, 2000).

A quantidade de água associada ao petróleo é variável e sempre dependerá de uma série de fatores, como da tecnologia utilizada na extração e das características dos reservatórios (LI *et al.*, 2006). As plataformas de gás tendem a produzir um volume menor de AP, porém, com altas concentrações de contaminantes orgânicos, enquanto que as plataformas de óleo geralmente produzem altos volumes. Na maioria dos campos de petróleo, o volume de água chega a ser dez vezes maior do que o volume de hidrocarbonetos produzidos (STEPHENSON, 1992; GABARDO, 2007).

Enquanto muitos campos de gás descarregam menos de 10 m³ de água por dia, a maioria dos campos produtores de óleo descarregam centenas ou até mesmo milhares de m³ de água por dia (OGP, 2005).

2.2.1 Composição da AP

A AP é um efluente extremamente complexo e sua composição depende de vários fatores, dentre os quais a natureza do reservatório e o tempo de produção do poço (SILVA, 2000).

2.2.1.1 Componentes inorgânicos

Os componentes inorgânicos da AP semelhantes aos encontrados na água do mar, entretanto, a salinidade pode variar chegando a ser até quatro vezes maior (THOMAS, 2001) e frequentemente são encontrados entre 100.000 e 300.000 mg/L de sólidos totais dissolvidos (GABARDO, 2007; TEIXEIRA, 2007), sendo que o NaCl corresponde a 80% deste total (TELLEZ *et al.*, 1995).

A AP é constituída por diversos tipos de cátions tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} e ânions como Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , sendo que estes íons são responsáveis pelo potencial de incrustação destas águas (CAMPOS, 2000). Na Tabela 2 encontram-se as concentrações de alguns metais em AP e em água do mar.

Tabela 2. Concentração de metais encontrados em águas produzidas e em água do mar

	Água Produzida (mg/L)			Água do Mar ($\mu\text{g/L}$)
	^a Bacia de Campos-RJ	^b Carmópolis-SE	^c Mar do Norte	
Zinco	0,4	0,027	0,005-35,0	0,006-0,12
Chumbo	< 0,2	0,003	< 0,5	0,001-0,10
Cobre	3,2	0,001	< 0,001-0,1	0,03-0,04
Níquel	1,3	0,016	<0,3	0,1-1,00
Ferro	4,0	4,5	4,5-6,0	0,008-2,00
Cobalto	<0,001	0,003	<0,1	<0,001

Fonte: ^aDÓREA *et al.*, 2007.

^bAZEVEDO, 1998;

^cGABARDO, 2007.

Além destes íons, que afetam a química geral da AP em termos da sua capacidade de tamponamento, salinidade e potencial para formar incrustações, a água produzida contém traços de vários metais pesados, tais como: cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco (AZEVEDO, 1998). Também, em algumas águas, podem ser encontrados traços de radionuclídeos, como urânio, tório e rádio, que na maioria das vezes estão associados às ocorrências naturais de materiais radioativos. Em presença de sulfato e carbonato, o Ra^{226} pode coprecipitar com os cátions Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} , formando incrustações radioativas nas tubulações (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

As incrustações salinas, como mostra a Figura 5, podem ocorrer quando, no processo de recuperação secundária, há uma mistura entre a água de injeção (rica em sulfato) e a água de formação (rica em bário e estrôncio), que são freqüentemente incompatíveis sob o ponto de vista químico. Esta incompatibilidade química ocasiona um grande inconveniente na exploração de petróleo, como o surgimento de precipitações salinas no reservatório, na interface poço-formação e nos equipamentos de superfície e de subsuperfície, que podem dificultar o fluxo do petróleo (ROCHA *et al.*, 1998).



Figura 5. Depósitos de sais em coluna de produção de petróleo (TEIXEIRA, 2007).

Dentre os metais presentes na AP os mais encontrados são o bário e o ferro. A presença desses traços de metais é resultado da lixiviação e dissolução de rochas características dos reservatórios (OGP, 2005).

2.2.1.2 Componentes orgânicos

Os tipos de compostos orgânicos presentes em AP dependem das propriedades químicas (inorgânicas) da água, do tipo de petróleo ou gás produzido e da eficiência do equipamento de separação água-óleo. Estes compostos estão presentes na água tanto na forma dispersa como na forma dissolvida.

Encontra-se uma variedade de compostos orgânicos que podem ser divididos em quatro grupos principais: hidrocarbonetos alifáticos (incluindo os naftênicos), hidrocarbonetos aromáticos, compostos orgânicos polares e ácidos carboxílicos. A quantidade relativa e a distribuição de peso molecular destes compostos variam de poço para poço (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000). Um cromatograma típico de AP é mostrado na Figura 6.

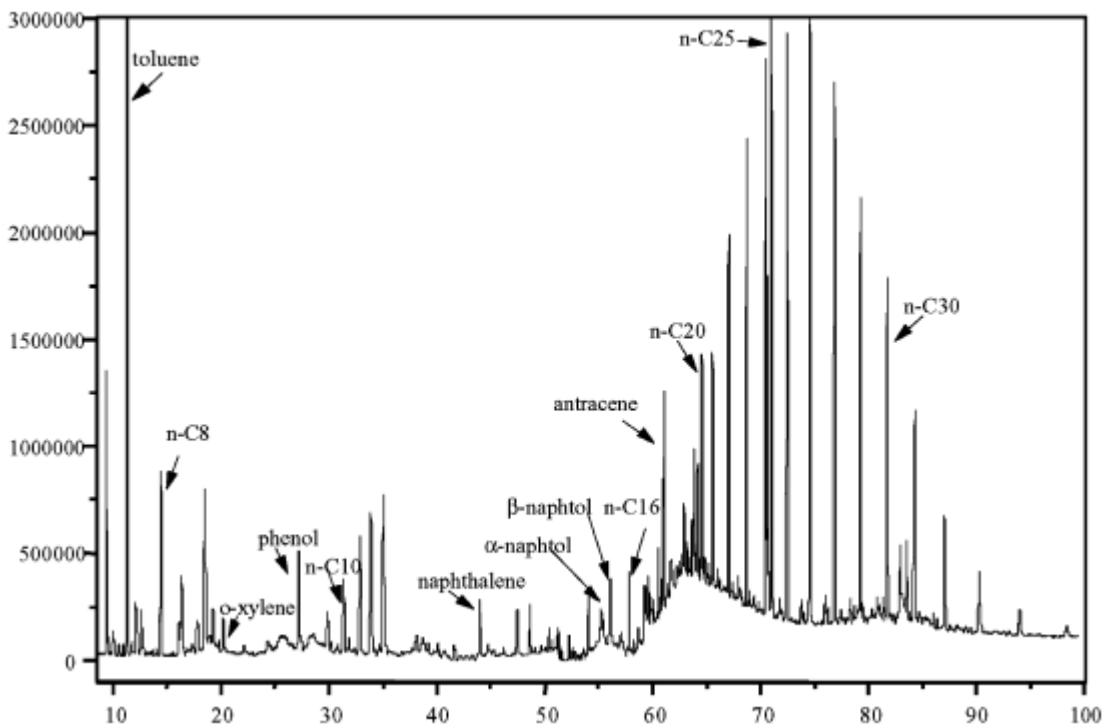


Figura 6. Cromatograma típico de água produzida (CAMPOS *et al.*, 2002).

2.2.1.2.1 Hidrocarbonetos alifáticos

Estes compostos também são conhecidos como parafinas ou hidrocarbonetos saturados. Os alifáticos mais leves (<C₅) são os mais solúveis em água e contribuem para o total de carbono orgânico volátil (STEPHENSON, 1992).

Os hidrocarbonetos dissolvidos contendo de 10 a 34 carbonos têm sido determinados na faixa de 0,606 a 2,677 mg/L em AP do Golfo do México (STEPHENSON, 1992). No Brasil os valores encontrados na literatura referente às concentrações de alifáticos em água produzida da Bacia de Campos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Concentração de alifáticos na água produzida da Bacia de Campos-RJ

compostos alifáticos	concentração (mg.L ⁻¹)
decano	0,200
hexadecano	0,160
icosano	0,799
penta-icosano	1,904

Fonte: CAMPOS *et al.*, 2002.

A toxicidade e a solubilidade de tais componentes é relativamente baixa, portanto, sua principal contribuição é para o total de carga orgânica (AZEVEDO, 1998).

2.2.1.2.2 Hidrocarbonetos aromáticos

Os compostos aromáticos encontrados em AP podem ser subdivididos em três categorias (OGP, 2002):

- BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno; compostos de 1 anel aromático altamente voláteis;
- NPD: naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno (incluindo os alquil homólogos), possuem 2 ou 3 anéis aromáticos;
- HPA's: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, possuem de 3 a 6 anéis aromáticos.

Os compostos aromáticos encontrados na AP do Mar do Norte tem sido usados como referencial para as diversas campanhas realizadas no Brasil e a distribuição dos compostos por classe é mostrada na Figura 7 (BRAGA, 2008):

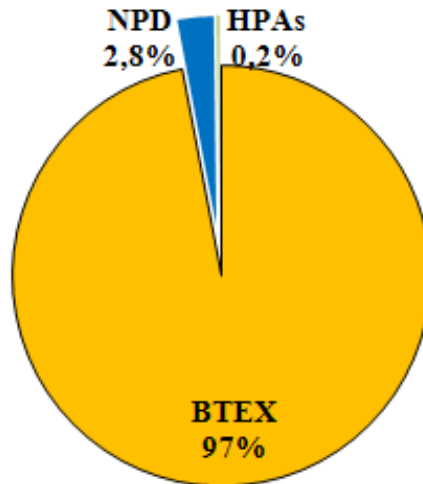


Figura 7. Compostos aromáticos (por classe) encontrados na água produzida (OGP, 2005; BRAGA, 2008).

Os compostos aromáticos mais leves tem alta solubilidade em água, como mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Solubilidade de alguns compostos aromáticos em água

compostos		solubilidade (mg.L ⁻¹)
BTEX	Benzeno	1700
	Tolueno	530
	Etilbenzeno	170
	Xileno	150
HPAs	Naftaleno	30
	1-metil-naftaleno	28
	1,3-dimetil-naftaleno	8
	fenantreno	2
	criseno	0,002

Fonte: THE MERCK INDEX, 1983.

Análises de petróleo utilizando GC/MS mostraram que os BTEX compreendem 2 a 3 % (m/m) do petróleo como um todo e que águas produzidas provenientes da produção de gás geralmente contém maiores níveis de BTEX do que aquelas de produção de petróleo (TELLEZ; KHANDAN, 1996), como apresentados na Tabela 5:

Tabela 5. Concentrações típicas de aromáticos em água produzida (mg.L⁻¹)

	Instalação de óleo	Instalação de gás
	Min-Máx	Min-Máx
Benzeno	1,1 - 10	1,6 - 43,4
Tolueno	0,7 - 5,2	0,4 - 26,5
Etilbenzeno	0,1 - 0,5	0,07 - 3,9
Xileno	0,3 - 2,5	0,2 - 13,8

Fonte: OGP, 2005.

Na Tabela 6 são apresentadas as concentrações de BTEX e HPAs em AP da estação de Bonsucesso, na cidade de Carmópolis-SE.

Tabela 6. Concentração de BTEX e HPAs em água produzida (instalação de óleo *onshore*) na estação de Bonsucesso-SE.

	compostos	concentração (µg.L⁻¹)
BTEX	Benzeno	1397,0
	Tolueno	1263,0
	Etilbenzeno	148,0
	o-xileno	96,0
HPA	Naftaleno	10,3
	Pireno	0,9
	Fluoranteno	4,4
	fenantreno	2,3
	Antraceno	1,3
	Criseno	7,9

Fonte: DÓREA *et al.*, 2007.

Em AP proveniente da Bacia de Campos-RJ, a concentração média encontrada de benzeno, tolueno e o-xileno foram respectivamente 1,318 mg/L, 0,990 mg/L e 0,135 mg/L e para o naftaleno e antraceno os valores foram de 0,106 mg/L e 0,824 mg/L (CAMPOS *et al.*, 2002).

O benzeno é considerado carcinogênico por diversas organizações, tais como a *International Agency of Research on the Cancer (IARC)* e a *Environmental Protection Agency (EPA)* (SILVA *et al.*, 2009). Os HPA's são tóxicos, possuem alto potencial de bioacumulação e suas concentrações individuais na AP diminuem com o aumento do número de anéis. A distribuição típica encontra-se na Figura 8.

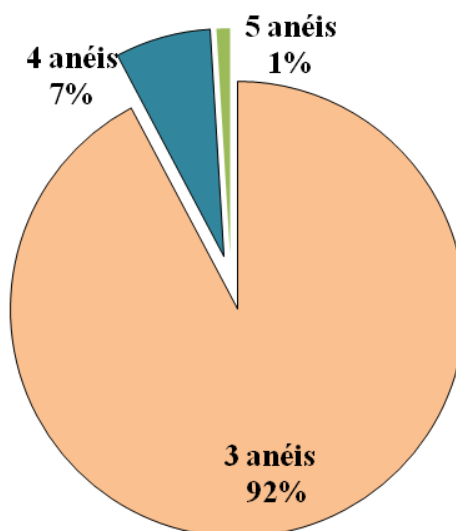


Figura 8. HPA na água produzida (OGP, 2005).

2.1.2.2.3 Compostos orgânicos polares

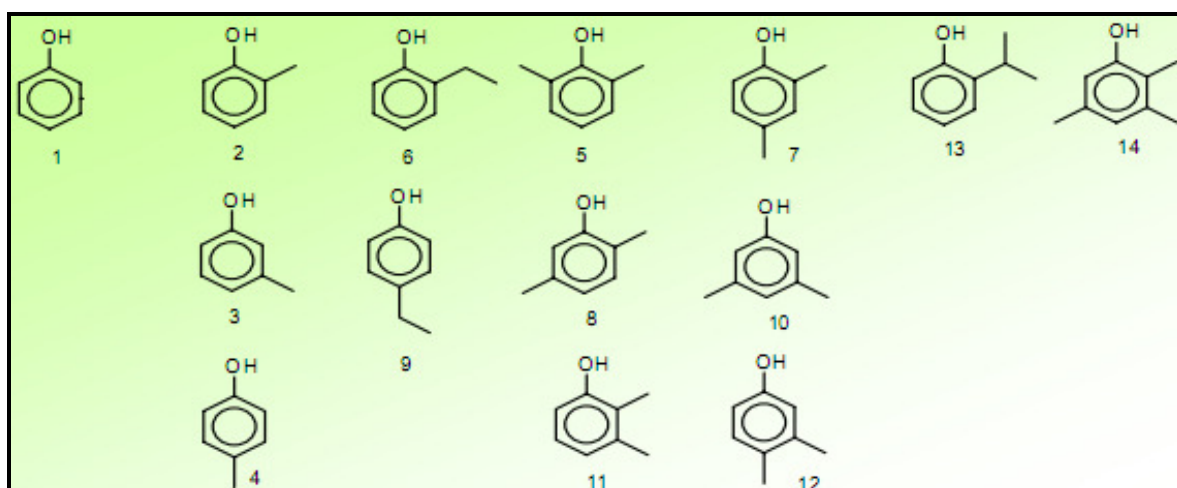
Os compostos orgânicos polares, como os fenóis e os ácidos carboxílicos, são muito solúveis em água. A Tabela 7 mostra a solubilidade dos compostos polares tipicamente encontrados em AP.

Tabela 7. Solubilidade de alguns componentes do petróleo

compostos	solubilidade em água (mg.L ⁻¹)
fenol	> 80.000
2-metilfenol	>25.000
ácido acético	totalmente miscível
ácido propiônico	totalmente miscível

Fonte: BRAGA, 2008.

Os fenóis encontrados AP em maiores concentrações são os que apresentam radicais alquilas com predominância de até 3 carbonos e os ácidos orgânicos mais encontrados são aqueles constituídos, principalmente, por até 6 átomos de carbono (GABARDO, 2007). Na Figura 9 encontram-se alguns exemplos de fenóis presentes em óleo.



- 1) fenol 2) 2-metilfenol 3) 3-metilfenol 4) 4-metilfenol 5) 2,2 dimetilfenol 6) 2-etilfenol 7) 2,4-dimetilfenol 8) 2,5 - dimetilfenol 9) 4-etilfenol 10) 3,5-dimetilfenol 11) 2,3-dimetilfenol 12) 3,4-dimetilfenol
13) 2-isopropilfenol 14)2,3,5-trimetilfenol

Figura 9. Exemplos de alguns fenóis presentes em óleo (GABARDO, 2007).

Os compostos fenólicos são tóxicos ao meio ambiente aquático, podendo provocar a morte de peixes mesmo em concentrações na faixa de 1 ppm. Em concentrações inferiores a 1 ppm eles são tóxicos a outras espécies, uma vez que destroem o equilíbrio ambiental aquático (BRITTO; RANGEL, 2008).

Como estes compostos são relativamente estáveis e solúveis na água, não são facilmente degradados até níveis de segurança em torno de 0,1 a 1,0 mg.L⁻¹ (AZEVEDO *et al.*, 2001).

Na Tabela 8 são apresentadas as concentrações de fenóis em AP de alguns campos petrolíferos.

Tabela 8. Concentração de fenóis em água produzida

Local	Concentração de fenóis (mg.L ⁻¹)
Mar do Norte ^a	5,0
Golfo do México ^b	1,0
Bacia de Campos ^c	4,5

Fonte: ^aHANSEN; DAVIES, 1994.

^bSTEPHENSON, 1992.

^cAZEVEDO, 1998.

2.1.2.2.4 Aditivos químicos

Além dos compostos naturais presentes em AP, vários tipos de produtos químicos são adicionados durante o processo de produção de petróleo. Estes produtos, geralmente chamado de aditivos, desempenham funções muito importantes. Pode-se classificar o uso dos aditivos em três categorias: produção, processamento de gás e estimulação e manutenção do poço (STEPHENSON, 1992).

A quantidade e o tipo de produtos químicos requeridos variam de plataforma para plataforma. Enquanto alguns desses produtos são compostos puros, como o metanol, outros consistem de muitos componentes dissolvidos em um solvente ou em uma mistura de solventes (CAMPOS, 2000). Na Tabela 9 encontram-se os principais aditivos utilizados na produção de petróleo e que podem estar presentes na AP.

Tabela 9. Aditivos encontrados em águas produzidas

Aditivos	Produção de óleo (mg/L)		Produção de gás (mg/L)	
	média	faixa	média	faixa
Inibidor de corrosão	4	2 a 10	4	2 a 10
Anti- incrustante	10	4 a 30	-	-
Demulsificante	1	0,1 a 2	-	-
Poli-eletrólito	2	0 a 10	-	-
Metanol	-	-	2.000	1.000 a 150.000
Glicol	-	-	1.000	500 a 2.000

Fonte: CAMPOS, 2000.

Os produtos adicionados durante a produção do petróleo são, em muitos casos, agentes complicadores para o tratamento destas águas (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

2.2.2 Impactos ambientais e legislação

Os riscos ambientais associados à AP variam em função da composição da água, das características do local em que ela ocorre e da sua disposição final.

Devido ao enorme volume envolvido, o descarte da água produzida no mar ou no solo e/ou subsolo, sem nenhum tratamento prévio, representa um potencial perigo ao meio ambiente. Na maioria das vezes, este efluente apresenta concentrações elevadas de sulfetos, N-amoniacal, fenóis, óleos e graxas, além dos vários compostos orgânicos presentes no petróleo que apresentam elevada solubilidade em água, como os BTEX e os fenóis. Estes compostos são altamente nocivos ao meio ambiente e necessitam de tratamento antes do descarte para se enquadrarem às normas ambientais e, com isso, não causar danos ao meio ambiente (BRASILEIRO *et al.*, 2005).

O descarte no mar tem sido feito até o momento, de acordo com critérios locais e, muitas vezes, não claramente definidos por órgãos governamentais (KAI, 2005). Na

maioria dos campos de petróleo *offshore*, as águas são diretamente descarregadas no mar ou re-injetadas enquanto que em campo *onshore* cerca de 80% é reinjetada (CAMPOS, 2000).

A alta salinidade da AP pode impactar os mananciais de água doce, como aquíferos, lagos e rios que se destinam à agricultura e consumo humano. Quanto aos metais pesados, o principal problema deve-se a sua toxicidade e capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar (SILVA, 2000).

O descarte de efluentes de petróleo pode causar um impacto danoso a qualquer sistema. As conseqüências no ambiente dependem da capacidade de absorção ou transformação dos constituintes desta água por parte da fauna e da flora da região. Alguns constituintes são mais facilmente assimilados pelo meio ambiente do que os outros. Acredita-se que os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

As legislações que regulamentam o descarte de AP no mundo são muito variáveis. Na Tabela 10 são apresentados algumas tendências regulatórias à proteção ambiental em relação a este efluente.

Tabela 10. Tendências regulatórias à proteção ambiental relacionadas à AP.

Diploma	Ano	Jurisdição	Condicionamento que impõem à cadeia de O&G	Segmentos de O&G mais expostos
Referências internacionais diversas	1997	Diversas	Estabelece padrões de descarte não apenas para óleos e graxas, mas também para concentração de sólidos dissolvidos, concentrações de cobre, arsênio e zinco, frações aromáticas, concentração de radioisótopos específicos e toxicidade.	E&P
Convenção OSPAR	1992	Europa	Questiona se o acompanhamento da concentração de óleo na água é suficiente	E&P
Convenção de Heisínque	1992	Mas Báltico	Descarga da água de produção é proibida se estiver com concentração superior a 15 mg/L	E&P
PORTARIA ANP n. 100	2000	Nacional	Previsão de produção e movimentação de água produzida associada	E&P
Decreto 4136	2002	Nacional	Requer legislação ambiental específica (e não genérica) para tratar de água produzida e de processo em plataformas	E&P
Resolução CONAMA n. 393	2007	Nacional	Dispõem sobre o descarte contínuo de águas produzidas em plataformas marítimas de petróleo e gás natural	E&P

Fonte: INT, 2003; CONAMA, 2007.

No Brasil, segundo a resolução CONAMA 357/2005, que trata da qualidade dos corpos hídricos, para um efluente ser lançado no meio ambiente ele deve estar enquadrado nas condições e padrões estabelecidos pelas normas, proibindo o descarte em níveis nocivos ou perigosos para os seres humanos e outras formas de vida.

Em 09 de agosto de 2007 foi criada uma nova resolução especificamente para o descarte contínuo de AP em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. A nova resolução CONAMA 393 estabelece um padrão de descarte de óleos e graxas e define alguns parâmetros de monitoramento. O descarte de AP deve obedecer à concentração média aritmética mensal de 29 mg/L de óleos e graxas, com máximo diário de 42 mg/L (a maioria dos países especifica como média mensal 40 mg/L).

Na nova regulamentação também está previsto que as empresas operadoras de plataformas devem realizar monitoramento semestral da AP a ser descartada nas plataformas e os seguintes parâmetros devem ser avaliados:

- Compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco
- Radioisótopos: rádio-226 e rádio-228
- Compostos orgânicos: HPAs, BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo
- Ensaio de toxicidade crônica com organismos marinhos padronizados
- Parâmetros complementares: carbono orgânico total (COT), pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

2.2.3 Tratamentos

O tratamento da AP tem por finalidade recuperar parte do óleo nela presente em emulsão e torna-la em condições adequadas para reinjeção ou descarte (THOMÁS, 2001). Geralmente a salinidade e o teor de óleos e graxas são os fatores determinantes para a escolha do processo de tratamento (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

Na saída de um poço de petróleo geralmente é obtida uma mistura trifásica: gás, água e petróleo. Essa mistura pode ser facilmente separada em separadores trifásicos, como mostram as Figura 10 e 11. A água e o gás podem ser provenientes tanto do poço quanto de processos de recuperação secundária (SIMÕES, 2005).



Figura 10. Separador trifásico em um campo de petróleo *onshore* (FADEPE, 2008).

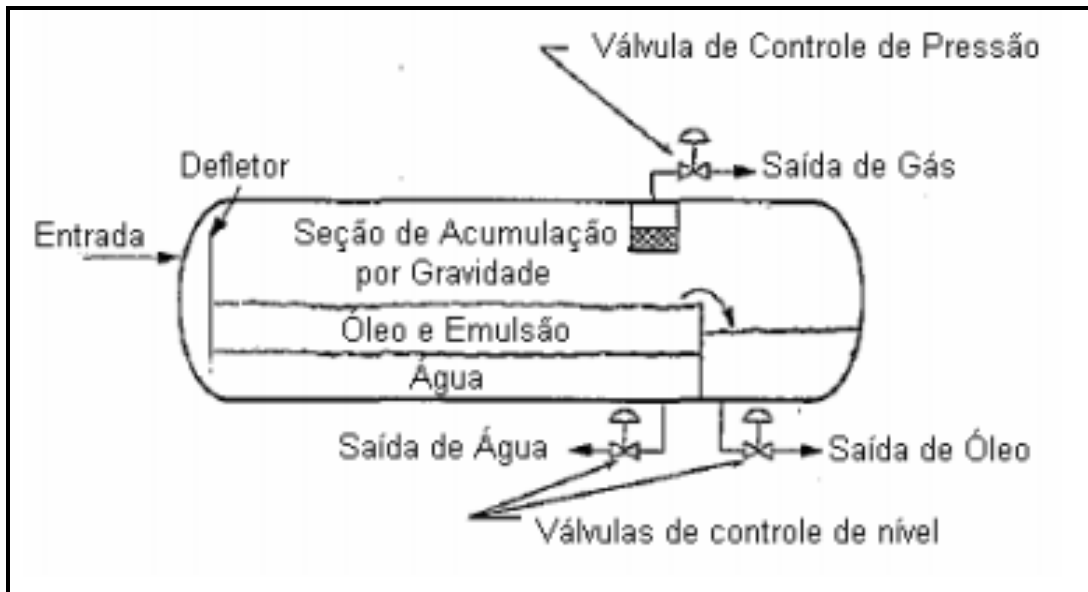


Figura 11.Separador trifásico (PEREIRA, 2004).

Tipicamente, a água proveniente do separador trifásico é enviada para um vaso desgaseificador, para a remoção de traços de gás ainda presente no líquido (Figura 12), seguindo daí para um separador água/óleo. Todo óleo recuperado é recolhido em um tanque (THOMÁS, 2001).

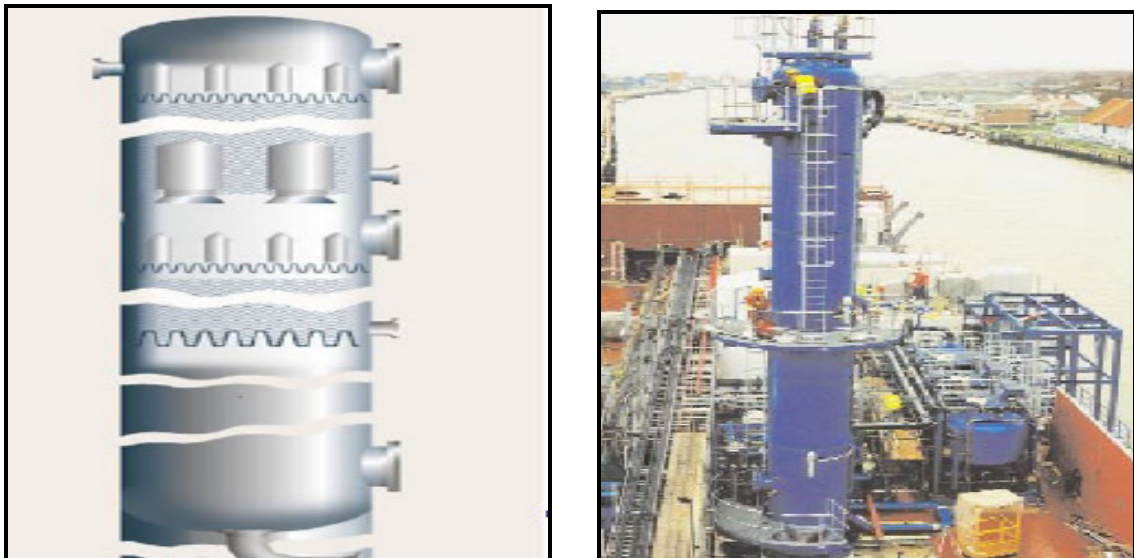


Figura 12.Vaso desgaseificador (FADEPE, 2008).

Os processos de separação óleo/água atualmente mais utilizados pela indústria do petróleo são a flotação e os hidrociclones. A flotação procura recuperar o resíduo de

óleo através de separação gravitacional, enquanto que os hidrociclones aceleram este processo (THOMÁS, 2001).

O processo de flotação, como mostra a Figura 13, está baseado na ocorrência de contato entre as bolhas de gás e as gotas de óleo. Como as fases gás e óleo são menos densas do que a água, ambas tenderão a ascender naturalmente. A eficiência de remoção do óleo dependerá fundamentalmente da distribuição do diâmetro da gota e da condição de operação empregada. Uma das desvantagens deste processo reside no fato de que, caso existam partículas sólidas de graxa, estas não irão flotar, pois tenderão sempre a sedimentar (SIMÕES, 2005).

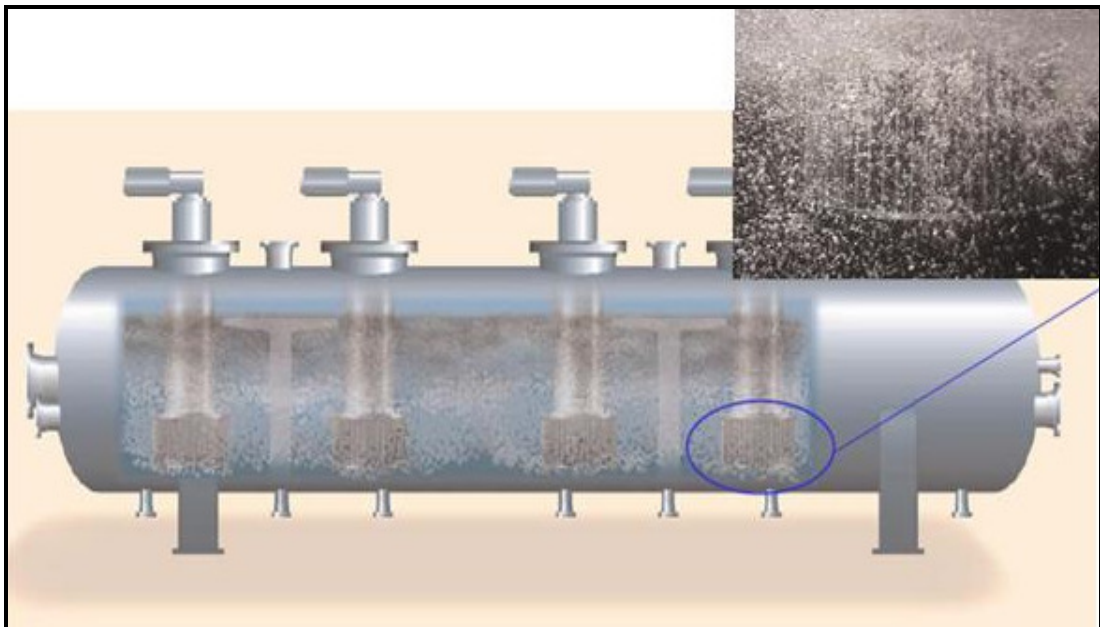


Figura 13. Flotador (FADEPE, 2008).

Nos hidrociclones (Figuras 14 e 15) a água oleosa é introduzida sob pressão tangencialmente no trecho de maior diâmetro, sendo direcionada internamente em fluxo espiral em direção ao trecho de menor diâmetro. Este fluxo é acelerado pelo contínuo decréscimo de diâmetro, criando uma força centrífuga que força os componentes mais pesados (água e sólidos) contra as paredes. Devido ao formato cônico do hidrociclone e ao diferencial de pressão existente entre as paredes e o centro, ocorre, na parte central do equipamento, um fluxo axial reverso. Esta fase

líquida central contendo óleo em maior proporção é denominada de rejeito (THOMÁS, 2001).

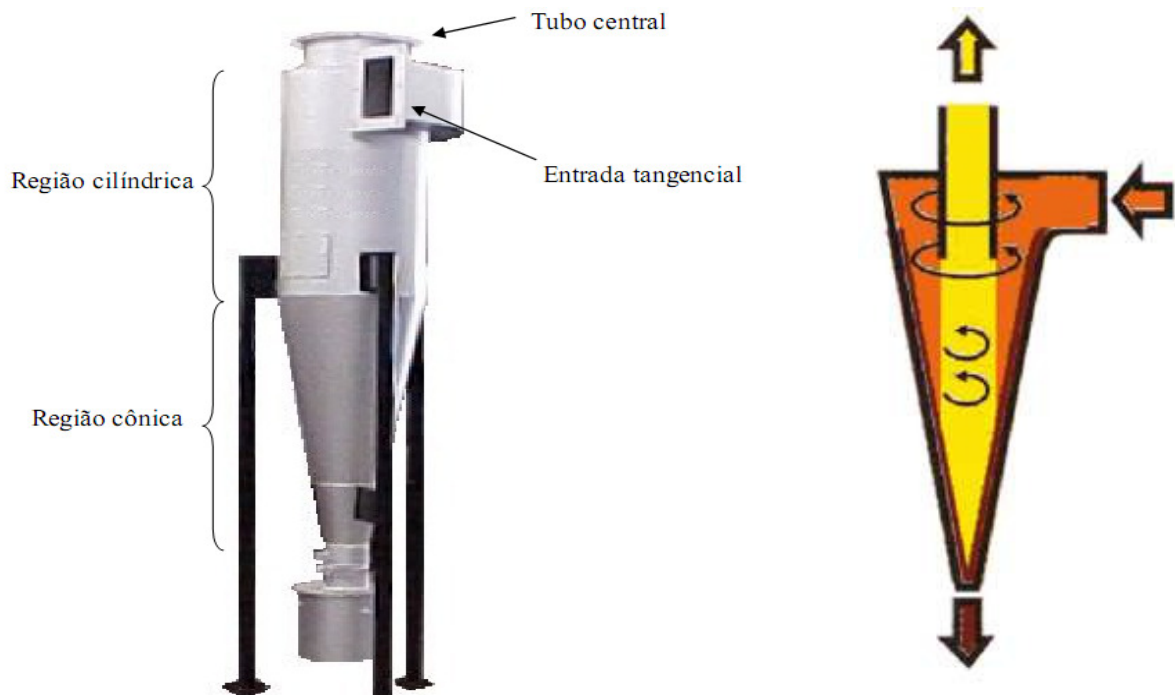


Figura 14. Hidrociclone (SIMÕES, 2005).

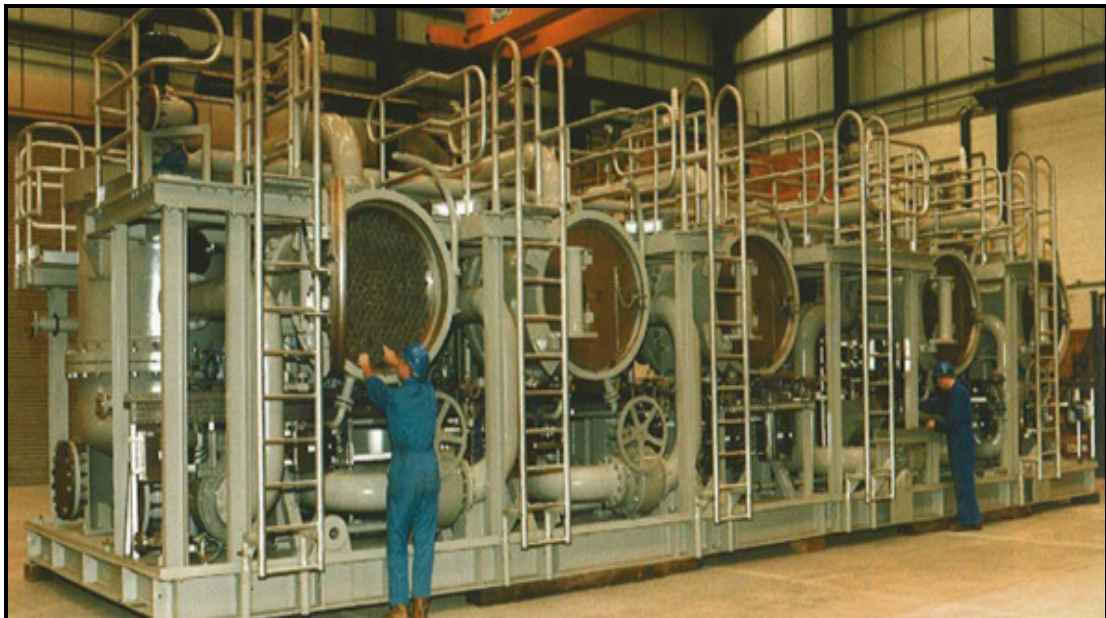


Figura 15. Sistema de hidrociclones (FADEPE, 2008).

Se a AP for utilizada para reinjeção, além da diminuição da concentração de óleo presente na emulsão, poderá ser necessário efetuar a remoção dos sólidos em

suspensão (para evitar tamponamento do reservatório), remoção de componentes responsáveis por processos corrosivos, como gases dissolvidos (CO_2 e H_2S) e remoção de bactérias indutoras da corrosão. Para isso, são usados processos físicos (filtração) e produtos químicos, dentre os quais podem ser destacados os sequestrantes de oxigênio como o bissulfito de amônio, inibidores de corrosão e de incrustações (THOMÁS, 2001). A reinjeção desta água, não devidamente tratada, provoca a incrustação e corrosão dos dutos além da obstrução e diminuição da porosidade do subsolo, diminuindo a produção e o tempo de vida dos poços e podendo danificar equipamentos (SILVA *et al.*, 2005).

Sem dúvida, a maior preocupação com relação ao tratamento dessas águas diz respeito aos contaminantes que permanecem dissolvidos, os quais são mais difíceis de serem removidos por técnicas de tratamentos convencionais. A flotação remove principalmente o óleo disperso sendo pouco eficiente para remoção do óleo solúvel e/ou compostos aromáticos solúveis, sulfetos, sais e metais. Em muitos casos, uma série de métodos podem ser necessários para se obter o tratamento em níveis desejáveis (GABARDO, 2007).

As principais tecnologias utilizadas em conjunto com o tratamento convencional na água produzida são: adsorção em carvão ativado, adsorção em zeólitas sintéticas, *stripping*, troca iônica, tratamento biológico e filtração por membranas (CAMPOS, 2000). O desempenho alcançado em cada sistema dependerá de alguns fatores como: tipo do reservatório, temperatura, pressão, tipo de óleo e viscosidade, estabilidade da emulsão, salinidade da água, entre outros (BRAGA, 2008). O problema é que todos estes processos citados geram subprodutos, que necessitam de posterior manuseio ou descarte. A adsorção e a filtração em membranas geram correntes de água contaminada que devem ser recicladas para o sistema de processamento primário. A troca iônica produz ácido clorídrico, contaminado com íons metálicos (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000) e o *stripping* é limitado para compostos solúveis e com alta volatilidade, além de produzir emissões atmosféricas (SILVA, 2004). O tratamento biológico se depara com duas problemáticas: a aclimação de microorganismo em meio de cultura com alta salinidade e o tempo de tratamento (TONHOLO *et al.*, 2005).

Existe uma série de tecnologias de tratamentos disponíveis, porém, nota-se a importância e necessidade de se desenvolver novos processos que sejam eficientes em efluentes de alta salinidade e que destrua efetivamente os contaminantes.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Nos últimos 20 anos, os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo (JARDIM; TEIXEIRA, 2004). Estes processos são baseados na formação de radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), altamente oxidante (NOGUEIRA *et al.*, 2007) e, devido ao seu alto potencial padrão de redução em meio ácido este radical é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos (incluindo compostos refratários ou recalcitrantes) e inorgânicos. O resultado é o início de uma série de degradações que pode terminar, no caso ideal, na completa mineralização dos compostos orgânicos (LI *et al.*, 1999).

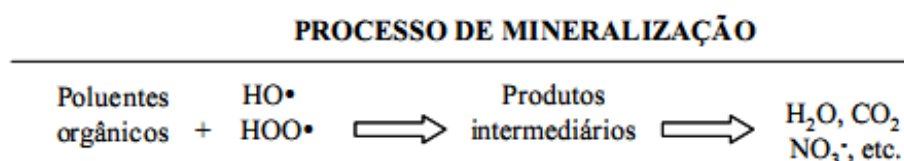


Figura 16. Esquema do processo de mineralização de moléculas orgânicas pelos radicais (GUIMARÃES, 2007).

Os POA são capazes de eliminar compostos resistentes ao tratamento primário (físico e químico) e biológico. Com relação aos compostos orgânicos, a maior vantagem desses processos é a real destruição do poluente tratado, transformando-os em produtos inertes (CO_2 , H_2O e ácidos minerais), fato que não ocorre com os processos convencionais de tratamento que promovem apenas transferência de fase do poluente (IMAMURA *et al.*, 2002; KUNZ *et al.*, 2002; PASCOAL *et al.*, 2007). Outras vantagens são: podem transformar compostos refratários em biodegradáveis, podem ser usados com outros tratamentos (pré e pós tratamento), geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada e possibilitam tratamento *in situ* (JARDIM; TEIXEIRA, 2004).

As reações de geração de radicais hidroxila na presença de um substrato podem ser diferenciadas pelos seus mecanismos em três diferentes classes: abstração de hidrogênio, transferência de elétrons e adição radicalar, como mostra a Figura 17 (CHAMARRO *et al.*, 2001).

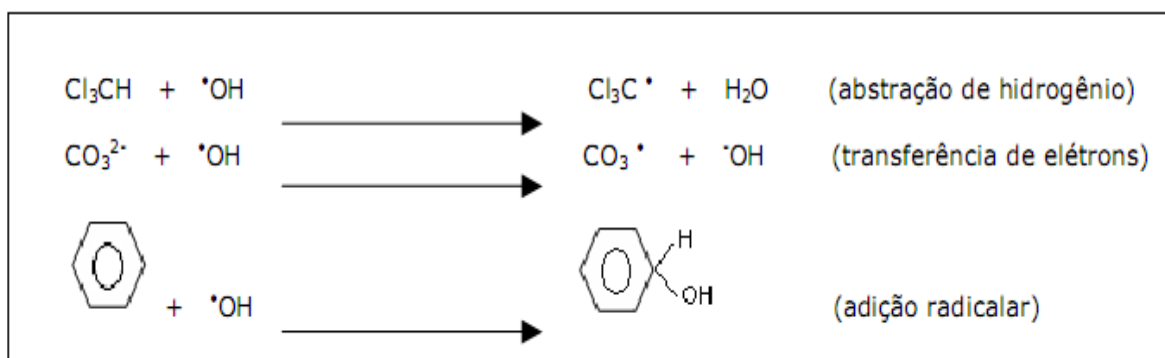


Figura 17. Tipos de reações iniciadas pelo radical hidroxila (CHAMARRO *et al.*, 2001).

A elevada eficiência dos processos que envolvem a formação do radical hidroxila pode ser atribuída à combinação de fatores termodinâmicos, representados pelo alto potencial de redução como mostrados na Tabela 11, e fatores cinéticos, favorecidos pela acelerada velocidade das reações que envolvem os radicais hidroxila, da ordem de 1×10^{10} (GUIMARÃES, 2007). Esses radicais apresentam vida curta, da ordem de nanossegundos (GUIMARÃES, 2000).

Tabela 11. Potenciais padrão de redução de algumas espécies químicas

Espécie	Potencial de redução (V, 25 °C) x *ENH
Flúor	3,06
HO·	2,8
O (oxigênio atômico)	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
KMnO ₄	1,67
Cl ₂	1,36

Fonte: GUIMARÃES, 2007.

ENH*: eletrodo normal de hidrogênio

Os POA dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta, como mostra a Tabela 12 (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Dentre os processos mais estudados estão a fotólise, a fotocatalise e a oxidação com o ar, com peróxido de hidrogênio e ozônio, além dos sistemas combinados constituídos de oxidantes, adsorventes e catalisadores (ANDREOZZI; MAROTTA, 1999).

Tabela 12. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

Sistema	com irradiação	sem irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	O ₃ /UV
Homogêneo	O ₃ /UV	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	
Heterogêneo	TiO ₂ /O ₂ /UV	eletro-Fenton
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	

Fonte: HUANG *et al.*, 1993.

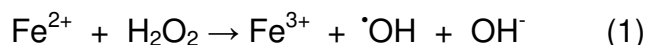
Os POA são uma alternativa de tratamento viável quando a matriz contaminada tem concentração orgânica baixa (centenas de mg.L⁻¹) e são indicados quando o tratamento convencional não seja possível ou mesmo adequado, por exemplo, no caso de compostos tóxicos e misturas complexas (JARDIM; TEIXEIRA, 2004).

Em 1998 a USEPA reconheceu a importância dos POA ao publicar o *Handbook of Advanced Oxidation Process*, o que acelerou ainda mais o desenvolvimento nesta área (JARDIM; TEIXEIRA, 2004).

Neste trabalho será dada ênfase aos processos que envolvem o sistema Fenton.

2.3.1. Reação Fenton

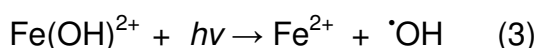
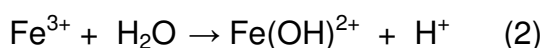
A reação Fenton é aquela cuja geração de radicais hidroxilas é feita por decomposição de H₂O₂ catalisada por Fe²⁺ em meio ácido, como pode ser vista na Equação 1:



Em 1894, a oxidação catalítica de ácido tartárico na presença de sais ferrosos e peróxido de hidrogênio foi relatada e esta reação ficou conhecida como “reação Fenton” (NOGUEIRA *et al.*, 2007). Quarenta anos depois foi proposto que o radical hidroxila é a espécie oxidante neste sistema (HARBER; WEISS, 1934).

Quase um século após a descoberta do processo Fenton, este começou a ser aplicado na oxidação de contaminantes orgânicos presentes em águas, efluentes e solo. Devido à simplicidade de sua aplicação, uma vez que a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, o fato de não requerer nenhum reagente ou equipamento especial e sua aplicação a uma grande variedade de compostos, a reação Fenton é atualmente um dos POA mais utilizados. Além disso, o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

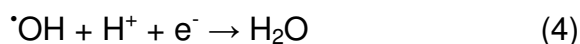
A eficiência desta reação pode ser amplamente aumentada, quando se incide luz, o que é atribuído principalmente à fotoredução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , o qual reage posteriormente com H_2O_2 , como mostra as Equações 2 e 3:



É muito comum o uso dos processos Fenton/foto-Fenton combinados a processos físico-químicos como acontece nas indústrias têxteis, onde inicialmente o material particulado e metais são removidos do efluente e posteriormente são aplicados os processos Fenton/foto-Fenton para remoção de cor, COT, odor (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O pH tem um papel muito importante na reação Fenton, o que conseqüentemente afeta a velocidade de degradação de compostos orgânicos. A influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos sendo observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação (KUNZ *et al.*, 2002; CUNHA *et al.*, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2007; BRITTO; RANGEL, 2008).

Esta faixa limitada de pH é em decorrência da precipitação de Fe^{3+} em valores de pH acima de 3, diminuindo drasticamente sua interação com peróxido de hidrogênio e, conseqüentemente, a produção de $\cdot\text{OH}$. Abaixo de pH 2,5, a velocidade de degradação também diminui apesar das espécies de Fe permanecerem solúveis, pois altas concentrações de H^+ podem seqüestrar radicais hidroxila de acordo com a Equação 4:



Esta estreita faixa de pH em que é máxima a eficiência da reação de Fenton e foto-Fenton é uma das grandes limitações do processo, pois há a necessidade de ajuste de pH para máxima eficiência do tratamento, além da necessidade de neutralização do lodo gerado antes do descarte em corpos d'água (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

2.3.2 Sistema Fenton heterogêneo

Uma vez que a principal dificuldade de trabalhar com processo Fenton é a faixa de pH, novos estudos discutem o emprego de catalisadores que estejam presentes em fase sólida (CUZZOLA *et al.*, 2002; MOURA *et al.*, 2005; COSTA *et al.*, 2006). O desenvolvimento de sistemas Fenton heterogêneos como uma alternativa ao processo tradicional tem recebido considerável interesse da área acadêmica. Visto que o precursor inicial é uma forma de ferro diferente de um sal ferroso, como sistemas imobilizados de ferro em uma matriz ou mesmo óxidos de ferro, a possibilidade de precipitação do metal pode ser descartada (COSTA *et al.*, 2006; GUIMARÃES, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2007).

As reações envolvendo a formação de radical hidroxila catalisada por compostos de ferro sólido, tais como goethita (OLIVEIRA *et al.*, 2008), hematita (VALENTINE, 1998), magnetita (LELIS, 2003; COSTA *et al.*, 2006) e hidróxidos de ferro, suportados ou não em carvão ativado, sílica e alumina (WATTS *et al.*, 1999) têm recebido atenção especial por partes dos pesquisadores devido às vantagens em relação ao processo homogêneo clássico envolvendo sais solúveis de ferro.

Algumas dessas vantagens são: facilidade na separação do catalisador após tratamento do efluente; não necessita das etapas de acidificação (para $\text{pH} = 3$) e posterior neutralização, evitando assim a geração de lodo e o sistema pode ser reciclado/regenerado pela redução do Fe^{3+} superficial (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Além das vantagens citadas e devido ao comportamento químico redox, sua baixa toxicidade e baixo custo, o ferro tem sido usado extensivamente para aplicações tecnológicas, sobretudo relacionadas as reações catalíticas (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Recentemente, alguns pesquisadores desenvolveram um novo sistema Fenton heterogêneo, baseado em óxidos de ferro do tipo $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$, onde $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ ou Mn (LELIS *et al.*, 2003) e compósitos envolvendo as espécies $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (DANTAS *et al.*, 2006), que se mostraram altamente eficientes para a oxidação de contaminantes orgânicos em efluentes aquosos utilizando H_2O_2 , O_3 ou mesmo O_2 .

Os mecanismos de formação dos radicais são os mesmos tanto para o sistema Fenton homogêneo quanto o heterogêneo, apenas muda a fase em que se encontra o catalisador. Esses mecanismos podem ser descritos como a interação entre o H_2O_2 e o ferro formando o radical hidroxila ou o radical hidroperóxido (GONÇALVES, 2006) como pode ser observado na Figura 18:

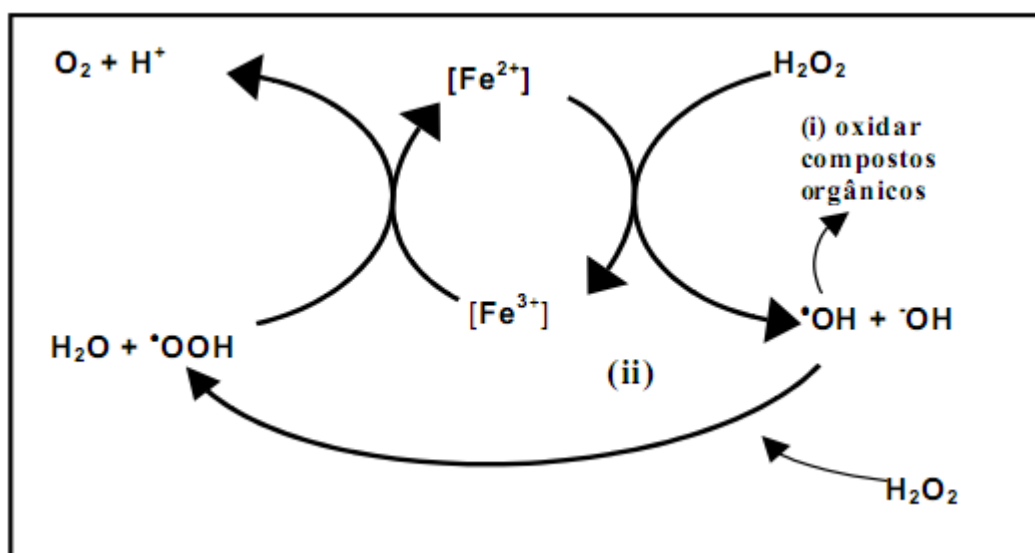


Figura 18. Esquema de formação dos radicais no sistema Fenton heterogêneo (GONÇALVES, 2006).

2.3.3 POA aplicados ao tratamento da AP

Os POA são aplicados com êxito no reuso e reciclagem de efluentes industriais, no entanto, estas pesquisas têm se limitado ao estudo dos processos de degradação em águas isentas de salinidade, sendo poucas as informações sobre a dinâmica deste processo em efluentes industriais que possuem salinidade elevada, como a AP.

No pólo Guamaré, no Rio Grande do Norte, realizou-se um tratamento da AP através do processo Foto-Fenton para reduzir a concentração de compostos orgânicos dissolvidos. O processo foi eficaz, obtendo-se remoções significativas de hidrocarbonetos entre 65% e 99% (CUNHA *et al.*, 2007).

A Fotocatálise heterogênea com TiO_2 foi utilizada no tratamento da AP da Bacia de Campos e, apesar diminuição da concentração de aromáticos, os resultados demonstraram que o efluente final não se enquadrou dentro dos limites exigidos pelos órgãos ambientais para descarte, fazendo-se necessário um outro tratamento após a fotocatalise (AZEVEDO *et al.*, 2001). Também na AP da Bacia de Campos foi estudada a reação de Fenton e os resultados mostraram 97% de clarificação e 82% de redução da demanda química de oxigênio (DQO) em 2 horas (LOPES *et al.*, 2007).

Na estação Pilar, em Alagoas, a AP foi tratada através de sistema eletro-Fenton e os resultados mostraram uma redução de 60% de carbono em 12 horas de reação (SILVA *et al.*, 2005).

O tratamento fotoeletrocatalítico foi utilizado na degradação de compostos orgânicos refratários presentes em AP do campo de Shengli, na China, e os resultados mostraram uma redução de 95% da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) em 1 hora de reação (LI *et al.*, 2006).

A AP da estação SM-8 localizada em São Mateus, no Espírito Santo, foi tratada através de um sistema foto-Fenton usando como fonte de ferro magnetitas sintéticas, no qual obteve-se 96% de remoção de óleos e graxas após 4 horas de reação (PEREIRA *et al.*, 2007).

Assim, fica clara a necessidade de se estudar o comportamento de processos oxidativos em meio salino e identificar em quais condições essas técnicas podem ser aplicadas.

2.4 ÓXIDOS DE FERRO

O ferro é o elemento mais abundante da crosta terrestre, compondo 30% da massa total do planeta. Uma pequena parte, de origem meteorítica, ocorre no estado livre, mas a maior parte ainda aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre.

A maior parte do ferro na crosta está presente originalmente como Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidada na superfície a Fe^{3+} . Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são a hematita (Fe_2O_3 , 70% em ferro), a goetita (FeOOH , 42% em ferro) e a magnetita (74% em ferro). Os óxidos de ferro são coloridos, variando entre amarelo, marrom, vermelho e preto, dependendo da estrutura do composto e da concentração do metal. Assim, o ferro é uma importante fonte de coloração presente nas rochas (GUIMARÃES, 2007).

2.4.1 Interconversões entre as fases de óxido de ferro

Uma característica dos óxidos de ferro é a variedade de possíveis interconversões entre as diferentes fases. Sob as condições apropriadas, quase todos os óxidos podem ser convertidos em pelo menos duas formas. Em condições oxidantes, goethita e hematita são os compostos termodinamicamente mais estáveis.

Algumas transformações que podem ocorrer entre os óxidos de ferro são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13. Interconversões entre as fases de óxidos de ferro

Precursor	Produto	Tipo de transformação
Goethita	Hematita	Tratamento térmico ou desidroxilação
Goethita	Maghemita	Desidroxilação térmica
Hematita	Magnetita	Redução
Magnetita	Hematita	Oxidação
Magnetita	Maghemita	Oxidação

Fonte: CORNELL; SCHWERTMANN, 1998.

2.4.2. Ferritas

Ferritas são compostos magnéticos que contêm ferro, com estruturas cristalinas variadas. Genericamente, podem ser consideradas produtos de reação entre Fe_2O_3 e outros óxidos metálicos. De acordo com a cristalografia, podem ser divididos em quatro grupos:

- Espinélio (fórmula ideal MgAl_2O_4); sistema cúbico;
- Magnetoplumbita ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$); hexagonal;
- Do grupo das granadas (garnets), de fórmula geral $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$, em que $\text{A} = \text{Mg}$, Fe^{2+} , Mn^{2+} ou Ca e $\text{B} = \text{Al}$, Fe^{3+} ou Cr ; sistema cúbico;
- Perovskita (CaTiO_3); cúbico, monoclinico ou ortorrômbico.

As ferritas com estrutura do espinélio apresentam-se nas seguintes formas:

- Espinélio normal: $[\text{M}^{\text{II}}]\{\text{M}_2^{\text{II}}\}\text{O}_4$
- Espinélio invertido: $[\text{M}^{\text{III}}]\{\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\}\text{O}_4$

em que [] representa os sítios tetraédricos, { } representa os sítios octaédricos e M representa íon metálico.

Em geral, as ferritas com estruturas do espinélio normalmente se apresentam substituídas por cátions metálicos e têm a fórmula geral $\text{M}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde M representa um íon metálico (Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , etc) e x varia de 0 a 1. A distribuição preferencial do substituinte entre os sítios tetraédricos e

octaédricos exerce grande influência em sua estrutura e às vezes até determina importantes propriedades físicas e químicas (LELIS, 2003).

2.4.2.1. Magnetita

A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido de ferro isoestrutural ao espinélio (MgAl_2O_4). É um mineral acessório de inúmeras rochas máficas, como basalto, anfibolito e tufito, e não-máfica, como esteatito, mais conhecido como pedra-sabão (SANTANA *et al.*, 2008). Possui brilho metálico, elevada dureza, traço preto e caráter fortemente magnético, comportando-se como um ímã natural (Figura 19).



Figura 19. Magnetita incrustada na rocha (CORNELL; SCHWERTMANN, 1998).

Juntamente com a maghemita, é a responsável pelo caráter magnético e estão intimamente ligadas a fertilidade natural de alguns solos. Magnetitas naturais são encontradas com Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc, na estrutura (FABRIS *et al.*, 1995; FONTES, 2000).

É considerada quimicamente estável e apresenta, à temperatura ambiente, sistema de cristalização cúbico e estrutura de espinélio invertido, no qual o elemento ferro encontra-se em seus dois estados de oxidação Fe^{2+} ($0,76 \times 10^{-8}$ m) e Fe^{3+} ($0,64 \times 10^{-8}$ m), distribuídos da seguinte forma: $[\text{Fe}^{3+}]\{\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\}\text{O}_4$, (LELIS, 2003; ORTIZ, 2000).

Os íons Fe^{3+} são divididos quase igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas e que assim sendo, não existe momento magnético resultante da

presença destes íons. Entretanto, quase todos os íons Fe^{2+} residem nos interstícios das posições octaédricas, e serão estes íons os responsáveis pelo comportamento magnético (ORTIZ, 2000).

Na estrutura da magnetita, à temperatura ambiente, os *spins* do sítio tetraédrico e octaédrico estão orientados em forma antiparalela. Contudo, como o sítio octaédrico é preenchido pelo dobro do número de átomos de ferro do sítio tetraédrico, existe um momento magnético líquido que confere à magnetita caráter ferrimagnético, com magnetização espontânea (GUIMARÃES, 2007).

Capítulo 3

Procedimiento experimental

3 Procedimento experimental

Os experimentos deste trabalho foram realizados em três etapas:

Etapa 1: Caracterização da AP

Nesta etapa fez-se as seguintes análises na amostra: pH, condutividade, salinidade, turbidez, fenóis totais e varredura em UV.

Etapa 2: Síntese e caracterização das magnetitas dopadas com titânio e caracterização dos óxidos de ferro presentes no solo

Os materiais escolhidos para serem usados como catalisadores na reação Fenton heterogêneo foram preparados e caracterizados. Os materiais sintéticos (titanomagnetitas) foram preparados por coprecipitação e caracterizados por análises químicas, Difractometria de Raios-X e Espectroscopia Mossbauer. O solo foi caracterizado por análise química, análise granulométrica, Difractometria de Raios-X e Espectroscopia Mossbauer.

Etapa 3: Testes catalíticos

Antes do tratamento da AP através da reação Fenton (visando à redução dos compostos aromáticos) ser realizado, os materiais (titanomagnetitas e solo) foram utilizados na decomposição do H_2O_2 a fim de se verificar como a composição mineral, a presença de composto orgânico (fenol) e a salinidade do meio reacional influenciam na decomposição.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico PA e as soluções foram preparadas em água Milli-Q (Millipore).

3.1 AP UTILIZADA NOS EXPERIMENTOS

A água utilizada nos experimentos foi extraída de petróleo proveniente do campo de Jubarte. Este campo, descoberto em 2001, compreende uma área de 132,5 km², localizado na porção norte da Bacia de Campos, a aproximadamente 77 km do litoral

sul do Estado do Espírito Santo, como mostra a Figura 20, e em profundidade de água entre 1240 e 1350 metros.



Figura 20. Localização do campo de Jubarte (PETROBRÁS, 2009).

O petróleo (Figura 21) foi conduzido ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos (LabPetro), pertencente ao Departamento de Química (DQUI) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).



Figura 21. Petróleo do qual foi separada a água utilizada nos experimentos

Após recepção e identificação interna das amostras, a água e o petróleo foram separados por decantação e a água foi filtrada em membrana nitrato-celulose de porosidade $0,45\ \mu\text{m}$ (Sartorius Biolab Products), com o auxílio de uma bomba de vácuo, como mostra a Figura 22a. Na Figura 22b pode-se observar o aspecto turvo da água devido a grande quantidade de sólidos em suspensão.



(a)



(b)

Figura 22. Preparação da amostra (a) Filtração da água e (b) sólidos retidos pela membrana

Após a filtração a amostra foi armazenada em recipiente de vidro âmbar de 1L e preservada a uma temperatura de $4\ ^\circ\text{C}$ (APHA/AWWA/WEF, 1992).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA AP

A caracterização da água foi realizada no LabPetro e no Laboratório de águas, pertencente ao Departamento de Química da UFES. As metodologias analíticas utilizadas estão descritas a seguir (todas feitas em triplicatas):

3.2.1 pH

O pH foi medido através do método potenciométrico utilizando-se medidor de pH (Metrohm) previamente calibrado em solução tampão.

3.2.2 Condutividade

A condutividade foi medida através de um condutímetro de bancada (Metrohm) calibrado com solução padrão KCl 146,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.2.3 Salinidade

A salinidade foi determinada pelo método de Mohr, no qual 0,500 mL de amostra foi diluída para 100,0 mL de água destilada e uma alíquota de 0,500 mL foi titulada com solução padronizada de AgNO_3 , na presença de 3 gotas de K_2CrO_4 a 5%. O ponto final da titulação foi identificado quando se formou um precipitado de coloração marrom-avermelhado.

3.2.4 Turbidez

A turbidez foi medida em um turbidímetro de bancada (Hach, modelo 2100 N), calibrado com padrões de Formazina de 0,1 a 4.000 NTUs.

3.2.5 Fenóis totais

A determinação dos fenóis foi realizada através do método colorimétrico de Folin-Ciocalteu (APHA/AWWA/WEF, 1992; BOX, 1983). O procedimento consistiu em adicionar a um volume de 10,0 mL da amostra 1,5 mL de uma solução de carbonato de sódio (200 g. L^{-1}) e 0,5 mL do reagente de Folin (Merck). A mistura foi agitada e em seguida colocada em repouso por 1 hora. O composto azul gerado foi medido em um espectrofotômetro UV-visível Quimis, no comprimento de 750 nm, através de cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Para a construção da curva de calibração (que se encontra no Apêndice) utilizou-se fenol (Aldrich, 99%) na faixa de 0 a $10,0 \text{ mg.L}^{-1}$, obtida pelo mesmo procedimento acima .

3.2.6 Varredura em Ultravioleta (UV)

Para esta análise, 10,0 mL da amostra foram extraídas com 10,0 mL de hexano (Synth), em 2 vezes. A varredura em UV foi obtida em um espectrofotômetro UV-visível (Hach, modelo DR 5.000).

3.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

Foram utilizados os Laboratórios de Química Geral I (DQUI/UFES), o Laboratório de Raios-X do Departamento de Física (DFIS/UFES), o Laboratório de Espectroscopia Mossbauer e de Química analítica (ambos pertencentes ao DQUI/ICEX-UFMG).

3.3.1 Titanomagnetitas

3.3.1.1 Síntese

Foram sintetizadas magnetitas estequiométricas e com diferentes graus de substituição isomórfica do ferro por titânio. As amostras, $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, foram obtidas através do método de co-precipitação, baseado na síntese do precursor, hidróxido-acetato férrico.

O cloreto férrico e de titânio foram dissolvidos em água destilada completando-se o volume para 250 mL. Adicionou-se lentamente à mistura 50,0 mL de hidróxido de amônio concentrado, sob agitação e à temperatura ambiente.

O sólido obtido foi lavado com uma solução de acetato de amônio (20%) e centrifugado. O processo de centrifugação e lavagem foi repetido diversas vezes, a fim de promover a sorção do acetato pelo sólido. Esse procedimento resultou em hidroxiacetato de ferro (HAF) dopado com titânio.

O HAF dopado com titânio foi seco em estufa por 90º, pulverizado e peneirado em peneira com abertura de 63 µm. Em seguida a amostra foi aquecida em atmosfera de N_2 a 420 °C, por 2 horas.

3.3.1.2 Caracterização

As amostras de magnetitas dopadas com titânio foram caracterizadas por análises químicas (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}), Difratometria de Raios-X e Espectroscopia Mossbauer.

3.3.1.2.1 Análises Químicas

Determinação de Fe^{2+}

Os teores de Fe^{2+} na série das titanomagnetitas foram quantificadas por meio de volumetria de oxirredução, segundo a adaptação do método proposto por OLIVEIRA *et al.* (2004). Cerca de 0,1 g de amostra e 1,0 g de NaHCO_3 foram pesados em diferentes erlenmeyers de 500 mL. Após preparar a montagem foi adicionado HCL (1:1) sobre o NaHCO_3 até ser obtida atmosfera de CO_2 no sistema. Então, adicionou-se HCl a 37% lentamente sobre a amostra, até que nenhuma partícula magnética fosse observada. Ao término do ataque, foram adicionados 15,0 mL da mistura $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:2) e água deionizada, até o volume de 150,0 mL. Ao conteúdo do frasco rapidamente resfriado foram adicionadas gotas de indicador difenilaminossulfato de bário. A mistura resultante foi titulada com a solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,0020 \text{ mol.L}^{-1}$

Determinação de ferro total

Colocou-se cerca de 0,1 g de amostra para reagir com 20 mL de HCl a 37%. A mistura foi deixada até quase secura em banho de areia. Ao resíduo obtido foram adicionados 10 mL de H_2O_2 a 30%, a fim de promover a destruição de parte do carbono oriundo do processo de síntese das titanomagnetitas. A mistura ficou sob aquecimento em banho de areia até quase secura e a adição de H_2O_2 a 30% foi repetida. O procedimento anterior foi novamente observado e mais alíquotas de 10 mL de HCl a 37% foram adicionadas às amostras. Após redução do volume até aproximadamente a metade, foi adicionada água deionizada até o volume de 40,0 mL. A mistura foi filtrada e o filtrado recolhido em balão volumétrico de 100,0 mL. Nessa solução foi dosado o ferro total, por dicromatometria.

Determinação de Fe³⁺

Os teores de Fe³⁺ foram obtidos pela diferença entre o ferro total e o Fe²⁺

Determinação de titânio

Os teores de titânio foram determinados por espectrofotometria de emissão de plasma da marca Plasma Espectro FM-03, no comprimento de onda de 334,941 nm, no laboratório de Química Analítica do Departamento de Química da UFMG.

Determinação da estequiometria da série das titanomagnetitas

As fórmulas químicas da série das titanomagnetitas foram determinadas a partir dos dados de composição química, utilizando o programa FORMAL.

3.3.1.2.2 Difratomia de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um espectrômetro de Raios X da marca Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. Os difratogramas foram obtidos a temperatura do ambiente usando a radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A velocidade de varredura utilizada foi de $1^\circ \theta \text{ min}^{-1}$, por 5 segundos por incremento. Foram feitas varreduras entre os ângulos 20° e 80° , para todas as amostras. Para efeito de calibração, foi usado padrão interno NaCl. Os dados obtidos foram tratados numericamente em computador, por meio do programa ORIGIN.

3.3.1.2.3. Espectroscopia Mössbauer

A série de titanomagnetitas foi submetida à análise Mössbauer, utilizando um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE modelo MA250 e uma fonte de ⁵⁷Co/Rh. As calibrações foram feitas com folha de ferro metálico (α Fe). Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura do ambiente ($\approx 298 \text{ K}$), a uma velocidade máxima de aproximadamente 10 mm s^{-1} . Os valores apresentados para

os deslocamentos isoméricos são dados em relação ao α -Fe. Os dados foram tratados numericamente em computador, utilizando-se programa de ajuste NORMOS.

3.3.2 Óxidos de ferro naturais

3.3.2.1 Coleta e preparo da amostra

O solo utilizado como fonte de óxidos de ferro foi coletado na rodovia do Contorno, Km 281, no município de Cariacica-ES, a uma profundidade de 20 cm. A Figura 23 mostra o solo utilizado.



Figura 23. Solo utilizado no trabalho

Após secagem ao ar a amostra foi peneirada (<2mm), constituindo a fração terra fina seca ao ar (TFSA). Desse material derivaram-se sub-amostras que foram caracterizadas por análises química e granulométrica, Difração de Raios-X e Espectroscopia Mossbauer.

3.3.2.2 Caracterização

3.3.2.2.1 Análise Química

As amostras de TFSA foram digeridas (sofreram dissolução total) por ataque de HNO₃, mistura de HF/H₂SO₄, HF, HCl e H₃BO₃. Em seguida, foram filtradas para balão volumétrico de 100,00 mL e aferidas para posterior determinação de ferro, alumínio e manganês por espectrofotometria de Absorção atômica.

3.3.2.2.2 Análise Granulométrica

Uma porção conhecida de TFSA foi tratada com solução de NH₄OH para dispersão das partículas. A fração areia foi separada passando-se a suspensão por peneira e seca em estufa e pesada (% de areia). A fração argila foi separada da fração silte por repetidas sifonações, em profundidades calculadas de acordo com a lei de Stoke, até que a suspensão apresentasse quase completamente límpida. A suspensão de argila foi acidificada com solução de HCl para flocular a argila. O líquido sobrenadante foi descartado, fração argila foi seca ao ar e pesada.

3.3.2.2.3 DRX

Os difratogramas foram obtidos em um espectrômetro de Raios-X da marca Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. Os difratogramas foram obtidos a temperatura do ambiente usando a radiação K α do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), e uma variação angular de 20° a 80°, com passo de 1°, e tempo de integração de 1 minuto por ponto, utilizando Silício como padrão interno. Os dados obtidos foram tratados numericamente em computador, por meio do programa ORIGIN.

3.3.2.2.4 Espectroscopia Mossbauer

A amostra de solo foi submetida à análise Mössbauer, utilizando um espectrômetro com transdutor e gerador de função CMTE modelo MA250 e uma fonte de ⁵⁷Co/Rh.

As calibrações foram feitas com folha de ferro metálico (αFe). Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura do ambiente ($\approx 298\text{ K}$), a uma velocidade máxima de aproximadamente 10 mm s^{-1} . Os valores apresentados para os deslocamentos isoméricos são dados em relação ao $\alpha\text{-Fe}$. Os dados foram tratados numericamente em computador, utilizando-se programa de ajuste NORMOS.

3.4 TESTES CATALÍTICOS

Estes testes foram realizados no Laboratório de Águas (DQUI/UFES).

3.4.1 Decomposição do H_2O_2

Estes testes foram realizados como uma primeira forma de se verificar a eficiência dos óxidos de ferro e também de avaliar os alguns fatores que podem influenciar na decomposição do H_2O_2 .

A decomposição do H_2O_2 (Synth, 30%) foi realizada na presença de água, fenol e água salina e os parâmetros monitorados foram o H_2O_2 residual e o volume de O_2 liberado, como mostra a Figura 24.

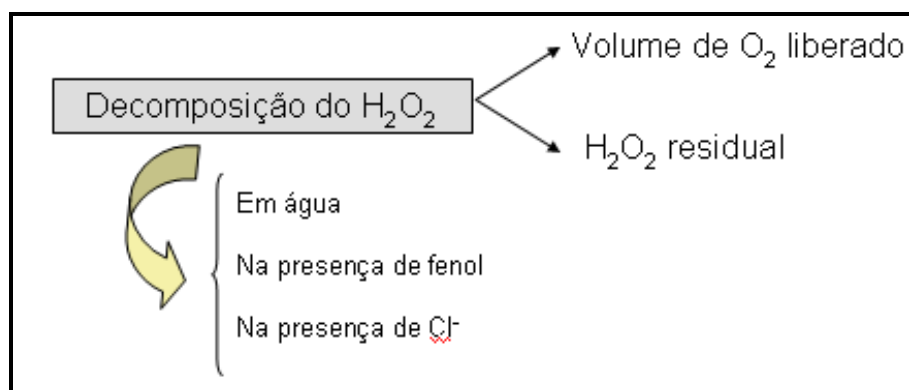


Figura 24. Parâmetros avaliados na decomposição do H_2O_2

Os testes de decomposição foram realizados utilizando o sistema mostrado na Figura 25 e tiveram duração de 30 minutos.

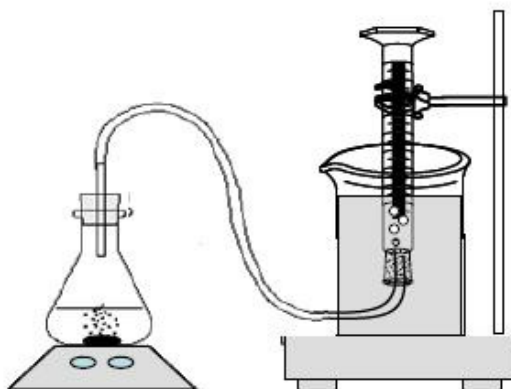
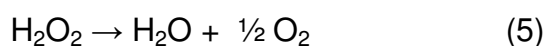
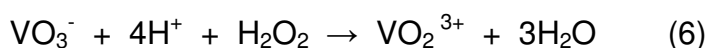


Figura 25. Sistema utilizado na decomposição do H_2O_2 (GUIMARÃES, 2007).

A quantidade de O_2 formada foi medida pelo deslocamento da coluna de água em uma bureta. Esta é uma maneira indireta de se monitorar a degradação do peróxido, de acordo com a Equação 5 (OLIVEIRA *et al.*, 2007):



A concentração de H_2O_2 residual foi monitorada espectrofotometricamente através do método proposto por OLIVEIRA *et al* (2001), onde o H_2O_2 reage com o metavanadato de amônio (NH_4VO_3) em meio ácido, gerando o peroxovanádio, como mostra a Equação 6:



A solução de vanadato de amônio foi preparada dissolvendo-se 1,17 g NH_4VO_3 em 5,5 mL de H_2SO_4 9 mol L^{-1} . As análises foram feitas adicionando 2 mL de amostra a 1,0 mL de metavanadato de amônio (Vetec) e o volume completado com água para 10 mL. A absorbância do peroxovanádio foi medida a 446 nm em um espectrofotômetro UV-visível Quimis. O resultado foi expresso em relação à concentração medida no tempo inicial ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{H}_2\text{O}_2]_0$), em função do tempo. A curva de calibração elaborada a partir de solução aquosa de H_2O_2 encontra-se no Apêndice.

3.4.1.1 Decomposição do H₂O₂ utilizando magnetitas sintéticas

3.4.1.1.1 Em água

Este teste foi realizado com o objetivo de se avaliar a influência do aumento do teor de titânio (na estrutura da magnetita) na decomposição do H₂O₂. As ferritas foram denominadas MtTi1, MtTi2, MtTi3, em que Mt significa magnetita e os números 1, 2 e 3 se referem aos conteúdos crescentes de titânio (5,3%, 8,6% e 12,8 % de TiO₂, respectivamente) incorporado na rede cristalina do mineral. Foram utilizados 5 mL de H₂O₂ a 2,8 mol.L⁻¹, 7 mL de H₂O e 20,0 mg das ferritas, sem ajuste de pH.

3.4.1.1.2 Na presença de fenol

De posse do resultado do item anterior, a titanomagnetita que foi mais eficiente na decomposição do H₂O₂ foi utilizada neste teste. Foram utilizados 2 mL de fenol 1,0 mg.L⁻¹, 5 mL de H₂O₂ a 2,8 mol.L⁻¹ e 20,0 mg de catalisador.

3.4.1.1.3 Na presença Cl

Preparou-se uma água com salinidade próxima a da água produzida. Em 1 litro de água foram adicionados NaCl e CaCl₂ na proporção de 10:1 até a concentração desejada. Foram utilizados no teste 5 mL de H₂O₂ a 2,8 mol.L⁻¹, 7 mL da H₂O salina e 20,0 mg de titanomagnetita, sem ajuste de pH.

3.4.1.2 Decomposição do H₂O₂ utilizando óxidos de ferro naturais

O procedimento citado no item 3.4.1.1.1 foi repetido, porém a titanomagnetita foi substituída por 20 mg de solo.

3.4.2 Degradação de compostos aromáticos da AP

A AP foi tratada através de dois sistemas Fenton heterogêneo, primeiramente sem radiação e depois utilizando luz solar.

Em todos os testes, realizados em triplicata, foram utilizados 20 mL de água produzida filtrada, 15 mL de H₂O₂ e 30 mg dos materiais (natural e sintético). Estes testes foram realizados em um erlenmeyer de 100,0 mL durante 60 minutos, sob agitação. Para a reação foto-Fenton, as amostras foram colocadas em placas de Petri e expostas à luz solar no pátio do LabPetro, em dia de céu claro, no horário entre 9:00 e 10:00.

Ao término das reações as amostras foram filtradas para a retirada dos óxidos de ferro e alíquotas foram retiradas para verificar a aromaticidade e quantificar o teor de fenóis totais.

Para a determinação da concentração do fenol o procedimento adotado foi o mesmo citado no item 3.1.6. Como medida de aromaticidade foi selecionado o intervalo de comprimento de onda entre 260 e 280 nm. Para esta análise repetiu-se o procedimento do item 3.2.6.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AP

Após a filtração da AP pode-se observar a grande quantidade de sólidos suspensos (Figura 26a e 26b).



(a)

(b)

Figura 26. Água após a filtração. (a) Aspecto da água antes e após a filtração e (b) sólidos retidos na filtração

Na Tabela 14 estão os valores referentes à caracterização da AP:

Tabela 14. Resultados obtidos (média) na caracterização da água

parâmetros	resultados
pH	6,2
condutividade	134,2 mS/cm
sal	145.000 mg.L ⁻¹ em NaCl
turbidez	60,5 NTU
fenóis totais	4,21 mg. L ⁻¹

Águas associadas ao petróleo têm, em geral, pH menor que 7,0 (THOMÁS, 2001) e de acordo com a resolução CONAMA 357/2005 para águas salinas, no caso de descarte, o pH deve estar entre 6,5 e 8,5. Portanto, este parâmetro encontra-se dentro das especificações.

O alto valor de condutividade encontrado na AP indica a presença de grande quantidade de eletrólitos dissolvidos. A condutividade é um importante indicador de qualidade da água e em água do mar geralmente tem o valor próximo a 50 mS/cm a 25° C (SEED, 2009), sendo que este valor tende a aumentar com o aumento da pressão.

Normalmente a AP é mais salina do que a água do mar e esta salinidade tende a aumentar com a profundidade e a idade do poço (TEIXEIRA, 2007). A salinidade da amostra, medida em função da concentração de NaCl, apresentou um valor superior a outras AP encontradas na literatura, cuja valor encontra-se entre 30.000 mg/L e 45.000 mg/L (CAMPOS *et al.*, 2002; LI *et al.* 2006).

O fenol é um dos parâmetros que devem ser monitorados de acordo com a resolução CONAMA 393/2007. Esta resolução não determina o valor máximo para água produzida, então adota-se como critério de comparação o valor da resolução CONAMA 357/2005 para águas salinas - Classe 1, que é de 0,06 mg/L de fenol. O valor encontrado neste trabalho está acima do valor estabelecido para descarte.

O método empregado para análise de fenóis totais foi escolhido devido a sua rapidez, simplicidade e boa eficiência. O reagente Folin-Ciocalteu contém os ácidos fósforo-molíbico e fósforo-túngstico, que podem oxidar, em meio básico, uma série de substâncias que possuam o grupamento fenólico, inclusive os prováveis intermediários da reação (BOX, 1983; CAMPOS, 2000).

A Figura 27 mostra o espectro obtido de análise de varredura em UV da AP. O intervalo de comprimento entre 260 e 280 nm foi selecionado como medida de aromaticidade, pois os picos provenientes de compostos aromáticos apresentam-se nesta faixa (GURGEL, 1995).

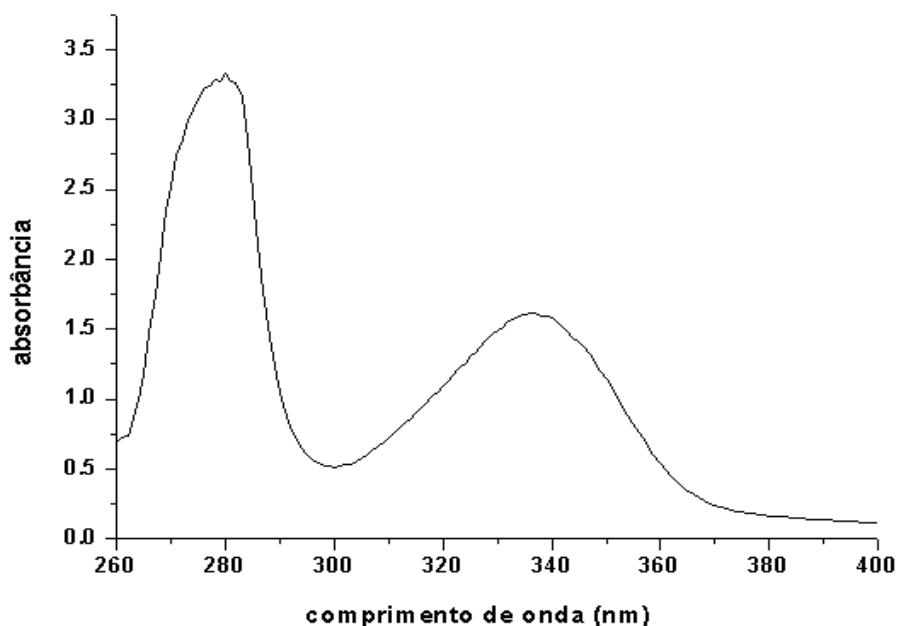


Figura 27. Espectro UV da água produzida

Apesar de ser uma análise pouco conclusiva quanto à identificação e quantificação dos compostos presentes, a análise em ultravioleta permite uma boa visualização da redução e da transformação que ocorre com algumas substâncias (CAMPOS, 2000) e, com o espectro obtido, pode-se notar a presença de compostos aromáticos na amostra.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS TITANOMAGNETITAS SINTÉTICAS

4.2.1 Análises químicas

Os dados referentes às análises químicas estão listados na Tabela 15.

Numa magnetita estequiométrica, os teores de FeO e Fe₂O₃ seriam de 31% e 69% em massa, respectivamente (LELIS, 2003). Pode-se verificar que o teor de FeO praticamente mantém-se constante ao longo da série, evidenciando que o titânio substitui preferencialmente os íons Fe³⁺ na estrutura das magnetitas.

Tabela 15. Teores de FeO, Fe₂O₃, TiO₂ e fórmula química para a série das titanomagnetitas

Amostra	FeO (g/100 g)	Fe ₂ O ₃ (g/100 g)	TiO ₂ (g/100 g)	Fórmula química
MtTi1	24,8	70,1	5,1	Fe ³⁺ _{1,96} Fe ²⁺ _{0,76} Ti ⁴⁺ _{0,15} □ _{0,13} O ²⁻ ₄
MtTi2	24,5	66,8	8,7	Fe ³⁺ _{1,87} Fe ²⁺ _{0,70} Ti ⁴⁺ _{0,25} □ _{0,18} O ²⁻ ₄
MtTi3	22,9	64,2	12,9	Fe ³⁺ _{1,80} Fe ²⁺ _{0,59} Ti ⁴⁺ _{0,36} □ _{0,26} O ²⁻ ₄

= vacância.

4.2.2 DRX

Os difratogramas de Raios-X das amostras da série de titanomagnetitas estudadas são mostrados na Figura 28. Apesar de vasta aplicabilidade em estudos mineralógicos, a DRX apresenta uma séria limitação quando utilizada nos estudos envolvendo magnetita, maghemita e hematita (LELIS, 2003).

De acordo com o difratograma não podemos afirmar que se trata de uma magnetita devido a similaridade dos difratogramas da magnetita e da maghemita cúbica, como mostra a Figura 29.

Geralmente, a “cristalinidade” é estimada pelo DRX através do alargamento de linhas de difração, em reflexões diagnósticas. Verifica-se nos difratogramas um sutil aumento da linha de base e alargamento das reflexões ao longo da série das titanomagnetitas comparando-as ao difratograma de uma magnetita pura. Isso pode ter ocorrido porque a incorporação de Ti na rede cristalina formou partículas de pequeno tamanho, já que não foi observada a presença de nenhuma outra fase cristalina no sistema.

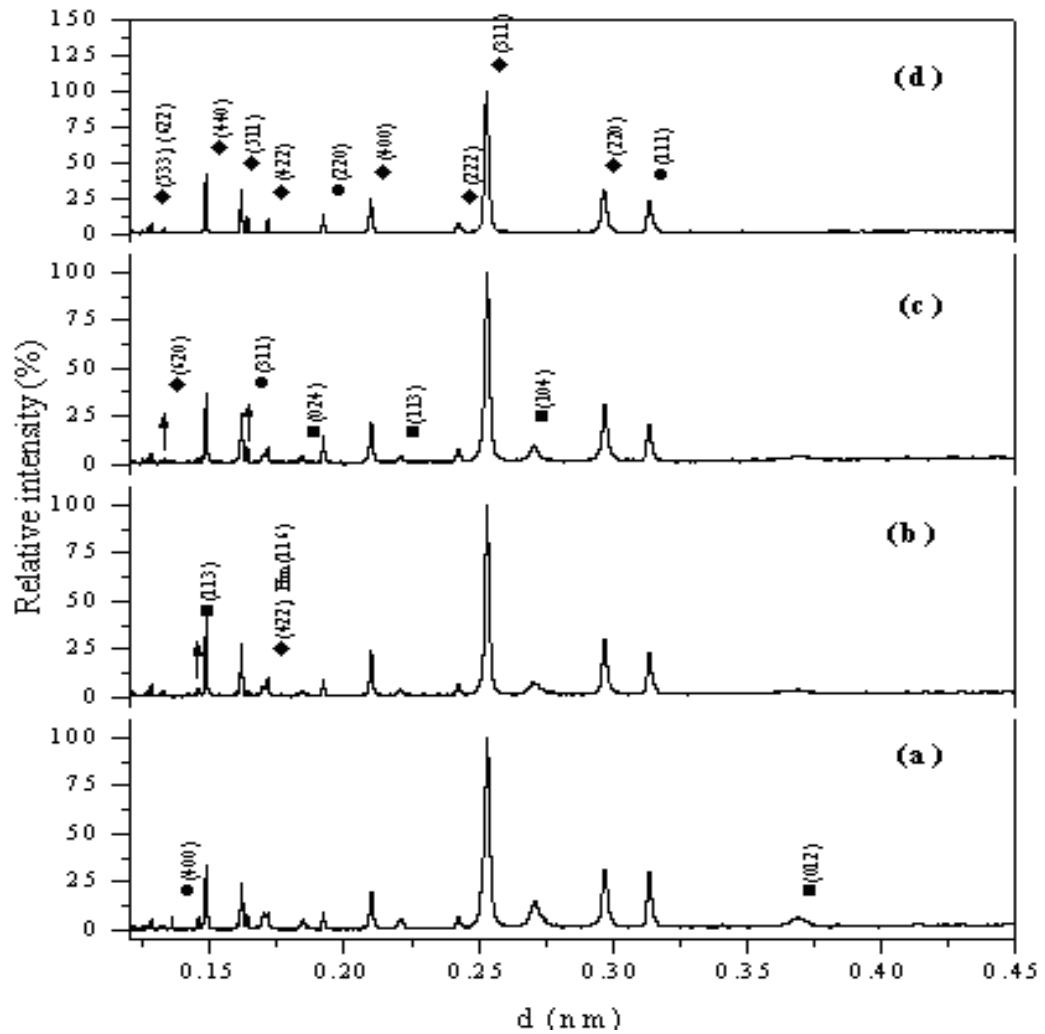


Figura 28. Difratoformas de Raios-X da série das titanomagnetitas (a) Mt pura, (b) MtTi1, (c) MtTi2 e (d) MtTi3.

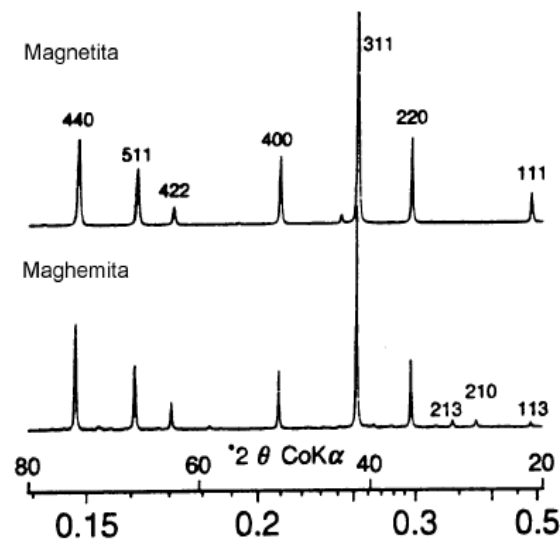


Figura 29. Difratoformas de Raios-X da magnetita e maghemita (LELIS, 2003).

4.2.3 Espectroscopia Mossbauer

A Espectroscopia Mossbauer é uma técnica importante não apenas na identificação das espécies de ferro como também fornece informações acerca da cristalinidade e do ambiente químico dos átomos de ferro (GUIMARÃES, 2007). É uma técnica que se destaca por seus custos relativamente baixos, pela grande variedade de parâmetros que podem ser estudados, pela rapidez além da detecção de baixos teores de óxidos de ferro (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Na Figura 30 são mostrados os espectros Mossbauer das titanomagnetitas e também da magnetita pura, obtidos a temperatura do ambiente. Apenas o espectro relativo à amostra de magnetita pura é constituído de dois sextetos, enquanto para os demais observa-se a presença de dois dupletos na parte central. Esses dupletos tornam-se mais acentuados à medida que quantidades maiores de Ti são incorporados à rede da magnetita. A possibilidade levantada foi devido à existência de partículas magnéticas muito finas e de pequeno tamanho (como já apontados pelos resultados obtidos por DRX).

Analisando a razão das áreas dos sítios tetraédrico e octaédrico (Tabela 16), verifica-se que esta aumenta com o aumento do grau de dopagem, indicando a substituição do Fe^{3+} por titânio no sítio octaédrico, já que o teor de Fe^{2+} praticamente não muda ao longo da série, de acordo com os resultados obtidos através da análise química (Tabela 15).

Tabela 16. Razão das áreas dos sítios tetraédrico e octaédrico

amostra	$A_{\{ \}} / A_{[]}$
MtTi1	1,7
MtTi2	1,9
MtTi3	2,1

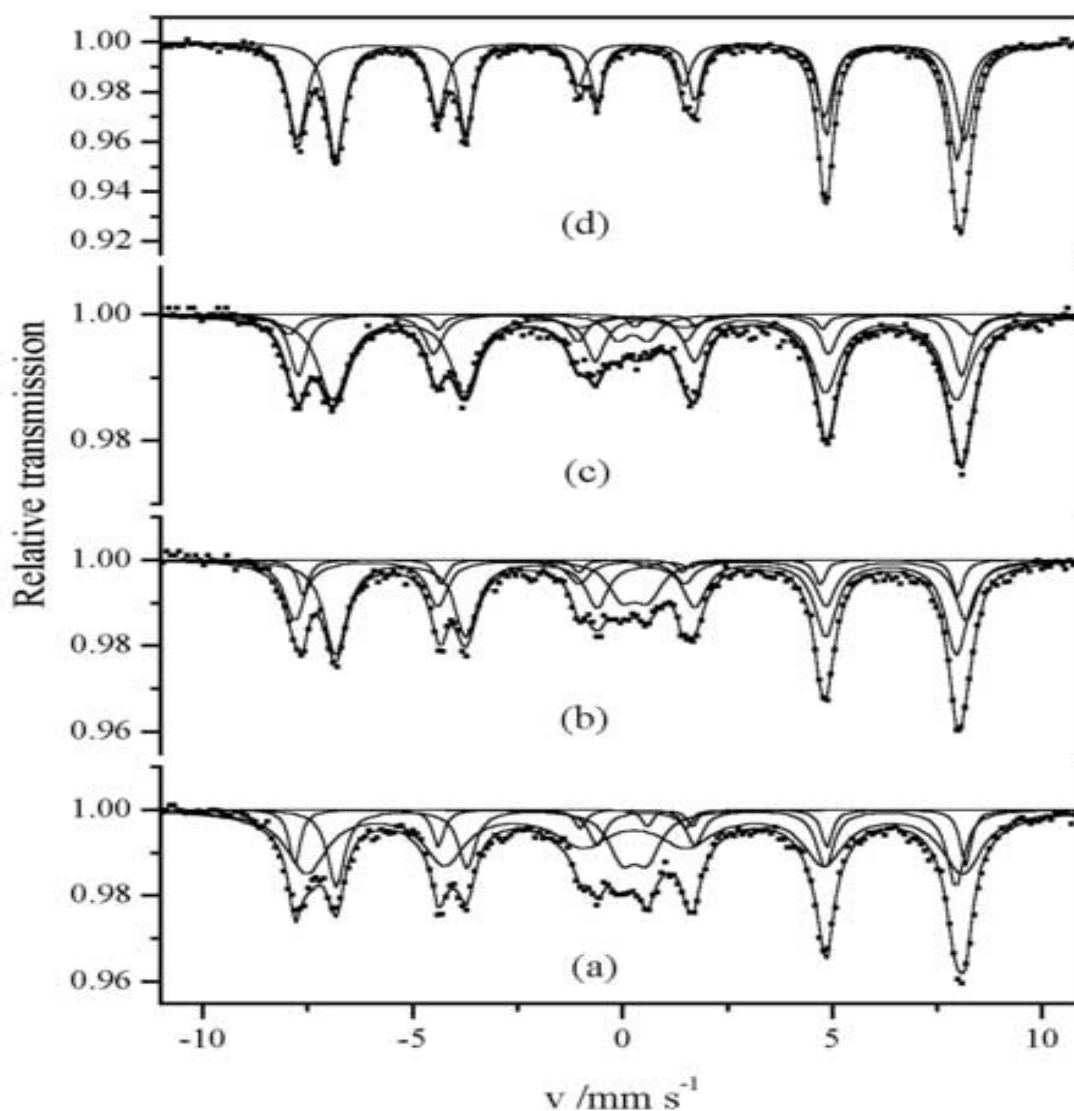


Figura 30. Espectros Mossbauer obtidos a temperatura do ambiente (a) MtTi3, (b) MtTi2, (c) MtTi1, (d) Mt pura.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO NATURAIS

De acordo com os resultados obtidos nas análises química e granulométrica (Tabela 17 e 18) foi possível classificar o solo como argiloso.

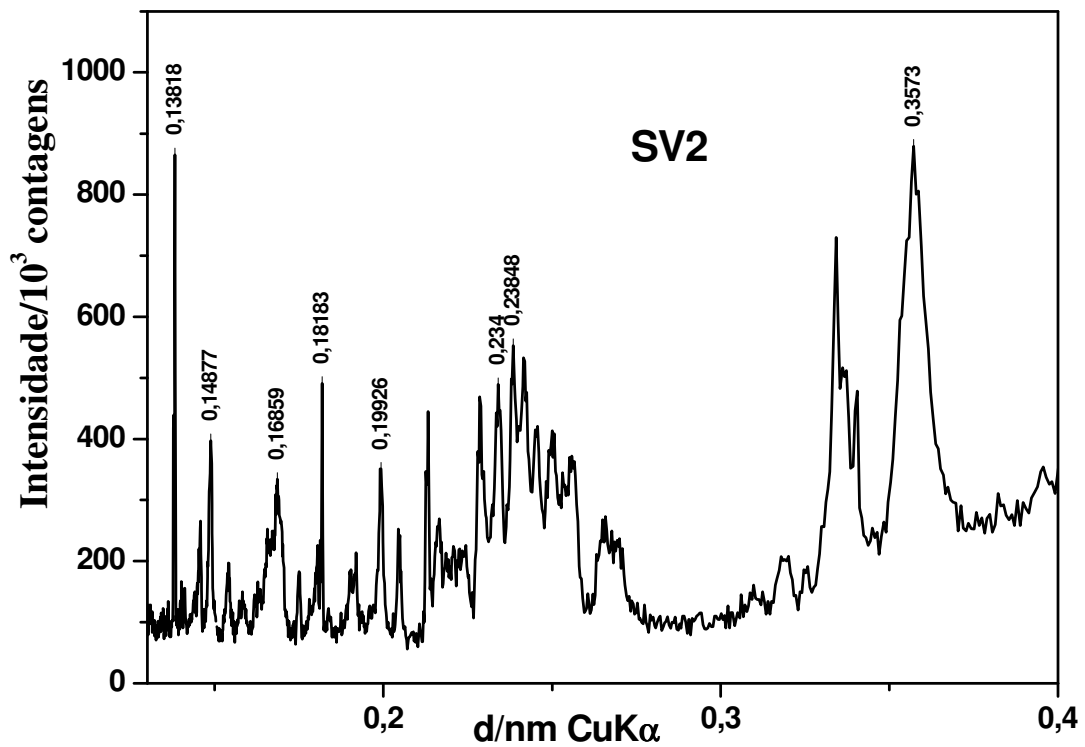
Tabela 17. Análise química do solo

Amostra	Fe %	Fe ₂ O ₃ %	Al %	Al ₂ O ₃ %	Mn %	MnO ₂ %
SV1	8,75	12,51	6,72	12,7	0,0069	0,0109

Tabela 18. Granulometria do solo

amostra	areia	silte	argila	classificação
SV1	32%	11%	54%	argiloso

Os resultados obtidos por DRX mostraram a presença de minerais de argila, como caolinita, e dos óxidos de ferro goethita e hematita.

**Figura 31.** Difratograma do solo

Para confirmar a presença dos óxidos de ferro utilizou-se a Espectroscopia Mossbauer, que confirmou ocorrência de hematita (Fe_2O_3) e goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), além de minerais silicatados com ferro na estrutura cristalina, como mostra a Figura 32.

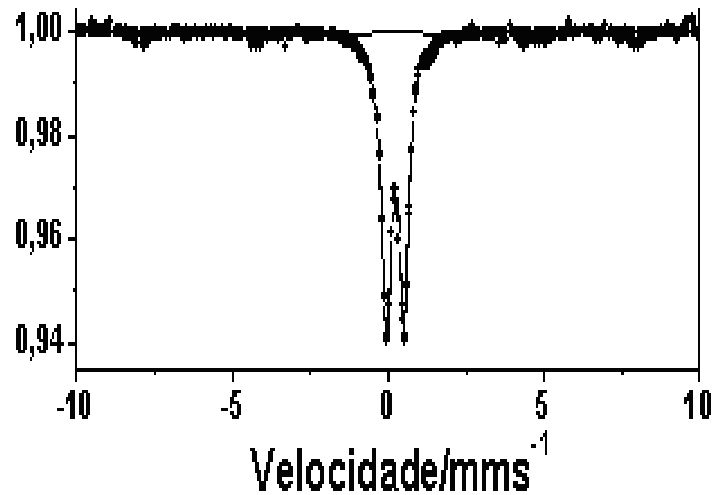


Figura 32. Espectro Mossbauer do solo

Tanto a hematita quanto a goethita apresentam Fe^{3+} em sua estrutura. A goethita possui uma estrutura menos compacta que outros óxidos de ferro, como a magnetita ou hematita, que são óxidos comumente empregados em reações catalíticas (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

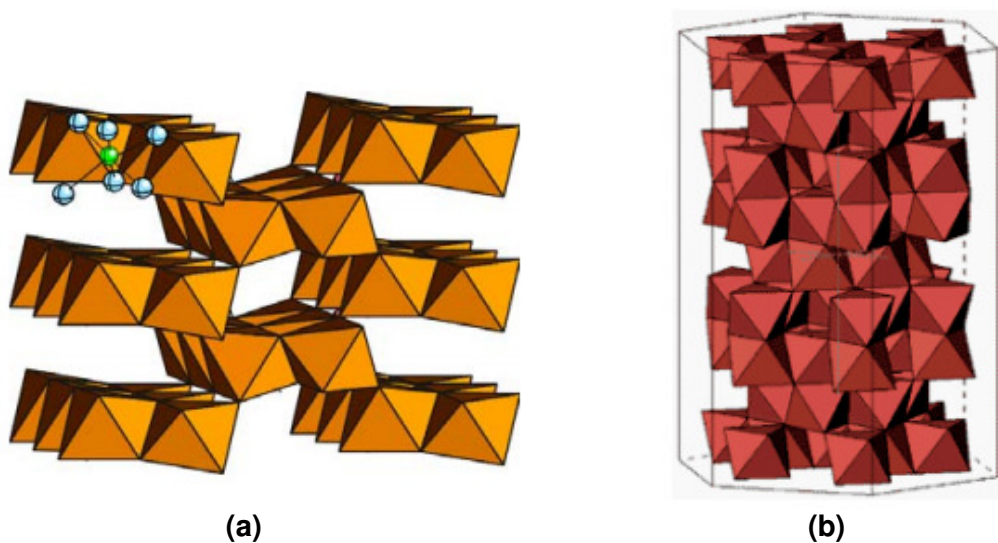


Figura 33. Estrutura cristalina da (a) goethita e (b) hematita (GUIMARÃES, 2007).

4.4. TESTES CATALÍTICOS

4.4.1 Decomposição do H₂O₂

4.4.1.1 Decomposição de H₂O₂ em água utilizando a série de titanomagnetitas

Os resultados, apresentados na Figura 34, mostraram que a decomposição de H₂O₂ é acelerada na medida em que se aumenta o teor de titânio na estrutura da magnetita.

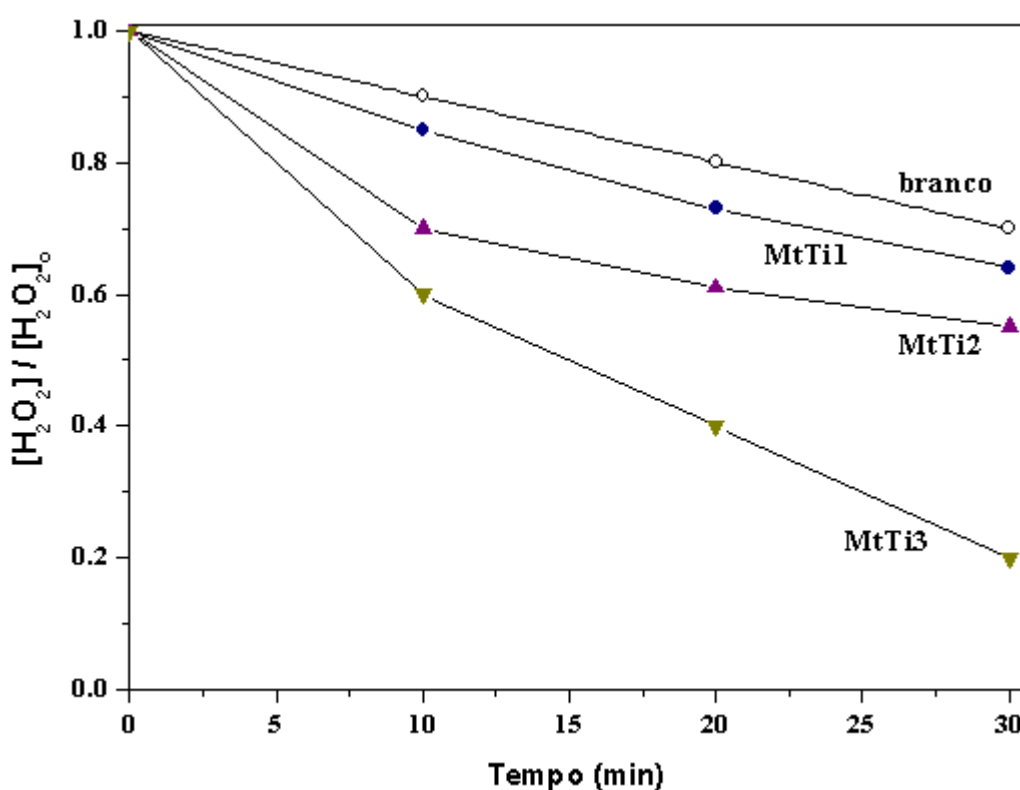


Figura 34. Decomposição de H₂O₂ em função do tempo na ausência de catalisador (branco) e na presença de titanomagnetitas. Dados experimentais: 24 °C, 5,0 mL de H₂O₂ (2,8 mol.L⁻¹), 7 mL de H₂O, 20 mg de ferritas, pH = 6,0.

No processo de formação das titanomagnetitas, uma fração dos íons Fe³⁺ do sítio octaédrico é substituída por Ti⁴⁺. Neste processo, ocorre um desbalanceamento de carga e outro íon Fe³⁺ deve ser convertido a Fe²⁺ a fim de que o balanço de carga seja mantido. Como consequência, a atividade catalítica do material é maior, já que

haverá mais íons Fe^{2+} disponíveis para iniciar a reação de Fenton, produzindo um novo ciclo catalítico.

Um outro fator que pode justificar a maior eficiência catalítica da MtTi3 é que com o aumento do teor de titânio incorporado à rede cristalina ocorre a diminuição do tamanho das partículas, aumentando-se assim a área superficial, como confirmados por DRX e pelos espectros Mossbauer.

4.4.1.2 Na presença de fenol

De posse dos resultados obtidos no teste anterior, a ferrita MtTi3 foi utilizada neste teste. A Figura 35 mostra que a adição de fenol diminuiu a quantidade de O_2 liberado, ou seja, inibiu a decomposição do H_2O_2 .

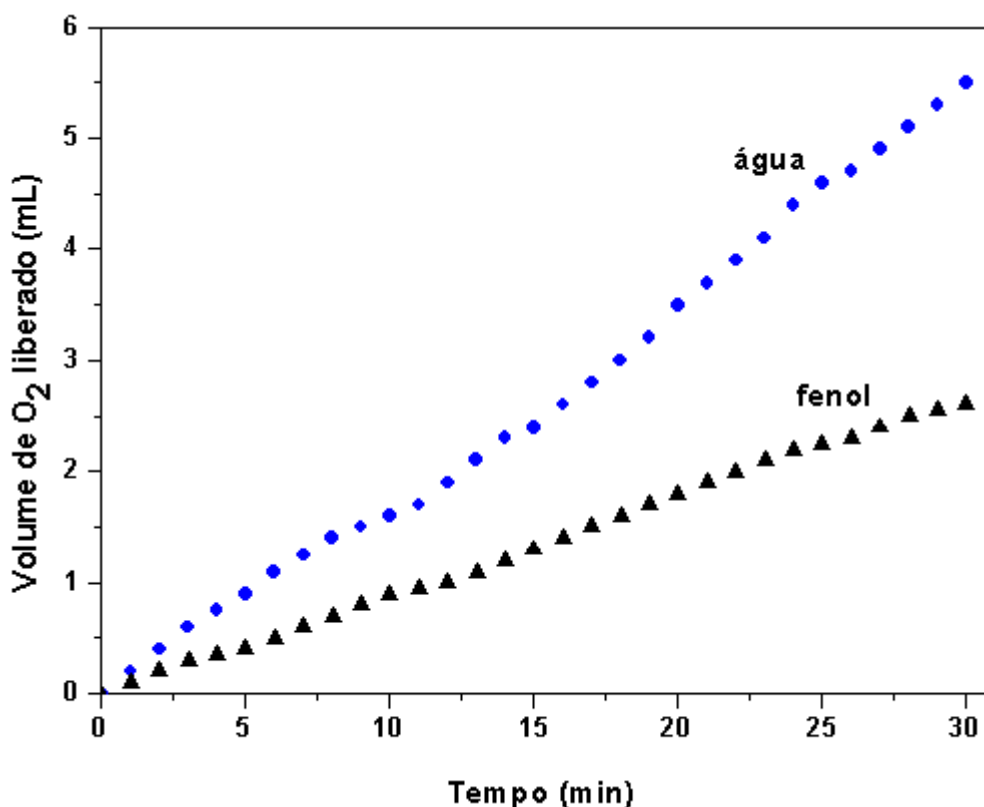
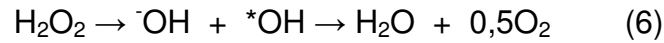


Figura 35. Perfil da liberação de O_2 durante a decomposição do H_2O_2 na presença de fenol. Dados experimentais: 24°C , $5,0\text{ mL}$ de H_2O_2 ($2,8\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $2,0\text{ mL}$ de fenol ($1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 20 mg de MtTi3 , $\text{pH} = 6,0$.

A decomposição do H_2O_2 tem como intermediário o radical hidroxila, como mostra a Equação 6 (GONÇALVES *et al.*, 2007):



O radical hidroxila é o responsável pela oxidação do fenol e como ele está sendo consumido na reação isto impede a formação do O_2 , como foi observado. Isto sugere que o mecanismo da decomposição envolve o processo radicalar típico do sistema Fenton.

4.4.1.3 Na presença Cl^-

O perfil de liberação do O_2 durante a decomposição do H_2O_2 em água salina é mostrado na Figura 36:

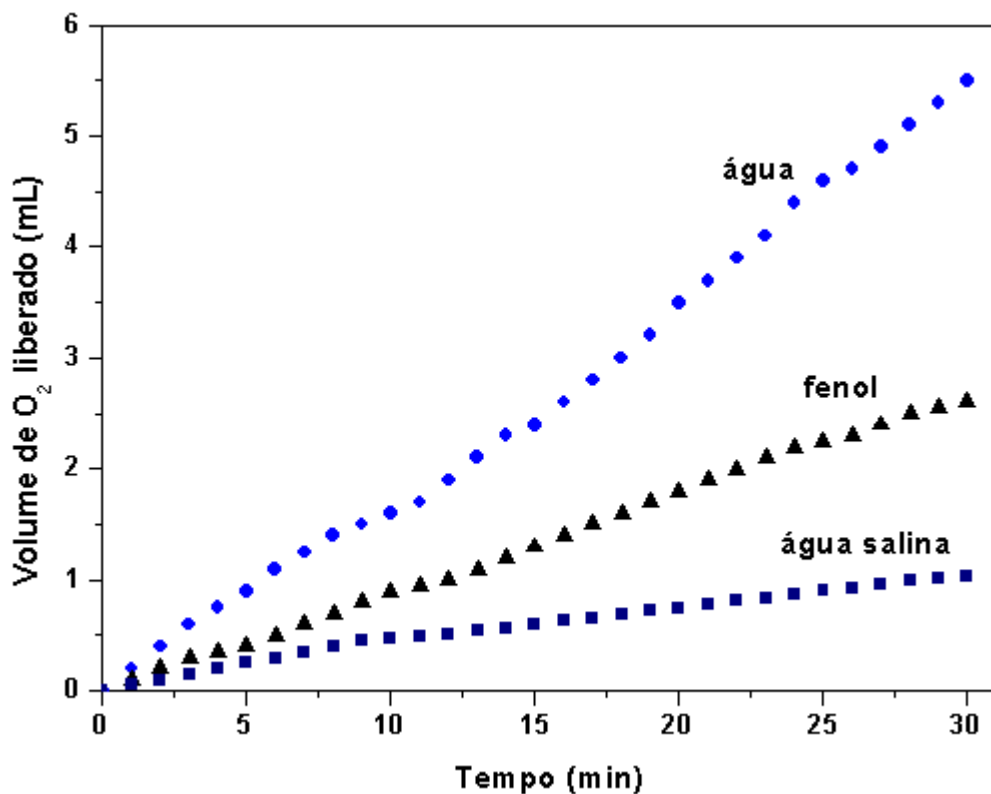
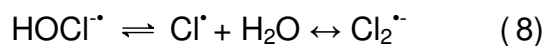


Figura 36. Perfil da liberação de O_2 durante a decomposição do H_2O_2 na presença de água salina. Dados experimentais: 24 °C, 5,0 mL de H_2O_2 ($2,8 \text{ mol.L}^{-1}$), 7,0 mL de água salina ($140.000 \text{ mg.L}^{-1}$ de NaCl), 20 mg de MtTi3, pH = 6,0

A influência do sal no meio reacional mostrou ser significativa, inibindo a decomposição do H_2O_2 . Os ânions Cl^- atuam como seqüestradores do radical HO^\cdot , de acordo com as Equações 7 e 8 (PIGNATELLO, 1992):



4.4.1.4 Decomposição do H_2O_2 em água utilizando óxidos de ferro naturais

Nas Figura 37 e 38 compara-se a concentração residual de H_2O_2 usando o solo, a ferrita MtTi3 e também na ausência de óxido de ferro, e o volume de O_2 liberado utilizando o solo. Os resultados mostram que a decomposição do H_2O_2 foi acelerada na presença dos óxidos de ferro goethita e hematita.

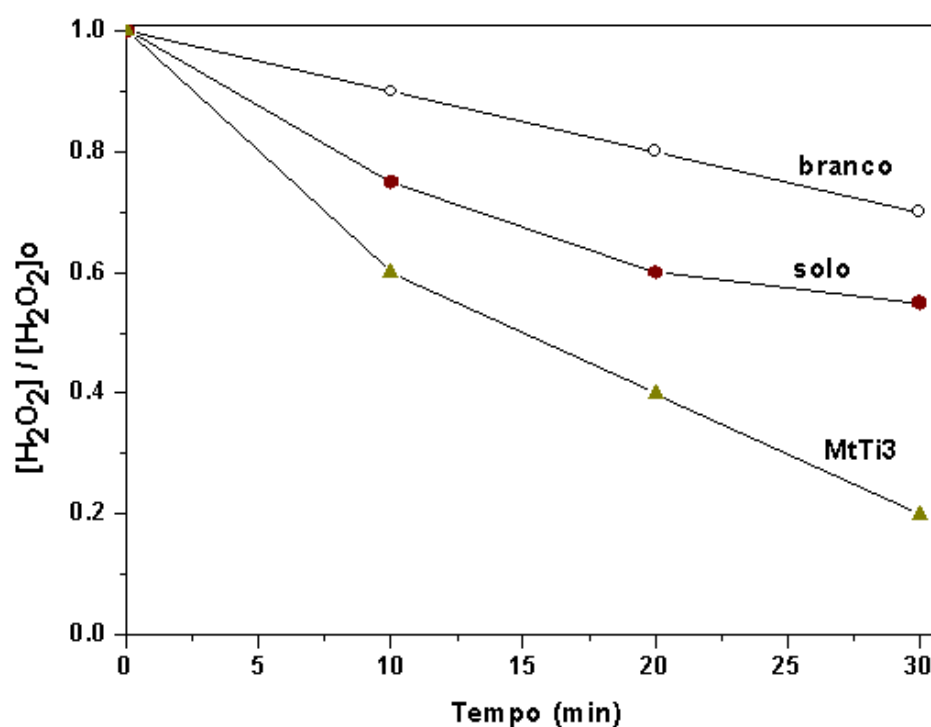


Figura 37. Decomposição de H_2O_2 em água em função do tempo. Dados experimentais: 24 °C, 5,0 mL de H_2O_2 ($2,8 \text{ mol.L}^{-1}$), 7 mL de H_2O , 20 mg de solo, pH = 6,0

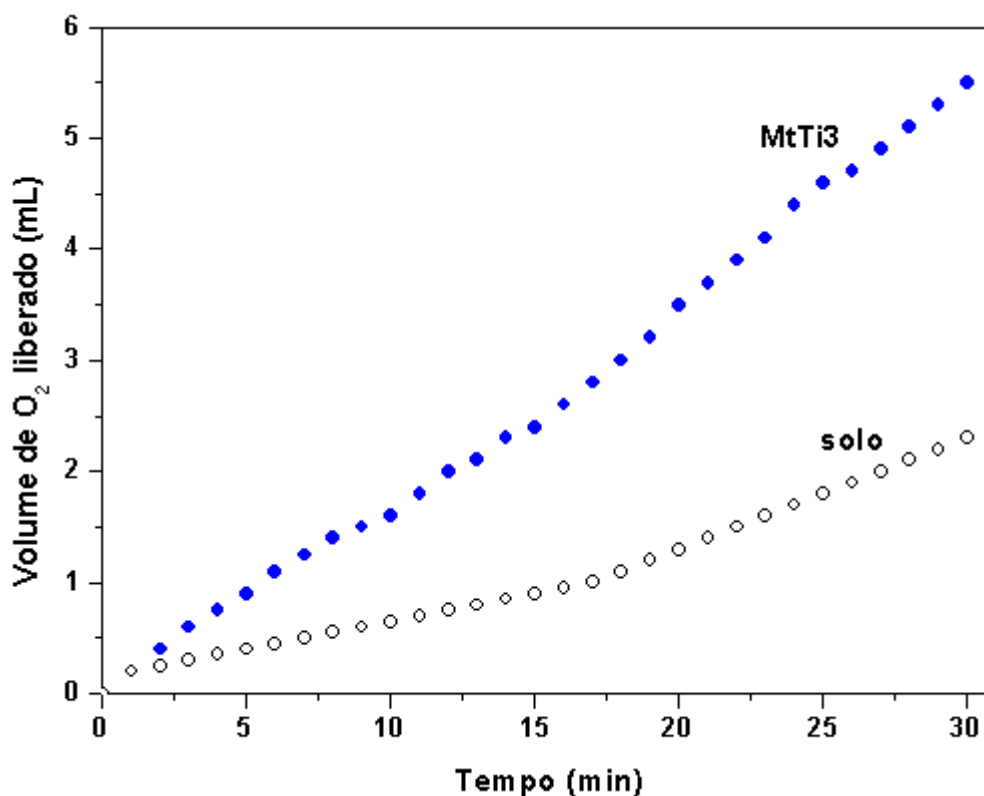


Figura 38. Perfil da liberação de O₂ durante a decomposição do H₂O₂. Dados experimentais: 24 °C, 5,0 mL de H₂O₂ (2,8 mol.L⁻¹), 7,0 mL de água, 20 mg de solo, pH = 6,0.

Os resultados obtidos mostram a viabilidade de se utilizar óxidos de ferro naturais em reações de Fenton heterogêneo. A reação utilizando o Fe³⁺ é mais lenta porque ocorre em mais etapas e, apesar da maior velocidade de reação entre Fe²⁺ e H₂O₂ a utilização de Fe³⁺ é mais conveniente, pois neste estado de oxidação o ferro é mais abundante e tem menor custo (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

Alguns estudos já relataram a eficiência dos óxidos de ferro presentes no solo na promoção da reação de Fenton. Em uma mistura de diesel e querosene observou-se que os óxidos de ferro (goethita e magnetita) presente no solo com H₂O₂ foi eficiente na degradação. Em experimentos isolados, quando foi utilizada magnetita 5% (m/m) como fonte de ferro, cerca de 80% dos contaminantes presentes no solo foram mineralizados, enquanto que a goethita 5% (m/m) mineralizou cerca de 60% (KONG *et al.*, 1998).

A degradação de pentaclorofenol, hexadecano, trifluralina e dieldrin presentes em solo foi mais eficiente estequiometricamente (quantidade de H_2O_2 consumido por mol de contaminante) sem a adição de ferro solúvel, mostrando que minerais de ferro presentes no solo podem atuar como catalisadores na decomposição do peróxido de hidrogênio, dispensando a aplicação de ferro solúvel ao tratamento (WATTS *et al.*, 1999).

4.4.2 Degradação de compostos aromáticos presentes na AP

Na caracterização da água produzida foram encontrados compostos aromáticos (Figura 27) e também uma concentração de fenóis acima do permitido pela legislação no caso de descarte. Logo, torna-se importante a realização de um tratamento a fim de normalizar a faixa de concentração destas substâncias a níveis aceitáveis.

Foi proposto um tratamento através da reação de Fenton “modificada”, com o objetivo de minimizar ao máximo a geração de lodo. Para isso, o óxido de ferro solúvel foi substituído por óxidos de ferro insolúveis, natural e sintético.

Testes preliminares indicaram a eficiência dos óxidos de ferro na decomposição do H_2O_2 , que é a etapa mais importante da reação de Fenton, porém, em presença de fenol e, principalmente, em meio altamente salino a decomposição do H_2O_2 é inibida. Diante destes resultados utilizou-se luz solar com o objetivo de potencializar a decomposição do H_2O_2 e, conseqüentemente, a degradação dos fenóis e compostos aromáticos, já que vários estudos confirmaram que reações foto-Fenton são mais eficientes se comparadas com reações Fenton sem radiação (HUANG *et al.*, 1993; TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NOGUEIRA *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2007).

Os resultados referentes à análise de fenóis após reação Fenton e foto-Fenton estão na Tabela 19. Pode-se observar que houve uma degradação considerável utilizando a $MtTi_3$ e que a luz aumentou a eficiência da degradação em 92,5% durante os 60 minutos. Ao final deste tempo concentração de fenol já se encontrava dentro do limite estabelecido pela legislação para descarte.

Utilizando o solo como fonte de ferro a degradação foi de 55% através da reação Fenton e de 78% através da reação Foto-Fenton, ambos em 60 minutos. Esses resultados mostram a viabilidade de se utilizar óxidos de ferro naturais em reações de Fenton, apesar da degradação do fenol ser mais lenta.

Tabela 19. Concentração de fenol (em mg.L^{-1}) após reação Fenton e foto-Fenton

	MtTi3		solo	
	Fenton	foto-Fenton	Fenton	foto-Fenton
30 minutos	1,61	0,27	3,10	1,74
60 minutos	0,45	0,03	1,95	0,99

A degradação dos compostos aromáticos pode ser observada nas Figuras 39 e 40. Avaliando os espectros UV da AP após o tratamento pode-se observar que os compostos aromáticos tiveram uma redução significativa utilizando óxidos de ferro em substituição ao ferro solúvel.

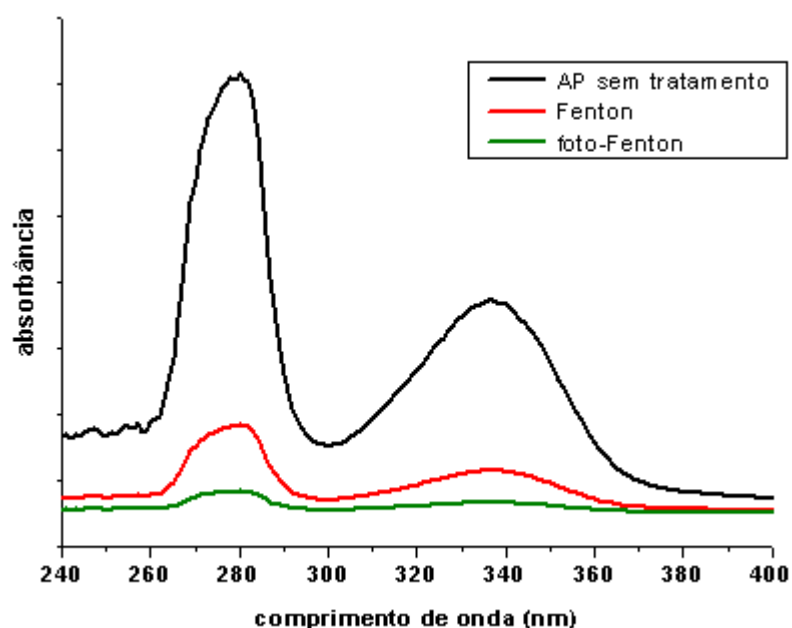


Figura 39. Espectro UV da AP depois da reação Fenton e foto-Fenton utilizando a MtTi3 (após 1 hora de reação).

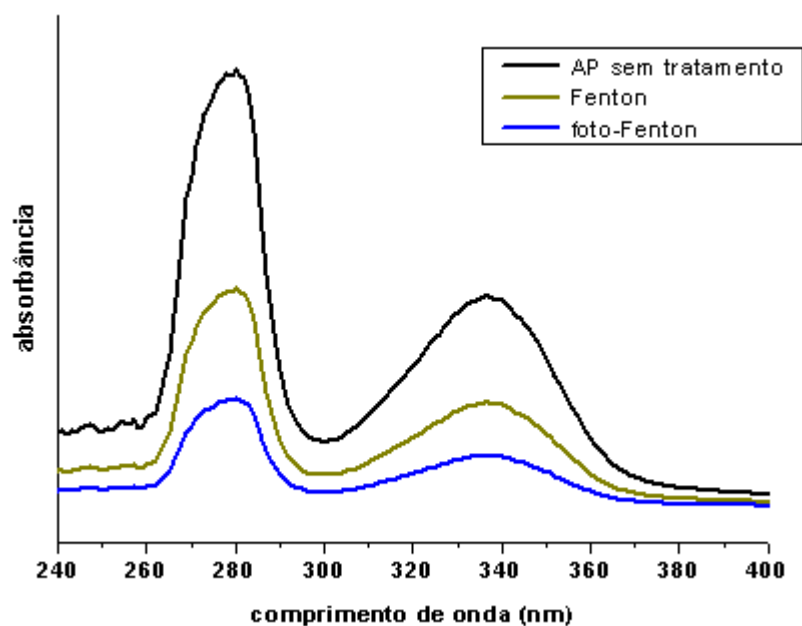


Figura 40. Espectro UV da AP depois da reação Fenton e foto-Fenton utilizando solo (após 1 hora de reação).

Estes resultados mostram que a reação Fenton heterogênea é viável para a degradação de compostos orgânicos aromáticos em meio altamente salino sem a necessidade de diluição das amostras, já que na prática isto é inviável. A luz natural acelerou o processo de degradação, como pode ser observado nos espectros, e em países como o Brasil em que a incidência solar é alta na maior parte do ano o uso de luz solar em reações foto-Fenton torna-se uma ótima alternativa em relação os sistemas Fenton que utilizam lâmpadas UV.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foi demonstrado o potencial de aplicação de um sistema Fenton heterogêneo na remoção de compostos aromáticos presentes em meio aquoso salino, como a AP.

As análises químicas das titanomagnetitas confirmaram o crescente aumento do teor de titânio ao longo da série. Foi observada a presença de apenas uma fase, a magnetita, de acordo com a DRX. A Espectroscopia Mossbauer indicou que a substituição do ferro por titânio ocorreu no sítio octaédrico e que com o aumento do teor de titânio incorporado à rede ocorreu a diminuição do tamanho das partículas. O solo utilizado como fonte de ferro foi caracterizado como argiloso e os óxidos de ferro encontrados de acordo com as análises de DRX e Mossbauer foram hematita e goethita.

A atividade catalítica das magnetitas aumentou com o aumento do Ti^{4+} na estrutura cristalina, observada durante a decomposição do H_2O_2 .

Em meio aquoso salino, a reação foto-Fenton utilizando a titanomagnetita foi mais eficiente em relação à reação de Fenton. Em sistemas salinos torna-se importante a utilização de radiação UV para aumentar o processo de degradação, já que altas concentrações de cloreto inibem a reação Fenton.

Nas condições desenvolvidas neste trabalho, o processo Fenton utilizando óxidos de ferro naturais foi satisfatório, podendo-se constituir em uma alternativa técnica de baixo custo para o tratamento de efluentes contendo baixas concentrações de fenol.

A concentração de fenol presente na AP diminuiu 92,5% com o material sintético e 78% com o material natural, após 1 hora de reação na presença de luz solar, o que demonstra a aplicabilidade deste processo, embora haja a necessidade de estudos complementares.

Em suma, este trabalho apresentou importantes subsídios para o desenvolvimento de novos Processos Oxidativos Avançados, que trabalhem em fase heterogênea.

Com vista à continuidade deste trabalho, são feitas as seguintes sugestões:

- Caracterizar a AP através de Cromatografia Gasosa
- Estudar o mecanismo de reações Fenton heterogêneo em sistemas salinos
- Propor um modelo cinético da reação Fenton utilizando magnetitas e óxido de ferro natural
- Identificar os produtos de degradação e determinar suas respectivas toxicidades
- Caracterizar os sólidos presentes na AP após filtração
- Avaliar a aplicação do processo proposto neste estudo para remediação da AP em grande escala.

Capítulo 6

Referências Bibliográficas

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGP. Associação dos geólogos de Pernambuco. Disponível em: <<http://www.agp.org.br/>> Acesso em: 20 dez. 2008.

ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R. Ozonation of *p*-chlorophenol in aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 69 p. 303–317, 1999.

APHA/AWWA/WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. New York: American Public Health Association, 1 ed. 1992.

AZEVEDO, E.B. **Aplicação da fotocatalise para a degradação de poluentes das águas de produção de petróleo**. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

AZEVEDO, E. B.; SANT'ANNA JUNIOR, G. L.; DEZOTTI, M.W.C. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 29, n. 2, p. 125-134, 2001.

BOX, J. D. Investigation of the Foli-Ciocalteau phenol reagent for the determination of polyphenolic substances in natural water. **Water Research**, v. 17, n. 5, p. 511-515, 1983.

BRAGA, R.N. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BRASILEIRO, I. M. N.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; TONHOLO, J. Eletrooxidação do fenol presente em águas de produção de campos de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...** Rio de Janeiro: Editora do IBP, 2005.

BRITTO, J.M.; RANGEL, M.C. Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p.114-122, 2008.

CAMPOS, A.L.O.; RABELO, T.S.; SANTOS, R.O.; MELO R.F.L.V. Produção mais limpa na indústria de petróleo: o caso da água produzida no campo de Carmópolis/SE. In: CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., Campo Grande, 2005. **Anais...** Campo Grande: editora da UFMS, 2005.

CAMPOS, J. C. **Processos combinados aplicados ao tratamento de água de produção de petróleo**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

CAMPOS, J.C.; BORGES, R.M.H.; FILHO, A.M.O.; NÓBREGA, R.; SANT'ANNA JÚNIOR, G.L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. **Water Research**, v. 36, p.100, 2002.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of fenton reagent to improve organic chemical biodegradability. **Water Research**, v. 35, n. 4, p.1047-1051, 2001.

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 mar. 2005.

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. Resolução n. 393, 8 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 9 ago. 2007.

CORNELL, R.M.; SCHUWERTMANN, U. **The iron oxide: structure properties, reactions occurrences and uses**. Wiley-VCH Editor, 2 ed. ,1998.

COSTA R. C .C, LELIS M. F .F., OLIVEIRA L. C. A., FABRIS J. D., ARDISSON J. D., RIOS R. R. V. A., SILVA C. N., LAGO R. M., Novel active heterogeneous Fenton system based on $Fe_{3-x}M_xO_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials**, v.129, p. 171-178, 2006.

CUNHA, G.M.A.; NETO, A.A.E.; MEDEIROS, G.G.D., SILVA, D.N.; MOTA, A.L.N.; CHIAVONE-FILHO, O. Uso do processo foto-Fenton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007. Campinas. **Anais...**Rio de Janeiro: editora do IBP, 2007.

CUZZOLA, A.; BERNINI, M.; SALVADORI, P. A preliminary study on iron species as heterogeneous catalyst for the degradation of linear alkylbenzene sulfonic acids by H_2O_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 36, p. 231-237, 2002.

DANTAS, T.L. P.; MENDONÇA, V.P.; JOSÉ, H.J.; RODRIGUES, A. E.; MOREIRA, R.F.P.M. Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe₂O₃/carbon. **Chemical Engineering Journal**, n. 1, p. 77-82, 2006.

DEBIEN, B.R. **Desenvolvimento e implantação de um sistema operacional para a qualificação do desempenho de novos traçadores para reservatórios de petróleo**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das radiações, minerais e materiais), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte.

DÓREA, H.S.; BISPO, J.R.L.; ARAGÃO, K.A.S.; CUNHA, B.B.; NAVICKIENE, S.; ALVES, J.P.H.; ROMÃO, L.P.C.; GARCIA, C.A.B. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 85, p. 234-238, 2007.

ESPÍRITO SANTO. Governo do Estado. Disponível em: <http://www.es.gov.br/site/Espirito_santo/petroleo_gas.aspx>. Acesso em: 02 jan. 2009.

FABRIS, J.D.; COYE, J.M.D.; MUSSEL, W.N. Characterization of Mg-rich from tuffite. **American Mineralogist**, v. 80, p. 664-669, 1995.

FADEPE. Faculdade para o desenvolvimento de Pernambuco. Disponível em: <http://www.fadepe.com.br/restrito/conteudo_pos/petro2_Processamento> Acesso em: 13 dez. 2008.

FONTES, M.P.F.; OLIVEIRA, T.S.; COSTA, L.M.; CAMPOS, A.A.G. Magnetic separation and evaluation of magnetization of Brazilian soils from different parent materials. **Geoderma**, v. 96, p.81-99, 2000.

GABARDO, I.T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. 2007. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GONÇALVES, M. **Caracterização e oxidação dos compostos orgânicos das águas residuárias da despolpa úmida dos frutos do cafeeiro**. 2006. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Federal de Lavras, Lavras.

GONÇALVES, M.; ROCHA, C.L.; CARDOSO, F.P.; GUERREIRO, M.C.G. OLIVEIRA, L.C.A.; PRADO, N.T. Goethitas pura e dopada com Mn e Co: síntese e propriedade

catalíticas em reações tipo Fenton. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14., Porto de Galinhas, 2007. **Anais...** São Carlos: SBCat, 2007.

GUIMARÃES, I.R. **Utilização de óxidos de ferro naturais e sintéticos para a oxidação de compostos orgânicos**. 2007. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Lavras, Lavras.

GUIMARÃES, J.R. **Processos oxidativos avançados**. 2000. (Apostila do laboratório de Química Ambiental), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GURGEL, I.M.M.D.S. **Biodegradação de compostos recalcitrantes de efluente de refinaria de petróleo em um filtro biológico submerso aerado**. 1995. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

HABER, F.; WEISS, J.; The catalytic decomposition, of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceeding of the Royal Society of London Series**, v. 147, p. 332-351, 1934.

HANSEN, B.R.; DAVIES, R.H. Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 72, p.176-188, 1994.

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

IMAMURA, K.; HIRAMATSU, A.; IMADA, M.; SAKIYAMA, T.; TANAKA, A.; YAMADA, Y.; NAKANISHI, K. Development of novel advanced oxidation system using combined UV/H₂O₂ technique and kinetic analysis for decomposition of dye solutions. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 2, n. 33, p. 253-261, 2002.

INT. Instituto Nacional de Tecnologia. **Tendências tecnológicas da indústria de O&G ditadas por condicionantes regulatórios ambientais**. Projeto CtPetro-Tendências tecnológicas. Nota Técnica n. 11, Rio de Janeiro, 2003.

JARDIM, W.F.; TEIXEIRA, C.P.A.B. **Processos oxidativos avançados – conceitos teóricos**. 2004. (Caderno temático de Química Ambiental), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

KAY, Y.F. **Estudo para destinação de água de produção de petróleo**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo.

KONG, S.; WATTS, R.J.; CHOI, J. Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, v. 37, n. 8, p. 1473-1482, 1998.

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

KWAN, W.P. **Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of iron and iron oxides**. 2003. PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, USA.

LELIS, M.F.F. **Ferritas dopadas com níquel e cobalto: síntese, caracterização e ação catalítica na oxidação do monóxido de carbono**. 2003. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LELIS, M.F.F.; Regina C.C. Costa; Luiz C. A. Oliveira; FABRIS, J. D.; José D. Ardisson; Rios, R. V. R. A.; Cristina N. Silva; Lago, R. M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of $Fe_{3-x}M_xO_4$ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H_2O_2 . **Catalysis Communications**, v. 4, p. 525-529, 2006.

LI, G.; AN, T.; CHEN, J.; SHENG, G.; FU, J.; CHEN, F.; ZHANG, S.; ZHAO, H. Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions. **Journal of Hazardous Materials**, v.138, p. 392- 400, 2006.

LI, Y.; LIN, X.; CAO, Y.H. Using a sol-gel process for the fabrication of surface-enhanced Raman scattering active substrates. **Vibrational Spectroscopy**, n.20, p. 95, 1999.

LOPES, S.R.P.; YOKOYAMA, L.; CAMPOS, J.C. Estudo de Tecnologias de Tratamento de Água de Produção para aumento da sua Biodegradabilidade. In: ENCONTRO DA SBQ-RIO DE JANEIRO, 11., Niterói, 2007. **Resumo...** Niterói: Universidade Federal Fluminense, 2007.

MIRAPALHETA, A.; SANTOS, A.C.; TONHOLO, J.; SOLETTI, J.I.; ZANTA, C.L.P.S. Desenvolvimento de reatores eletroquímicos para tratamento de efluentes da indústria do petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007. Campinas. **Anais...** Rio de Janeiro: editora do IBP, 2007.

MOURA, F.C.C.; ARAÚJO, M.H.; COSTA, R.C.C.; FABRIS, J.D.; ARDISSON, J.D.; MACEDO, W.A.A.; LAGO, R.M. Efficient use of Fe metal as na electron transfer agent in a heterogeous Fenton system base don Fe^0/Fe_2O_2 composites. **Chemosphere**, Oxford, v. 8, n. 60, p. 1118-1123, 2005.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A Fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p.1, 1998.

NOGUEIRA, R.F.P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M.R.A.; VILLA, R.D.; OLIVEIRA, M.C. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, R.F.P.; MELO, S.A.S.; TROVÓ, A.G.;BAUTITZ, I.R. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188, 2009.

OGP. The international association of oil & gas producers. **Aromatics in produced : occurrence, fate & effects, and treatment**. Report 324, p.1-24, 2002.

OGP. The international association of oil & gas producers. **Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment**. Report 364, p.1-36, 2005.

OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; RIOS, R.V.R.A.; MUSSEL W.N.; LAGO, R.M. $Fe_3-xMn_xO_4$ catalysts: phases transformations and carbon monoxide oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 259, n. 2, p. 253-259, 2004.

OLIVEIRA, L.C.A.; GOLÇALVES, M.; GUERREIRO, M.C.; RAMALHO, T.C.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C.; SAPAG, K. A new catalyst material base don niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, p. 117-124, 2007.

OLIVEIRA, L.C.A.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L.; GUARIEIRO, A.L.N.; PEREIRA, M.C. Síntese e propriedades catalíticas em reações de oxidação de goethitas contendo níbio. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 925-929, 2007.

OLIVEIRA, L.C.A.; RAMALHO T.C.; SOUZA, E.F.; GONÇALVES, M.; OLIVEIRA, D.Q.L. PEREIRA, M.C.; FABRIS, J.D. Catalytic properties of goethite prepared in the

presence of Nb on oxidation reactions in water: Computational and experimental studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 169–176, 2008.

OLIVEIRA, M.C.; NOGUEIRA, R.F.P.; NETO, J.A.G.; JARDIM, W.F.; ROHWEDDER. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação Foto-Fenton. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 188-190, 2001.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. **Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar**. Boletim Técnico: Petrobras, Rio de Janeiro, v. 43, n. 2, p. 129-136, 2000.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. 2000. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Universidade de São Paulo, São Paulo.

PASCOAL, S.A.; LIMA, C.A.P.; SOUZA, J.T.; LIMA, G.G.C.; VIEIRA, F.F. Aplicação de radiação UV artificial e solar no tratamento fotocatalítico de efluentes de curtume. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1082-1087, 2007.

PEREIRA, J.R.P.; PEGORETTI, V.C.B.; LELIS, M.F.F. Degradação de compostos orgânicos em meio aquoso por meio de processos oxidativos avançados em presença de $\text{Fe}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_4$. **Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia**, n. 3, p.1-6, 2007.

PEREIRA, T. V. **Otimização e operação de processos offshore de separação óleo-gás**. 2004. Monografia (Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

PETROBRÁS. Disponível em:

<<http://www2.petrobras.com.br/ri/port/DestaquesOperacionais/ExploracaoProducao/JubarteCachalote.asp>>. Acesso em: 04 jan. 2009.

PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science and Technology**, v.26, p. 944-951, 1992.

RAMALHO J.B.V.S. **Cisalhamento de emulsões de petróleo do tipo a/o durante amostragem em linha**. Boletim técnico: Petrobras, n.45, p 1-5, Rio de Janeiro, 2002.

ROCHA, A.A.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C.L.P.; BEZERRA, M.C.M. Determinação de fósforo orgânico em águas de produção petrolífera por ICP-AES e ICP-MS após pré-concentração em coluna de sílica- C18. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 584-589, 1998.

SANTANA, G.P.; RAMOS, A.M., FABRIS, J. D. Uma estratégia adaptada para síntese de magnetita. **Química Nova**, v.31, n. 2, p.430-432, 2008.

SEED. Schlumberger Excellence in Educational Development. Disponível em: <<http://www.seed.slb.com/v2/FAQView.cfm?ID=873&Language=PT>>. Acesso em: 05 jan. 2009.

SILVA, C.C.G. **Otimização de uma unidade de *air stripping* para remover BTEX de águas residuárias**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SILVA, C.R.R. **Água produzida na extração de petróleo**. 2000. Monografia (Especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria), Universidade Federal da Bahia, Salvador.

SILVA, R.L.G.N.P.; SILVA, F.L.N.; JÚNIOR, J.R.S.; NETO, J.M.M.; FLUMIGNAN, D.L.F.; OLIVEIRA, J.E. Determinação de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos em gasolina comercializada nos postos do estado do Piauí. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 56, 2009.

SILVA, S.R.; TONHOLO, J.; ZANTA, C.L.P.S. Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de água produzida de petróleo. In CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...** Rio de Janeiro: Editora do IBP, 2005.

SIMÕES, A.M.B. **Simulação numérica da fluidodinâmica de um hidrociclone aplicado na separação óleo/água**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

STEPHENSON, M.T. Components of Produced Water: A compilation of industry studies. **Journal of Petroleum Technology**, v. 44, n. 5, p. 548–550 e 602–603, 1992.

TEIXEIRA, H.M.F. **Desenvolvimento e aplicação de metodologias para caracterização multielementar de água conata em amostras de petróleo.** 2007. Tese (Doutorado em Química), Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro.

TELLEZ, G.T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. Evaluation of biokinetic coefficients in degradation of oilfield produced water under varying salt concentrations. **Water Research**, v. 29, n. 7, p. 1711–1718, 1995.

TELLEZ, G.T.; KHANDAN, N. A biological field treatment process for removing hydrocarbons from oilfield produced water, In: THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF GÁS, OIL AND ENVIRONMENTAL BIOTECHNOLOGY, 9., Rio de Janeiro, 1996. **Anais...**, Rio de Janeiro, p. 1-14, 1996.

THE MERCK INDEX. **An encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals.** Rahway, EUA, Merck & Co., 10 ed, 1983.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2 ed, 2001. 271 p.

TONHOLO, J.; SILVA, S.R.; ZANTA, C.L.P.S. Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento da água produzida de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...** Rio de Janeiro: Editora do IBP, 2005.

VALENTINE, R.L.; WANG, H.C.A. Iron oxide surface catalized oxidation of quinoline by hydrogen peroxide. **Journal of environmental Engineering**, v.1, n. 124, p.31-38, 1998.

ZAWADZKI, S.F.; SOUZA, K.V.; PERALTA-ZAMORA, P. Imobilização de ferro (II) em matriz de alginato e sua utilização na degradação de corantes têxteis por processo Fenton. **Química Nova**, v. 31, n.5, p. 1145-1149, 2008.

WATTS, R.J.; UDELL, M.D.; KONG, S.LEUNG, S. Fenton-Like soil remediation catalyzed by naturally occurring iron minerals. **Environmental Engineering Science**, v. 16, n. 1, p. 93-103, 1999.

Capítulo 7

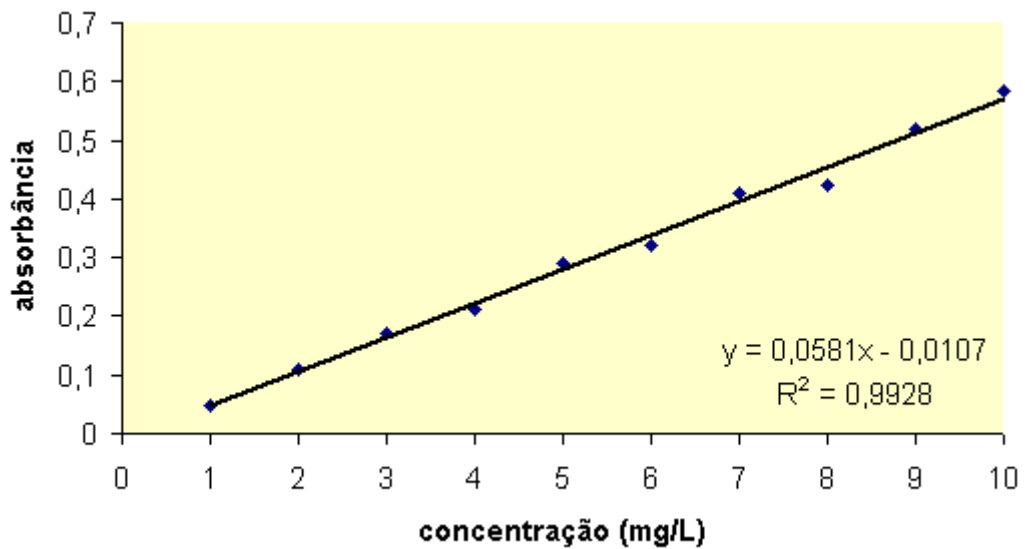
Apêndice

7. APÊNDICE

7.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE FENOL

A curva de calibração foi feita a partir de solução estoque de fenol de concentração 30 mg.L^{-1}

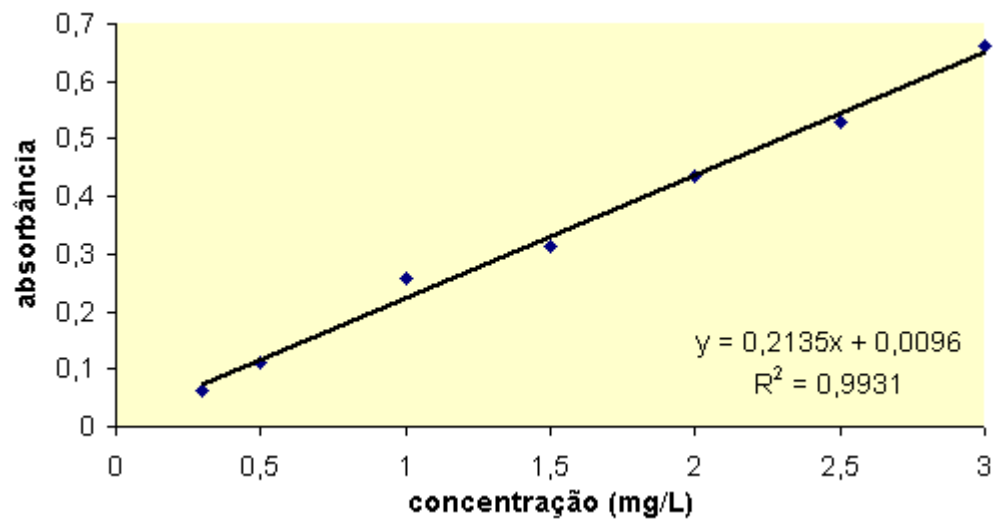
padrão	Concentração de fenol (mg/L)	absorbância
1	1,0	0,048
2	2,0	0,108
3	3,0	0,171
4	4,0	0,212
5	5,0	0,291
6	6,0	0,320
7	7,0	0,411
8	8,0	0,423
9	9,0	0,518
10	10,0	0,584



7.2 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE H₂O₂

A curva de calibração do H₂O₂ foi feita a partir de uma solução 30%, padronizada com K₂Cr₂O₇.

Padrão	Concentração de H ₂ O ₂ (mg/L)	absorbância
1	0,3	0,062
2	0,5	0,113
3	1,0	0,259
4	1,5	0,314
5	2,0	0,435
6	2,5	0,531
7	3,0	0,660



7.3 TRABALHOS DESENVOLVIDOS COM FERRITAS DE COBALTO E NÍQUEL

O trabalho abaixo foi apresentado no IV EPOA - Encontro sobre Aplicações Ambientais de Processos Oxidativos Avançados, 29 a 31/10/2007 no Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente - CEPEMA/USP – Cubatão – SP

FOTORREMEDIAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO POR FERRITAS SINTÉTICAS EM SISTEMA FOTO-FENTON.

**Fernanda Dalto (IC)¹, Júlia Raquel Peterle Pereira (PG)¹, Nickson Perini (IC)¹, Gustavo Bezerra Silva (IC)¹, Maria de Fátima Fontes Lelis (PQ)¹*

¹Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo.

*e-mail: fernandadalto@yahoo.com.br

A contaminação das águas é uma das maiores preocupações de todos que necessitam utilizá-la como insumo em atividades econômicas. A remoção de compostos orgânicos aromáticos e partículas de óleo em suspensão pelos processos biológicos tradicionais, presentes em efluentes de refinarias de petróleo têm sido considerado um desafio para esta indústria em virtude da demanda considerável de oxigênio no corpo receptor e a toxicidade à vida aquática. Portanto, o pré-tratamento deste efluente antes de seu descarte no meio ambiente é de suma importância. Sendo assim, os processos oxidativos avançados (POAs) representam uma alternativa a este pré-tratamento uma vez que promovem a total mineralização das moléculas através dos radicais hidroxilas que são agentes altamente oxidantes capazes de reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos. Estudos recentes mostraram que magnetitas substituídas do tipo $Fe_{3-x}M_xO_4$ (M=metal) são muito promissoras, no desenvolvimento de sistemas do tipo Fenton heterogêneo, para a oxidação de contaminantes orgânicos, em meio aquoso, utilizando a H_2O_2 ⁽¹⁾. Logo, este trabalho teve como objetivo propor um pré-tratamento da água produzida de petróleo através de reações foto-Fenton, utilizando magnetitas sintéticas. As magnetitas puras, dopada com cobalto e com níquel foram sintetizadas pelo método de co-precipitação⁽²⁾ e caracterizadas por análise química, difratometria de raios X

(DRX) e espectroscopia Mössbauer. As amostras de água produzida em exploração de petróleo foram expostas à irradiação UV em sistema contendo a magnetita isenta de dopagem (Fe_3O_4), ou da magnetita dopada com níquel ($\text{Fe}_{2,44}\text{Ni}_{0,56}\text{O}_4$) ou a magnetita dopada cobalto ($\text{Fe}_{2,25}\text{Co}_{0,65}\text{O}_4$) e H_2O_2 . As amostras foram irradiadas nos intervalos de 5, 10, 15, 20, 40, 60 minutos de exposição. A ação da fotocatalise foi avaliada através do monitoramento da intensidade de fluorescência dos compostos aromáticos e pela concentração de óleos e graxas. A análise por espectrofluorimetria mostrou que houve redução da intensidade de fluorescência, principalmente nos HPAs, em todos os sistemas, sendo que o sistema contendo magnetita dopada com cobalto em $\text{pH}=6,4$ foi o mais eficiente na degradação dos compostos aromáticos (figura 1).

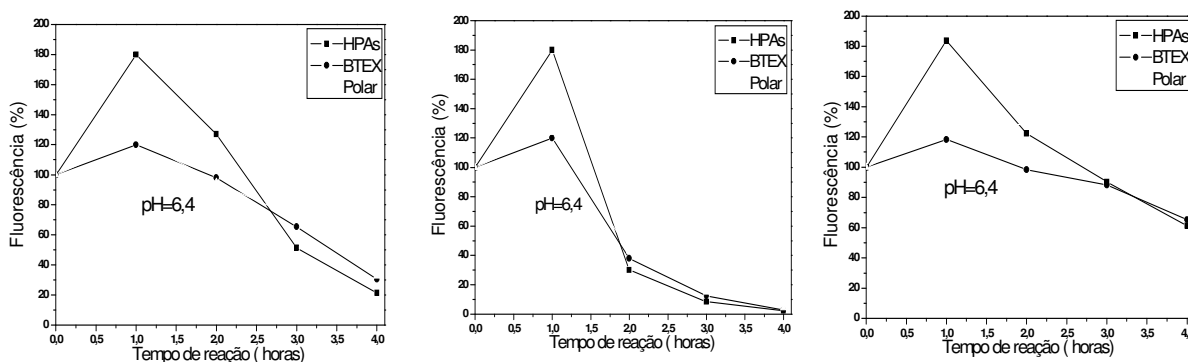


Figura 1: Comparação das intensidades de Fluorescência nos diferentes sistemas contendo magnetita pura, dopada com cobalto e dopada com níquel.

Houve redução da concentração de óleos e graxas em todos os sistemas (figura 2), sendo o sistema mais eficiente o que continha a magnetita dopada com cobalto.

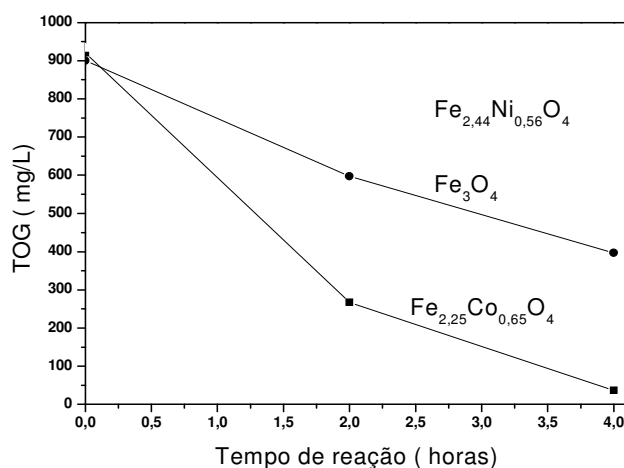


Figura 2. Remoção de TOG (Total de Óleos e Graxas) em diferentes sistemas contendo magnetitas.

Referências:

- [1] COSTA, R. C. C., LELIS F., OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., ARDISSON, J. D., RIOS, R. R. A., SILVA, C. N., LAGO, R. M. Remarkable Effect of Co and Mn on the Activity of Fe_{3-x}M_xO₄ Promoted Oxidation of Organic Contaminants in Aqueous Medium with H₂O₂. *Catalysis Communications*. v.4, p.525 - 529, 2003.
- [2] ABREU FILHO, P.P.; PINHEIRO, E.A.; GALEMBECK, F.. Formation of magnetite from non-crystalline iron (III) hidroxoacetato. *Reactivity of solids*. v.3, p. 241-250, 1987.

