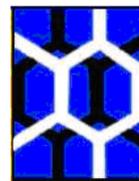




**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

ELTON ELIAS MELO COSTA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO E ELETRODEGRAÇÃO DE COMPOSTOS TÓXICOS
PRESENTES NA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO**

Maceió – AL

2012

ELTON ELIAS MELO COSTA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO E ELETRODEGRAÇÃO DE COMPOSTOS TÓXICOS
PRESENTES NA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção de título de mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fabiane Caxico
de Abreu Galdino

Maceió – AL

2012

**Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

- C837e Costa, Elton Elias Melo.
Estudo de adsorção e eletrodegradação de compostos tóxicos presentes na água de produção de petróleo / Elton Elias Melo Costa. – 2012.
116 f. : il., graf. e tabs.
- Orientador: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2012.
- Bibliografia. f. 112-116.
1. Adsorventes naturais. 2. Água de produção. 3. Contaminação ambiental. 4. Eletrodegradação. I. Título.

CDU: 66.093:665.654



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA

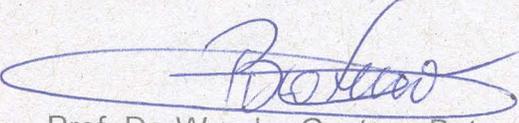


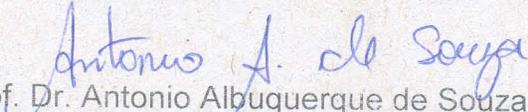
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384, Fax (82) 3214-1384
email: cpgqb@qui.ufal.br

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Elton Elias Melo Costa**, intitulada: "**Estudo de Adsorção e Eletrodegradação de Compostos Tóxicos presentes na Água de produção de Petróleo**", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 16 de março de 2012, às 08h30min, na Sala de Aulas do PPGQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Marília Oliveira Fonseca Goulart
Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Wander Gustavo Botero.
PPGQB/ Campus-Arapiraca/UFAL


Prof. Dr. Antonio Albuquerque de Souza
UFAL

Este trabalho é dedicado a minha
família e amigos.

AGRADECIMENTOS

- Em especial à minha mãe, Severina Maria da Conceição Melo, por tudo que fez e que faz por mim.
- A minha namorada, Ana Júlia Cavalcante da Silva, pelo carinho e fortalecimento diário.
- A professora Fabiane Caxico de Abreu, por me orientar com dedicação e paciência desde o meu primeiro ano de curso.
- A todos os meus amigos, que sempre estiveram dispostos a me ajudar em todos os sentidos no decorrer do curso.
- Aos colegas de laboratório, pelo apoio para o desenvolvimento de pesquisas.
- A todos os meus professores do Instituto de Química e Biotecnologia pelo conhecimento adquirido.

RESUMO

Um dos principais resíduos gerados na extração e refino de petróleo é a água de produção, que apresenta níveis consideráveis de espécies químicas tóxicas e refratárias. Nesse contexto, este trabalho apresenta adsorventes tais como a quitosana, quitosana modificada, linter de algodão e escama de peixe para tratar esta água de produção, removendo compostos tóxicos refratários. Estudos espectroscópicos foram realizados submetendo a solução dos compostos tóxicos em estudo (tiofeno e anilina), em uma concentração de $1 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹, com os adsorventes por batelada e em fluxo, constatando a existência de um processo de adsorção desses compostos. Dentre os adsorventes e o método utilizado, a quitosana-Ag⁺ e o sistema de análise em fluxo apresentaram os melhores resultados, ou seja, uma maior eficiência na adsorção. Foram construídas curvas de calibração com eletrodo de carbono vítreo (CV), eletrodo modificado com quitosana (CV/QT) e eletrodo modificado com quitosana-Ag⁺ (CV/QT-Ag⁺) para a anilina e tiofeno, onde os parâmetros analíticos foram determinados e avaliados. Inicialmente, o gel de quitosana foi sintetizado e depositado na superfície do eletrodo de CV. Em seguida, foi realizado um estudo usando a técnica de voltametria cíclica (VC) para a caracterização do complexo quitosana-Ag⁺. Ao submeter o eletrodo modificado quitosana-Ag⁺ (CV/QT-Ag⁺) em contato com a solução de anilina e tiofeno, observou-se a interação do íon prata do complexo com o grupo amino da anilina ou enxofre do tiofeno, proporcionando uma maior estabilização deste íon metálico, dificultando assim o processo de redução da prata e deslocando o pico para um potencial mais negativo. Este resultado de caracterização foi reforçado por estudos de Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM) e RMN. Os estudos de interação foram corroborados por estudos espectroscópicos, sendo que ao utilizar a técnica de espectroscopia no infravermelho, as interações se deram através de construção de filmes. Os resultados obtidos comprovam a interação da anilina e tiofeno com os adsorventes empregados no estudo. Em seguida foram realizados estudos de eletro-fenton para eletrodegradar os compostos modelos, acompanhando a degradação por estudos espectroscópicos, onde foi observado um forte processo de degradação. Tais resultados nos levam a considerar novos meios de tentar eliminar estes componentes tóxicos refratários da água de produção do petróleo.

Palavras-chave: Adsorventes naturais. Água de produção. Contaminação ambiental. Eletrodegradação.

ABSTRACT

One of the main wastes generated in the extraction and refining of oil is the water of production, which has significant levels of toxic and refractory chemical species. In this context, the study aimed to use adsorbents such as chitosan, modified chitosan, cotton linter and fish scale to treat this water produced, removing toxic refractory compounds. Spectroscopic studies were realized by subjecting the solution of toxic compounds in study (thiophene and aniline) in a concentration of $1 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹, with the adsorbent by batch and flow, noting the existence of a process of adsorption of these compounds. Among the adsorbents and the method used, the chitosan-Ag⁺ and the system flow analysis showed the best results, the better efficiency of adsorption. Curves of calibration were obtained with a glassy carbon electrode (VC), electrode modified with chitosan (CV / QT) and modified electrode with chitosan-Ag⁺ (CV / QT-Ag⁺) for aniline and thiophene, where the analytical parameters were determined and evaluated. Initially, the chitosan gel was synthesized and deposited on the electrode surface of CV. Then a study was conducted using the technique of cyclic voltammetry (CV) for the characterization of chitosan-Ag⁺ complex. By submitting the electrode modified chitosan-Ag⁺ (CV/QT-Ag⁺) in contact with the solution of aniline and thiophene, we observed the interaction of silver ion complex with the amino group of aniline and sulfur from thiophene, providing greater stability of the metal ion, hindering the process of reducing the silver, shifting the peak to a more negative potential. This result was reinforced by the characterization studies of Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) and NMR. The interaction studies were supported by spectroscopic studies, to the using the technique of infrared spectra, the interaction were realized with construction of films. The results obtained prove the interaction of aniline and thiophene with the adsorbents used in the study. In a second phase was studied electro-fenton to degrade model compounds, following degradation by spectroscopic studies, where it was observed a strong process of degradation. These results lead us to consider new ways of trying to eliminate these toxic compounds refractory water oil production.

Keywords: Natural adsorbents. Produced water. Environmental contamination. Electrodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Distribuição de reservas de petróleo provadas em 1990, 2000 e 2010 em porcentagem.	21
Figura 2	- Ilustração da quitosana	30
Figura 3	- Representação esquemática da estrutura da a) quitina e b) quitosana	31
Figura 4	- Análise do grupo amino na cadeia polimérica da quitosana	32
Figura 5	- Formação do complexo quitosana-Ag ⁺ a nível molecular	33
Figura 6	- Estrutura da celulose	34
Figura 7	- Línter de algodão	35
Figura 8	- Estrutura química do colágeno	37
Figura 9	- Cinéticas de adsorção de tiofeno em solução de ciclohexeno para a zeólita NaY, e os adsorventes ZnO/NaY e NiO/NaY.	39
Figura 10	- Esquema utilizado para a complexação da prata na quitosana e secagem à vácuo do mesmo.	42
Figura 11	- a) Sistema eletroquímico de três eletrodos e b) Preparação do eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana-Ag ⁺	43
Figura 12	- Ilustração de um SECM	45
Figura 13	- Microeletrodo de platina utilizado no mapeamento das amostras	46
Figura 14	- Montagem do experimento	47
Figura 15	- Formação do gel de quitosana e quitosana-Ag ⁺ .	48
Figura 16	- Estruturas dos compostos modelo em estudo	49
Figura 17	- Esquema de análise em fluxo	50

Figura 18 - Síntese das nanopartículas em presença do feltro de carbono	54
Figura 19 - Voltametria de pulso diferencial da água de produção de petróleo.	56
Figura 20 - Espectro de RMN- ¹⁰⁹ Ag do gel de QT-Ag ⁺ em D ₂ O/AgNO ₃ .	57
Figura 21 - Voltamograma de caracterização do complexo quitosana-Ag ⁺ em tampão fosfato pH 7,00	58
Figura 22 - Mapeamento por SECM do filme de quitosana.	59
Figura 23 - Mapeamento por SECM do filme de quitosana-Ag ⁺ .	60
Figura 24 - Espectros de absorção de infravermelho da quitosana e quitosana-Ag ⁺ .	61
Figura 25 - Voltametria cíclica da anilina eletrodo modificado com quitosana-Ag ⁺ em tampão fosfato pH 7,00	63
Figura 26 - Possível interação entre a quitosana-Ag ⁺ e a anilina.	63
Figura 27 - Espectros de absorção no infravermelho do filme de quitosana e do filme de quitosana em contato com a solução de tiofeno.	64
Figura 28 - Espectros de absorção no infravermelho do filme de quitosana com a solução de anilina.	65
Figura 29 - Espectros de absorção no infravermelho do filme de quitosana-Ag ⁺ e do filme de quitosana-Ag ⁺ em contato com a solução de tiofeno.	66
Figura 30 - Espectros de absorção no infravermelho do filme de quitosana-Ag ⁺ e do filme de quitosana-Ag ⁺ em contato com a solução de anilina.	67
Figura 31 - Línter de algodão após tratamento com 1) NaOH e 2) água destilada.	68
Figura 32 - Estudo comparativo em relação ao tratamento do línter em solução de tiofeno.	69
Figura 33 - Espectro de adsorção da anilina com o línter tratado com água destilada e NaOH.	70
Figura 34 - Sistema geral de análise em fluxo	71

Figura 35 - Espectro de adsorção da anilina com linter de algodão.	72
Figura 36 - Espectro de adsorção da anilina com quitosana.	72
Figura 37 - Espectro de adsorção do tiofeno com linter em meio aquoso.	73
Figura 38 - Espectro de adsorção do tiofeno com quitosana em meio aquoso.	74
Figura 39 - A. Estudo cinético comparativo em relação aos adsorventes em estudo com tiofeno. B. Espectro comparativo entre o adsorvente quitosana e linter de algodão.	75
Figura 40 - Estudo comparativo entre o poder de adsorção do linter com a quitosana-Ag ⁺ em solução de tiofeno.	76
Figura 41 - Adsorção e saturação das colunas dos adsorventes quitosana-Ag ⁺ e linter de algodão respectivamente.	77
Figura 42 - Espectro na região UV-Vis da adsorção do tiofeno em escama de peixe em meio aquoso.	78
Figura 43 - Espectro na região UV-Vis da adsorção da anilina em escama de peixe em meio aquoso.	79
Figura 44 - Espectro de adsorção do tiofeno com escama de peixe acidificada com H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ .	80
Figura 45 - Espectro de adsorção da anilina com escama de peixe acidificada com H ₂ SO ₄ 0,1 mol.L ⁻¹ .	81
Figura 46 - Espectros na região UV-Vis: Determinação da melhor massa de quitosana para adsorver a anilina.	82
Figura 47 - Espectros na região UV-Vis: Determinação da melhor massa de linter de algodão para adsorver a anilina.	83
Figura 48 - Espectros na região UV-Vis: Determinação da melhor massa de quitosana-Ag ⁺ para adsorver a anilina.	84

Figura 49 - Determinação da melhor massa de quitosana para adsorver o tiofeno.	85
Figura 50 - Determinação da melhor massa de linter de algodão para adsorver o tiofeno.	86
Figura 51 - Espectros na região do UV/Vis da determinação da melhor massa de quitosana-Ag ⁺ para adsorver o tiofeno.	86
Figura 52 - Curva de calibração da anilina.	87
Figura 53 - Curva de calibração do tiofeno.	88
Figura 54 - Avaliação da capacidade de adsorção dos adsorventes para a anilina.	89
Figura 55 - Avaliação da capacidade de adsorção dos adsorventes para o tiofeno.	90
Figura 56 - VPD da solução de anilina em várias concentrações em eletrodo CV em tampão fosfato pH 7,00.	91
Figura 57 - Curva de calibração da anilina em eletrodo de carbono vítreo.	92
Figura 58 - VPD da anilina em eletrodo modificado com gel de quitosana.	93
Figura 59 - Curva de calibração da anilina em eletrodo de carbono vítreo com gel de quitosana.	94
Figura 60 - VPD da anilina em eletrodo quitosana-Ag ⁺ .	95
Figura 61 - Curva de calibração da anilina em eletrodo de carbono vítreo modificado com gel de quitosana-Ag ⁺ .	96
Figura 62 - Curva de calibração da anilina em eletrodo de carbono vítreo modificado com gel de quitosana-Ag ⁺ ao decorrer do tempo de síntese.	97
Figura 63 - Espectro de absorção óptica da amostra, cujo número de partículas	97

quitosana com NP foram crescidas em solução de quitosana.

Figura 64 - A. Microscopia de nanopartículas de prata crescidas em solução de quitosana. B. Histograma das nanopartículas de prata.	98
Figura 65 - VPD do tiofeno em eletrodo CV em meio tamponado	101
Figura 66 - Curva de calibração do tiofeno em eletrodo de carbono vítreo.	102
Figura 67 - VPD do tiofeno em eletrodo CV/QT em meio tamponado.	102
Figura 68 - Curva de calibração do tiofeno em eletrodo de CV/QT.	103
Figura 69 - VPD do tiofeno em eletrodo CV/QT-Ag ⁺ em meio tamponado.	103
Figura 70 - Curva de calibração do tiofeno em eletrodo de CV/QT-Ag ⁺	104
Figura 71 - Esquema de degradação da matéria orgânica (I) Adsorção do oxigênio na superfície do eletrodo e a liberação de íons Fe para a solução; (II) Redução do oxigênio na superfície do eletrodo; (III) Formação de radicais hidroxila; (IV) Degradação do composto tóxico.	106
Figura 72 - Espectro da anilina ao decorrer do processo de eletro-fenton.	107
Figura 73 - Espectro do tiofeno ao decorrer do processo de eletro-fenton.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Distribuição da produção de petróleo e gás natural por Estado	22
Tabela 2	- Análise elementar do óleo cru típico - % em peso	23
Tabela 3	- Pontos de ebulição dos subprodutos do petróleo	25
Tabela 4	- Teor de metais pesados na água de produção na região do Mar do Norte	26
Tabela 5	- Teor de compostos orgânicos presentes nas águas produzidas no Mar do Norte	27
Tabela 6	- Parâmetros analíticos do estudo eletroanalítico da anilina	100
Tabela 7	- Parâmetros analíticos do estudo eletroanalítico do tiofeno	105

LISTA DE ABREVIATURAS

Abs	Absorbância
API	Densidade relativa de óleos e derivados
Ag	Prata
Ag⁺	Íon prata
cm	Centímetro
CV	Carbono Vítreo
CV/QT	Carbono vítreo modificado com gel de quitosana
CV/QT-Ag⁺	Carbono vítreo modificado com gel de quitosana-prata
Fig	Figura
mg	Miligramas
min	Minuto
Psi	Libra-força por polegada quadrada
mL	Mililitro
V	Volume
S	Sensibilidade
Ψ_c	Sinal do analito
Ψ_o	Sinal do branco
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
C_o	Concentração inicial
C	Concentração final do adsorvato

POA's	Processos oxidativos avançados
Q	Capacidade de adsorção (mg/g)
QT	Quitosana
QT-Ag⁺	Complexo quitosana-prata
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN-¹⁰⁹Ag	Ressonância Magnética Nuclear de Prata
SECM	Microscopia Eletroquímica de Varredura
FTIR	Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier
VC	Voltametria Cíclica
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
Δ	Deslocamento químico
Pt	Platina
LS-2	Resina polimérica bifuncional com grupos sulfônicos
Nm	Nanômetro
pH	Potencial hidrogeniônico
μL	Microlitro
HDS	Hidrodessulfurização

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Gerais	19
2.2 Específicos	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
3.1 Produção de petróleo no Brasil	20
3.2 Produção de petróleo em Alagoas	22
3.3 Composição do petróleo	23
3.4 Processamento do óleo	24
3.5 Água de produção do petróleo	25
3.5.1 Compostos dissolvidos na água de produção	25
3.5.2 Técnicas de tratamento mais usadas	28
3.6 Adsorventes	29
3.6.1 Quitosana	30
3.6.2 Quitosana modificada (Quitosana-Ag ⁺)	32
3.6.3 Línter de Algodão	33
3.6.4 Escama de peixe	36
3.7 Eletrodegradação de compostos orgânicos	37

4 EXPERIMENTAL	41
4.1 Investigação eletroanalítica da água de produção do petróleo	41
4.2 Síntese e caracterização da quitosana-Ag⁺	41
4.2.1 Síntese da Quitosana-Ag ⁺ (QT-Ag ⁺)	41
4.2.2 Preparo do gel do complexo quitosana-Ag ⁺	42
4.2.3 Caracterização da quitosana-Ag ⁺ via eletroquímica	42
4.2.4 Preparação do eletrodo de CV com quitosana-Ag ⁺	43
4.2.5 Caracterização da quitosana-Ag ⁺ por RMN	44
4.2.6 Caracterização da quitosana-Ag ⁺ por Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)	44
4.2.7 Caracterização por espectroscopia no infravermelho	47
4.3 Compostos tóxicos investigados	48
4.3.1 Análise dos compostos tóxicos investigados	49
4.4 Obtenção do línter de algodão	50
4.5 Obtenção da escama de peixe	50
4.6 Determinação de parâmetros físico-químicos	51
4.6.1 Determinação da melhor massa	51
4.6.2 Determinação do tempo de equilíbrio e a quantidade máxima de adsorção dos compostos tóxicos	51
4.7 Estudos Eletroanalíticos	52
4.8 Eletro-fenton	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Investigação eletroanalítica da água de produção do petróleo	55

5.1.1 Estudo da adsorção da água de produção do petróleo	55
5.2 Estudos de caracterização da quitosana-Ag⁺	56
5.2.1 Caracterização por RMN	56
5.2.2 Caracterização eletroquímica	57
5.2.3 Caracterização por Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)	58
5.2.4 Caracterização por espectroscopia no infravermelho	60
5.2.5 Estudo de interação da quitosana e quitosana-Ag ⁺ com a anilina e tiofeno	62
5.3 Sistema de análise em fluxo	67
5.3.1 Tratamento do líter de algodão	67
5.3.2 Análise do poder de adsorção do líter de algodão	68
5.3.3 Comparação na adsorção em fluxo utilizando o líter de algodão e quitosana	70
5.3.4 Estudo de adsorção usando quitosana-Ag ⁺ em solução de tiofeno	75
5.3.5 Saturação e dessorção das colunas contendo quitosana-Ag ⁺ e líter de algodão com tiofeno	76
5.3.6 Estudo de adsorção usando escama de peixe em solução de tiofeno e anilina	78
5.4 Determinação de parâmetros físico-químicos	81
5.4.1 Determinação da melhor massa para a Anilina	81
5.4.2 Determinação da melhor massa para o Tiofeno	84
5.4.3 Determinação do tempo de equilíbrio e a quantidade máxima de adsorção dos compostos tóxicos	87
5.5 Estudos eletroanalíticos	90
5.5.1 Curva de calibração da anilina obtida com eletrodo de carbono vítreo	91
5.5.2 Curva de calibração da anilina com eletrodo de carbono vítreo modificado com gel de quitosana	92

5.5.3 Curva de calibração da anilina com eletrodo de carbono vítreo modificado com gel de quitosana-Ag ⁺	94
5.5.4 Avaliação dos dados eletroanalíticos para a anilina	99
5.5.5 Curvas de calibração do tiofeno nos diferentes tipos de eletrodos	100
5.5.6 Avaliação dos dados eletroanalíticos para o tiofeno	104
5.6 Eletro-fenton	105
5.6.1 Incorporação das nanopartículas de Fe@Fe ₂ O ₃ no feltro de carbono	105
5.6.2 Degradação da anilina	106
5.6.3 Degradação do tiofeno	107
6 CONCLUSÕES	109
7 PERSPECTIVAS	111
REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento econômico de qualquer país está diretamente associado ao seu potencial de transformação de energia e produção de combustíveis, principalmente a partir do petróleo (RAMOS *et al*, 2011).

A poluição dos solos e ambientes aquáticos por derivados de petróleo tem sido um tema bastante discutido devido a proporção e o grande impacto ambiental constatado nessas últimas décadas, decorrente do aumento gradativo e substancial da produção de petróleo no Brasil e no mundo (REIS *et al*, 2011).

Um dos grandes problemas observados na indústria do petróleo é a geração de resíduos. Dentre os resíduos produzidos, destaca-se a água de produção do petróleo, devido à alta diversidade de contaminantes presentes nessa água e pelo alto volume obtido, pois tal resíduo é obtido em todas as etapas que envolvem o processamento do óleo (KONG *et al*, 1998).

Segundo HANSEN & DAVIES (1994), a água de produção é um rejeito cuja composição inclui: minerais dissolvidos (principalmente íons cloreto com concentração em torno de 50 g/L), óleo (disperso e dissolvido); aditivos químicos; sólidos (incluindo sólidos oriundos da formação e corrosão, microrganismos, graxas e asfaltenos); e gases dissolvidos (incluindo CO₂ e H₂S).

Basicamente, existem dois destinos para água produzida, parte desta água produzida é reinjetada nos poços com o intuito de facilitar o processo de extração do petróleo e a outra parte é lançada no mar. Independente da disposição final, este resíduo precisa ser tratado de maneira adequada a fim de evitar a contaminação ambiental. No caso de descarte em meio aquático, o limite é de até 20 mg/L de óleos e graxas na água produzida, segundo a Resolução 357 / 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Especificamente para descarte em plataforma marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 430 / 2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 50 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (CONAMA, 2011).

Assim, com os avanços da tecnologia de exploração de petróleo levando-se em consideração a demanda energética e o crescente rigor das normas ambientais, cresce, também, a necessidade de se ter um gerenciamento adequado e um tratamento desses resíduos que atenda ao desafio de enquadrá-los aos padrões de lançamento, com a devida eficiência e viabilidade econômica (BARROS, 2009), ou até mesmo, de maneira ideal, promover a total remoção desses compostos tóxicos.

Os tratamentos convencionais eliminam apenas óleos e impurezas sólidas, refratários como nitrogênio amoniacal, sulfetos, fenóis e metais potencialmente tóxicos continuam presentes no meio, após tais tratamentos, conferindo toxicidade a água de produção. Com isso, é proposta a aplicação da tecnologia eletroquímica aliada aos processos de adsorção, mediante uso de biopolímeros naturais tais como a quitosana, quitosana modificada, escama de peixe e o línter de algodão, no tratamento de águas de produção oriundas da extração e/ou refino do petróleo. Em um segundo momento, tem-se a eletrodegradação dos compostos tóxicos modelos utilizados nesse estudo (tiofeno e anilina), usando uma das técnicas dos processos oxidativos avançados (POA's), que no caso são as reações de eletro-fenton, pois, a proposta do trabalho se baseia não somente na remoção desses compostos refratários, como também a sua total degradação.

Os processos oxidativos avançados consistem em uma série de técnicas que se baseiam na formação de espécies altamente oxidantes, que em contato com poluentes orgânicos podem promover uma série de reações provocando a total mineralização da matéria orgânica ou a formação de subprodutos que são biodegradáveis (Al *et al*, 2009).

Os POA's são caracterizados por reações de oxidação química intermediadas pelo radical hidroxila (CARBALLA *et al*, 2004). Os radicais hidroxila são formados a partir de oxidantes como H_2O_2 ou O_3 , sendo que a eficiência pode ser aumentada pela combinação com irradiação ultravioleta (UV) ou visível, ou ainda com catalisadores (íons metálicos, semicondutores) (GLAZE *et al*, 1987).

As principais vantagens associadas aos POA's são a alta eficiência, a versatilidade e o curto tempo de operação. Contudo, o alto consumo de energia

elétrica e o alto custo dos reagentes químicos são problemas comuns em todos os POA's (INCE, 1999). Entretanto, se levarmos em conta a relação custo-benefício, podemos argumentar em favor da competitividade dos POA's frente a processos físico-químicos tais como floculação, adsorção e coagulação eletroquímica.

2 OBJETIVOS

2.1 Gerais

Utilizar adsorventes naturais para promover a remoção de compostos tóxicos dissolvidos presentes na água de produção de petróleo, e em seguida, eletrodegradar tais componentes refratários utilizando reações de eletro-fenton.

2.2 Específicos

- Estudo eletroquímico da água de produção de petróleo para a averiguação da existência de compostos eletroativos;
- Determinação de alguns parâmetros físico-químicos dos adsorventes (quitosana, quitosana- Ag^+ , escama de peixe e línter de algodão) em relação aos compostos tóxicos modelo (tiofeno e anilina);
- Estudo de adsorção dos compostos tóxicos modelo com os adsorventes, utilizando técnicas eletroquímicas e espectroscópicas, tanto em fluxo quanto em batelada;
- Degradação da anilina e tiofeno por processo eletro-fenton;

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Produção de petróleo no Brasil

O desenvolvimento do setor petrolífero no Brasil é algo bem recente ao se comparar com os outros países. O primeiro poço de petróleo foi perfurado em 1859 nos Estados Unidos. O marco inicial da história do petróleo no Brasil ocorreu na década de 30, onde foram iniciadas as pesquisas e planejamentos buscando o desenvolvimento de rotas e suporte para tornar a produção do petróleo no Brasil real e viável. A primeira jazida petrolífera brasileira foi descoberta, em Lobato, no Recôncavo Baiano em 1939, a partir daí foram sendo encontradas novas jazidas ao longo da década de quarenta, dando início efetivamente a produção de petróleo no Brasil (IBGE, 2011).

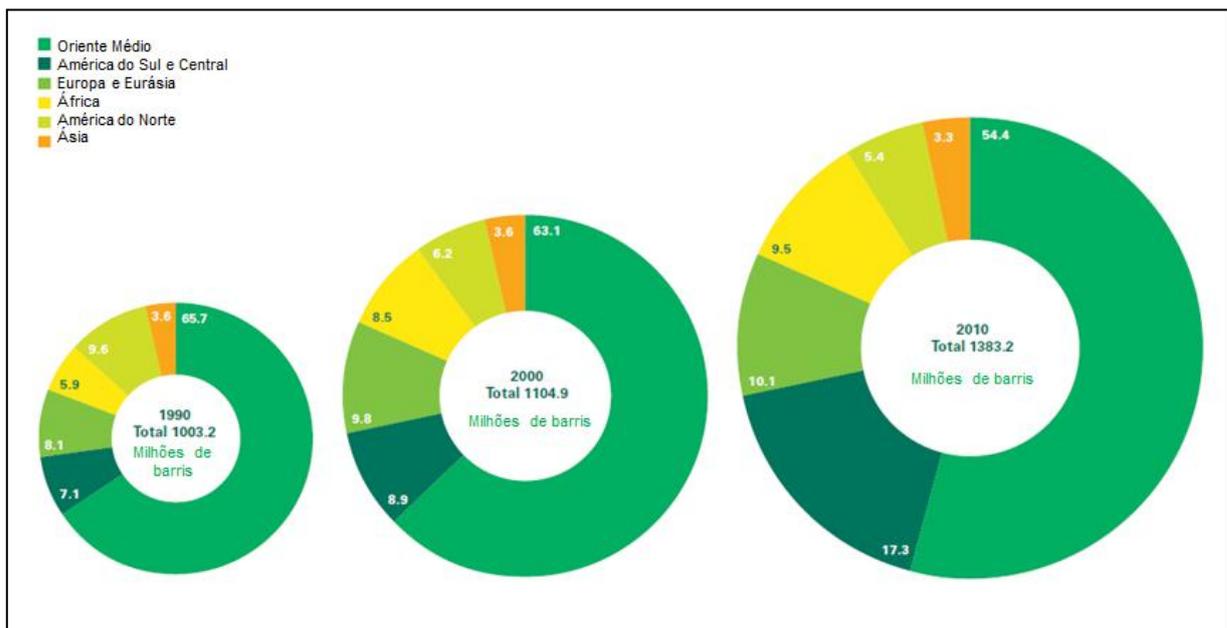
Depois da descoberta de petróleo na Bahia, as perfurações foram ocorrendo lentamente, até que após uma campanha popular, Getúlio Vargas assinou uma lei estabelecendo o monopólio do processamento do óleo, criando em 1953 a PETROBRAS. A partir daí, os caminhos foram sendo abertos não somente para a exploração terrestre, como também para a exploração do petróleo no mar em 1968 (NOVA QUÍMICA, 2008). Desde então, a produção de petróleo no Brasil deixou de ser um monopólio, existindo a presença de várias empresas competindo com a PETROBRAS, empresas essas especializadas em vários setores específicos vinculados a produção de petróleo, além de grupos de investidores que possuem ações da própria PETROBRAS.

Em 2005, a PETROBRAS anunciou os primeiros indícios da existência de um gigantesco reservatório de petróleo e gás natural, localizado na Bacia de Santos, contendo hidrocarbonetos leves, como óleo em torno de 30º API (densidade relativa do óleo) e gás natural (CASSELLA, 2005). Este reservatório é conhecido como a camada pré-sal, pois está situada abaixo da camada de sal, aproximadamente de 5 a 7 mil metros abaixo do nível do mar. Em 2008 a PETROBRAS começou a explorar essas camadas, no entanto, uma exploração pequena comparada com a estimativa da quantidade de petróleo existente. Se confirmadas as estimativas em relação a

quantidade de petróleo depositado na camada pré-sal, o Brasil poderá se tornar um dos maiores produtores de petróleo no mundo (PINHO, 2008).

Dentro desse cenário, é nítido a expansão e o fortalecimento da indústria petrolífera no Brasil, no qual entre 2001 e 2010 a produção do petróleo aumentou 60%, segundo o relatório *Statistical Review of World Energy 2011*. Esse crescimento pode ser sentido ao se olhar o crescimento mundial por regiões ao decorrer das últimas décadas da distribuição de reservas de petróleo provadas, onde se observa um crescimento vertiginoso na região da América do sul e central. **Figura 1** (DUDLEY, 2011).

Figura 1 - Distribuição de reservas de petróleo provadas em 1990, 2000 e 2010 em porcentagem.



Fonte: Dudley, 2011

Atualmente, o petróleo não é somente fundamental para a produção de combustíveis, ele é também utilizado como matéria prima para diversos produtos como plásticos e borrachas, adquirindo um papel importante para o desenvolvimento do mundo moderno (BARROS, 2009).

3.2 Produção de petróleo em Alagoas

As reservas mais importantes de petróleo do Brasil são: a Bacia de Campos, Solimões, Ceará, Potiguar, Sergipe-Alagoas, Recôncavo, Espírito Santo e as Bacias de Barreirinhas e do Tucano.

Em um contexto geral, Alagoas não é uma referência em termos de produção de petróleo (**Tabela 1**). A Bacia Alagoas-Sergipe é formada pelos seguintes campos: Pilar (1981), Furado (1969), São Miguel dos Campos, Paru e Anambé (2004) (ANP, 2011).

Tabela 1 - Distribuição de petróleo e gás natural por Estado.

FONTE ANP/SDP/SIGEP			
Estado	Petróleo (bbl/d)	Gás Natural (Mm ³ /d)	Produção (boe/d)
Rio de Janeiro	1.588.245	26.150	1.752.728
Espírito Santo	305.054	11.812	379.353
Amazonas	34.537	10.840	102.723
Bahia	45.089	8.077	95.893
Rio Grande do Norte	60.317	1.866	72.055
Sergipe	40.102	3.393	61.446
São Paulo	37.705	2.431	52.997
Alagoas	5.834	1.635	16.117
Ceará	5.393	51	5.713
Total geral	2.122.276	66.256	2.539.026

bbl: barril / boe: barril de óleo equivalente

Fonte: ANP / SDP / SIGEP

A Bacia de Sergipe–Alagoas está localizada no Nordeste brasileiro, sendo considerada uma bacia madura, contém um volume estimado de 542,72 milhões de m³ de óleo e 51,98 bilhões de m³ de gás. Possui 49 campos de óleo e/ou gás em produção e desenvolvimento, sendo 30 deles terrestres (ANP, 2011).

3.3 Composição do petróleo

A palavra “petróleo” é derivada das seguintes palavras do latim, *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), ou seja, óleo que vem da pedra.

De uma maneira geral, o petróleo pode ser definido com uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico de hidrocarboneto e cor variando entre o negro e o castanho escuro. Ele consiste basicamente em compostos de apenas dois elementos que, no entanto, formam uma grande variedade de estruturas moleculares complexas. Independentemente das variações físicas ou químicas, quase todos os tipos de petróleo variam de 82 a 87% de carbono em peso e 12 a 15% de hidrogênio. Além do número praticamente infinito de hidrocarbonetos que formam o óleo cru, geralmente ainda estão presentes, o enxofre, nitrogênio e oxigênio em quantidades pequenas, mas ainda assim, bastante significativas (PETROBRAS, 2009).

Tabela 2 - Análise elementar do óleo cru típico - % em peso

Elemento	Composição
Hidrogênio	11 – 14%
Carbono	83 – 87%
Enxofre	0,06 – 8%
Nitrogênio	0,11 – 1,7%
Oxigênio	0,1 – 2%
Metais	até 0,3%

Fonte: Adaptação de THOMAS, 2004

Como pode ser observada na **Tabela 2**, a composição química do petróleo é bastante complexa e variável, dependendo de fatores como: condições químicas, físicas, biológicas e geológicas do ambiente de formação (MARQUES *et al*, 2002), isso explica as diversas características apresentadas pelo óleo em diferentes locais de extração.

No petróleo também são encontrados ácidos, fenóis, compostos com enxofre (sulfetos, tióis e tiofenóis), compostos nitrogenados, além de outras substâncias como, benzeno, tolueno, xileno, e substâncias de baixo peso molecular (KENNISH, 1996).

O petróleo é formado ao decorrer de milhares de anos devido a deposição da matéria orgânica de origem animal e vegetal, considerando a origem do petróleo de acordo com a teoria orgânica. A pressão e a temperatura possui uma importância fundamental na transformação da matéria orgânica depositada, em petróleo. Essa matéria é depositada em sedimentos porosos e permeáveis, sofrendo a ação de bactérias presente no sedimento. Desta forma são formados compartimentos isolados no subsolo, onde o petróleo se acumula e de onde não tem condições de escapar, são as jazidas de petróleo (CEPETRO, 2011).

3.4 Processamento do óleo

O processamento do petróleo pode ser dividido pelas seguintes etapas: a extração do óleo bruto, o refino e o transporte.

O petróleo bruto obtido na extração possui uma aplicação bastante limitada, entretanto, ao se refinar o petróleo baseando-se em um parâmetro físico-químico, o ponto de ebulição, obtêm-se subprodutos de larga aplicação e de valor comercial. Fisicamente, o petróleo é uma mistura de compostos de diferentes pontos de ebulição. Esses componentes se dividem em grupos, ou frações, delimitados por seu ponto de ebulição como se pode notar na **Tabela 3**. Os intervalos de temperatura e a composição de cada fração variam com o tipo de petróleo. As frações, cujo ponto de ebulição é inferior a 200 °C costumam receber o nome genérico de benzinhas. A partir do mais baixo ponto de ebulição, de 20 °C, até o mais alto, de 400 °C tem-se pela ordem: éter de petróleo, gasolina, nafta ou ligroína, gasolina, querosene, gasóleo (óleo diesel) e óleos lubrificantes. Com os resíduos da destilação produz-se asfalto, piche, coque, parafina e vaselina (MENDONÇA, 2004).

Tabela 3 - Pontos de ebulição dos subprodutos do petróleo.

Frações do Petróleo	Intervalo de Ebulição (° C)	Principais Constituintes
Gás natural	-165 a 30	CH ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ C ₄ H ₁₀
Éter do petróleo	30 a 90	C ₅ H ₁₂ C ₆ H ₁₄ C ₇ H ₁₆ C ₈ H ₁₈ C ₉ H ₂₀ C ₁₀ H ₂₂
Gasolina	30 a 200	C ₁₀ H ₂₂ C ₁₁ H ₂₄ C ₁₂ H ₂₆ C ₁₃ H ₂₈ C ₁₄ H ₃₀ C ₁₅ H ₃₂
Querosene	175 a 275	Moléculas maiores
Óleo lubrificante	175 a 400	Moléculas maiores
Parafina e vaselina	350	Moléculas maiores
Alcatrão	Resíduo	Moléculas maiores

Fonte: Centro de pesquisa aplicada 2005 – USP.

3.5 Água de produção do petróleo

A água de produção de petróleo é um subproduto indesejável obtido em todas as etapas da produção do óleo, como extração, refino e transporte. Especial atenção tem sido dada às atividades de produção de petróleo em áreas *offshore*, alto mar, pois para a manutenção do processo de extração é necessário adicionar uma grande quantidade de água para aumentar a pressão desses poços. A consequência desse fato é a geração de grandes volumes de água a serem, posteriormente, descartados no mar. A medida que o campo vai envelhecendo, a proporção de água vai aumentando em relação ao óleo (CERQUEIRA, 2011), podendo chegar a uma proporção de 90% de água e 10% de óleo. De modo geral, diferentes fatores podem influenciar na quantidade de óleo presente na água de produção. Dentre esses fatores temos a composição do óleo, o pH, a salinidade, a temperatura e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção.

Com isso, o custo de tratamento e a disposição final desta água se torna um entrave para a produção do petróleo em certas regiões, além de destacar os esforços das companhias de petróleo para se enquadrar nos limites estabelecidos pelas legislações ambientais em relação aos despejos de seus efluentes (PETROBRAS, 2009).

Na indústria do petróleo, referindo-se a água de produção, o alto volume de água produzida aliado com a diversidade de contaminantes refratários, como sulfetos, fenóis e metais potencialmente tóxicos, caracterizam um problema que requer certa urgência no desenvolvimento de técnicas de tratamento eficaz (CERQUEIRA, 2011), já que os processos tradicionais não conseguem retirar tais contaminantes. Observa-se que o descarte deste resíduo em condições inapropriadas provoca a poluição do solo e do ambiente aquático, não somente comprometendo a vida dos animais e plantas, mas também caracteriza um risco para os seres humanos.

Os métodos de tratamento variam de acordo com vários fatores como as normas vigentes na região, a localização do campo e o volume envolvido.

3.5.1 Compostos dissolvidos na água de produção

Compostos inorgânicos

A água de produção apresenta grande diversidade de cátions e ânions que estão diretamente associados ao potencial de incrustação da água. Além desses íons, estas águas demonstraram a presença de metais potencialmente tóxicos. Nos campos de petróleo e gás do Mar do Norte foi determinada a concentração típica de vários íons metálicos dissolvidos na água (HANSEN & DAVIES, 1994). A **Tabela 4** demonstra os dados obtidos.

Tabela 4 - Teor de íons metálicos na água de produção na região do Mar do Norte

Metais	Teor de íons metálicos ($\mu\text{g/L}$)		
	Água produzida		Água do mar
	Típica	Faixa*	Típica
Cádmio	50	0-100	0,02
Cromo	100	0-390	0,001
Cobre	800	1-1500	0,2

Chumbo	500	0-1500	0,03
Mercúrio	3	0-10	0,001
Níquel	900	0-1700	0,3
Prata	80	0-150	0,3
Zinco	1000	0-5000	0,6

* Faixa de concentração aceitável pela legislação ambiental (Bol. Téc. Petrobrás)

Fonte: SEGUI, 2009

Compostos Orgânicos

Os compostos orgânicos naturais encontrados na água de produção podem ser classificados em: alifáticos, aromáticos, polares e ácidos graxos. A quantidade de cada classe varia conforme a região e os poços. Na **Tabela 5** estão representados os teores de diferentes compostos orgânicos presentes nas águas produzidas no Mar do Norte (SEGUI, 2009).

Tabela 5 - Teor de compostos orgânicos presentes nas águas produzidas no Mar do Norte

Constituintes	Campo de petróleo (mg/L)		Campo de gás (mg/L)	
	Típico	Faixa*	Típico	Faixa
Alifáticos (<C5)	1	0,6	1	0,6
Alifáticos (>C5)	5	0-30	10	0-60
Aromáticos	8	0-20	25	0-50
Naftalenos	1,5	0-4	1,5	0-4
Fenóis	5	1-11	5	0-22
Ácidos Graxos	300	30-800	--	--

* Faixa de concentração aceitável pela legislação ambiental (Bol. Téc. Petrobrás)

Fonte: SEGUI, 2009

Produtos Químicos

Além dos compostos naturais presentes nas águas produzidas, uma grande variedade de produtos químicos são adicionados durante o processo de produção. Os produtos químicos são, geralmente, chamados de aditivos e são empregados para resolver ou prevenir problemas operacionais. Cada sistema de produção é único na necessidade de utilização destes aditivos, gerando, desta forma, efluentes com diferentes características físico-químicas. Os principais aditivos adicionados durante o processo de produção de petróleo são: inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, biocidas, desemulsificantes, aditivos para o tratamento da água (coagulantes e floculantes), inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos e antiespumantes (CRITTENDEN *et al*, 1997).

3.5.2 Técnicas de tratamento mais usadas

Como já foi dito, os métodos de tratamento de efluentes está vinculado a alguns fatores como volume envolvido, constituição da água, a localização do campo e as normas vigentes na região. Aspectos econômicos e eficiência são aspectos também muito importantes que devem ser considerados (SILVA, 2000).

Em geral, os processos atuais de tratamento das águas de produção são: método de remoção de compostos dispersos (vasos gravitacionais, sistemas de filtração em meio granular, flotação por gás induzido ou dissolvido, centrifugação e emprego de hidrociclones) e o método de remoção de compostos dissolvidos (precipitação química, troca iônica, adsorção em carvão ativado, adsorção em zeólitos sintéticos, filtração por membranas, processos oxidativos avançados, borbulhamento com gás e tratamento biológico) (SILVA, 2000).

Constatou-se que nenhum dos processos citados acima é capaz isoladamente de remover os componentes tóxicos presentes na água, evidenciando a complexidade de elaborar um tratamento eficaz devido a grande diversidade de contaminantes que aliado à adição de produtos químicos, dificulta ainda mais o tratamento dessas águas.

Atualmente, vários dos processos anteriormente citados para o tratamento das águas de produção são combinados para diminuir o máximo possível os compostos tóxicos presentes nesta água, a fim de respeitar o limite de componentes tóxicos estabelecidos pela legislação local (CERQUEIRA, 2011).

Outra questão que deve ser considerada, é que todos os processos aplicados no tratamento das águas de produção geram subprodutos que necessitam de posterior manuseio ou descarte. O processo biológico produz uma lama que requer disposição final. Os processos de adsorção em zeólitos e a filtração em membranas geram correntes de água contaminada que devem ser recicladas para o sistema de processamento primário. A oxidação com ar úmido, o tratamento biológico e o sistema de borbulhamento com gás também produzem emissões atmosféricas. Nestes casos, também podem ocorrer emissões de mercúrio elementar e de H₂S (CRITTENDEN *et al*, 1997). Portanto, é de suma importância o desenvolvimento de métodos e materiais alternativos, biodegradáveis e de fácil obtenção que possa ser utilizado e otimizado para a remoção de poluentes.

3.6 Adsorventes

A adsorção é considerada uma das técnicas mais eficiente para remoção de poluentes em efluentes aquosos sintéticos e naturais. Para obter um resultado satisfatório no processo de adsorção, a escolha do adsorvente é uma das etapas mais importantes, este deve apresentar algumas características como: alta capacidade de adsorção, ser de baixo custo, facilmente disponível, altamente seletivo e apresentar longo tempo de vida (PERGHER *et al*, 2009).

A quitosana é um biopolímero atóxico e biodegradável que apresenta alto poder de adsorção (MAJETI e KUMAR, 2000). Juntamente com a quitosana, a escama de peixe vem sendo utilizada como um adsorvente para remoção de poluentes refratários (CORTES, 2010).

O línter de algodão é um subproduto da produção de algodão que não possui valor comercial, sendo geralmente considerado como um resíduo. Estudos recentes vêm demonstrando que esse subproduto devido a suas propriedades químicas pode

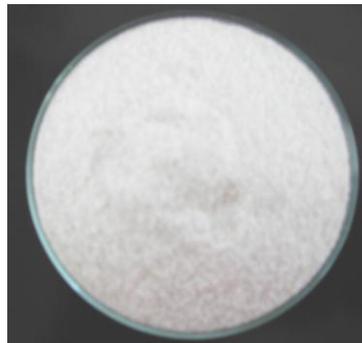
ser utilizado como adsorvente na remoção de diversos contaminantes presentes no meio aquático (SALES *et al*, 2011).

3.6.1 Quitosana

A quitina é um mucopolissacarídeo natural, abundante, biodegradável, biocompatível e não tóxico encontrado na carapaça de caranguejo, de alguns crustáceos (YE *et al*, 1998) e de alguns insetos, consistindo de ligações β (1 \rightarrow 4) a partir de 2-acetamido-2-desoxi- β -D-glicose (MAJETI e KUMAR, 2000).

A quitosana é um biopolímero policatiônico natural (**Figura 2**), derivado desacetilado da quitina (CHO *et al*, 2007). A desacetilação, geralmente, é conduzida com hidróxido de sódio ou potássio em temperaturas elevadas. Pode também ser realizada por quitinases (MENDES, 2011).

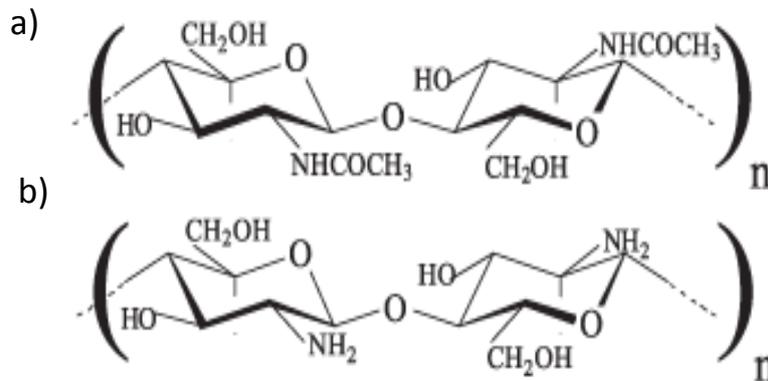
Figura 2 - Ilustração da quitosana



Fonte: JANSSON-CHARRIER, 1996.

A quitosana e a quitina (**Figura 3**) têm sido empregadas como adsorventes de diversas espécies, tais como íons metálicos, compostos aromáticos, ácidos orgânicos e inorgânicos e corantes, isto se deve principalmente as suas estruturas. A quitosana contém grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, além de hidroxilas e aminas que lhe possibilitam grande poder de adsorção (JANSSON-CHARRIER *et al*, 1996).

Figura 3 - Representação esquemática da estrutura da a) quitina e b) quitosana.



Fonte: MAJETI e KUMAR, 2000

As aplicações da quitina e quitosana são inúmeras e incluem: 1) agentes catiônicos para tratamento de água poluída 2) alimento ou aditivos alimentares, 3) agentes hipocolesterolêmicos, 4) materiais farmacêuticos e biomédicos, 5) materiais cicatrizantes, 6) anticoagulantes, hemostáticos e anti-trombogênicos, 7) ingredientes em cosméticos, 8) materiais têxteis, de filme e esponjas, 9) meios de imobilização em cromatografia e 10) reagentes analíticos (MAJETI e KUMAR, 2000).

Entre as suas propriedades mais relevantes encontram-se suas características mecânicas e químicas, que oferecem um numeroso e ainda inexplorado campo de aplicações. Derivados de quitina e quitosana são obtidos por reações dos grupos hidroxila e amina com reagentes apropriados (MENDES, 2011).

A produção de quitina e quitosana a partir da carapaça de caranguejos, lagostas e outras espécies, envolve processos ambientalmente seguros. Os polissacarídeos são reciclados na natureza por degradação enzimática ocorrendo re-uso da acetilglicosamina para biossíntese e catabolismo. Há uma ampla possibilidade de desenvolvimento, na construção de compósitos, no desenvolvimento de tecnologias de produção economicamente competitivas e no estudo dos aspectos ecológicos de quitosanas quimicamente modificadas (PETER, 1995).

O conhecimento do grau de polimerização e desacetilação ao longo da cadeia e a distribuição dos grupos acetila é de fundamental importância para as

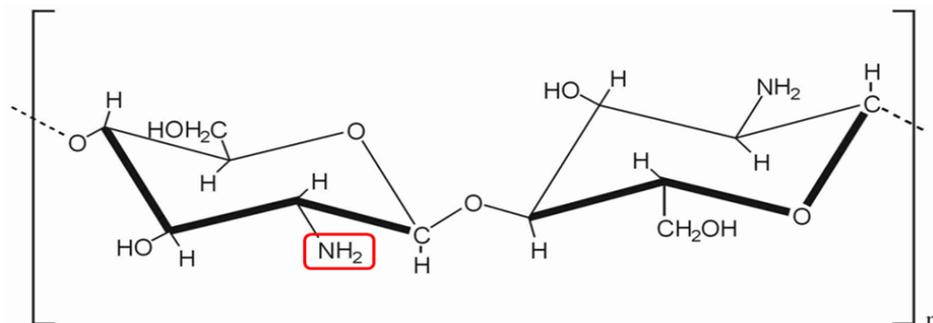
características funcionais da quitosana. Em geral, é necessário trabalhar com quitosanas bem caracterizadas (LIU e SAKAIRI, 2001).

Derivados de quitina e quitosana apresentam inúmeras utilidades no campo têxtil, de produção de papel, farmacêutico, médico, alimentar e químico, em geral (fotografia, tintas, e outros) (MENDES, 2011).

3.6.2 Quitosana modificada (QT-Ag⁺)

A introdução de certos grupos funcionais na matriz polimérica da quitosana pode propiciar uma maior interação com um grande número de íons metálicos, e conseqüentemente poderá ser empregada em processos de pré-concentração de íons. Este polímero (**Figura 4**) oferece ótimas possibilidades de funcionalização através dos grupos amino livres (TONG *et al*, 1991; HIRANO *et al*, 1979; e KURITA, 1984).

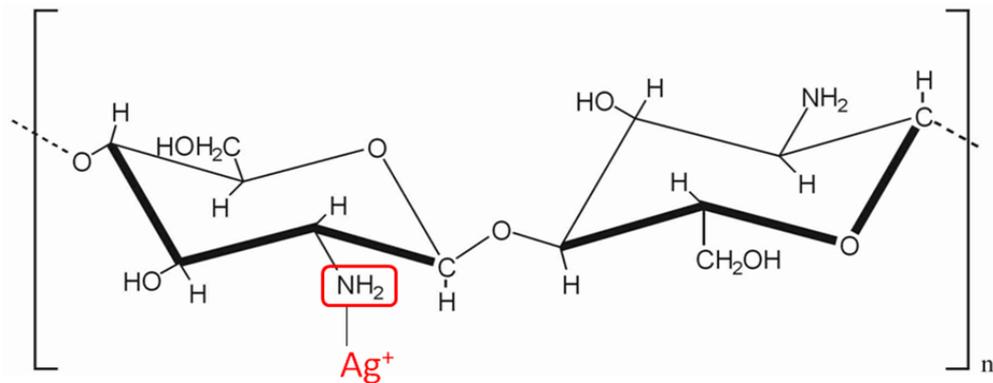
Figura 4 - Análise do grupo amino na cadeia polimérica da quitosana.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Com o intuito de aumentar o poder de adsorção da quitosana, esta pode ser modificada com a introdução de íons prata em sua cadeia polimérica conforme demonstrada na **Figura 5**.

Figura 5 - Formação do complexo quitosana- Ag^+ a nível molecular.



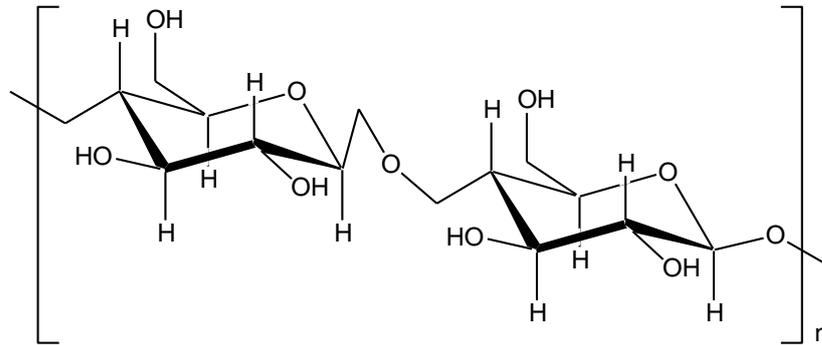
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

3.6.3 Línter de algodão

O línter pode ser definido como fibras curtas, com menos de 12 mm, em geral de 3 a 9 mm (ORMOND, 2006), que existem na superfície da semente, formadas de celulose (**Figura 6**) quase pura e que é a base ou matéria-prima para diversos produtos, como o algodão hidrófilo, pólvora e tecidos rústicos (EMBRAPA, 2003).

O línter de algodão é classificado conforme o seu grau de pureza. Foi definido os tipos de línter de 1 a 4, sendo o 1 - o superior - de perfeito estado, seco e de coloração clara e o 4 - de bom estado, seco e de coloração mais escura (presença de resíduos). Os tipos intermediários são classificados conforme o seu grau de pureza. O línter que estiver fermentado, devido ao elevado teor de umidade, não é utilizado. A matéria-prima para fabricação do algodão hidrófilo (de farmácia) é o línter sem os demais constituintes (lipídeos, ceras, alcanos, proteínas, etc), restando apenas à celulose (polímero de glucose) (CLASPAR, 2012).

Figura 6 - Representação da estrutura da celulose.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

No processo, cerca de 21% do produto original é removido, pois contém resíduos de casca de sementes e outras impurezas. Mas isso depende do tipo de línter utilizado. A concentração de álcalis, a temperatura de digestão e o tempo deste processo determinam o grau de purificação atingido, além do volume tirado da viscosidade da celulose. A digestão comercial do línter é geralmente realizada com solução contendo 2,5 a 3,5% de hidróxido de sódio. A temperatura varia de 1350 a 1710 °C (2750 a 3400 °F) em meios com pressão de 30 a 100 psi (libra/pol²). A digestão pode ser feita vertical ou horizontalmente, utilizando-se o tipo rotário. Às vezes, é necessário adicionar à digestão, um pouco de sabão ou detergente, para remover materiais estranhos, entre eles determinados tipos de ceras (CLASPAR, 2012).

Em geral, pode-se obter cerca de 50 kg de línter por tonelada de sementes. Para o plantio, a semente é deslinterada. O objetivo é facilitar esta operação, aumentar o valor cultural da semente do algodão e protegê-la de alguns patógenos causadores de doenças. O trabalho é realizado via mecânica (fica ainda 1 a 2% de línter) ou química, com ácido sulfúrico ou clorídrico, onde todo línter é digerido. A semente fica lisa e preta. Antes de ser processado nos silos, o caroço do algodão é aerado, mantendo-se a umidade em torno de 12%. Em seguida é limpo, via peneiras, para eliminar as impurezas. Já deslinterado, vai para o descascamento para separar a casca da amêndoa. Após o descaroçamento, a amêndoa vai para

moagem, cozimento e, finalmente, para a extração do óleo, que pode ser mecânico ou químico, via uso de solventes (EMBRAPA, 2003).

Em Alagoas, não existe um procedimento em prática para o tratamento e uso do línter de algodão; simplesmente após a extração do algodão, o línter (**Figura 7**) é descartado junto à semente.

Figura 7 - Línter de algodão.



Fonte: EMBRAPA, 2003.

O uso do línter de algodão como adsorvente apresenta várias vantagens, como o baixo valor econômico, pois este é um material abundante, biodegradável e de fácil obtenção (MATOS *et al*, 1997), pois dependendo da técnica utilizada, uma quantidade mínima de línter pode tratar um volume significativo da água de produção de petróleo viabilizando o seu uso em escala industrial, não representando um perigo para o meio ambiente. A questão do reaproveitamento do línter já utilizado também é uma possibilidade que está sendo estudada no que diz respeito ao procedimento de dessorção e o destino final dos compostos tóxicos liberados ao fim deste processo.

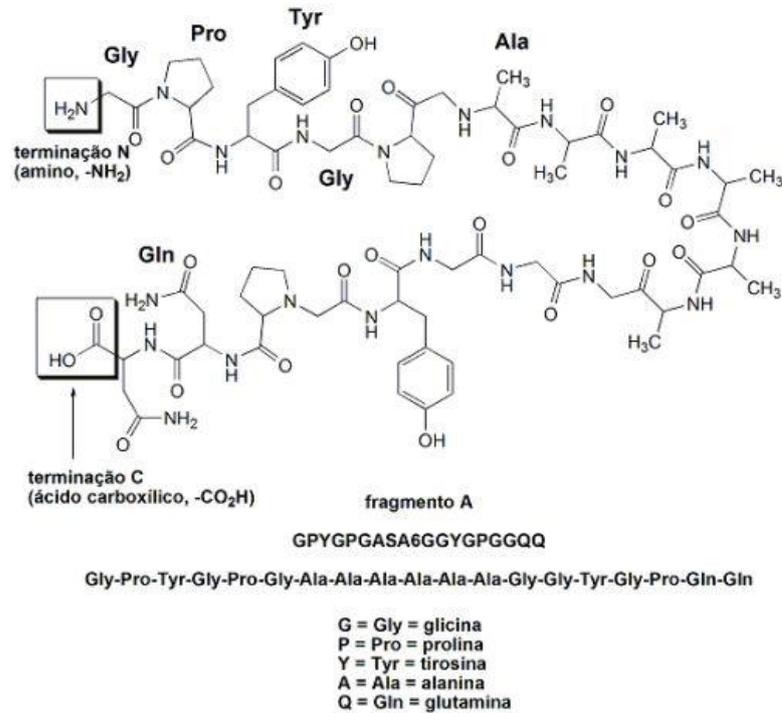
3.6.4 Escama de peixe

A escama de peixe é considerada um subproduto das atividades pesqueiras. Após a sua remoção, geralmente, a escama de peixe é jogada no lixo. Entretanto, devido a sua composição, foi observado que esse resíduo pode ser utilizado para adsorver várias espécies químicas. A escama de peixe é basicamente composta de duas regiões: uma orgânica, composta principalmente por colágeno do tipo I e uma fase inorgânica, composta praticamente por hidroxiapatita (VIEIRA *et al*, 2009).

A presença de grupos amina e carboxilatos presentes na parte orgânica (**Figura 8**), bem como a capacidade de troca iônica da hidroxiapatita atribuem à escama de peixe características de um material com potencial para a aplicação na remoção de poluentes (CORTES, 2010).

Além das características da própria estrutura da escama de peixe que favorece a sua utilização como adsorvente, pode-se destacar também a sua versatilidade, pois a sua composição possibilita a realização de uma série de modificações que pode ser explorado visando utilizar este material para um propósito específico, ou até mesmo proporcionar um aumento no rendimento no processo de adsorção, quando este for usado para tal propósito.

Figura 8 - Estrutura química do colágeno.



Fonte: SILVERS *et al*, 2010.

3.7 Eletrodegradação de compostos orgânicos

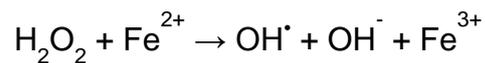
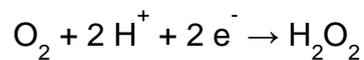
Dentre os compostos tóxicos gerados pela indústria, destacam-se os compostos organoclorados e derivados do petróleo, por gerarem espécies refratárias que geralmente não são eliminadas utilizando os métodos de tratamento convencionais como flotação, decantação, filtração, precipitação química, troca iônica, filtração por membrana, entre outros (MELO *et al*, 2009).

Neste contexto, os processos oxidativos avançados (POA's) estão sendo cada vez mais utilizados e estudados por serem consideradas alternativas mais promissoras aos processos convencionais devido à alta eficiência e versatilidade, uma vez que uma grande variedade de classes de compostos podem ser totalmente mineralizadas ou convertidas em subprodutos menos tóxicos (OLLER *et al*, 2011).

Os POA's são processos baseados na geração de espécies altamente oxidantes, como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), os quais apresentam alto potencial de oxidação ($E^\circ = +2,80 \text{ V}$ versus eletrodo normal de hidrogênio), capazes de

desencadear uma série de reações que levam muitas vezes à total degradação da matéria orgânica (MORAVIA *et al*, 2011). Devido à sua alta reatividade e baixa seletividade, os radicais hidroxila podem reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos. A grande vantagem desses processos reside no fato de serem um tipo de tratamento destrutivo, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase, como na separação com carvão ativo, filtração, injeção de vapor e dessorção térmica, mas sim, degradado através de uma série de reações químicas (NOGUEIRA *et al*, 2009).

As reações que envolvem o processo de eletro-fenton são (Al *et al*, 2009):



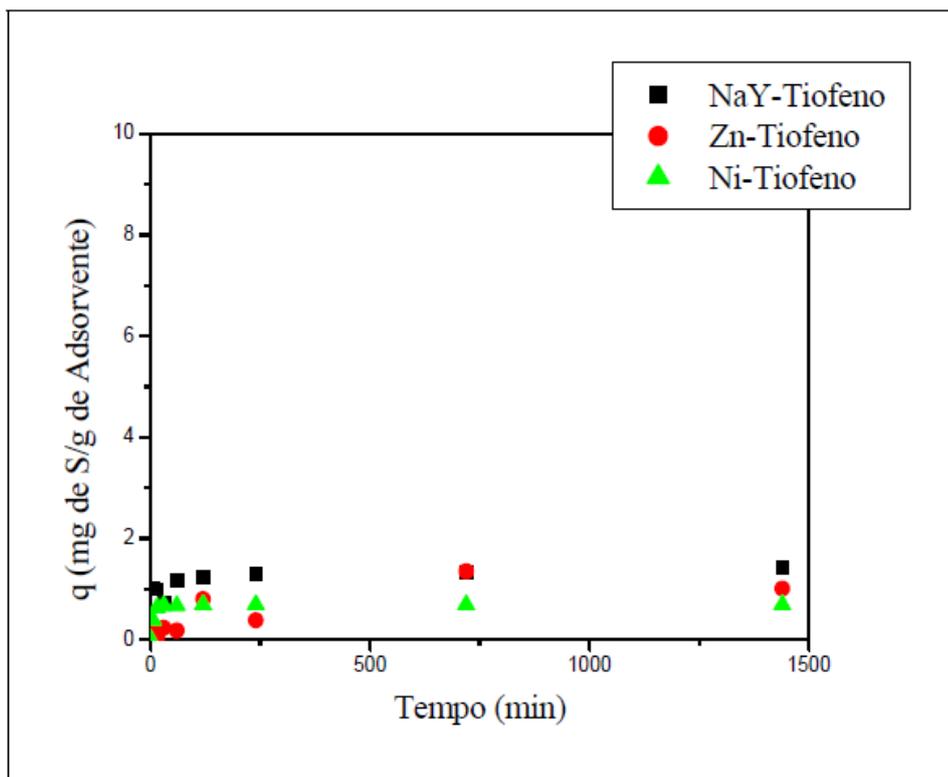
Os radicais hidroxila são obtidos decorrente da decomposição do peróxido de hidrogênio mediante a adição de sulfato ferroso (OLLER *et al*, 2011).

Estudos estão sendo realizados com o objetivo de aumentar a cinética e a eficiência das reações de Fenton. Segundo Al *et al*, 2009 a síntese de nanopartículas de Fe@Fe₂O₃ incorporados no feltro de carbono, pode aumentar e acelerar consideravelmente a eletrodegradação de compostos orgânicos, alcançando altos valores de mineralização, ou seja, alta capacidade de conversão da matéria orgânica em CO₂ e H₂O. Além disso, este método de imobilizar o catalisador no eletrodo na forma de nanopartículas, permite utilizar as reações de eletro-fenton em pH maiores do que 3, pois uma das grandes limitações desta técnica é de trabalhar unicamente em meio fortemente ácido.

De acordo com a literatura, para promover a remoção de compostos de enxofres no óleo cru e nas correntes de refino nas refinarias, é utilizado o método de hidrodessulfurização (HDS), que apesar de ser eficiente para remover certos tipos de sulfurados, como tióis e sulfetos (mercaptanas), não apresenta eficiência

satisfatória para a remoção de tiofeno e seus derivados além de apresentar altos custos (LEITE, 2002). Pensando nisso, vários processos alternativos estão sendo estudados e desenvolvidos para promover a remoção desses poluentes, levando em consideração a questão ambiental e baixo custo. Dentre os diversos processos, destaca-se a adsorção. Para remover o tiofeno da água de produção, BARBOSA *et al*, 2004 utilizou dois adsorventes zeolíticos trocados com zinco e níquel, respectivamente, a partir de uma zeólita NaY. Através da **Figura 9**, é possível observar que a capacidade de adsorção dos adsorventes utilizados é 1,4 mg de S/g do adsorvente.

Figura 9 - Cinéticas de adsorção de tiofeno em solução de ciclohexeno para a zeólita NaY, e os adsorventes ZnO/NaY e NiO/NaY.



Fonte: BARBOSA *et al*, 2004.

Com a anilina, QUANXING *et al*, 2005 utilizou uma resina polimérica bifuncional com grupos sulfônicos (LS-2) como adsorvente, obtendo uma

capacidade de adsorção 3 mg de anilina / g de adsorvente, em um tempo de equilíbrio de 200 minutos.

Em geral, estudos realizados com objetivo de degradar o tiofeno através da técnica fotocatalise heterogênea em fase gasosa (CANELA, 2009), demonstrou um processo de degradação de 57% do referido composto em um intervalo de tempo de 1350 minutos. Para a anilina, segundo ZANTA *et al*, 2004 é possível eletrodegradar a anilina, através do método de eletro-fenton tradicional, em um tempo de 25 horas.

Com isso, apesar de ser um processo promissor, ao se utilizar o método de adsorção fica evidente a necessidade em otimizar as condições experimentais visando alcançar um maior rendimento em um intervalo de tempo menor.

Neste contexto, o trabalho busca trabalhar com adsorventes naturais e métodos alternativos, buscando tratar a água de produção de petróleo a partir de uma série de procedimentos, que envolve o processo de adsorção, dessorção e eletrodegradação dos compostos tóxicos avaliados.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Investigação eletroanalítica da água de produção de petróleo

A água de produção de petróleo foi fornecida pela PETROBRAS, Campo Pilar. Inicialmente, a água passou por um tratamento para a remoção de resíduos dispersos na água, através de uma filtração simples.

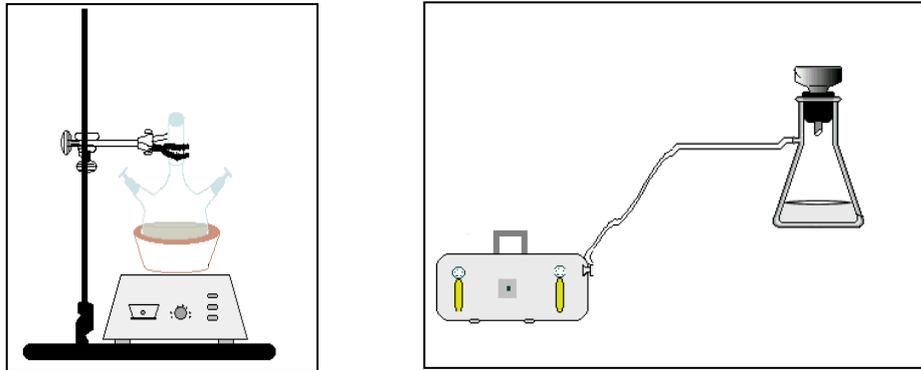
Em seguida, foi realizado um estudo eletroquímico, no qual foi utilizada a técnica de Voltametria de Pulso diferencial (VPD), usando um sistema eletroquímico composto por três eletrodos: Eletrodo de referência: eletrodo $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$, Eletrodo de trabalho: CV (carbono vítreo) e Contra-eletrodo: um fio de platina. Os experimentos foram conduzidos através de um Potenciostato AUTOLAB ECO CHEMIE PGSTAT20, acoplado a um computador.

4.2 Síntese e caracterização da quitosana- Ag^+

4.2.1 Síntese da quitosana- Ag^+ (QT- Ag^+)

Em um balão volumétrico foram adicionados 250,00 mL de tampão acetato pH 6,0 (0,1 mol/L), 63 mg de nitrato de prata e 500 mg de quitosana. A quitosana foi obtida comercialmente pela TCI-América (Portland, OR, EUA). A mistura permaneceu sob agitação em banho-maria em torno de 30 °C por 72h (**Figura 10**). O produto foi filtrado e seco a vácuo por 24 horas (QUIAN, 2008).

Figura 10 - Esquema utilizado para a complexação da prata na quitosana e secagem à vácuo do mesmo.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

4.2.2 Preparação do gel do complexo Quitosana- Ag^+

Foi dissolvido 100 mg de quitosana- Ag^+ em 100 mL de ácido acético a 1% (V/V). Em seguida, o sistema ficou sob agitação por 3 horas até a completa dissolução da quitosana- Ag^+ (QUIAN, 2008).

4.2.3 Caracterização da quitosana- Ag^+ via eletroquímica

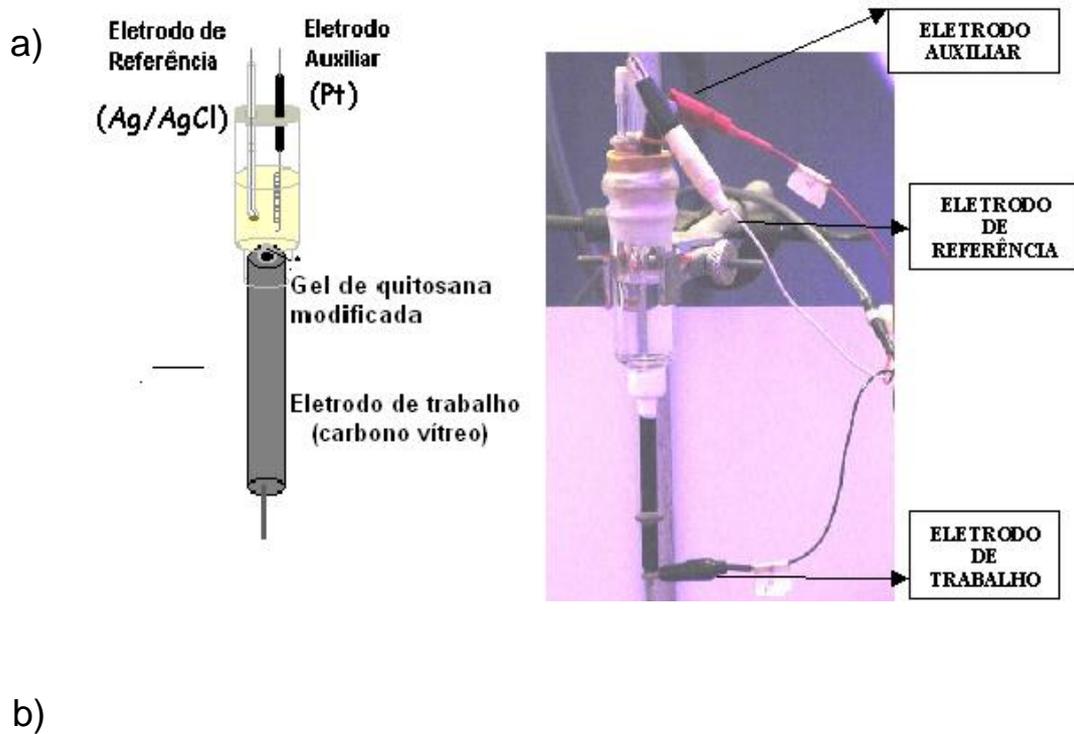
Após a preparação da quitosana- Ag^+ , foi utilizada a técnica de voltametria cíclica (VC) numa faixa de potencial de -1,20 até a + 1,20 V, usando tampão fosfato pH 7,0 e o sistema usual de três eletrodos, com objetivo de demonstrar a real formação do complexo. O voltamograma obtido foi devidamente comparado com o voltamograma de uma solução de nitrato de prata. O comportamento da prata demonstra a tendência da formação do complexo.

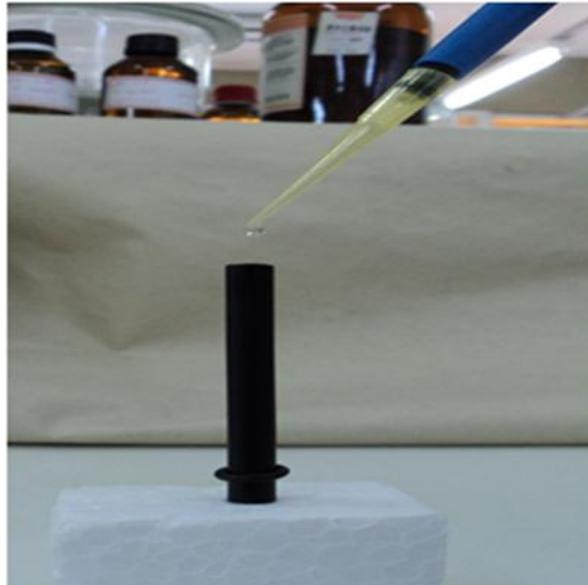
4.2.4 Preparação do eletrodo de CV com quitosana- Ag^+

Polarizou-se o eletrodo de carbono vítreo com a solução tampão fosfato (pH 7,0), através de um condicionamento de 1 a 5 ciclos usando a técnica de VC em uma faixa de potencial de -1,00 até a + 1,25 V e logo após esta solução foi guardada. Condicionou-se o eletrodo de carbono vítreo e em seguida adicionou-se

10 μL de gel de quitosana- Ag^+ na superfície do eletrodo e deixou-se secar naturalmente. Emergiu este eletrodo na célula eletroquímica contendo 10,0 mL de tampão fosfato pH 7,0 onde foram realizadas de 1 a 5 varreduras após 10, 15 e 20 min (mergulhado em solução) contendo o analito (anilina) em concentrações que variaram de 1×10^{-7} a 1×10^{-4} mol/L (**Figura 11**).

Figura 11 - a) Sistema eletroquímico de três eletrodos e b) Preparação do eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana- Ag^+ .





Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

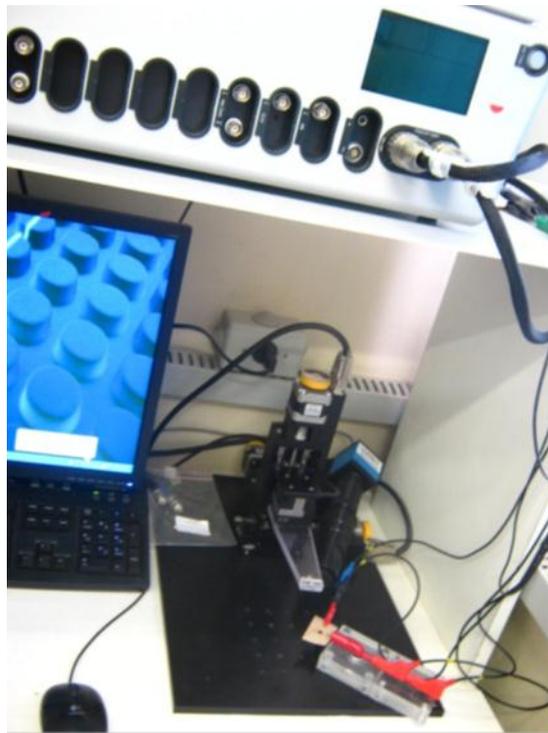
4.2.5 Caracterização da quitosana- Ag^+ por RMN

Os espectros de RMN unidimensionais ^{109}Ag foram realizados no espectrômetro BRUKER AVANCE (18,62 MHz para ^{109}Ag). Os deslocamentos químicos foram expressos em escala de δ (delta) e o espectro foi calibrado pelo deslocamento químico do respectivo padrão de referência: nitrato de prata (AgNO_3) para ^{109}Ag .

4.2.6 Caracterização da quitosana- Ag^+ por Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)

SECM (**Figura 12**) é uma técnica que se baseia na medida da corrente que flui por um microeletrodo quando este é movimentado ou posicionado em solução nas vizinhanças de um substrato, com o intuito de analisar a química do sistema. O eletrodo de trabalho (microeletrodo de platina) pode percorrer todo o substrato ou apenas uma parte dele (geralmente a parte central).

Figura 12 - Ilustração de um SECM.



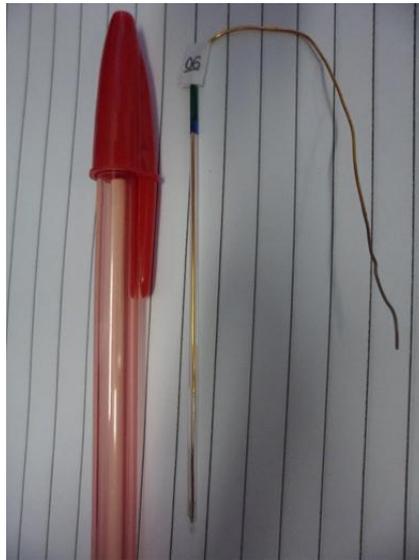
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Então, para observar o comportamento do sistema, foi realizado um mapeamento dos eletrodos modificados com quitosana e quitosana- Ag^+ .

As etapas para a realização das análises foram:

- Preparou-se uma solução eletrolítica contendo $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ no qual o eletrodo de trabalho ficou mergulhado durante a análise;
- Eletrodos: Sistema composto por dois eletrodos, eletrodo de trabalho: microeletrodo de platina de diâmetro de $10 \mu\text{m}$ (**Figura 13**) e eletrodo de referência: fio helicoidal de platina. Neste caso, o eletrodo modificado é apenas um suporte para que o filme seja mapeado pelo eletrodo de trabalho (fio de platina).

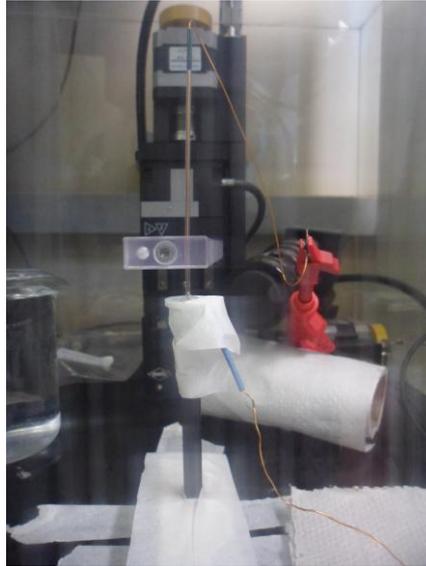
Figura 13 - Microeletrodo de platina utilizado no mapeamento das amostras.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

- Depositou-se 5 μL do gel de quitosana e quitosana- Ag^+ sobre o eletrodo de carbono vítreo (CV) e deixou-se secar por 60 minutos;
- Regime: O regime utilizado foi o de feedback negativo, por se tratar de uma amostra isolante, ou seja, quando o eletrodo de trabalho se aproxima do filme isolante, quanto mais próximo o eletrodo chega do filme, mais dificultado é o processo redox na superfície do eletrodo, provocando uma diminuição progressiva de corrente. Caso contrário, se o filme fosse condutor, ao se aproximar da superfície do filme, a corrente iria aumentar (feedback positivo);
- Montagem do sistema: O eletrodo de carbono vítreo foi suportado em um cubo de isopor e posteriormente submerso na solução eletrolítica previamente preparada (**Figura 14**).

Figura 14 - Montagem do experimento.

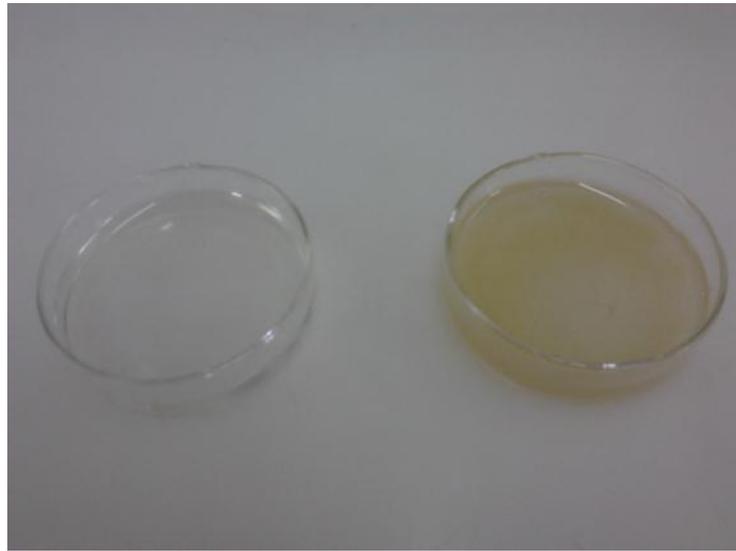


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

4.2.7 Caracterização por espectroscopia no infravermelho

O gel de quitosana e de quitosana modificada com prata foram depositados em uma placa de Petri (**Figura 15**) e em seguida foram colocados na estufa por 15 minutos a uma temperatura de 50° C. Ao retirar da estufa, o gel foi posto em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol.L⁻¹, onde permaneceu em contato por 2 horas. A adição da solução de hidróxido de sódio provoca a precipitação da quitosana proporcionando a produção do filme. Em seguida, o filme obtido foi removido da solução de hidróxido de sódio, lavado e posteriormente, posto para secar na estufa por 20 minutos a mesma temperatura.

Figura 15 - Formação do gel de quitosana e quitosana-Ag⁺.



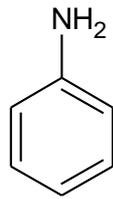
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Para analisar os filmes de quitosana e quitosana-Ag⁺ e as interações desses filmes com o tiofeno e a anilina foi utilizada a técnica de Espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Para tal estudo, utilizou-se um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo Spectrum BX da marca Perkin Elmer, no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ a 40 varreduras por análise.

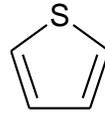
4.3 Compostos tóxicos investigados

Para investigar a eficiência dos adsorventes propostos, foram utilizados de acordo com o estudo preliminar da água produzida, a anilina e o tiofeno (**Figura 16**).

Figura 16 - Estruturas dos compostos modelo em estudo.



Anilina



Tiofeno

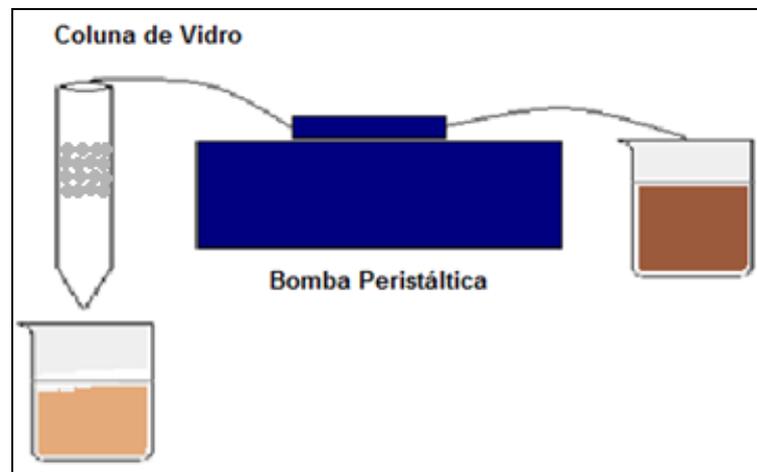
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

4.3.1 Análise dos compostos tóxicos investigados

Para avaliar o grau de adsorção dos adsorventes quitosana, quitosana modificada, línter de algodão e escama peixe (camorin) com as substâncias em estudo, tiofeno e anilina, foram feitas soluções de concentração de 1×10^{-4} mol/L em meio aquoso. As soluções foram analisadas por espectroscopia no UV/VIS em um intervalo de 1 h baseando-se os resultados no controle (solução pura) que foi feito a cada análise para verificar a estabilidade das respectivas soluções.

O procedimento experimental ocorreu por análise em fluxo utilizando uma bomba peristáltica de 4 canais, e as colunas dos adsorventes foram construídas no laboratório (comprimento do tubo de vidro: 5 cm e diâmetro: 2 cm) (**Figura 17**).

Figura 17 - Esquema de análise em fluxo.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

4.4 Obtenção do línter de algodão

O línter de algodão foi extraído manualmente a partir da semente de algodão.

Com o línter de algodão foi avaliado seu poder de adsorção a partir de dois métodos de tratamento: Utilizando hidróxido de sódio concentrado (NaOH) e utilizando água destilada. Aproximadamente 500 mg do línter de algodão bruto foi adicionado a uma solução de hidróxido de sódio 1 mol/L ou água destilada sob agitação intensa e constante por aproximadamente 2 horas. Em seguida, o línter de algodão foi filtrado e deixado em um dessecador por 24 horas.

4.5 Obtenção da escama de peixe

A escama de peixe da espécie camorin foi obtida em uma barraca de venda de peixes em Maceió. Após a obtenção, as escamas foram lavadas várias vezes com água destilada, deixadas em contato com uma solução de hidróxido de sódio a pH 9,0 durante 4 h para a remoção de gorduras (VIEIRA *et al*, 2009). Em seguida, foram imersas em um banho ultra-sônico durante 1 h, filtradas e lavadas novamente com água destilada. As escamas tratadas foram secas em estufa durante 6 h a 60 °C e armazenadas em dessecador. Uma amostra das escamas foi triturada em um

liquidificador industrial a 10.000 rpm, resultando em uma mistura de escamas nas formas de pó e de fibras.

4.6 Determinação de parâmetros físico-químicos

4.6.1 Determinação da melhor massa

Foram preparadas soluções de tiofeno e anilina 1.10^{-4} mol.L⁻¹, e em seguida, 30,00 mL da solução estoque foi colocada em contato com massas variadas dos adsorventes (10, 20, 30, 50, 70, 90 e 100 mg), permanecendo sob agitação controlada de 180 rpm por 1 hora. Posteriormente, as soluções foram filtradas e analisadas em um espectrofotômetro UV/VIS Shimadzu Multispec - 1501.

O objetivo é observar em qual massa o processo de adsorção é máximo, ou seja, em qual massa será obtida a menor absorbância. O experimento foi realizado em duplicata.

4.6.2 Determinação do tempo de equilíbrio e a quantidade máxima de adsorção dos compostos tóxicos

Foram preparadas soluções de tiofeno e anilina 1.10^{-4} mol.L⁻¹, e em seguida, 30,00 mL da solução estoque foi colocada em contato com a massa, que indicou um maior processo de adsorção, dos respectivos adsorventes. Logo, o processo de adsorção foi investigado variando o tempo (10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min). Em seguida, as soluções foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro.

O objetivo é observar em qual tempo é atingido à máxima adsorção. O experimento foi realizado em duplicata.

A quantidade limite de saturação do substrato e os parâmetros de equilíbrio, sobretudo o tempo, são de suma importância na definição da capacidade adsorvente de um possível agente adsorvente e são utilizados para definição sobre qual o adsorvente é mais indicado para um determinado substrato.

Para definir qual o adsorvente apresenta uma maior eficiência em relação aos compostos tóxicos estudados, curvas de ruptura foram construídas para avaliar a quantidade de material adsorvido em função do tempo.

4.7 Estudos eletroanalíticos

Estudos eletroanalíticos foram realizados para os dois compostos modelos em estudo, na presença de três tipos de eletrodos de trabalho, o eletrodo de carbono vítreo e o eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana e quitosana- Ag^+ .

A técnica eletroquímica utilizada foi a de voltametria de pulso diferencial (VPD) usando o tradicional sistema de três eletrodos, com intervalo de potencial de 0,00 - 1,60 V.

Para a construção da curva de calibração, foram preparadas soluções estoque dos compostos modelos em estudo de concentração igual a $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, onde foram realizadas as devidas diluições e correções de volume, obtendo os seguintes pontos: $1 \cdot 10^{-5}$, $2 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$, $7 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-5}$, $9 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ e $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

4.8 Eletro-fenton

Com o objetivo de degradar e acompanhar o grau de degradação da anilina e do tiofeno foi realizado o eletro-fenton. Usualmente, é adicionada uma solução contendo ferro II no sistema, que por sua vez age como catalisador para a formação dos radicais hidroxila. No entanto, buscando um maior rendimento, foram utilizadas nanopartículas de ferro e óxido férrico como catalisador.

As nanopartículas de $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ foram sintetizadas pela redução de íons Fe^{3+} com borohidreto de sódio em uma temperatura de 10° C (Al *et al*, 2009). O feltro de carbono é um material que possui excelentes características de adsorção, condutividade e catálise. Devido a sua grande área superficial aliado com suas demais características, o feltro de carbono por ser um eletrodo estável, pode ser utilizado para gerar eletroquimicamente peróxido de hidrogênio pela redução de oxigênio em sua superfície (Al *et al*, 2009). O feltro de carbono foi colocado na

solução no qual as nanopartículas estavam sendo produzidas (**Figura 18**). O sistema permaneceu sob agitação por 45 minutos. Após a agitação, o eletrodo foi retirado da solução, lavado e colocado para secar em uma estufa por 30 minutos sob uma temperatura de aproximadamente 40 °C.

Figura 18 - Síntese das nanopartículas em presença do feltro de carbono.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Para a avaliação eletroquímica foi utilizado um sistema com três eletrodos: o eletrodo de referência: eletrodo Ag/AgCl/Cl⁻, eletrodo de trabalho: feltro de carbono e contra-eletrodo: fio de platina.

Com o sistema preparado, o pH foi ajustado para 3,0 por adição de algumas gotas de ácido sulfúrico 0,1 mol.L⁻¹ e adicionado por 5 minutos gás oxigênio (O₂) no meio aquoso acidificado em um volume de 250,00 mL. Logo após adicionou-se 2,1 µL de tiofeno, obtendo assim uma concentração de 1.10⁻⁴ mol.L⁻¹.

O valor de pH do meio foi registrado durante todo o experimento, a partir da utilização de um phmetro.

As coletas das amostras foram realizadas nos seguintes intervalos de tempo: 5, 10, 20, 30, 45 e 60 minutos. Foram coletados 2,5 mL da amostra para cada tempo aqui especificado para os estudos, com a finalidade de avaliar o grau de degradação dos poluentes orgânicos em função do tempo. O grau de degradação foi acompanhado por estudos espectroscópicos (UV/VIS).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse estudo realizou-se inicialmente uma investigação eletroquímica prévia da água de produção de petróleo para em seguida serem testados os bioadsorventes línter de algodão, quitosana, quitosana modificada com íon prata e escama de peixe. Foram escolhidos anilina e tiofeno como compostos modelo no sentido de compreender os possíveis processos de interação. Por fim, analisou-se a eletrodegradação dos compostos escolhidos usando reação de fenton catalisada com um nanomaterial (nanopartículas de $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$).

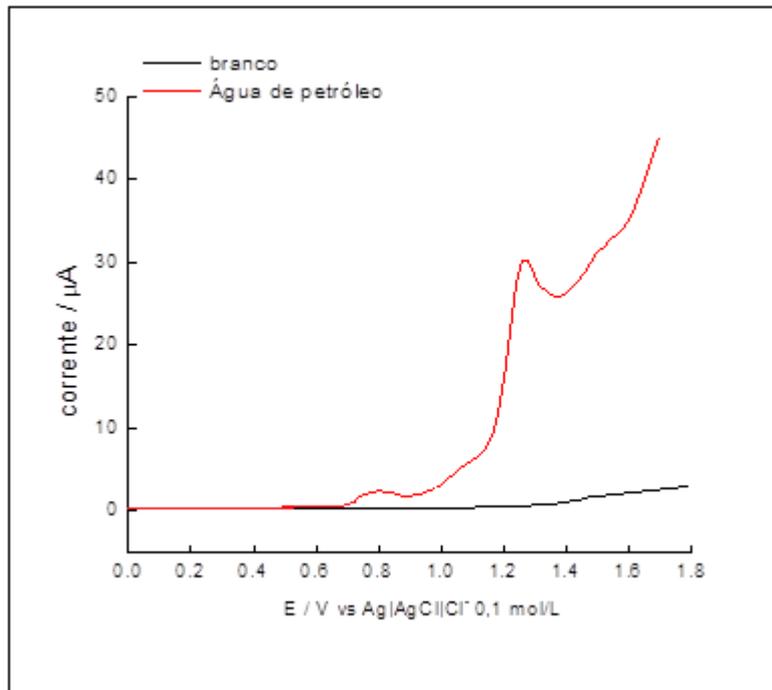
5.1 Investigação eletroanalítica da água de produção do petróleo

5.1.1 Estudo da adsorção da água de produção do petróleo

Os estudos eletroquímicos da água de petróleo demonstraram no voltamograma de pulso diferencial a presença de três ondas de oxidação (**Figura 19**). Uma onda em +0,800V, outra mais intensa em +1,250 V e a terceira em torno de +1,500V. Esse estudo prévio foi importante para mostrar a presença de compostos eletroativos na água de produção de petróleo que podem ser monitorados por técnicas eletroquímicas tanto para os estudos de remoção quanto de degradação.

Além da observação da existência de espécies eletroativas na água de produção, tais estudos permitiram avaliar e determinar os compostos tóxicos modelos, os quais fazem parte da composição deste resíduo da indústria de petróleo. Os compostos modelos foram escolhidos conforme os picos de oxidação encontrados.

Figura 19 - Voltametria de pulso diferencial da água de produção de petróleo.



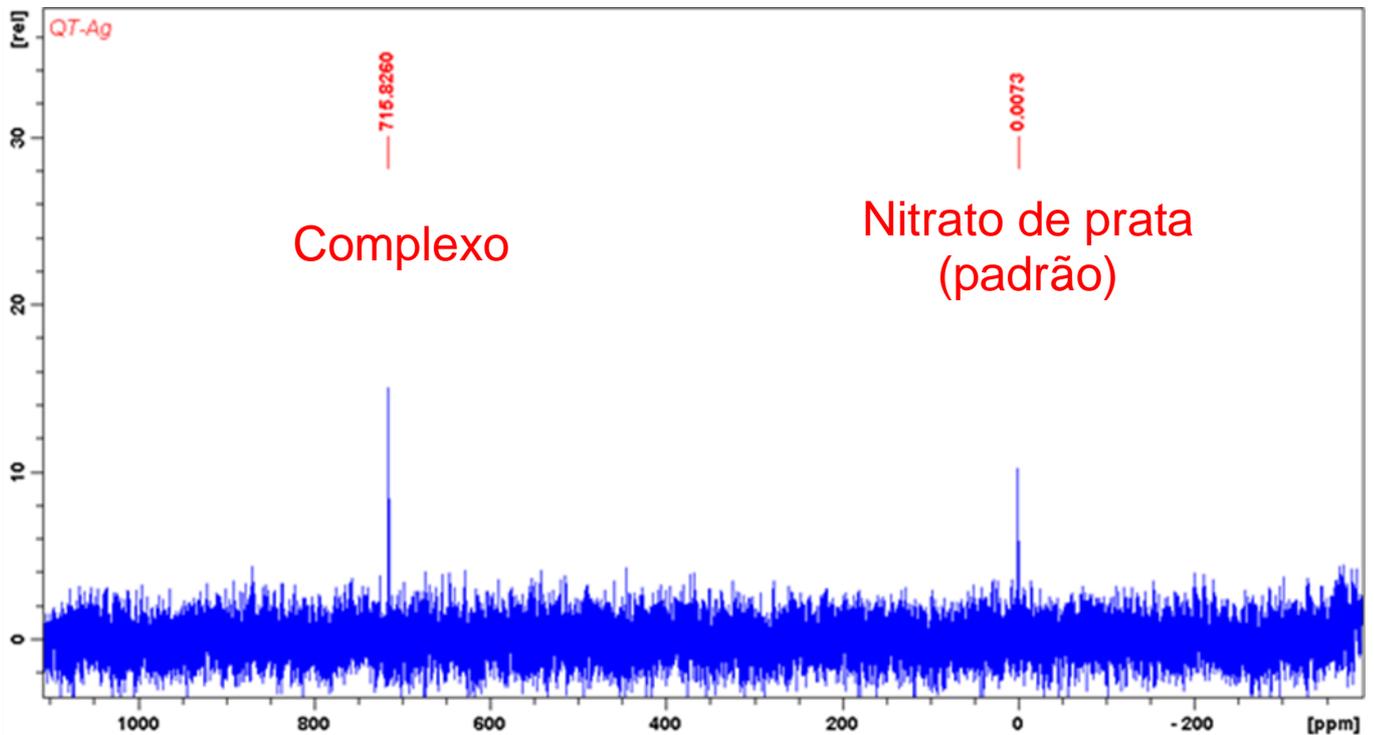
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

5.2 Estudos de caracterização da quitosana-Ag⁺

5.2.1 Caracterização por RMN

Essa caracterização foi realizada através da análise de RMN-¹⁰⁹Ag obtido numa frequência de 18,62 MHz em D₂O/AgNO₃ apresentando 2 sinais em forma de singletos (**Figura 20**), sendo um em $\delta = 0$ ppm referente ao padrão de referência AgNO₃ e o outro em $\delta = 715$ ppm referente a ¹⁰⁹Ag ligada ao grupo amina. A faixa de frequência que corresponde a Ag-N é de 250 a 750 ppm (ZANGGER, 1999). Esse resultado mostra a presença da prata no biopolímero e que não há mudanças químicas no complexo quitosana-Ag⁺ na forma de gel (SABINO, 2011).

Figura 20 - Espectro de RMN- ^{109}Ag do gel de QT- Ag^+ em $\text{D}_2\text{O}/\text{AgNO}_3$.



Fonte: SABINO, 2011.

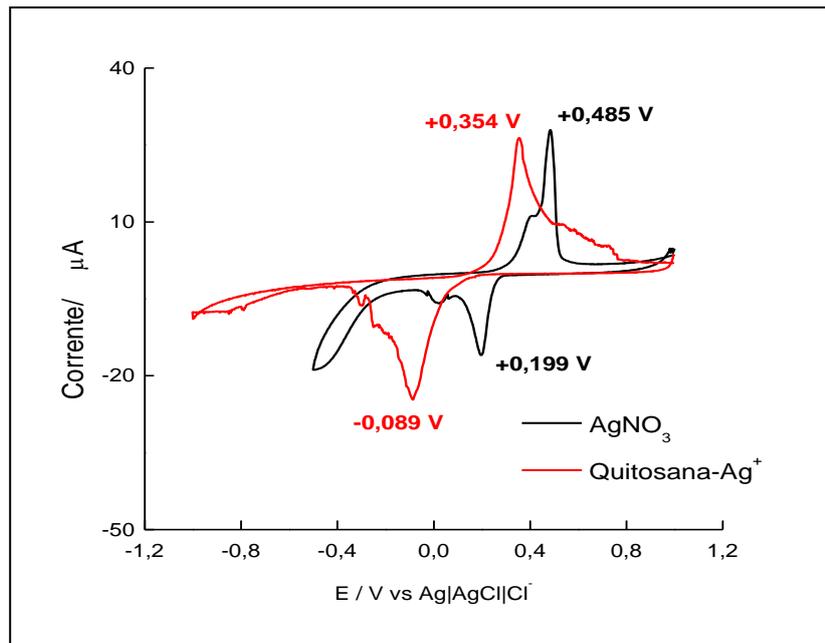
Através do resultado obtido, é possível constatar não somente a formação do complexo quitosana- Ag^+ , mas também observar a manutenção do comportamento e das propriedades do complexo na forma de gel. Na forma gel o complexo pode se transformar em um filme, facilitando os estudos de interação com os compostos tóxicos.

5.2.2 Caracterização eletroquímica

Estudos eletroquímicos permitiram avaliar o comportamento do íon prata diante da quitosana no processo de complexação. Realizando uma voltametria cíclica (VC) do nitrato de prata (AgNO_3) foram constatados dois picos referentes a oxirredução da prata (**Figura 21**). Ao contato com a quitosana, acredita-se que o íon prata funciona como um receptor de elétrons pi (base de Lewis) dos grupos que apresentam pares de elétrons

livres (grupo amina ou grupo hidroxila) pertencente a estrutura do polímero. Com a adição do íon prata na quitosana, observou-se que este íon metálico adquiriu uma maior estabilização, reduzindo com maior dificuldade.

Figura 21 - Voltamograma de caracterização do complexo quitosana- Ag^+ em tampão fosfato pH 7,00.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

A formação do complexo quitosana- Ag^+ tem como objetivo aumentar o poder de adsorção da quitosana, e os resultados eletroquímicos, comprovam a formação do complexo quitosana- Ag^+ .

5.2.3 Caracterização por Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)

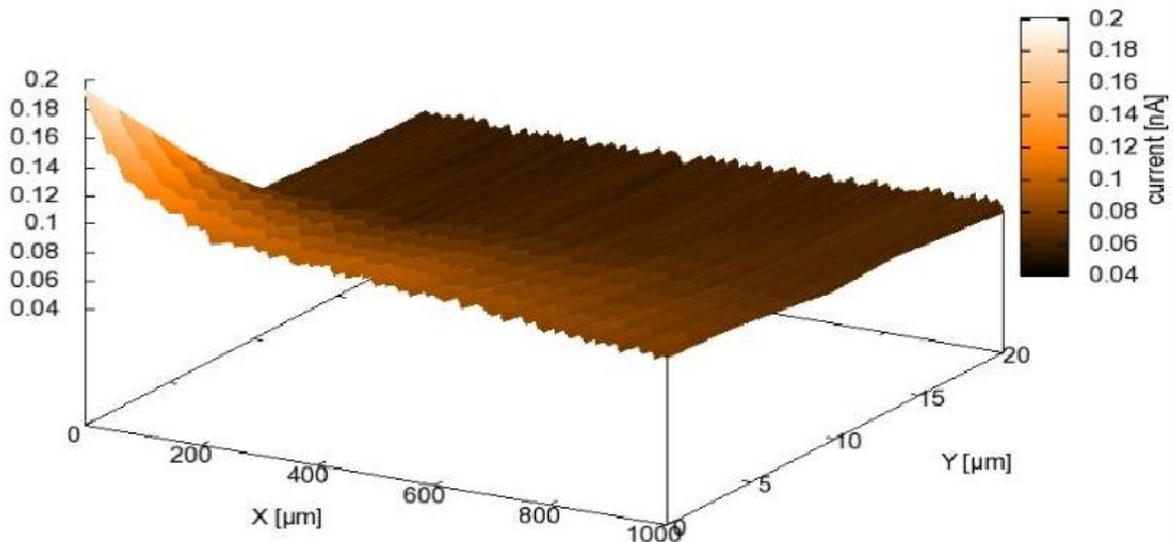
Como já foi dito, quando o microeletrodo se aproxima de um substrato isolante elétrico (no caso a quitosana), o substrato bloqueia parte da difusão do processo redox existente no meio, diminuindo a corrente. Tal condição se caracteriza por feedback negativo, no qual foi modo predominante nesse estudo. Em português, feedback quer

dizer retroalimentação. Esse mecanismo é importante para elucidar propriedades básicas do substrato.

Em tais estudos, o mapeamento do substrato foi executado na área central, onde o microeletrodo foi deslocado nos sentidos x, y e z.

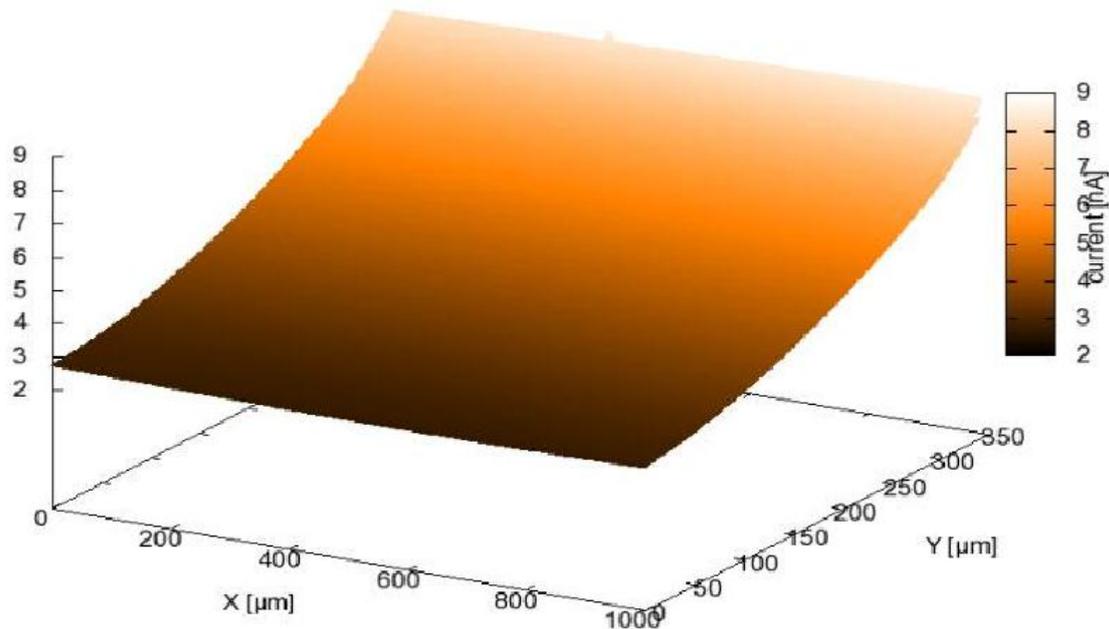
A partir do mapeamento dos filmes de quitosana e quitosana- Ag^+ , foi possível investigar as morfologias dos filmes, que de uma maneira geral, apresentaram as seguintes características: homogênea e sem rugosidade. Outro fator analisado foi a atividade química existente nos analitos, entretanto, devido as características da quitosana, não foi possível, a nível molecular demonstrar a interação dos íons prata com o grupamento amino da quitosana, embora, o aumento da condutividade do filme de quitosana- Ag^+ em relação ao filme de quitosana (**Figura 22**), evidencia a formação do complexo quitosana- Ag^+ (**Figura 23**).

Figura 22 - Mapeamento por SECM do filme de quitosana.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Figura 23 - Mapeamento por SECM do filme de quitosana-Ag⁺.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

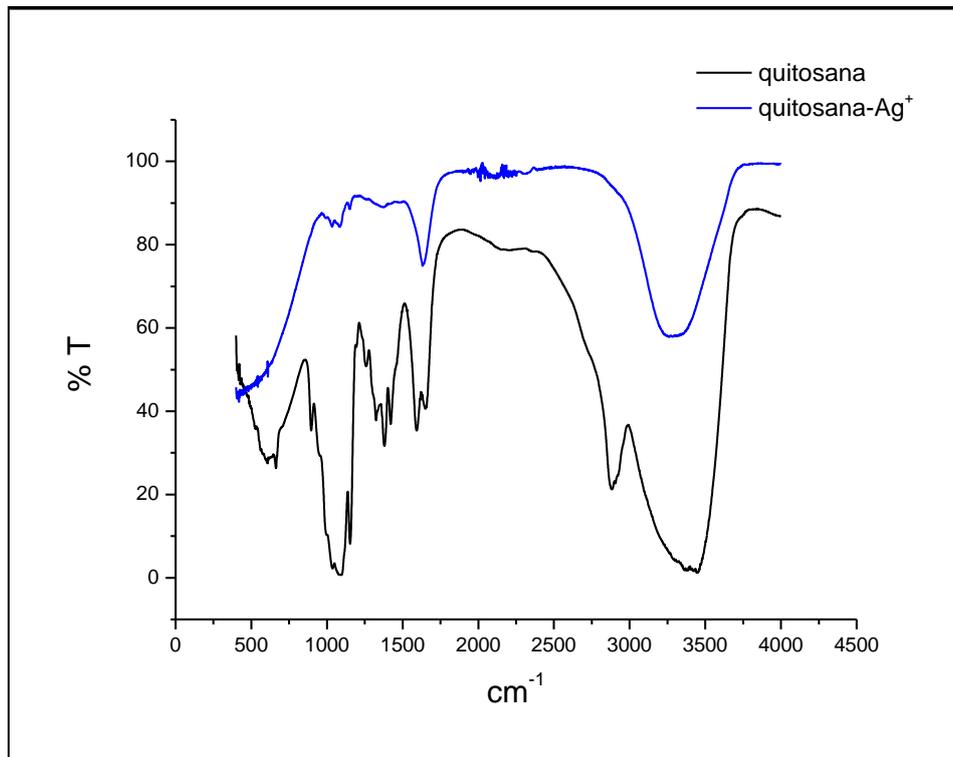
Vale ressaltar que esta técnica possui um tempo elevado de análise, cada análise foi de aproximadamente quatro horas, e conseqüentemente é preciso tomar cuidado com a temperatura do sistema, pois ao decorrer do tempo, em condições normais de temperatura, tem-se evaporação da solução eletrolítica. A temperatura adotada nesses estudos foi de 16° C.

5.2.4 Caracterização por espectroscopia no infravermelho

Na busca de melhorar e encontrar novas alternativas que promovam uma maior interação entre o adsorvente e os compostos tóxicos, foram sintetizados filmes de quitosana e quitosana modificada. A caracterização dos filmes foi acompanhada por um espectrofotômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

O espectro de infravermelho mostra a caracterização da quitosana e as mudanças do perfil do espectro quando a prata complexa com a quitosana (**Figura 24**).

Figura 24 - Espectros de absorção de infravermelho da quitosana e quitosana-Ag⁺.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

O espectro de infravermelho fornece informações da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas características que permite a obtenção, através do espectro e consulta a tabelas, informações estruturais úteis para a identificação de uma determinada espécie química. A radiação infravermelha converte-se, quando absorvida, em energia vibracional molecular. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas em vez de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de níveis de energia rotacional (SILVERSTEIN, 2000).

Para a quitosana, o espectro demonstrou as seguintes bandas características: estiramento axial de -OH entre 3406 e 3480 cm^{-1} , sobreposta a banda de estiramento N-H entre 2700 e 2720 cm^{-1} ; deformação axial de C = O de amida por volta de 1655 cm^{-1} , deformação angular simétrica de CH₃ em 1379 cm^{-1} ; deformação axial de -CN de grupos amino entre 1323 e 1379 cm^{-1} e bandas de estruturas polissacarídicas na região entre 900 a 1153 cm^{-1} . De uma maneira geral, são utilizadas outras técnicas em conjunto para

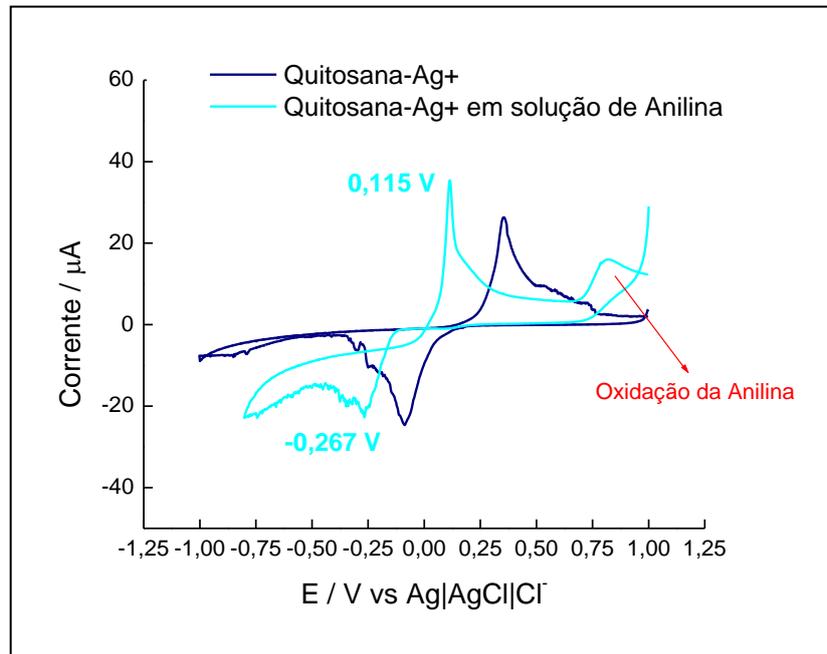
caracterizar um certo composto, entretanto, para fins práticos, o espectro obtido para a quitosana foi comparada com espectros encontrados na literatura, onde foi observado que as bandas foram muito semelhantes (DOCKAL,2003).

Em relação ao espectro do complexo quitosana- Ag^+ , nota-se que houve uma diminuição e até mesmo o desaparecimento de algumas bandas, sugerindo que ao complexar com a quitosana, tem-se a formação de uma rede que inibe as vibrações na estrutura. Outra informação útil e que evidencia o processo de complexação, é o desaparecimento da banda de estiramento N-H, pois temos que o íon prata complexa com a quitosana através deste grupo (grupo amino), ou seja, ao se ligar com íons prata os grupos amino não ficam mais livres no polímero, logo a sua banda característica desaparece.

5.2.5 Estudo de interação da quitosana e quitosana- Ag^+ com a anilina e tiofeno

Ao submeter o eletrodo modificado quitosana- Ag^+ em contato com a solução de anilina, observa-se a interação do íon prata do complexo com o grupo amino da anilina, proporcionando uma maior estabilização deste íon metálico, dificultando ainda mais o processo de redução da prata, deslocando o pico para um potencial mais negativo **(Figura 25)**.

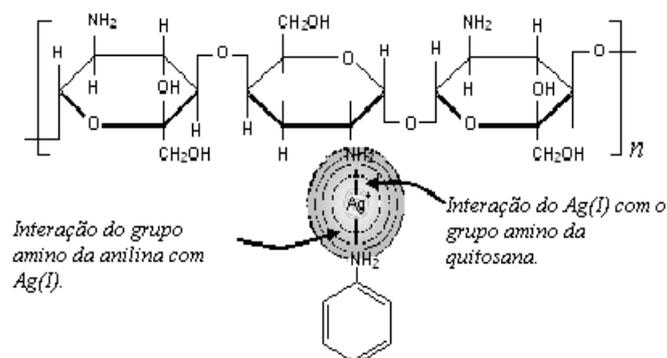
Figura 25 - Voltametria cíclica da anilina eletrodo modificado com quitosana-Ag⁺ em tampão fosfato pH 7,00



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

A partir dos resultados eletroquímicos obtidos, é sugerido um esquema que mostra a interação entre a quitosana-Ag⁺ com o grupamento amino da anilina, conforme demonstrado na **Figura 26**.

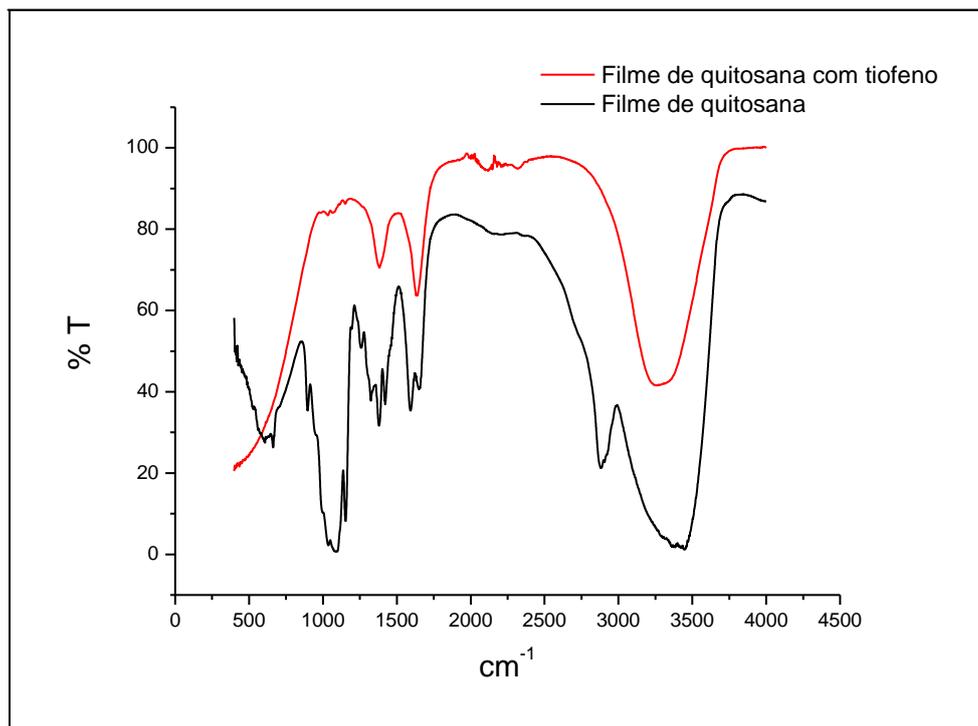
Figura 26 - Possível interação entre a quitosana-Ag⁺ e a anilina.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

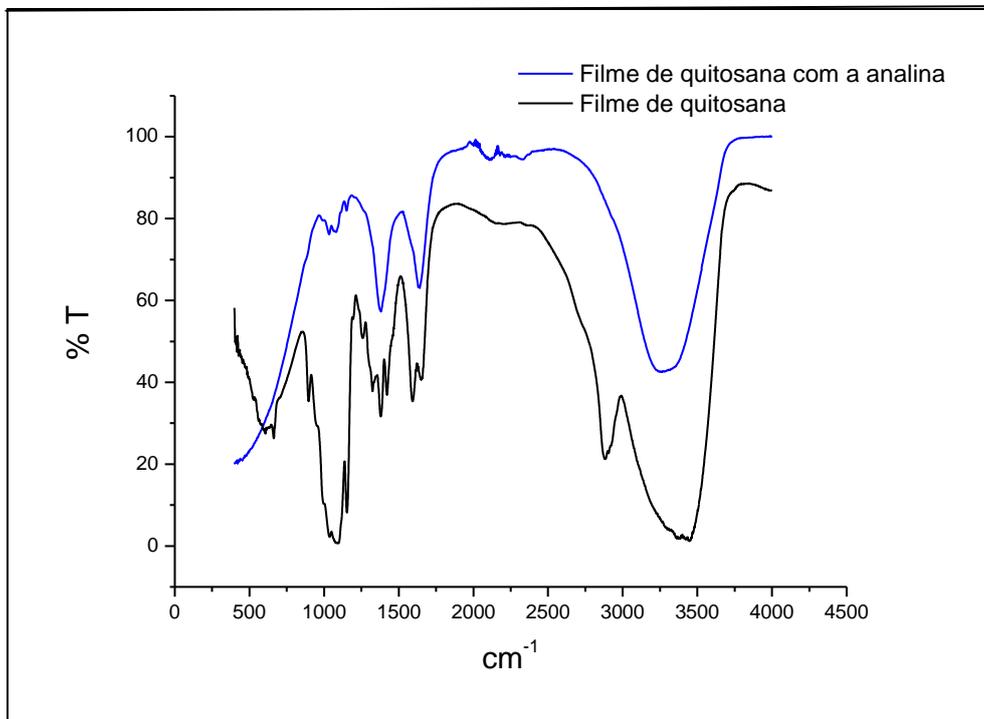
Por FTIR, espectros obtidos ao se colocar o filme de quitosana em contato com a solução de tiofeno (**Figura 27**) ou com uma solução de anilina (Figura 28), ambas em uma concentração de 1.10^{-4} mol.L⁻¹, sugere de uma maneira em geral, que a superfície de quitosana foi recoberta pelos compostos, demonstrando uma possível adsorção dos compostos nos filmes de quitosana.

Figura 27 - Espectros de absorção no infravermelho do filme de quitosana e do filme de quitosana em contato com a solução de tiofeno.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

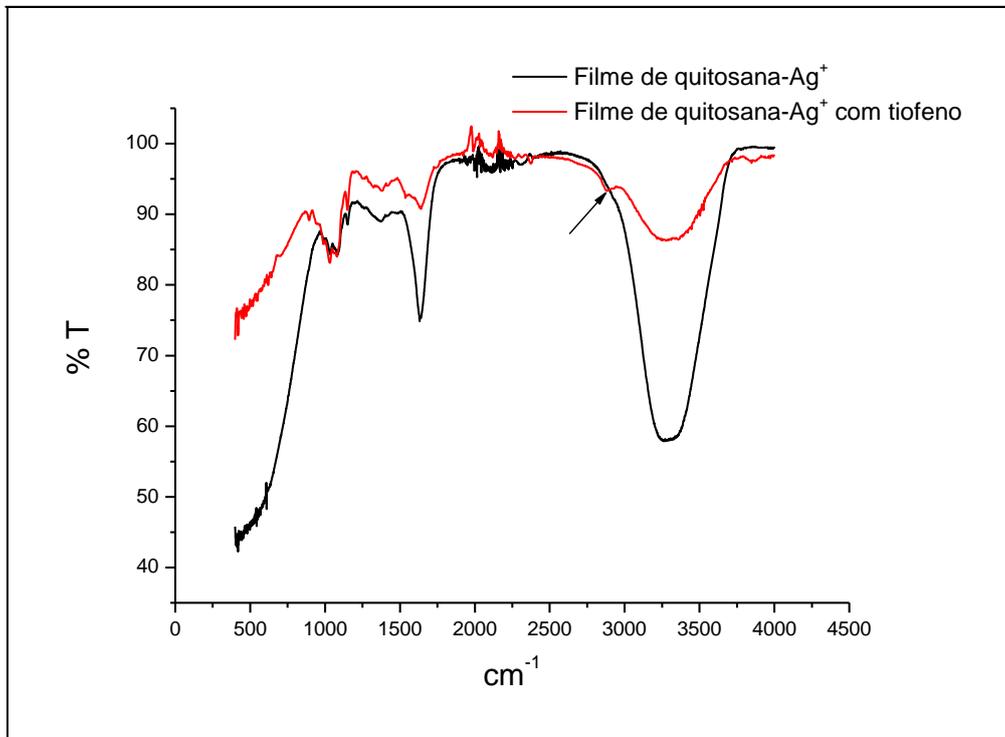
Figura 28 - Espectros de absorção no infravermelho do filme de quitosana com a solução de anilina.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Verifica-se através do espectro obtido do filme de quitosana- Ag^+ e do filme do complexo com o tiofeno (**Figura 29**), além da diminuição das bandas, houve o aparecimento de uma banda em 2920 cm^{-1} (seta) referente as deformações axiais de grupos CH_2 ligados a átomos de enxofre (YU *et al*, 2002). Provavelmente, esta banda não apareceu no filme de quitosana, devido a um menor processo de adsorção do tiofeno com a quitosana em relação ao complexo, de acordo com os dados eletroquímicos e espectroscópicos.

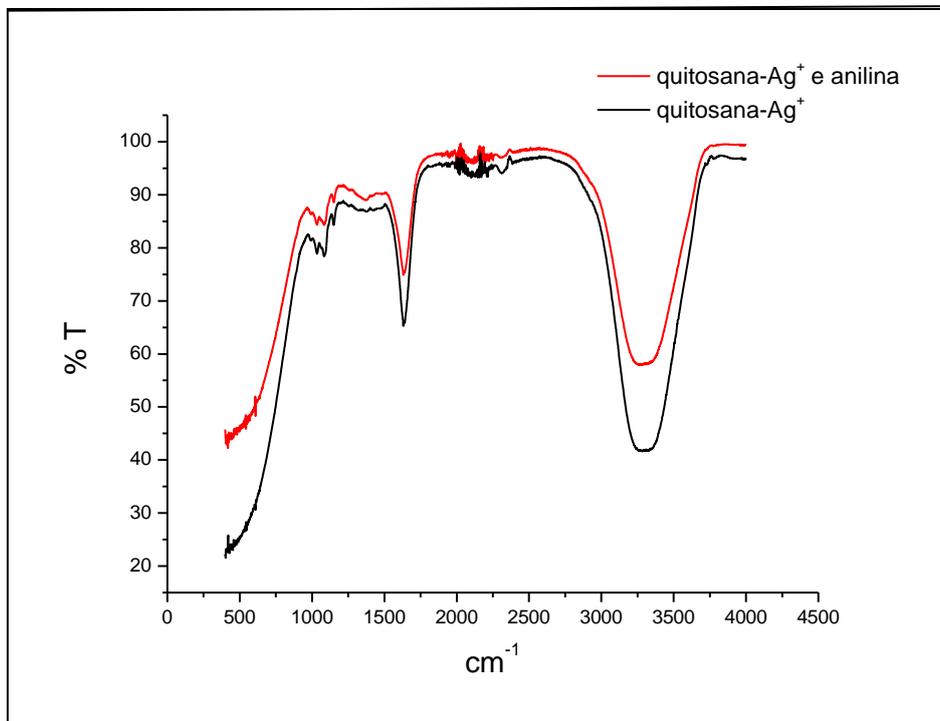
Figura 29 - Espectros de absorção no infravermelho do filme de quitosana-Ag⁺ e do filme de quitosana-Ag⁺ em contato com a solução de tiofeno.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Com a anilina, o espectro demonstrou uma diminuição da intensidade das bandas, demonstrando também uma interação com o filme (**Figura 30**). Tais resultados de interação são corroborados pelos estudos eletroquímicos e espectroscópicos (**Figura 30**).

Figura 30 - Espectros de absorção no infravermelho do filme de quitosana-Ag⁺ e do filme de quitosana-Ag⁺ em contato com a solução de anilina.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

5.3 Sistema de análise em fluxo

5.3.1 Tratamento do línter de algodão

Com o intuito de avaliar o poder de adsorção do línter, foi realizado um tratamento para investigar os efeitos dos outros componentes (resíduos) presentes neste biopolímero. A **Figura 31** mostra o línter após tratamento com 1) NaOH (1 mol/L) e 2) água destilada.

Figura 31 - Línter de algodão após tratamento com 1) NaOH e 2) água destilada.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

O tratamento da água foi utilizado para retirar impurezas grossas, tais como cascas, ramos, sementes e pequenos resíduos sólidos encontrados na superfície do línter.

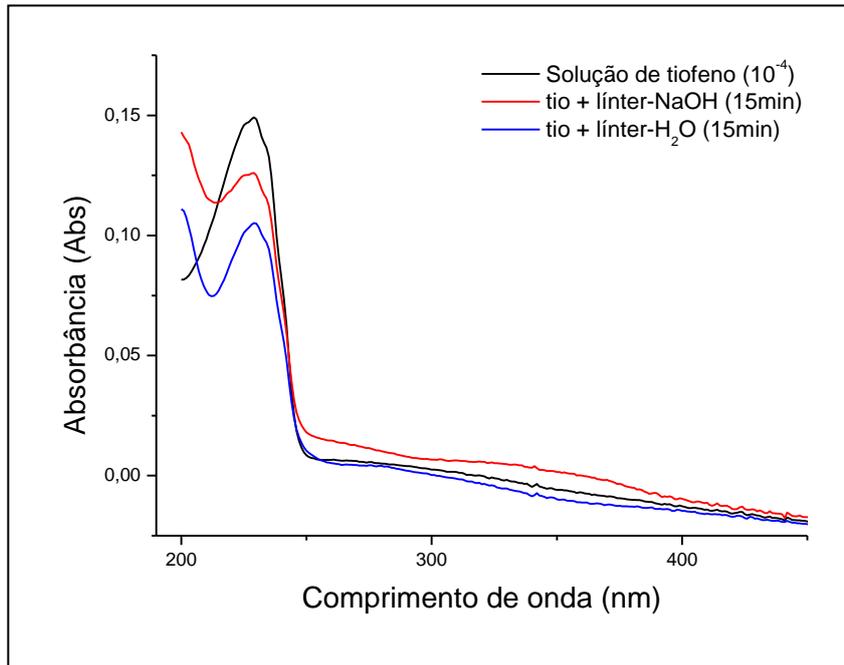
Utilizando hidróxido de sódio, ocorre um processo de desgorduramento, onde são eliminadas proteínas, ceras, graxas e gorduras que envolvem as fibras.

A mudança de coloração demonstra que o tratamento com o hidróxido de sódio foi mais eficiente na remoção dos resíduos, apresentando uma coloração mais clara do que o línter de algodão que foi tratado com água.

5.3.2 Análise do poder de adsorção do línter de algodão

Através de análises espectroscópicas de UV/VIS, foi possível comparar a eficácia do línter em relação aos dois métodos de tratamento, usando o tiofeno (**Figura 32**).

Figura 32 - Estudo comparativo em relação ao tratamento do linter em solução de tiofeno.

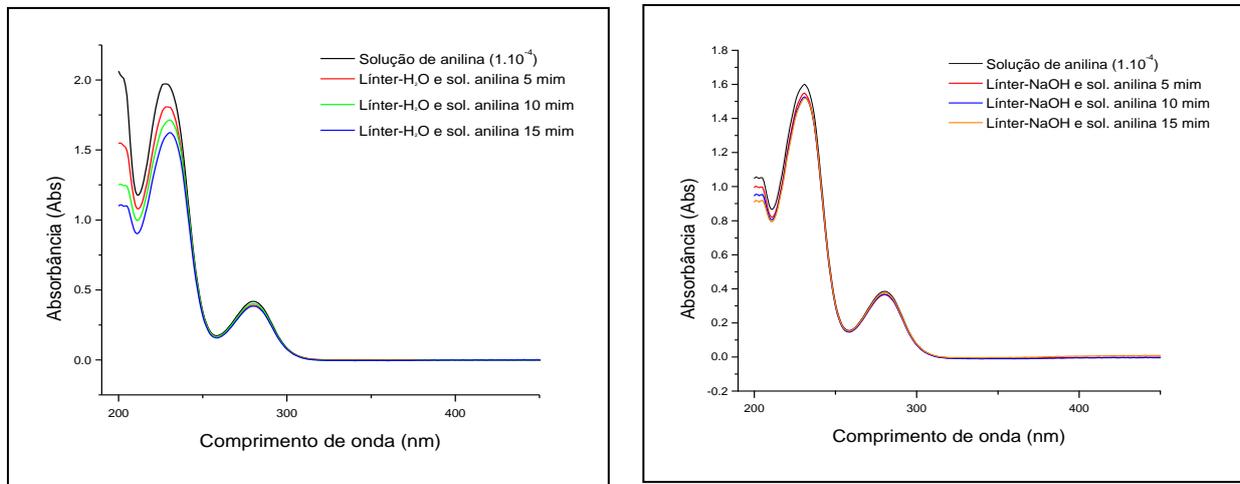


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Pelo espectro obtido, é constatado que o linter de algodão tratado com água destilada foi mais eficiente que o linter de algodão tratado com NaOH. Esta condição demonstra que os constituintes que estão incorporados no linter (resíduos), aumentam significativamente o seu poder de adsorção.

Estudos realizados com a anilina (**Figura 33**), também demonstraram que o linter de algodão tratado com água destilada tem um poder de adsorção maior.

Figura 33 - Espectro de adsorção da anilina com o linter tratado com água destilada e NaOH.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

No caso do linter tratado somente com água destilada, em 15 minutos ocorreu uma adsorção de aproximadamente 25%. Já o linter tratado com a base forte, o processo de adsorção em 15 minutos foi em torno de 12,5%. O poder de adsorção foi reduzido à metade.

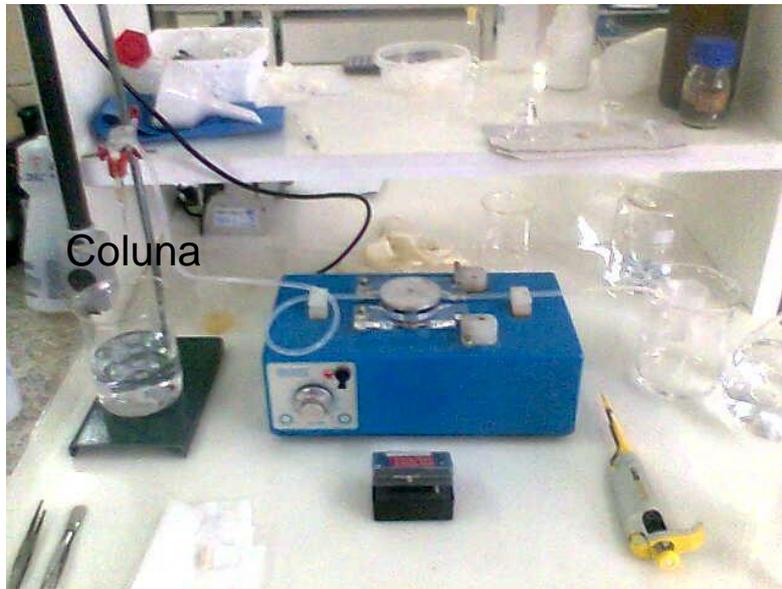
Tais resultados se mostram interessantes, pois para um possível uso em escala industrial deste processo, o tratamento sugerido é bastante simples, prático e de baixo custo.

Ainda se tem a vantagem de gerar resíduos que não são nocivos ao meio ambiente e de fácil descarte, pois no caso do uso de NaOH, o tratamento do resíduo gerado deve ser considerado e planejado.

5.3.3 Comparação na adsorção em fluxo usando linter de algodão e quitosana

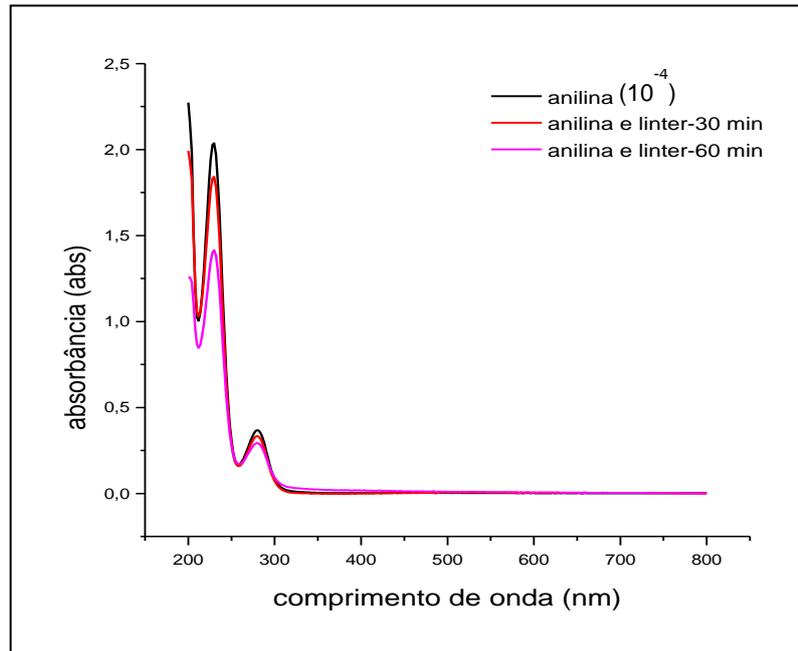
Nos estudos de adsorção da anilina e do tiofeno foram realizados sistemas em fluxo, onde se utilizou uma bomba peristáltica de quatro canais (**Figura 34**). Análises espectroscópicas UV/VIS foram realizadas antes e após a passagem dos compostos modelos por uma coluna contendo o adsorvente (100 mg de linter de algodão após tratamento com água ou 100 mg de quitosana).

Figura 34 - Sistema geral de análise em fluxo.

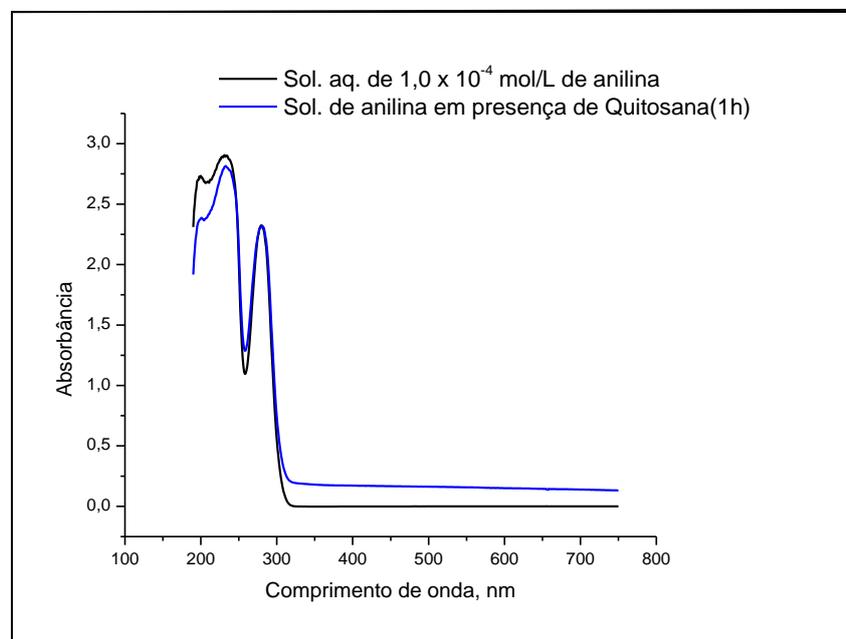


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Os resultados obtidos para a anilina evidencia um processo de adsorção moderado, ocorrendo uma diminuição de aproximadamente 40% da banda de adsorção ao se utilizar o linter de algodão como adsorvente (**Figura 35**). Neste processo, a quitosana não provocou alteração significativa no espectro (**Figura 36**).

Figura 35 - Espectro de adsorção da anilina com línter de algodão.

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

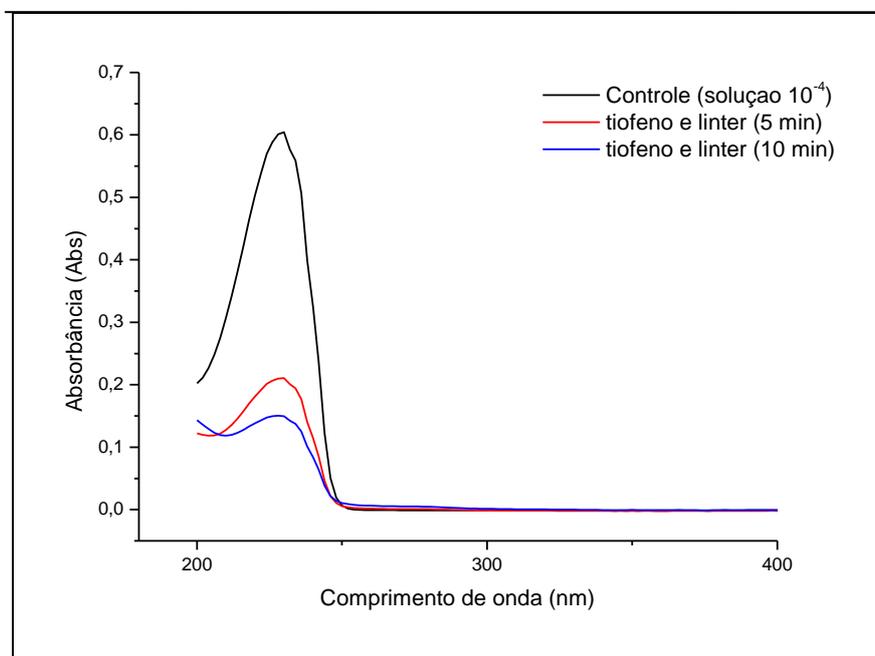
Figura 36 - Espectro de adsorção da anilina com quitosana.

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Com o tiofeno, o grau de adsorção foi bem mais efetivo. Houve um forte processo de adsorção em torno de 80% (**Figura 37**). Isso se deve possivelmente a presença de enxofre na estrutura do tiofeno. Com a quitosana, foi verificado um processo de adsorção bem significativo, em torno de 60% para o tiofeno (**Figura 38**). A partir dos espectros obtidos foi observado que o valor máximo de adsorção foi atingido em 10 min com línter de algodão e em 1 hora com quitosana.

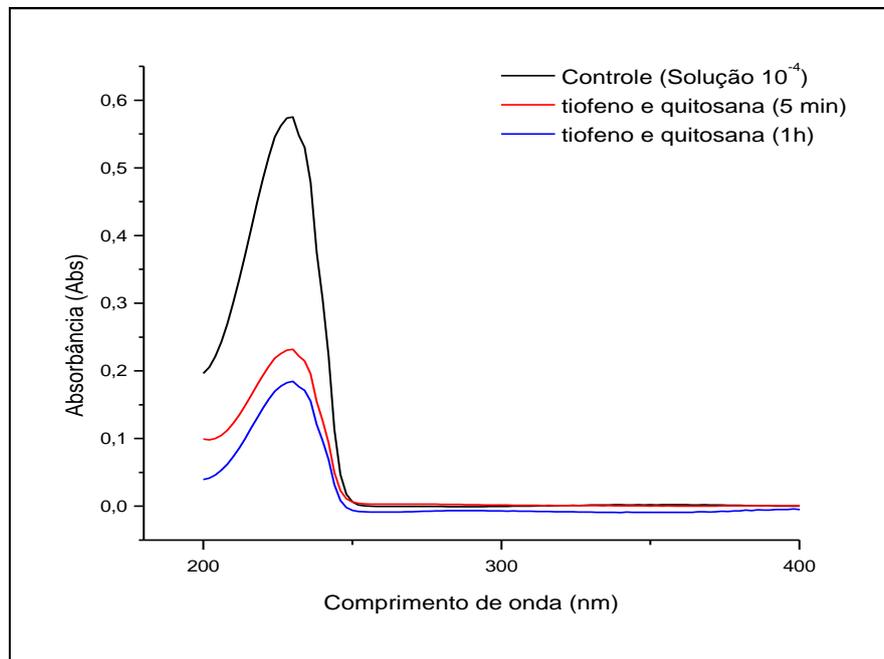
Vale ressaltar que os cálculos de porcentagem foram realizados baseando-se nas variações das intensidades das bandas. Com isso, o processo de adsorção foi avaliado pela variação da absorbância no sistema, onde tem-se que a absorbância é diretamente proporcional a concentração do composto utilizado. A partir das curvas de calibração construídas para a anilina e o tiofeno, conforme discussão posterior, quando for necessário avaliar a variação da concentração do sistema, basta utilizar a equação da reta obtida nas curvas analíticas, e a partir do valor de absorbância determinar a concentração em um determinado ponto ou em todos os pontos, se for o caso.

Figura 37 - Espectro de adsorção do tiofeno com línter em meio aquoso.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

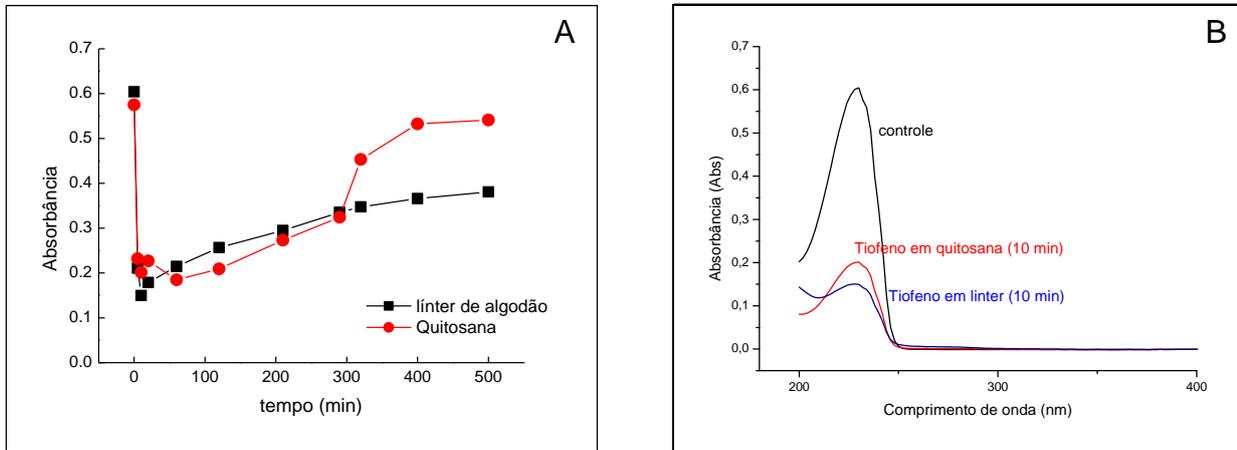
Figura 38 - Espectro de adsorção do tiofeno com quitosana em meio aquoso.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

A análise de adsorção em função do tempo utilizando o sistema em fluxo entre os adsorventes quitosana e línter de algodão demonstrou que o línter adsorve o tiofeno mais rapidamente e não ocorre a saturação da coluna até 500 minutos, considerando o processo contínuo. Isso deixa evidente que o línter é mais eficiente do que a quitosana na remoção de tiofeno em solução (**Figura 39**).

Figura 39 - A. Estudo cinético comparativo em relação aos adsorventes em estudo com tiofeno. B. Espectro comparativo entre o adsorvente quitosana e línter de algodão.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

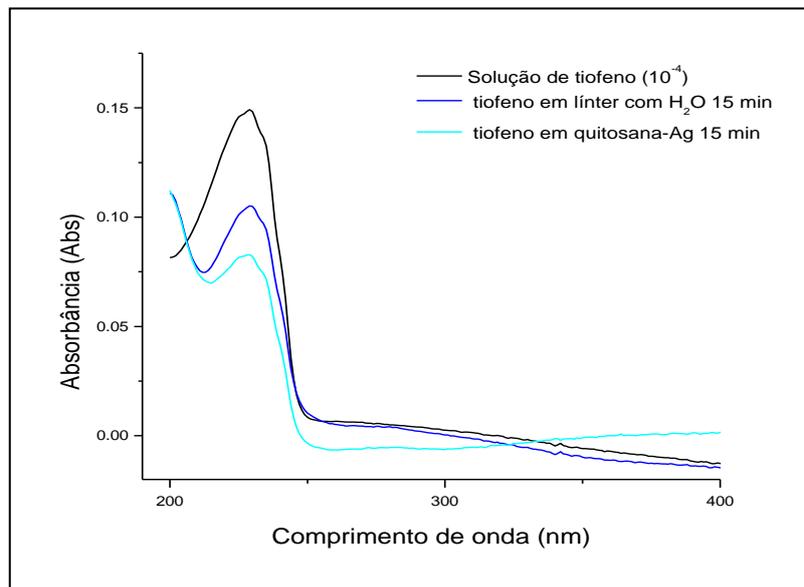
5.3.4 Estudo de adsorção usando quitosana-Ag⁺ em solução de tiofeno

Os estudos espectroscópicos realizados até o momento mostraram que o línter de algodão é mais efetivo que a quitosana na adsorção em solução de tiofeno. A técnica de análise em fluxo foi utilizada para avaliar a interação do tiofeno com línter de algodão e com a quitosana modificada para verificar se a adição do íon prata aumenta o poder de adsorção da quitosana.

Vale ressaltar que o objetivo deste trabalho é desenvolver adsorventes e métodos que promovam o tratamento da água de produção, onde as remoções dos componentes tóxicos refratários sejam totalmente eliminadas.

Após a realização do experimento, foi observado a partir do espectro na região de 245 nm (**Figura 40**) que a quitosana-Ag⁺ promoveu uma maior adsorção de tiofeno do que o línter de algodão.

Figura 40 - Estudo comparativo entre o poder de adsorção do linter de algodão com a quitosana-Ag⁺ em solução de tiofeno.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

5.3.5 Saturação e dessorção das colunas contendo quitosana-Ag⁺ e linter de algodão com tiofeno

Para o estudo de saturação e adsorção, foi escolhida a solução de tiofeno, pois foi o composto tóxico modelo que apresentou as melhores interações com os adsorventes trabalhados.

O estudo foi realizado com os adsorventes que apresentaram os melhores resultados em termos de adsorção até o momento.

Inicialmente foi preparada uma solução estoque de tiofeno e em seguida realizado um espectro da solução sem a presença de adsorventes. Foi observada uma banda em um comprimento de onda de 229 nm.

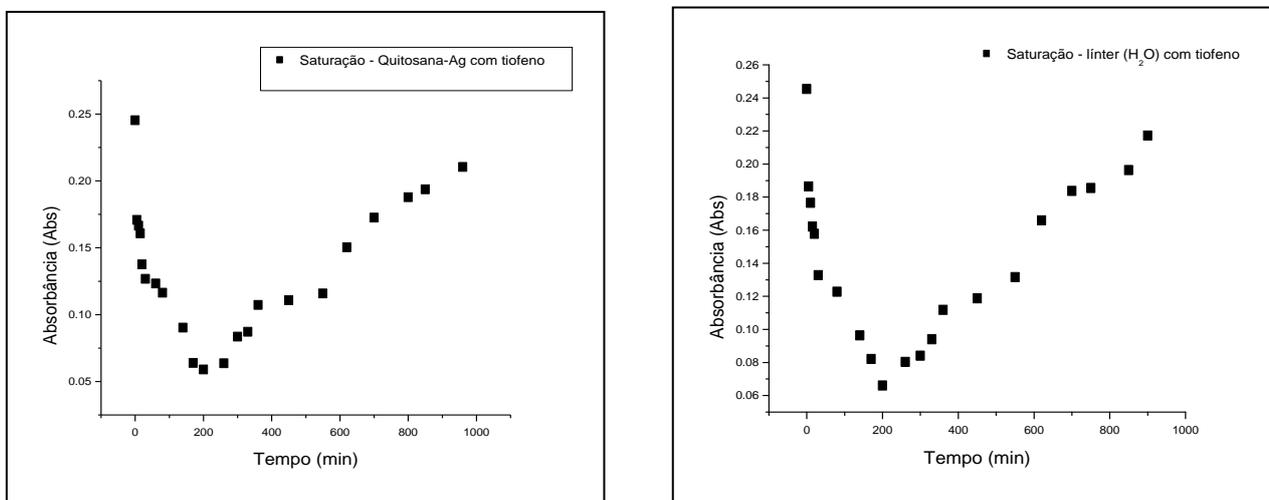
Após a obtenção do espectro de referência, a solução de tiofeno foi submetida a uma análise em fluxo com os adsorventes quitosana-Ag⁺ e linter de algodão. As verificações de absorvância ao passar pela coluna com os adsorventes foram realizadas

em vários intervalos de tempo. Inicialmente, as análises foram realizadas em um intervalo de 5 minutos, evoluindo para 10 minutos até intervalos de 60 minutos.

A coluna de linter de algodão saturou em 900 minutos e a coluna com quitosana- Ag^+ saturou em 950 minutos. Durante todo processo de adsorção, a quitosana- Ag^+ se mostrou mais eficaz.

Na **Figura 41** observa-se que a adsorção máxima ocorreu em 200 minutos. A quitosana- Ag^+ adsorveu em torno de 77% e o linter de algodão adsorveu em torno de 74%. A diferença obtida não chega a ser considerada significativa, porém, o poder de adsorção de ambos os adsorventes foram bem apreciáveis. A partir de 260 minutos, os valores de absorvância começaram a crescer continuamente até chegar a valores máximos em 900 minutos para o linter de algodão e 950 minutos para a quitosana- Ag^+ .

Figura 41 - Adsorção e saturação das colunas dos adsorventes quitosana- Ag^+ e linter de algodão respectivamente.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Com os adsorventes testados foram utilizados 17 litros de solução cada, o que significa que uma pequena quantidade do adsorvente é capaz de tratar um volume alto de solução contendo o composto tóxico.

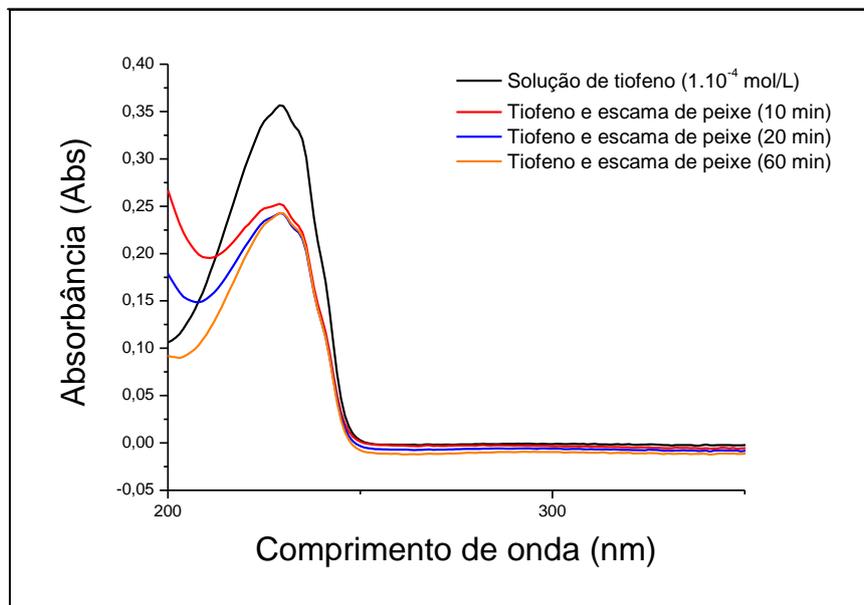
Uma alternativa que pode ser considerada buscando reutilizar os adsorventes saturados é promover a dessorção dos compostos tóxicos adsorvidos. Entretanto, estudos preliminares com ácido acético e água não foram eficientes para a dessorção. Tal condição sugere que o tipo de adsorção ocorrida foi de natureza química.

5.3.6 Estudo de adsorção usando escama de peixe em solução de tiofeno e anilina

Ao se utilizar a escama de peixe como adsorvente, verificou-se que a escama de peixe adsorve o tiofeno, obtendo um grau de adsorção de 31% utilizando o sistema de análise em fluxo (**Figura 42**).

Apesar de se ter um grau de adsorção inferior aos outros adsorventes utilizados, é preciso destacar que principalmente em nossa região, a escama de peixe pode ser obtida com abundância e baixo custo, além de ser um material versátil, podendo sofrer algum tipo de modificação química que permita uma otimização na aplicação desse material, aumentando a sua eficiência.

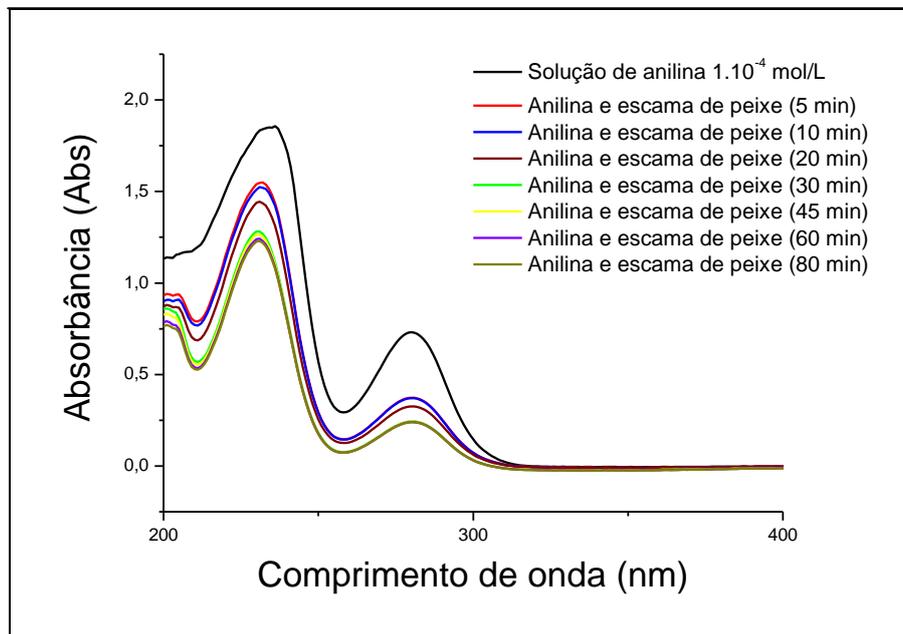
Figura 42 - Espectro de UV-Vis da adsorção em fluxo do tiofeno em escama de peixe em meio aquoso.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Com a anilina o processo de adsorção foi mais significativo, atingindo um grau de adsorção de aproximadamente 49%, através da análise em fluxo (**Figura 43**).

Figura 43 - Espectro na região UV-Vis da adsorção da anilina em escama de peixe em meio aquoso.

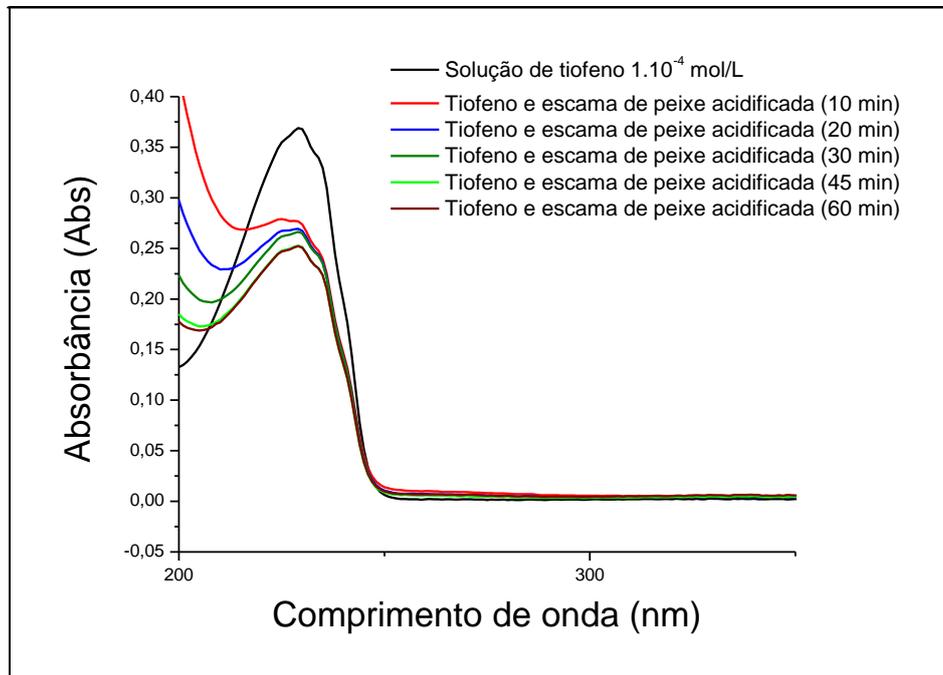


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Buscando aumentar a eficiência na adsorção dos compostos tóxicos com a escama de peixe, tal adsorvente foi acidificado com ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Deixou-se o ácido passar pela coluna contendo a escama de peixe por 10 minutos. Acredita-se que ao acidificar a escama de peixe, os grupos responsáveis pela interação são protonados ficando mais expostos, aumentando assim o processo de adsorção. No entanto, ao realizar tal procedimento, foi observado que não houve mudança referente o processo de adsorção do tiofeno (**Figura 44**) e no espectro da anilina foi possível notar que o processo de adsorção foi bastante inferior em relação a escama de peixe sem acidificação (**Figura 45**).

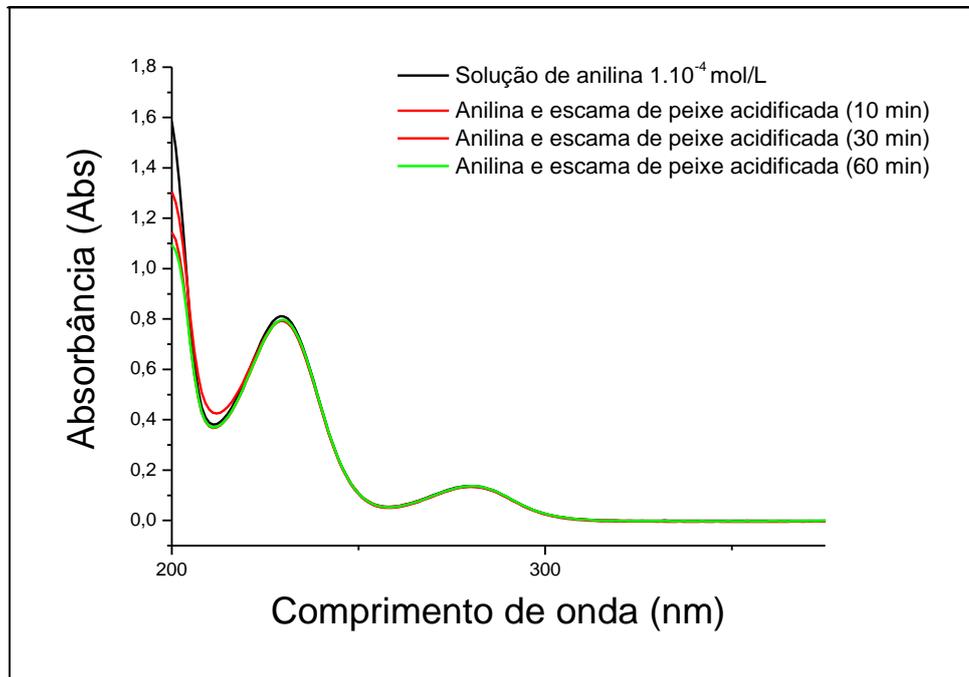
Figura 44 - Espectro de adsorção do tiofeno com escama de peixe acidificada com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Segundo o espectro obtido, pode ser constatado que a alteração química da escama de peixe promovida pela acidificação, não provocou uma interação mais efetiva do adsorvente com o tiofeno, observando o comportamento do sistema sem acidificação como pode ser observado na **Figura 42**.

Figura 45 - Espectro de adsorção da anilina com escama de peixe acidificada com H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Com a anilina, a acidificação da escama de peixe acabou dificultando o processo de adsorção. Isso deve-se ao fato que, ao acidificar a escama de peixe, a mesma adquire carga positiva, logo, é sugestivo que para ocorrer uma adsorção física levando em consideração o princípio eletrostático, o material a ser adsorvido precisa apresentar carga negativa. Como o tiofeno e a anilina possuem estrutura neutra, não se tem uma melhoria ao se fazer esta modificação no sistema.

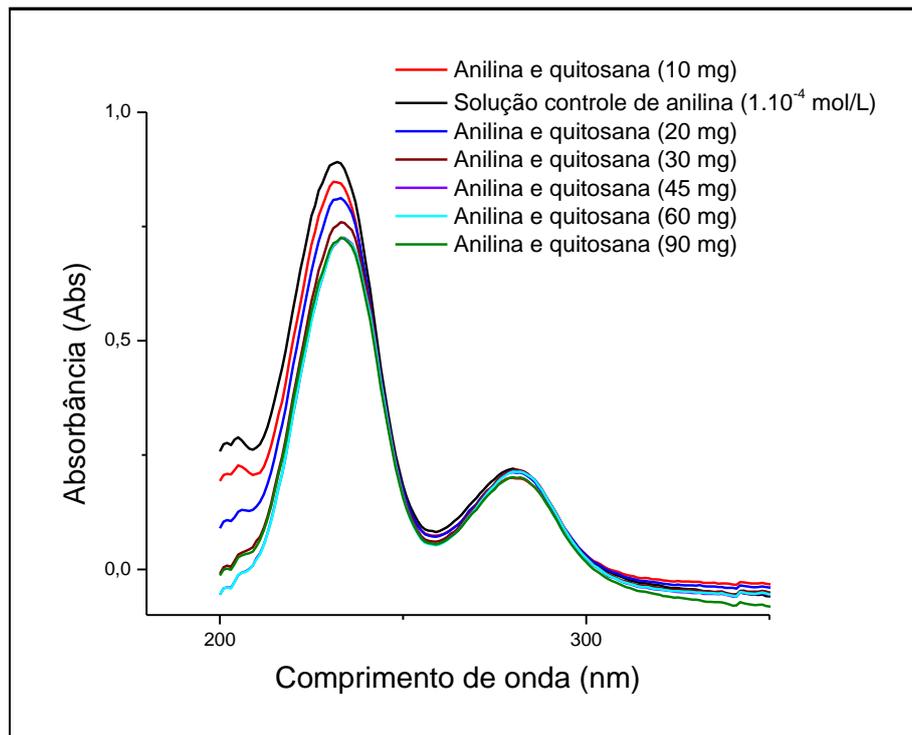
5.4 Determinação de parâmetros físico-químicos dos estudos de adsorção em batelada

5.4.1 Determinação da melhor massa para a Anilina

Estudos espectroscópicos realizados em batelada demonstraram qual seria a massa ótima do adsorvente para os respectivos compostos tóxicos, ou seja, o estudo foi conduzido variando a massa do adsorvente e foi determinada a massa no qual resultou na maior diminuição da banda referente ao composto, caracterizando uma maior

adsorção. No caso da anilina, ao realizar o estudo em batelada com a quitosana, tem-se que a massa ótima foi de 45 mg (**Figura 46**).

Figura 46 - Espectros na região UV-Vis: Determinação da melhor massa de quitosana para adsorver a anilina.

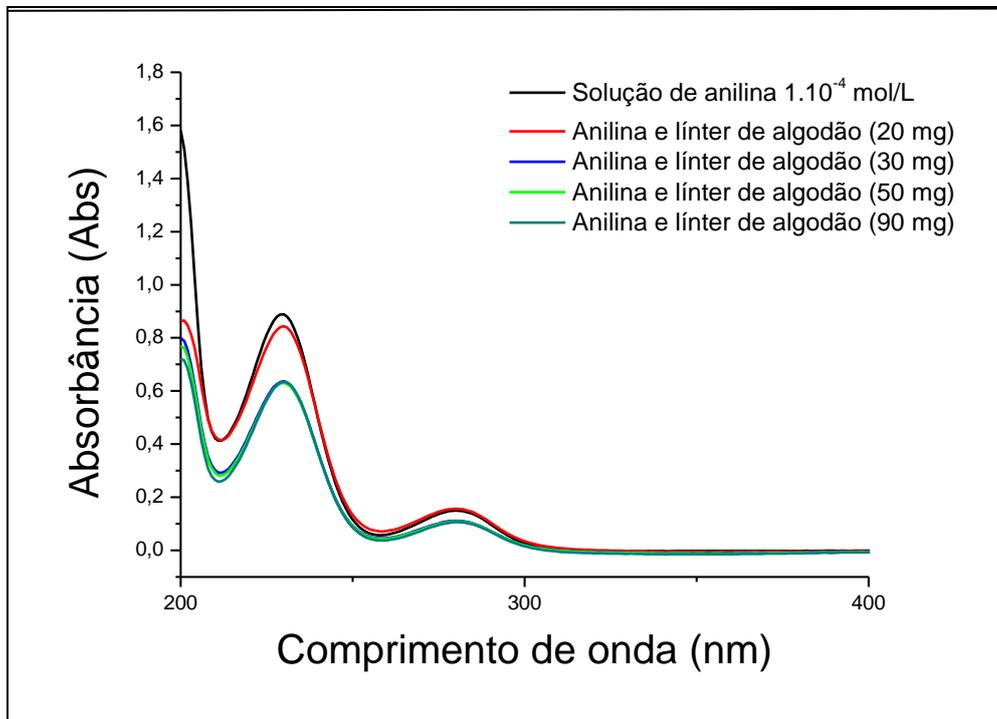


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

De maneira análoga foi determinada a melhor massa para os adsorventes quitosana- Ag^+ e línter de algodão (**Figuras 47 e 48**).

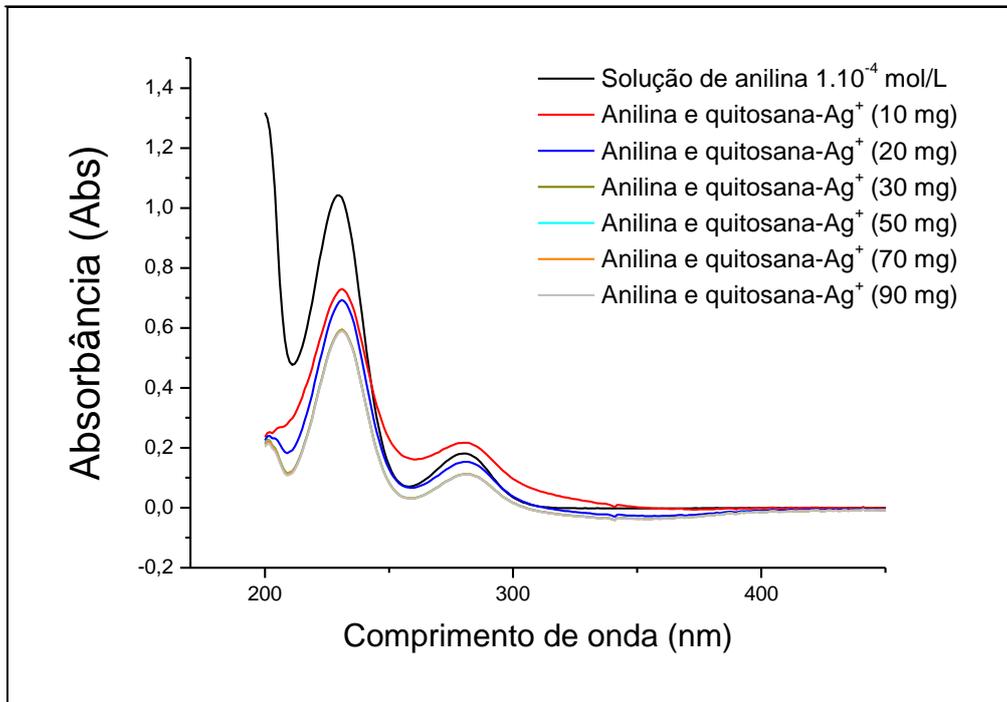
Vale destacar a dificuldade em extrair uma alíquota das amostras para serem analisadas devido a desfragmentação dos adsorventes no meio. Para isso, após a agitação, as amostras passaram por uma centrífuga e em seguida foram filtradas utilizando um filtro de baixa porosidade.

Figura 47 - Espectros na região UV-Vis obtidos para diferentes massas de línter de algodão para adsorver a anilina.



Fonte: Autor desta disserta o, 2012.

Figura 48 - Espectros UV-Vis: Determinação da melhor massa de quitosana-Ag⁺ para adsorver a anilina.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

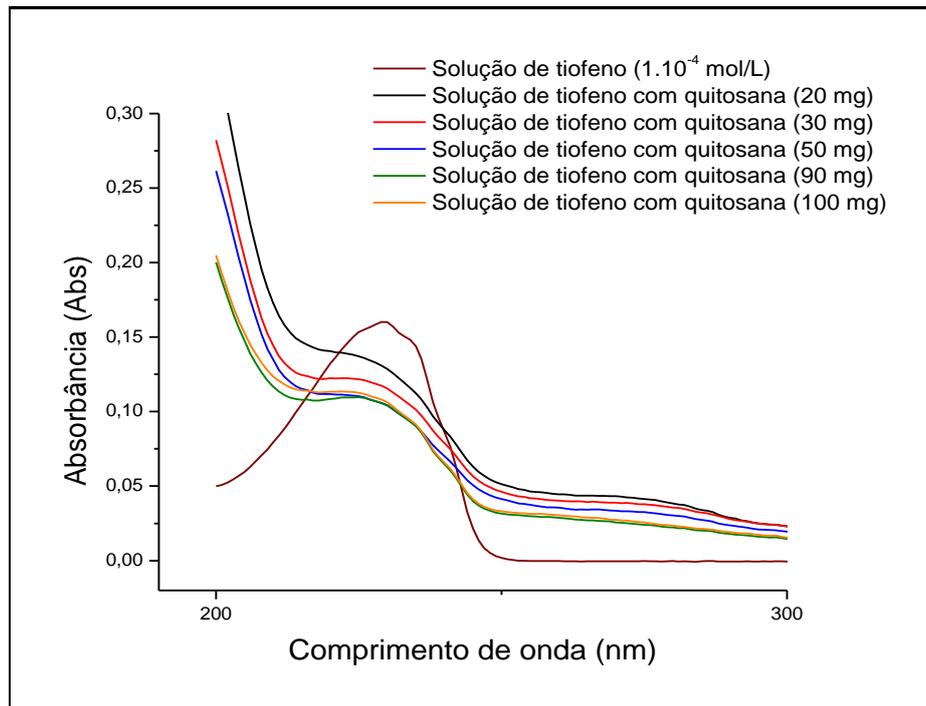
Com isso, a partir da análise dos espectros, podemos concluir que a melhor massa para o línter de algodão foi 70 mg e quitosana-Ag⁺ foi 30 mg.

5.4.2 Determinação da melhor massa para o Tiofeno

Seguindo o mesmo procedimento, foi estabelecido a melhor massa dos adsorventes quitosana, línter de algodão e quitosana-Ag⁺ com o tiofeno (**Figuras 49, 50 e 51**).

A melhor massa para cada adsorvente foi 50 mg (quitosana), 70 mg (línter de algodão) e 20 mg (quitosana-Ag⁺).

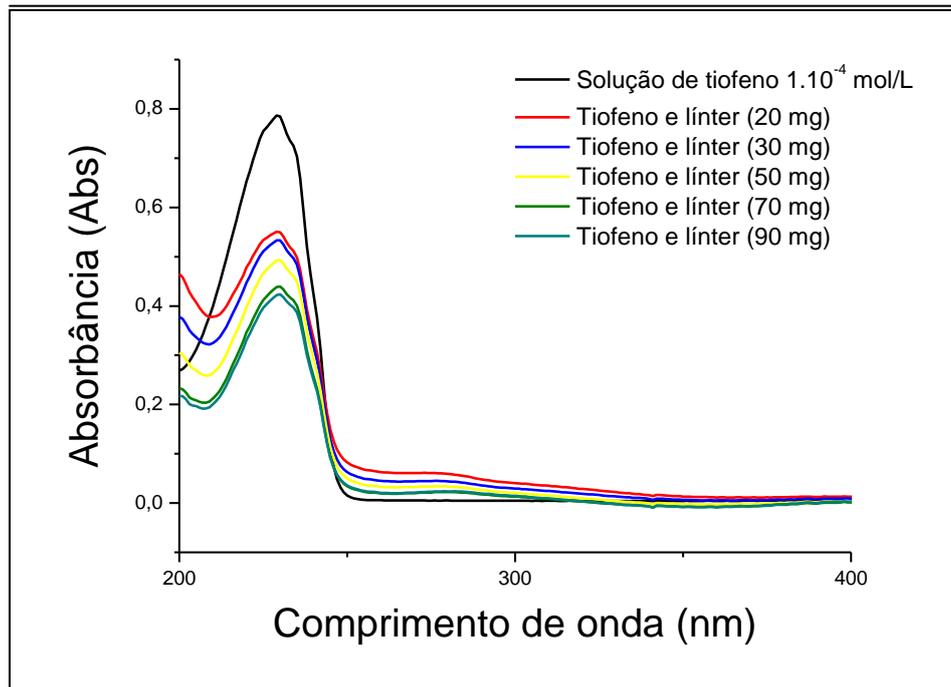
Figura 49 - Determinação da melhor massa de quitosana para adsorver o tiofeno.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

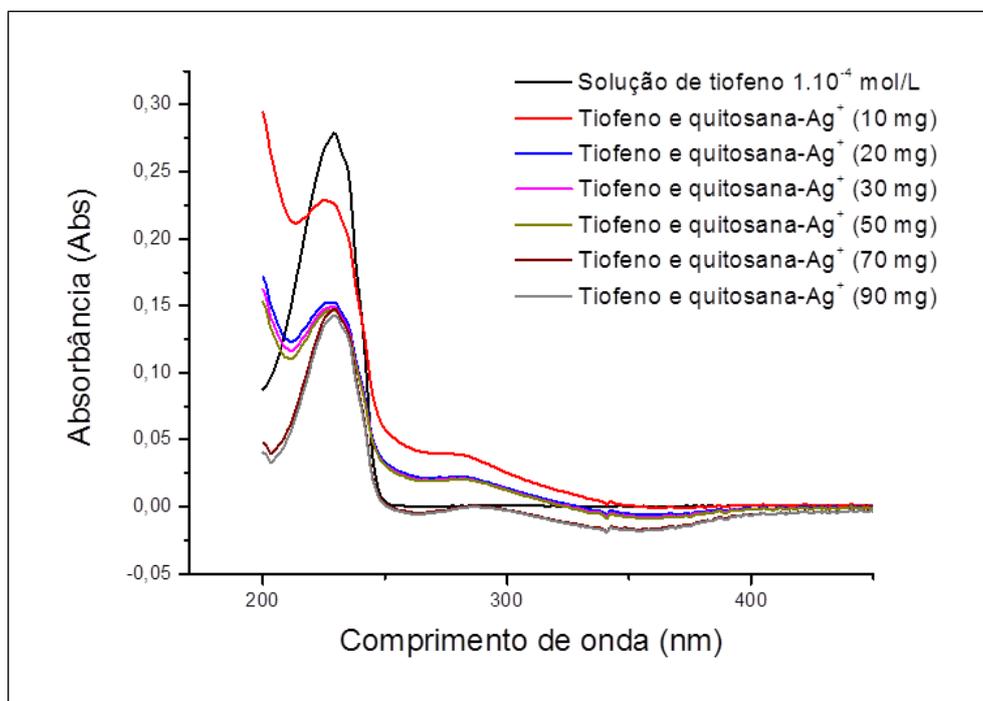
A partir da determinação das massas ótimas, podemos determinar a relação mais apropriada de adsorvente e solução dos compostos tóxicos, além de posteriormente, a avaliar o tempo ótimo de adsorção.

Figura 50. Determinação da melhor massa de línter para adsorver o tiofeno.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Figura 51 - Espectros na região do UV/Vis da determinação da melhor massa de quitosana- Ag^+ para adsorver o tiofeno.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

5.4.3 Determinação do tempo de equilíbrio e a quantidade máxima de adsorção dos compostos tóxicos

Neste ponto foi avaliada a capacidade máxima de adsorção dos adsorventes, determinado pelo cálculo de concentração e posteriormente o de massa adsorvida, associando a massa adsorvida dos compostos tóxicos por quantidade do adsorvente (massa ótima).

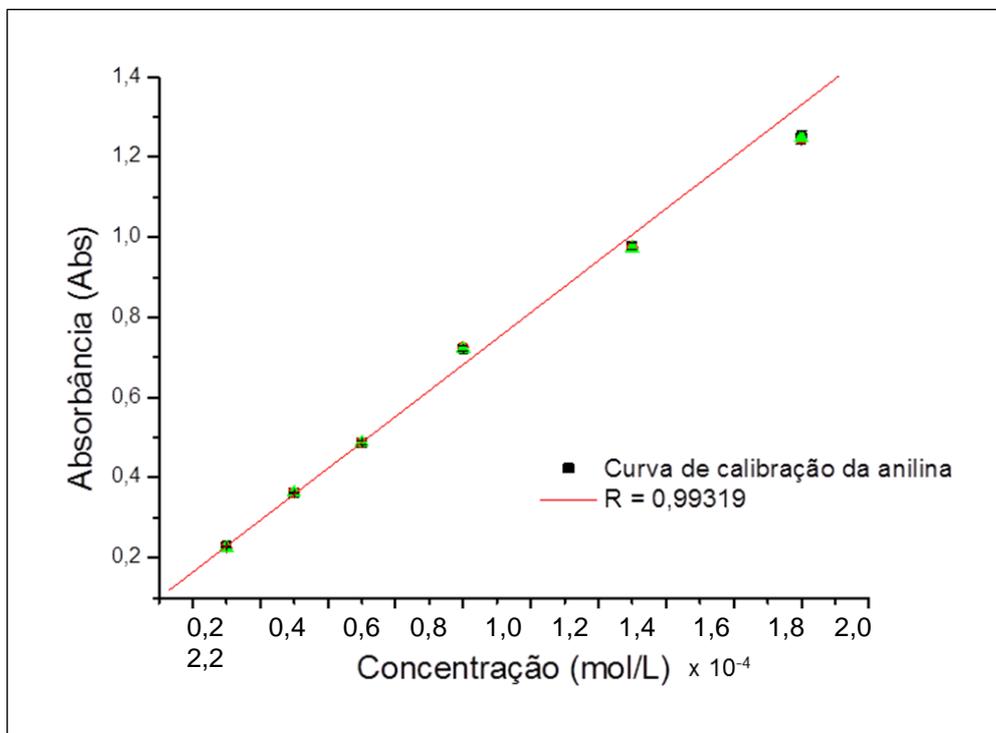
Para tais determinações foi utilizada a seguinte fórmula:

$$Q_{(mg/g)} = (C_0 - C) \cdot V / m$$

Onde Q indica a capacidade de adsorção, C_0 a concentração inicial (mg/L), V o volume, C a concentração final do adsorvato (mg/L) e m é a massa do adsorvente.

A concentração dos compostos foi determinada mediante as equações da reta obtidas a partir da construção de curvas de calibração da anilina e do tiofeno (**Figuras 52 e 53**).

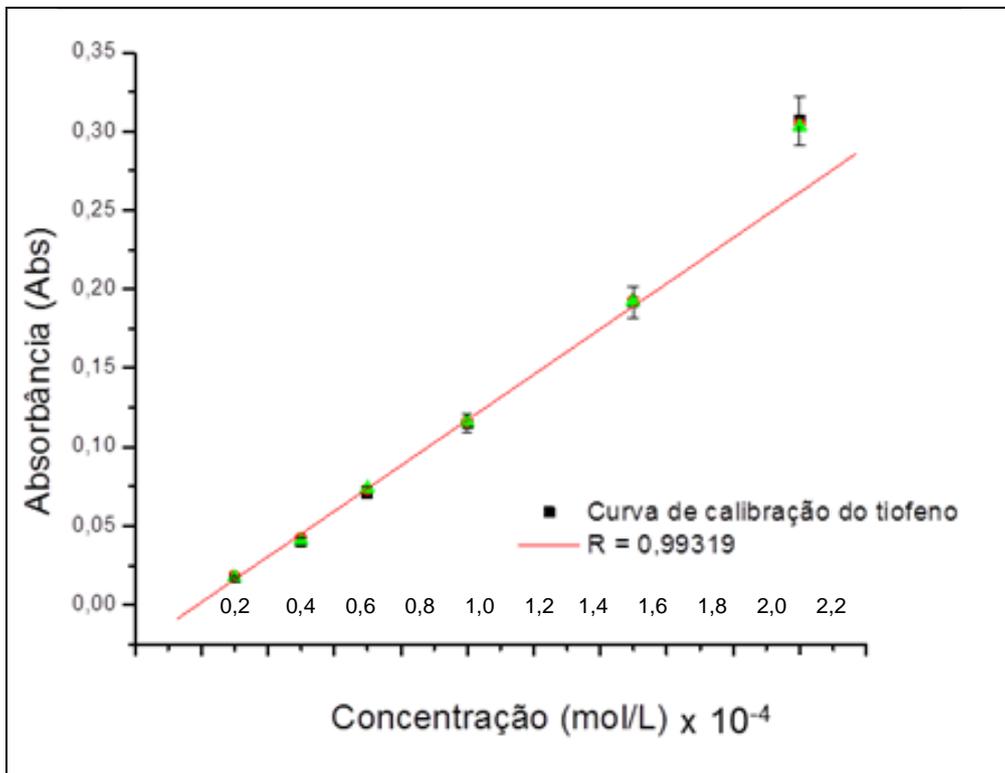
Figura 52 - Curva de calibração da anilina.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

A partir da curva foi obtida a seguinte equação da reta $y = 0,03463 + 6479,48x$, onde y indica à absorvância e x a concentração em mol/L. O experimento foi realizado em triplicata para a anilina.

Figura 53 - Curva de calibração do tiofeno.



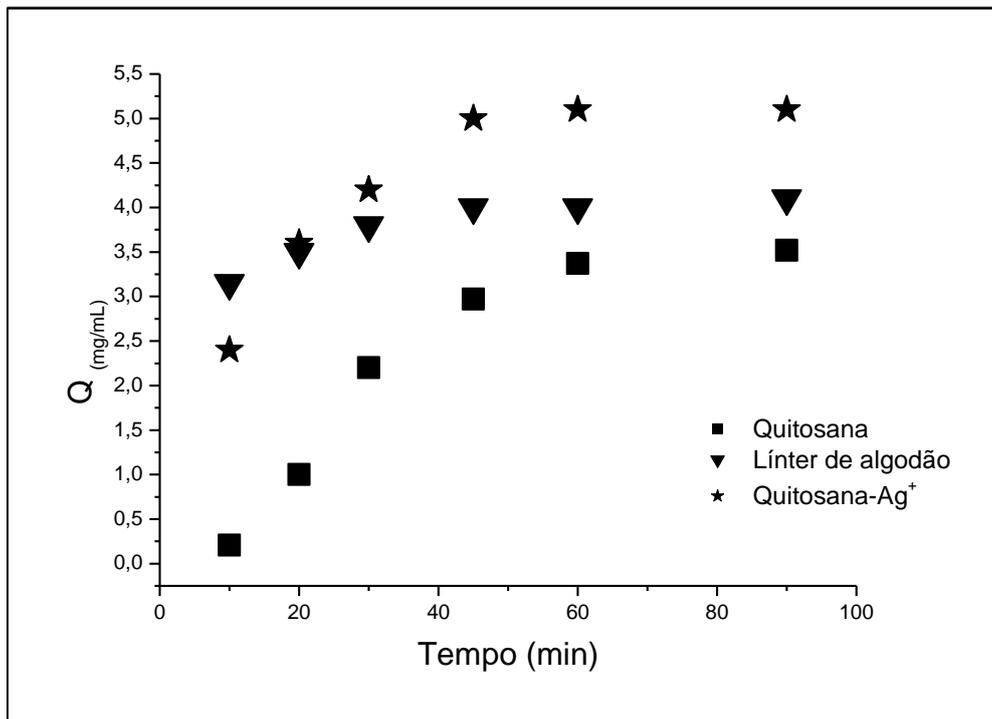
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

A partir da curva analítica para o tiofeno foi obtida a equação de reta $y = - 0,02737 + 1443,76x$.

Na **Figura 54** está representada a relação entre a quantidade da anilina adsorvida em função do tempo para os adsorventes em estudo. Através deste estudo percebe-se que a quitosana-Ag⁺ apresentou um processo de adsorção mais eficiente, conseguindo adsorver uma maior quantidade de anilina em um intervalo de tempo menor em relação a quitosana. O tempo de equilíbrio para a quitosana-Ag⁺ foi de 45 minutos e para a quitosana, o tempo de equilíbrio foi de 60 minutos.

O línter de algodão demonstrou um comportamento intermediário em rela o aos outros dois adsorventes. Tais resultados corroboram com os estudos de análise em fluxo, no qual a quitosana-Ag⁺ apresentou os melhores resultados.

Figura 54 - Avalia o da capacidade de adsor o dos adsorventes para a anilina.



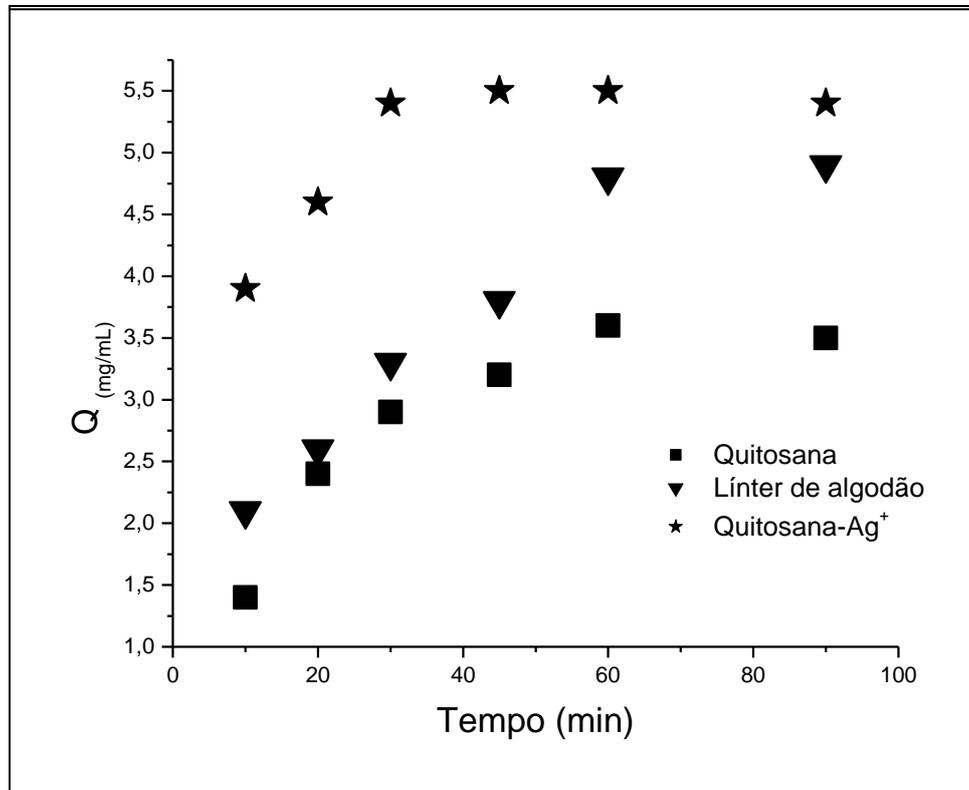
Fonte: Autor desta disserta o, 2012.

Com o tiofeno, a maior capacidade de adsor o foi alcançada quando utilizou a quitosana-Ag⁺, demonstrando uma maior adsor o em um tempo menor (**Figura 55**).

Através deste estudo constatou-se que o tempo de equilíbrio de máxima adsor o para a quitosana-Ag⁺   de apenas 30 minutos, enquanto, o tempo de equilíbrio para a quitosana e o línter de algodão   de aproximadamente 60 minutos.

Tais estudos demonstraram a eficiência dos adsorventes na remo o de certos compostos tóxicos presentes na água de produ o de petróleo.

Figura 55 - Avaliação da capacidade de adsorção dos adsorventes para o tiofeno.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

5.5 Estudos eletroanalíticos

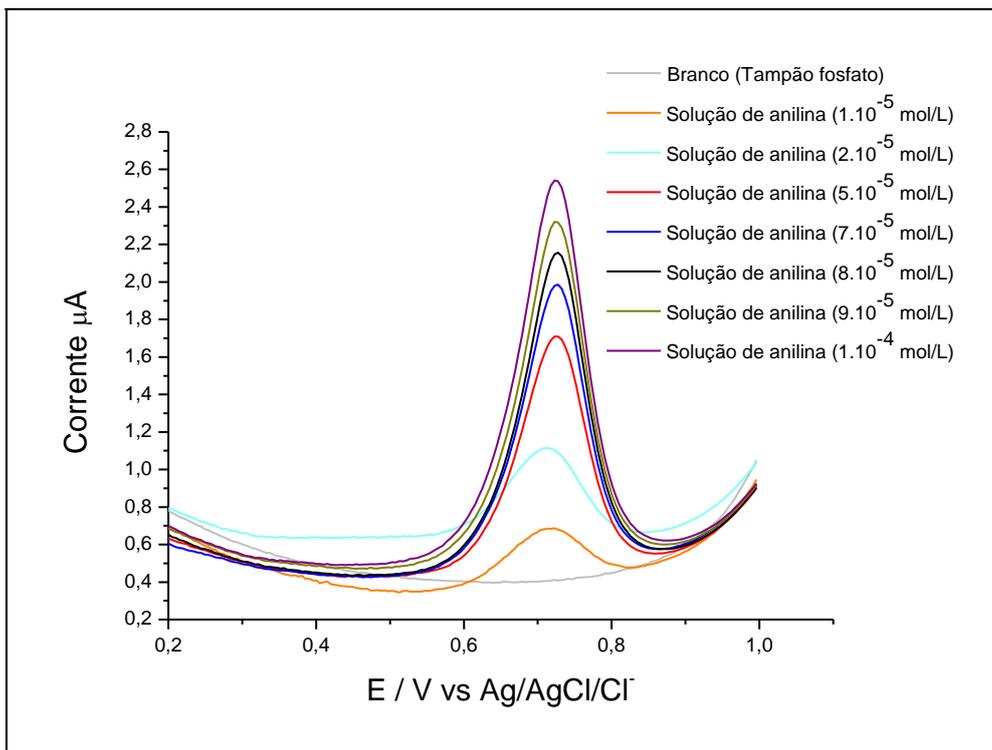
Estudos eletroquímicos foram realizados com a anilina utilizando a técnica de Voltametria de Pulso Diferencial (VPD). Para esses estudos foram utilizados três tipos de eletrodo de trabalho: Eletrodo de carbono vítreo (CV), eletrodo de carbono vítreo modificado com gel de quitosana e eletrodo de carbono vítreo modificado com gel de quitosana-Ag⁺.

Os voltamogramas demonstraram que a anilina apresenta um pico de oxidação em aproximadamente 0,700 V. Curvas de calibração foram construídas para cada tipo de eletrodo investigado e em seguida, foi analisado o comportamento do sistema, onde o limite de detecção e quantificação foram determinados.

5.5.1 Curva de calibração da anilina obtida com eletrodo de carbono vítreo

A partir dos estudos eletroquímicos, foi investigado o comportamento do sistema a medida que foi aumentando a concentração da anilina no meio, usando como eletrodo de trabalho o eletrodo de carbono vítreo (**Figura 56**).

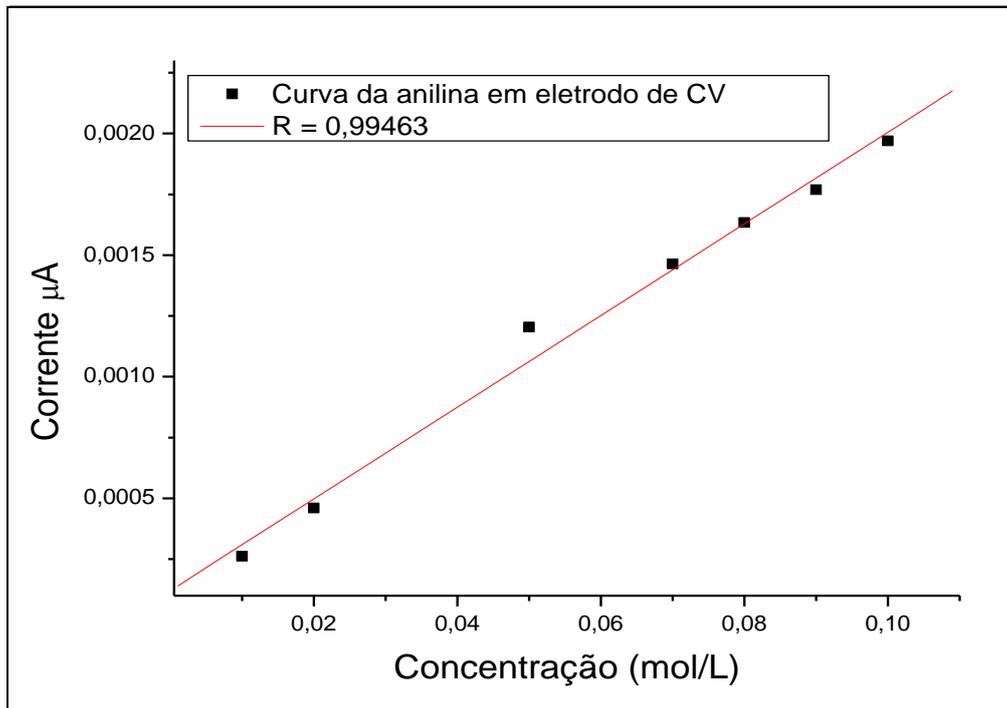
Figura 56 - VPD da solução de anilina em várias concentrações em eletrodo CV em tampão fosfato pH 7,00.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Com os dados das correntes obtidas para cada adição da anilina, obtém-se a seguinte curva analítica (**Figura 57**).

Figura 57 - Curva de calibração da anilina em eletrodo de carbono vítreo.



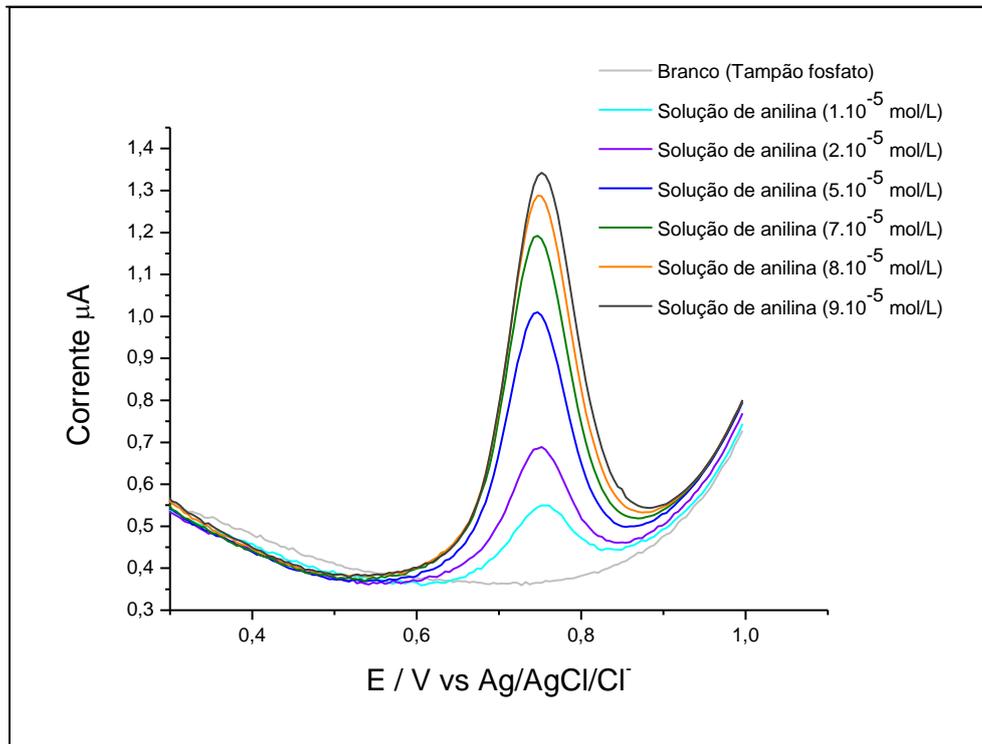
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

5.5.2 Curva de calibração da anilina com eletrodo de carbono vítreo modificado com gel de quitosana

De maneira análoga ao item anterior, um estudo eletroquímico foi realizado para várias concentrações de anilina em eletrodo de carbono vítreo no qual foi depositado manualmente o gel de quitosana (**Figura 58**).

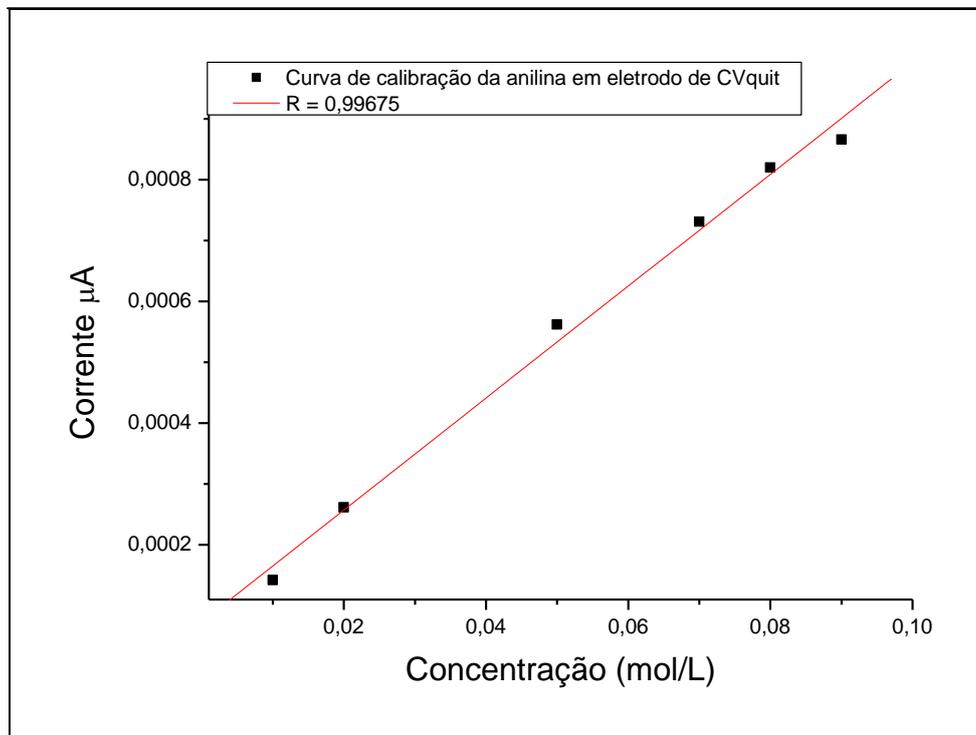
Relacionando as correntes medidas para cada concentração da anilina, uma curva analítica foi construída (**Figura 59**) onde obteve-se a seguinte equação da reta $y = 1,214 \cdot 10^{-7} + 0,018x$.

Figura 58 - VPD da anilina em eletrodo modificado com gel de quitosana.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Figura 59 - Curva de calibração da anilina em eletrodo de carbono vítreo com gel de quitosana.

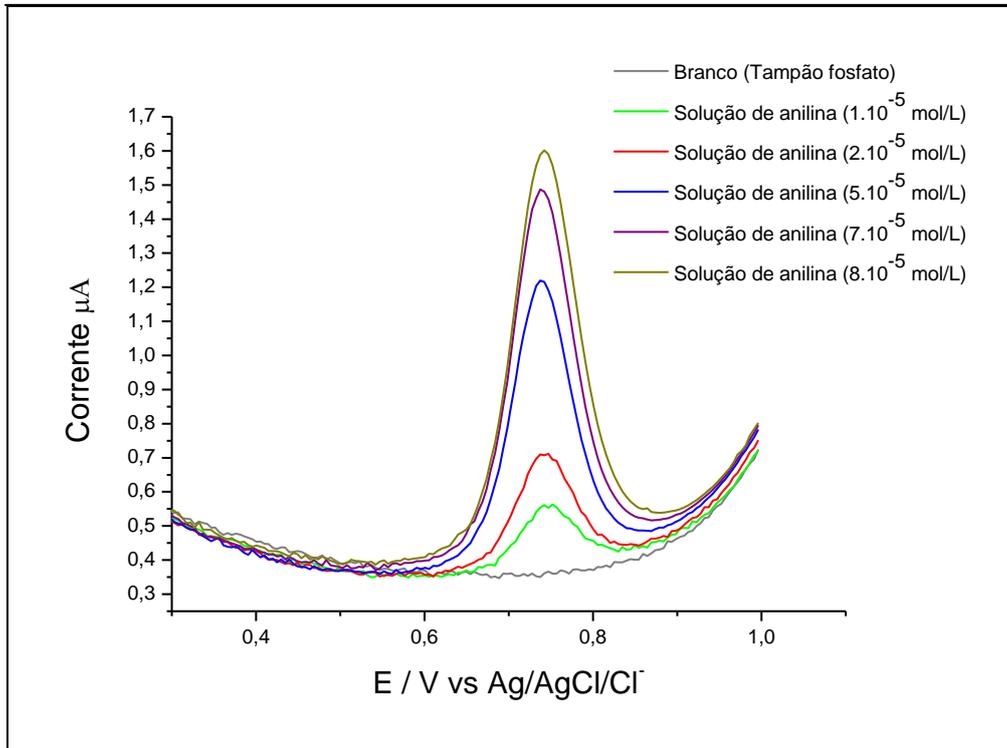


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

5.5.3 Curva de calibração da anilina com eletrodo de carbono vítreo modificado com gel de quitosana-Ag⁺

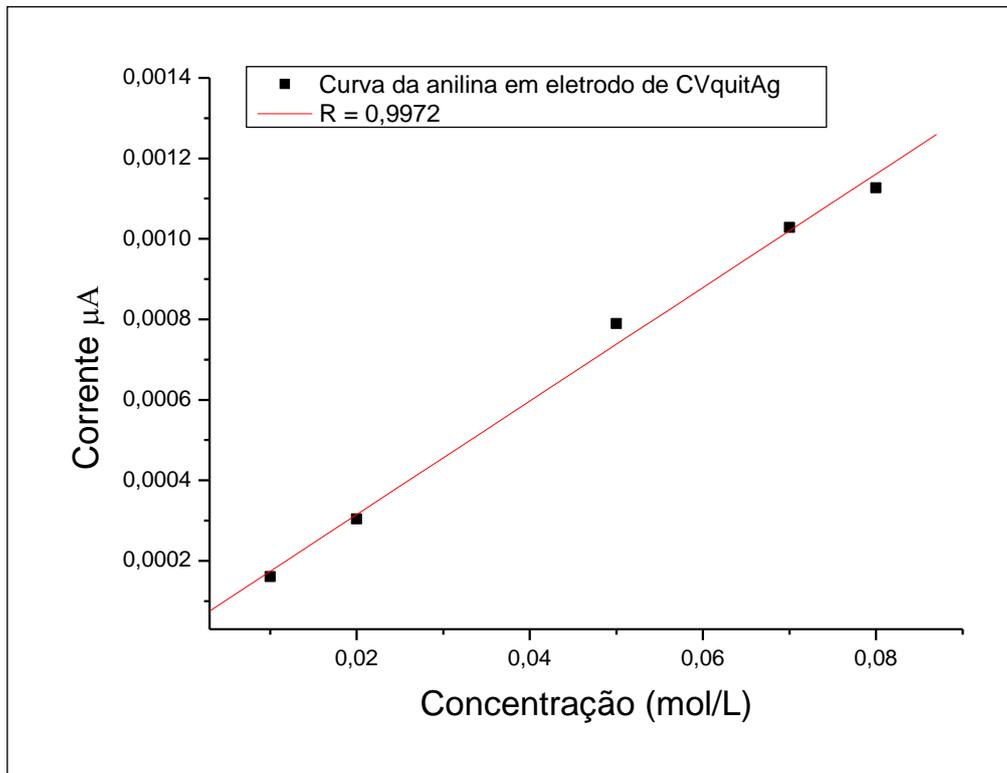
Ao submeter o eletrodo quitosana-Ag⁺ em contato com a solução de anilina, observou-se a interação do íon prata do complexo com o grupamento amino da anilina (**Figura 60**). Posteriormente, uma curva analítica foi construída (**Figura 61**) e obtida a seguinte equação da reta $y = 3,281 \cdot 10^{-8} + 0,014x$.

Figura 60 - VPD da anilina em eletrodo quitosana- Ag^+ .



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Figura 61 - Curva de calibração da anilina em eletrodo de carbono vítreo modificado com gel de quitosana-Ag⁺.

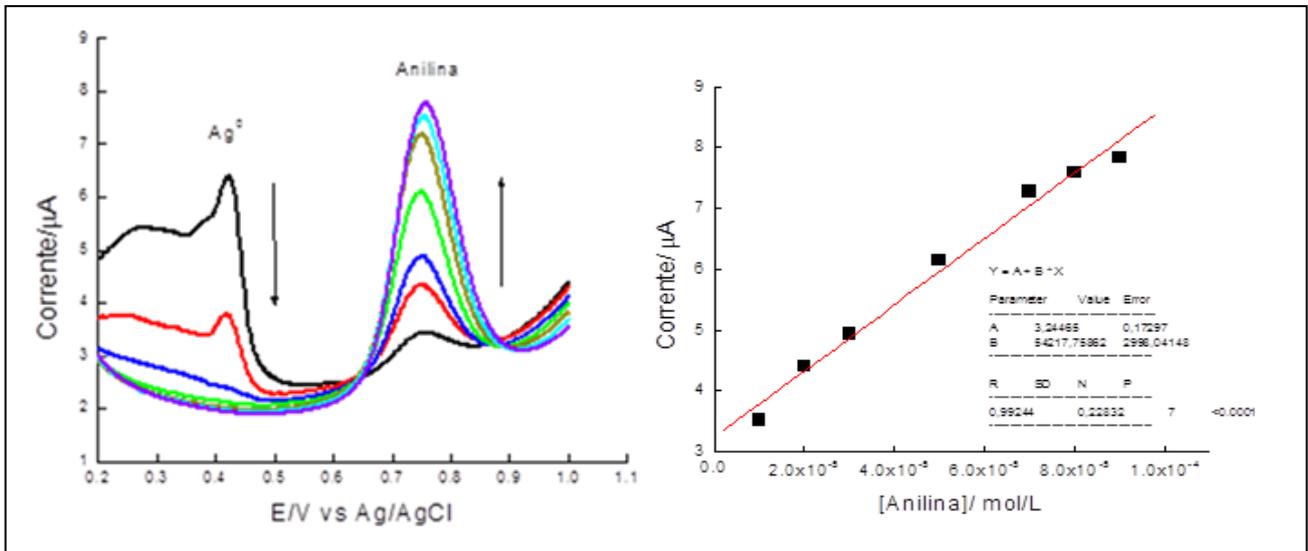


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Os estudos realizados demonstraram que ao decorrer do tempo, ocorre a formação de nanopartículas de prata. Conforme pode ser observado na VPD, inicialmente tem-se dois picos na oxidação, um referente a prata zero e o segundo referente a oxidação da anilina. No entanto, a medida que foi aumentando a concentração da anilina no meio, a prata foi gradativamente sendo convertida a Ag⁺ complexando com a quitosana, resultando no desaparecimento do pico após a terceira adição da anilina (**Figura 62**).

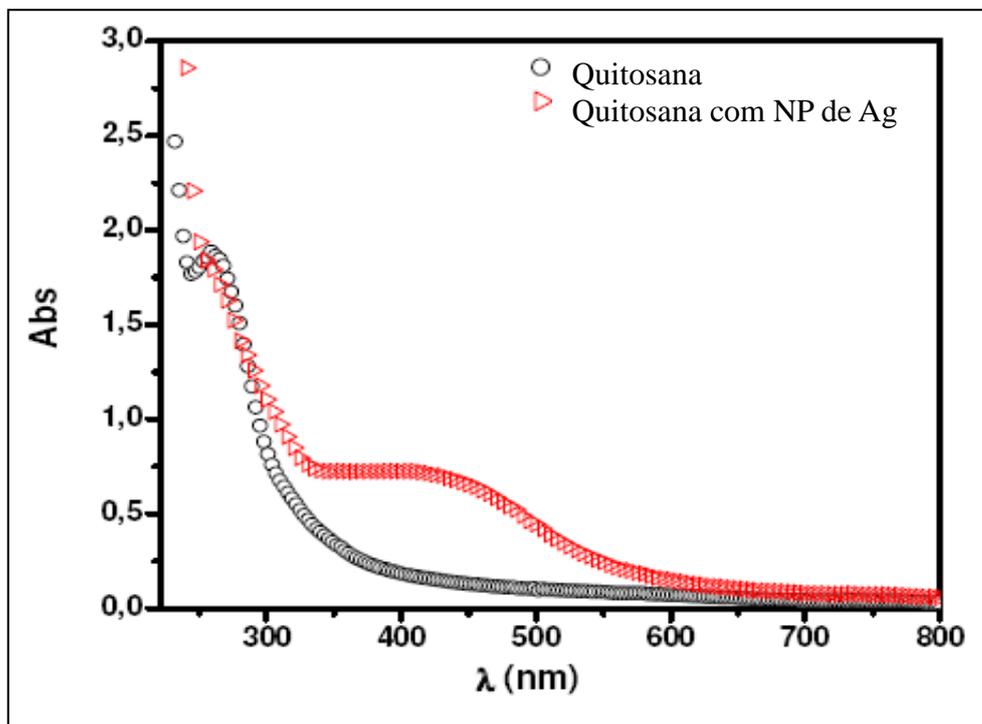
Na **Figura 63** está demonstrada a formação das nanopartículas de prata, mediante o aparecimento da banda de absorção em 450 nm, característica das nanopartículas. Na **Figura 64** pode ser observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) o tamanho médio das nanopartículas de prata.

Figura 62 - Curva de calibração da anilina em eletrodo de carbono vítreo modificado com gel de quitosana-Ag⁺ ao decorrer do tempo de síntese.



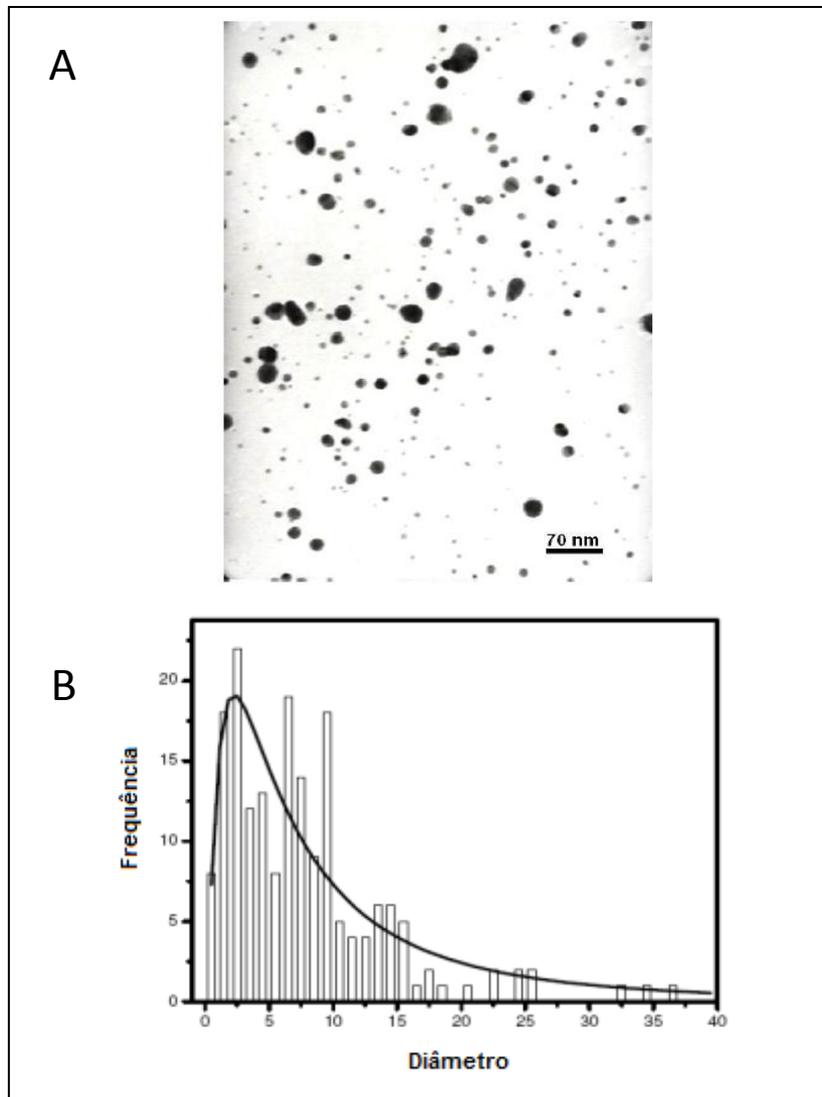
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Figura 63 - Espectro de absorção óptica da amostra, cujo número de partículas quitosana com NP foram crescidas em solução de quitosana.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Figura 64 - A. Microscopia de nanopartículas de prata crescidas em solução de quitosana.
B. Histograma das nanopartículas de prata.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

As nanopartículas apresentaram um diâmetro médio de 7,13 nm. O histograma (Figura 64 B) mostra que as partículas crescidas por esse método possuem tamanhos muito variados.

Apesar de não ter sido utilizada nos processos de adsorção, a preparação dos nanocompósitos quitosana-prata se mostra bem interessante em relação a sua aplicação para imobilização de enzimas, construção de biossensores, entre outras.

5.5.4 Avaliação dos dados eletroanalíticos para a anilina

Como sensibilidade (S) é a capacidade de discriminar concentrações similares do analito, a sensibilidade será tanto maior, quanto menor a diferença entre as concentrações do analito que resultem em sinais inequivocamente diferentes.

A sensibilidade do método deve permitir discriminar os sinais (Ψ_C) obtidos de uma solução que contenha traços do analito ($C > 0$), dos sinais de outra solução (Ψ_0) que não contenha o analito ($C = 0$), onde Ψ_0 representa os sinais dos brancos analíticos. Nesse sentido é imperioso conhecer os sinais dos brancos, que são os sinais espúrios gerados pelo instrumento e pelo processo de análise. Assim, surge o termo Limite de Detecção (LOD) que é definido como a menor concentração do analito que pode ser detectada.

$$C_{LOD} = \frac{\Psi_{branco} + 3 \cdot s_{branco}}{S}$$

O Limite de Quantificação (LOQ) é definido como “a menor concentração (C_{LOQ}) do analito que produz um sinal analítico (ψ_{LOQ}) e que pode ser determinada”. C_{LOQ} pode ser considerado como o limite inferior da faixa linear de trabalho e seu valor necessariamente será maior que C_{LOD} .

$$C_{LOQ} = \frac{\Psi_{branco} + 10 \cdot s_{branco}}{S}$$

O limite de detecção e limite de quantificação tal como a equação da reta das curvas analíticas estão representadas a seguir na **Tabela 6**.

Tabela 6 - Parâmetros analíticos do estudo eletroanalítico da anilina.

	Equação da reta	C_{LOD} (mol.L ⁻¹)	C_{LOQ} (mol.L ⁻¹)
Eletrodo de CV	$y = 1,2146 \cdot 10^{-7} + 0,01884x$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
Eletrodo de CV/QT	$y = 7,305 \cdot 10^{-7} + 0,0092x$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Eletrodo de CV/QT-Ag⁺	$y = 3,28156 \cdot 10^{-8} + 0,01411x$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

A partir dos dados da tabela, pode-se concluir que a técnica apresenta baixos valores de limite de detecção e de quantificação, o que implica que a técnica eletroquímica pode ser utilizada de maneira eficiente para a determinação da anilina em amostras de água de produção.

Em relação aos eletrodos utilizados, verifica-se uma proximidade entre os valores obtidos, no entanto, a utilização dos eletrodos modificados são mais apropriados, porque o processo de oxidação da anilina não bloqueia o eletrodo, situação essa que ocorre com o eletrodo de carbono vítreo.

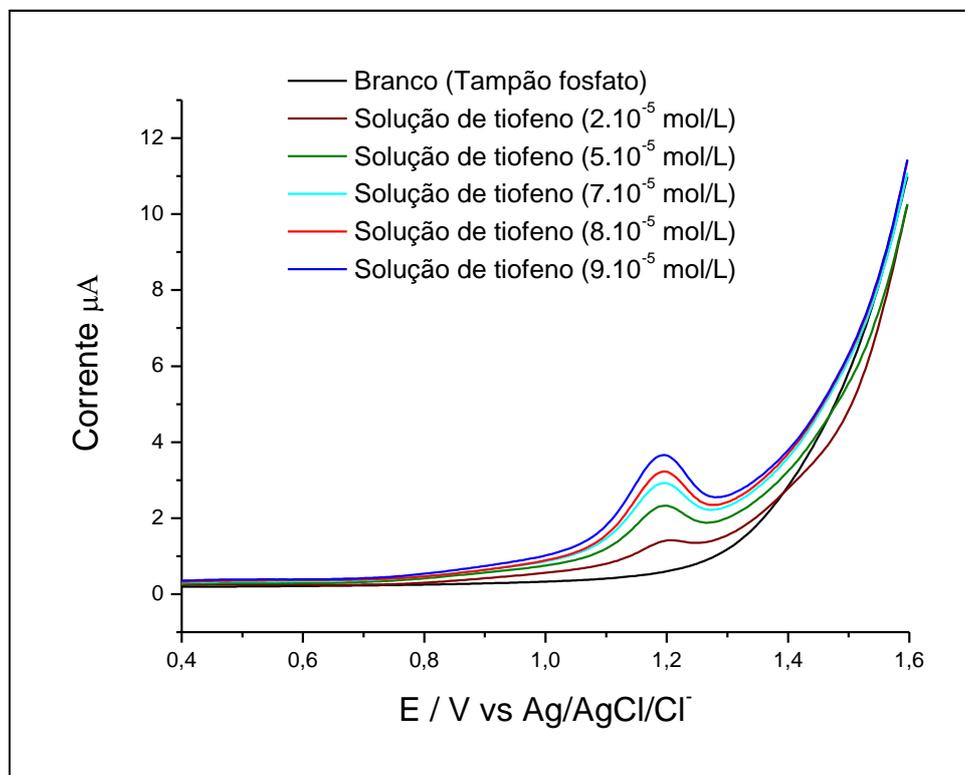
5.5.5 Curvas de calibração do tiofeno nos diferentes tipos de eletrodos

Seguindo o mesmo procedimento da anilina, a solução de tiofeno foi colocada em contato com o eletrodo de carbono vítreo (**Figuras 65 e 66**), eletrodo modificado com gel de quitosana (CV/QT) (**Figuras 67 e 68**) e eletrodo modificado com gel de quitosana-Ag⁺ (CV/QT-Ag⁺) (**Figuras 69 e 70**).

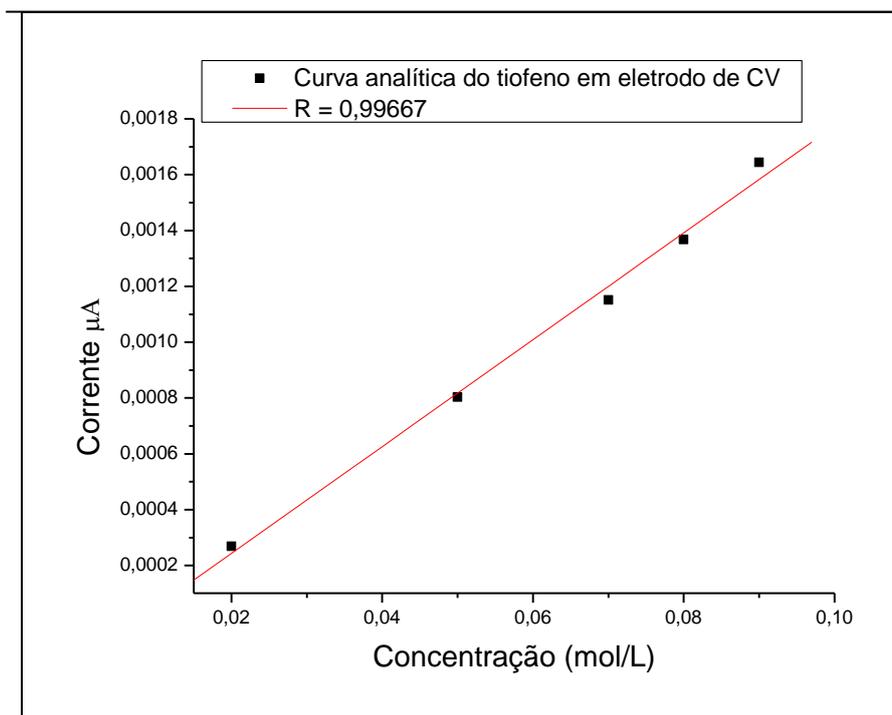
Vale ressaltar que o tiofeno, segundo estudos eletroquímicos e espectroscópicos, é o composto que apresenta uma maior interação com os adsorventes utilizados, tanto pelo método em batelada quanto por análise em fluxo.

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em meio tamponado com tampão fosfato com 20% de etanol, devido a baixa solubilidade do tiofeno em meio aquoso.

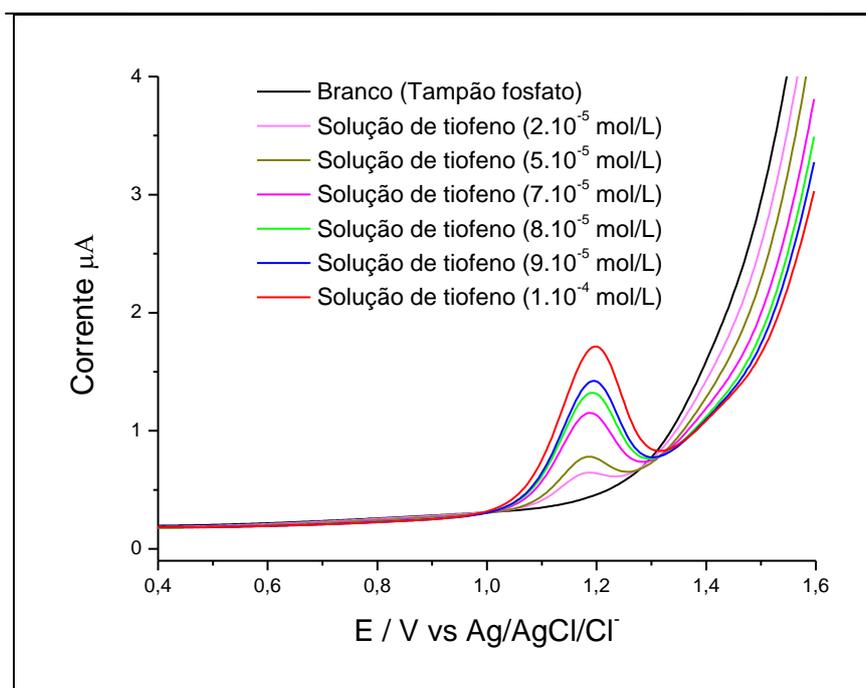
Figura 65 - VPD do tiofeno em eletrodo CV em meio tamponado.



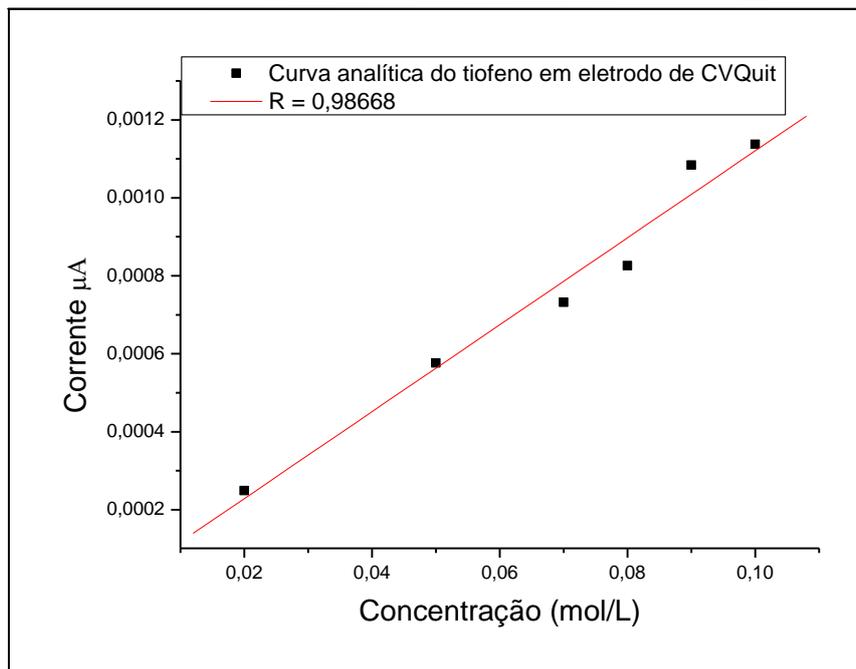
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Figura 66 - Curva de calibração do tiofeno em eletrodo de carbono vítreo.

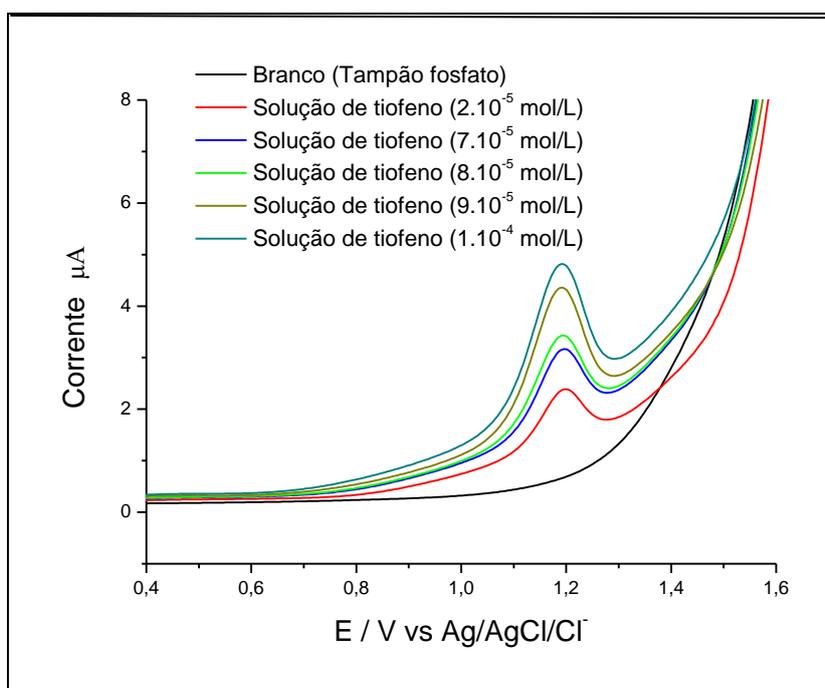
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Figura 67 - VPD do tiofeno em eletrodo CV/QT em meio tamponado.

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

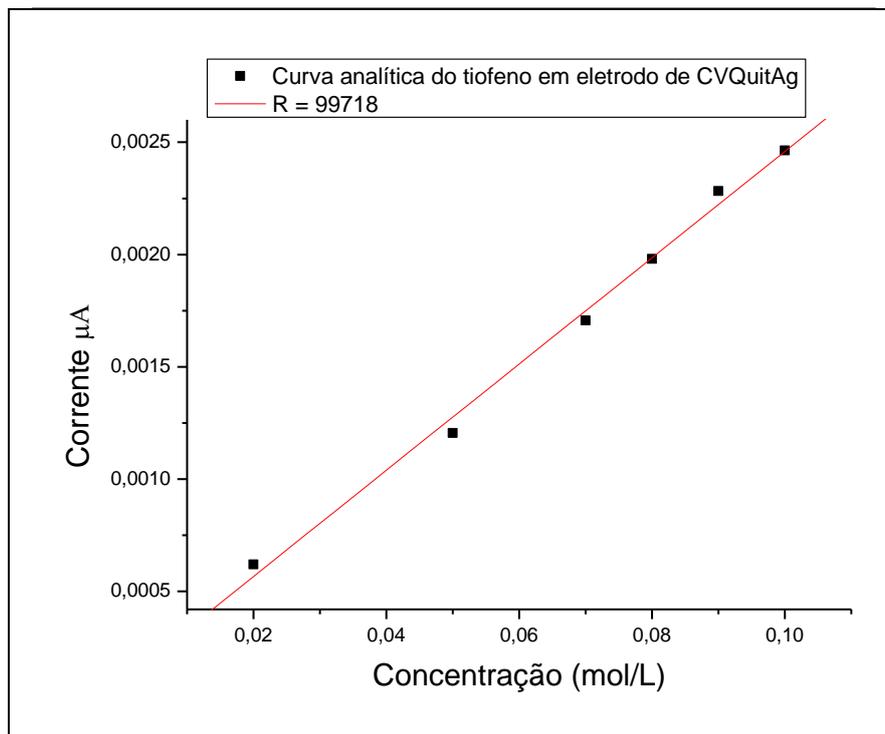
Figura 68 - Curva de calibração do tiofeno em eletrodo de CV/QT.

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Figura 69 - VPD do tiofeno em eletrodo CV/QT-Ag⁺ em meio tamponado.

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Figura 70 - Curva de calibração do tiofeno em eletrodo de CV/QT-Ag⁺.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

5.5.6 Avaliação dos dados eletroanalíticos para o tiofeno

Na **Tabela 7**, estão representados os parâmetros obtidos através das curvas de calibração obtidos para o tiofeno com diferentes tipos de eletrodos onde é possível constatar que o eletrodo CVQuitAg apresentou as melhores respostas eletroquímicas para o tiofeno, apresentando uma maior correlação entre os pontos da curva analítica e maior sensibilidade.

Tabela 7 - Parâmetros analíticos do estudo eletroanalítico para o tiofeno.

	Equação da reta	C _{LOD} (mol.L ⁻¹)	C _{LOQ} (mol.L ⁻¹)
Eletrodo de CV	$y = - 1,3930.10^{-7} + 0,01913x$	$7,8.10^{-6}$	$2,6.10^{-5}$
Eletrodo de CV/QT	$y = 5,5758.10^{-9} + 0,01115x$	$1,6.10^{-6}$	$5,4.10^{-5}$
Eletrodo de CV/QT-Ag⁺	$y = 9,3067.10^{-8} + 0,02366x$	$7,3.10^{-6}$	$2,4.10^{-5}$

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

5.6 Eletro-fenton

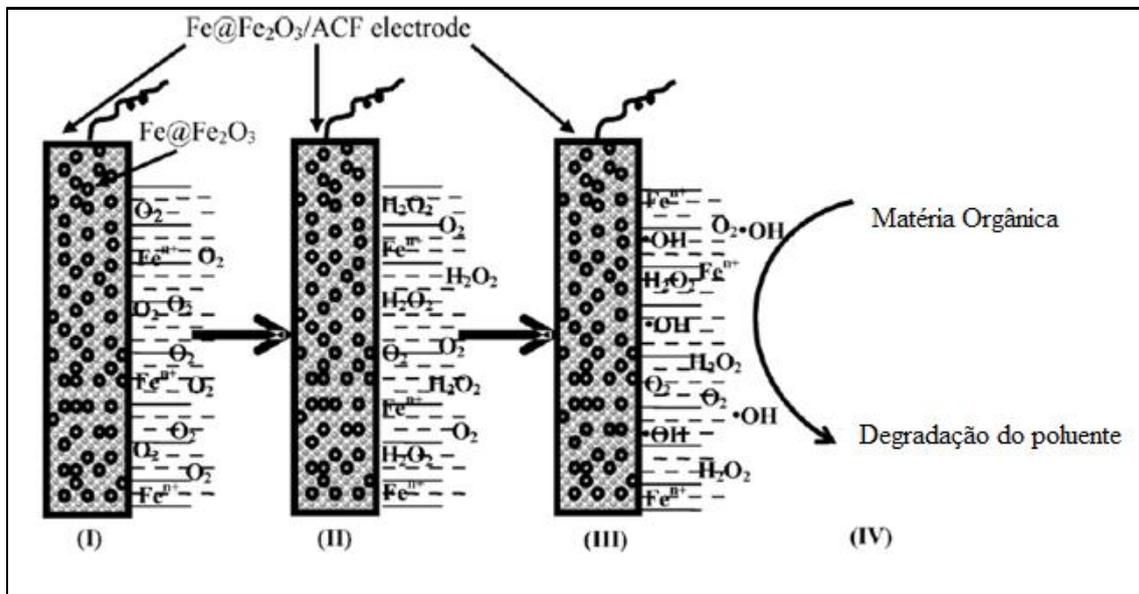
5.6.1 Incorporação das nanopartículas de Fe@Fe₂O₃ no feltro de carbono

Conforme descrito na metodologia, a síntese das nanopartículas ocorreu na presença do feltro de carbono.

O feltro de carbono é um material que possui excelentes características de adsorção, condutividade e catálise. Devido a sua grande área superficial aliado com suas demais características, o feltro de carbono por ser um eletrodo estável e pode ser utilizado para gerar eletroquimicamente peróxido de hidrogênio pela redução de oxigênio em sua superfície (DROGUI *et al*, 2001). O feltro de carbono foi colocado na solução no qual as nanopartículas estavam sendo produzidas. O sistema permaneceu sob agitação por 45 minutos. Após a agitação, o eletrodo foi retirado da solução, lavado e colocado para secar em uma estufa por 30 minutos sob uma temperatura de aproximadamente 40 °C.

Em termos gerais, a degradação da matéria orgânica ocorre de acordo com o seguinte esquema (**Figura 71**):

Figura 71 - Esquema de degradação da matéria orgânica: (I) Adsorção do oxigênio na superfície do eletrodo e a liberação de íons Fe para a solução; (II) Redução do oxigênio na superfície do eletrodo; (III) Formação de radicais hidroxila; (IV) Degradação do composto tóxico.

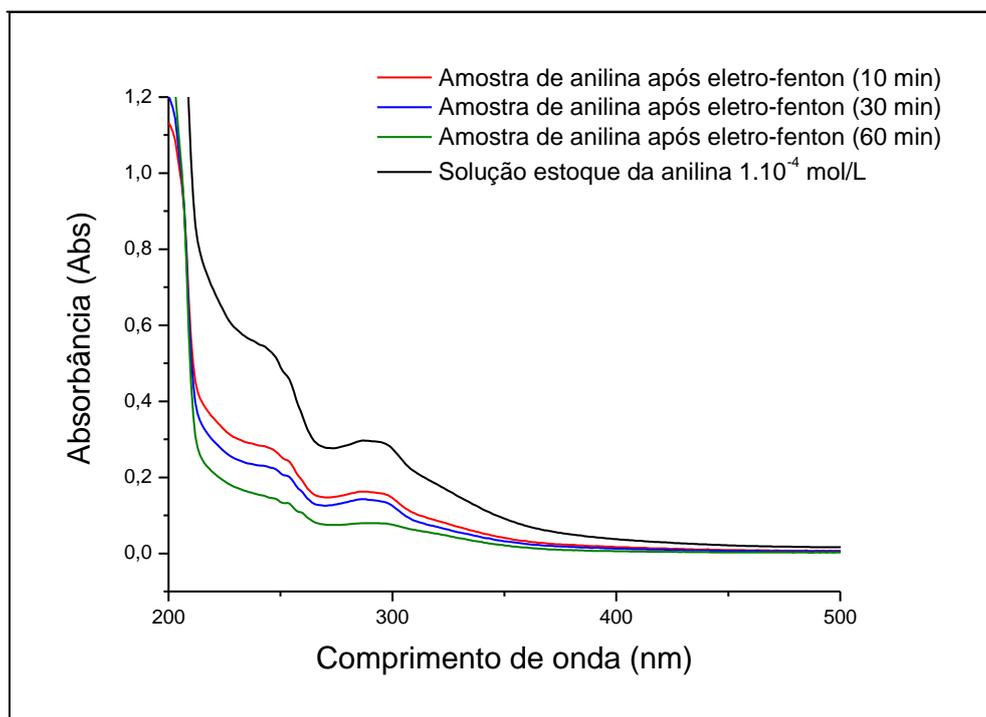


Fonte: Al *et al*, 2009.

5.6.2 Degradação da anilina

A eletro-fenton foi realizada de acordo com o procedimento descrito e os resultados foram acompanhados por um estudo espectroscópico na região UV/VIS. De acordo com os espectros obtidos, percebe-se que as bandas referentes a anilina, foram diminuindo progressivamente ao decorrer do tempo até praticamente desaparecer após 1 hora (Figura 72).

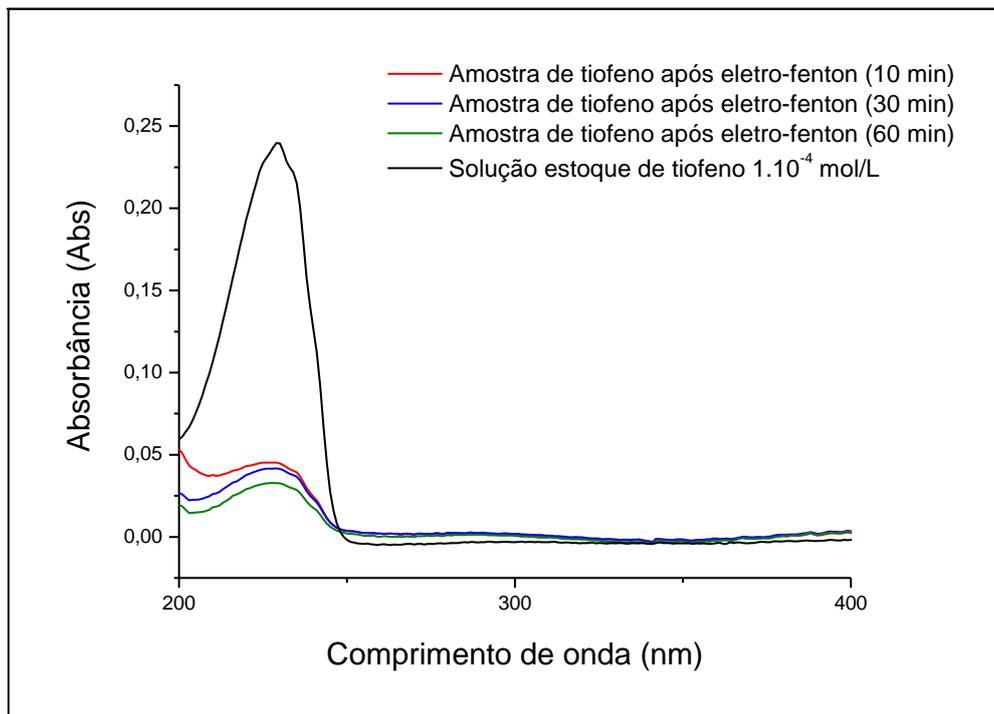
Figura 72 - Espectro da anilina ao decorrer do processo de eletro-fenton.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

5.6.3 Degradação do tiofeno

Com o tiofeno, assim como com a anilina, os resultados obtidos foram satisfatórios. Como pode ser visto na **Figura 73**, foi observado uma diminuição de 86% da banda de absorção referente ao tiofeno, indicando a sua eventual degradação.

Figura 73 - Espectro do tiofeno ao decorrer do processo de eletro-fenton.

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Os estudos demonstraram que de acordo com o procedimento adotado, é possível degradar esses compostos refratários presentes na água de produção em um curto intervalo de tempo.

Nesses aspectos, ao comparar os resultados obtidos com os resultados encontrados na literatura, é possível observar uma melhoria na eficiência e na cinética na remoção e degradação do tiofeno e da anilina pelo método proposto, tal como a melhoria no processo de adsorção com os adsorventes propostos, especialmente ao se usar a quitosana- Ag^+ .

Conforme estudos realizados, tem-se que a quitosana pode ser eletrodegradada pelo mesmo processo, com isso, fica como perspectiva promover a eletrodegradação desses poluentes incorporados nos adsorventes.

6 CONCLUSÕES

- Estudos eletroquímicos com a água de produção de petróleo demonstraram que espécies eletroativas presente no intervalo de potencial entre 1,200 a 1,800 V adsorvem fortemente no línter de algodão. Com a quitosana não houve mudanças significativas no voltamograma da água produzida por batelada, no entanto, foi observado um forte processo de adsorção com o línter de algodão.
- Estudos de caracterização da quitosana- Ag^+ foram realizados, e os resultados das técnicas (eletroquímica, SECM e RMN) indicaram a existência da formação do complexo.
- A quitosana modificada e o línter de algodão conseguiram adsorver os compostos tóxicos modelos presentes na água de produção de petróleo em um grau percentual significativo. A análise em fluxo tem a vantagem de ser uma técnica relativamente simples, sendo necessária uma quantidade mínima dos bioadsorventes para tratar quantidades altas de água de produção de petróleo.
- A escama de peixe, apesar de fornecer resultados inferiores aos outros adsorventes, se caracteriza como uma alternativa promissora devido a sua versatilidade e abundância na nossa região.
- A avaliação da capacidade de adsorção dos compostos tóxicos dos adsorventes, tal como o tempo de equilíbrio, demonstrou que a quitosana- Ag^+ apresentou a melhor resposta, possuindo uma maior capacidade máxima de adsorção dos compostos tóxicos avaliados, em um tempo menor. Tais resultados reforçam e confirmam os resultados obtidos por outras técnicas que foram utilizadas nesses estudos.

- Os estudos eletroanalíticos enfatizaram a interação da anilina e do tiofeno com os adsorventes utilizados. De acordo com os parâmetros analíticos e a facilidade operacional, o eletrodo de CV/QT-Ag⁺ demonstrou o melhor resultado.
- Os filmes de quitosana e quitosana-Ag⁺ apresentaram-se como meios promissores e práticos para adsorver o tiofeno e a anilina. O filme de quitosana foi devidamente caracterizado por FTIR, sem mudanças em suas características estruturais, e as diminuições das intensidades das bandas no espectro, ao submeter os filmes em solução de anilina e tiofeno, tanto para o filme de quitosana como para o filme de quitosana-Ag⁺, evidenciam a interação entre os compostos e os adsorventes.
- Estudos de eletro-fenton sugerem que os compostos tóxicos anilina e tiofeno podem ser eletrodegradados. Isso torna viável a possibilidade de promover a mineralização da matéria orgânica com os compostos tóxicos incorporados nos adsorventes.
- Tais resultados nos levam a considerar novos meios de tentar eliminar estes componentes tóxicos refratários da água de produção do petróleo.

7 PERSPECTIVAS

- Construir isotermas de adsorção objetivando conhecer o processo e o tipo de adsorção que envolve a análise, além de otimizar os resultados, realizando o procedimento de análise em fluxo em várias condições.
- Realizar um estudo de caracterização por SECM utilizando um método mais sensível a fim de detectar a atividade química dos adsorventes quitosana e quitosana-Ag⁺ com os compostos tóxicos ao se fazer o mapeamento da amostra.
- Otimizar as condições operacionais que envolvem a formação e a interação dos filmes a base de quitosana com anilina e tiofeno, tal como tempo de interação e a concentração ideal do gel.
- Promover a eletrodegradação dos compostos estudados, incorporados nos adsorventes, tal como propor métodos mais adequados para acompanhar o processo de degradação do tiofeno e da anilina.
- Remover os compostos tóxicos modelos avaliados em amostras reais de água de produção do petróleo.

REFERÊNCIAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Superintendência de Desenvolvimento e Produção – SDP, 5-13, 2011.

AI, Z., LI, J.; Design of a neutral electro-Fenton system with Fe@Fe₂O₃/ACF composite cathode for wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, 164, 18-25, 2009.

BARBOSA, C. M. M.; CHAGAS, F. G.; MACIEL, A. A. R.; Adsorção de tiofeno e propanotiol utilizando Zeólitas Y trocadas com metais de transição. **Congresso brasileiro de petróleo e gás**, 2004.

BARROS, T. T.; **Degradação Biológica de Águas de Produção de Petróleo Utilizando Reatores em Bateladas Sequenciais**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, UFAL, 2009.

CANELA, M. C.; CARVALHO, J. A.; Investigação da conversão fotocatalítica do tiofeno buscando maior degradação e tempo de atividade do catalisador. Sociedade brasileira de química, SBQ, 2009.

CARBALLA, M.; et. al.; **Water** , V. 38, p. 2918, 2004.

CASSELLA, R. J.; OLIVEIRA, E. P.; MAGALHÃES, O. I. B.; Direct determination of vanadium in high saline produce waters from offshore petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Elsevier**, 132, 67-79, 2005.

CEPETRO, Centro de Estudos de Petróleo. Disponível em: <http://www.cepetro.unicamp.br.html>. Acessado em 08 de Dezembro de 2011.

CERQUEIRA, A. A.; RUSSO, C.; MARQUES, M. R. C.; Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento da água de produção. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 1, 59-63, 2011.

CLASPAR – Empresa paraense de classificação de produtos; Normas de identidade, qualidade, embalagem a apresentação dos subprodutos e resíduos de valor econômico de algodão. Disponível em www.claspar.pr.gov.br. Acessado em 02 de Fevereiro de 2012

CHO, C.; KIM, I.; SEO, S.; **Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications**, 26 p. 1-21, 2008.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conamallegpesq>. Acessado em 12 de Dezembro de 2011.

CORTES, G.K.R. **Síntese e caracterização de híbridos a base de alginato de sódio e escamas de peixe para uso e remoção de espécies poluentes.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Sergipe, 2010.

CRITTENDEN, J. C.; SURI, R. P. S.; PERRAM, D. L. & HAND, D. W. **Decontamination of water using adsorption and photocatalysis.** *Wat. Res.*, V. 31, 3, p.411-418, 1997.

DOKCAL, E. R.; CAMPANA, S. P.; SOARES, J. P.; Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens. **Polímeros: Ciência e tecnologia.** V. 13, n. 04, 2003.

DROGUI, P.; ELMALEH, S.; RUMEAL, M.; Hydrogen peroxide production by water electrolysis: application to disinfection, *J. Appl. Electrochem.* 31, 877–882, 2001.

DUDLEY, B.; **BP statistical Review of World Energy. What's inside?** June, p 7-9, 2011.

EMBRAPA. Cultura do algodão herbáceo na agricultura familiar. Sistema de produção. Disponível em: <http://www.embrapa.br/sistemasdeprodução/algodão>. Acessado 04 de Dezembro de 2011.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H.; **Ozone Sci. Eng.** 9, 335, 1987

HANSEN, B.R. & DAVIES, S.R.H. Review of potential Technologies for the removal of dissolved components from produced water. **Chemical Engineering Research and Design**, 72, Part A, p. 176-88, 1994.

HIRANO, S.; MATSUDA, N.; **Carbohydr. Res.** 71, 334, 1979.

IBGE, Anuário Estatístico do Brasil. Disponível em: <http://www.cepa/usp.br/energia/petroleonobrasil.html>. Acessado em 04 de Dezembro de 2011.

INCE, N.H. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation. **Water Research**, 33, p.1080-1084, 1999.

JANSSON-CHARRIER, M.; G., E.; **Water Science and Technology**, 34 (10), 169-177, 1996.

KENNISH, M.J. **Practical handbook of estuarine pollution.** CRC Press, Ine. Boca Raton, Flórida, p. 524, 1996.

KONG, SUNG-HO; et al.; Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide. **Chemosphere**, 37, 8, p.1473-1482, 1998.

KURITA, K. **Chitin in Nature and Technology;** Plenum Press, 287, 1984.

LEITE, F.; Anales, **5° Encontro Sudamericano de Craqueo Catalítico**, Maceió, Brasil, agosto 2002.

LIU, X.D.; NISHI, N.; **Chitosan coated cotton fiber: preparation and physical properties**, 44 p. 233-238, 2001.

LU, L.R.; AL, Z.H. & ZHAVE, Z. Synthesis and characterization of Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires and nanoneedles. **Cryst. Growth Des**, 9, pag. 349-54, 2002.

MAJETI, N.V.; KUMAR, R. A review of chitin and chitosan applications, **Química Nova** 46 p. 1-27, 2000.

MARQUES, Jr. A. N.; **Biologia Marinha**. In: Interciência. Rio de Janeiro, p.311-34, 2002.

MATOS, V. P.; DUTRA, A. S.; QUEIROGA, V. P.; **Influência dos métodos de deslignamento químico e flambagem na qualidade fisiológica das sementes de três cultivares de algodão herbáceo**. Agropecuária técnica, V. 18, 1997.

MEDONÇA, M.C.M.; **Caracterização e tratabilidade de resíduos líquidos gerados em terminais de armazenamento de derivados de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, Engenharia Civil, 2004.

MELO. S. A.; NOGUEIRA. R. F.; Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quim. Nova**, Vol. 32, Nº 1, 188-197, 2009.

MENDES, A. A.; GIORDANO, R. L. C.; CASTRO, H. F.; Aplicação de quitosana como suporte para imobilização de enzimas de interesse industrial. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 5, 831-840, 2011.

MORAVIA, W. G.; LANGE, L. C.; AMARAL, M. C. S.; Avaliação do processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos caracterização do lodo gerado. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 8, 1370-1377, 2011.

NOGUEIRA, R. F. P.; et. al.; Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 1, 188-197, 2009.

NOVA QUÍMICA. Comércio de produtos químicos LTDA. A história do petróleo no Brasil. Disponível em: < <http://www.novaquimica.wordpress.com/2008/08/05/a-historia-do-petroleo-no-brasil-2/>. Acessado em 22 de Setembro de 2011.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A.; Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of the Total Environment** 409, 4141–416, 2011.

ORMOND, J. G. P.; **Glossário de termos usados em atividades agropecuárias, florestais e ciências ambientais**, BNDS, p. 179, 2006.

PERGHER, S. B. C.; MALVESTI, A. L., SCHERER, R. P.; Estudo de adsorção de compostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 1, 34-37, 2009.

PETER, M. G. J. Macromol. **Science-Pure and Applied Chemistry** A32 (4): 629-640, 1995.

PETROBRAS. Disponível em: <http://portalep.petrobras.com.br/UNSEAL/>. Acessado em Abril de 2009.

PINHO, A., **Pré-sal**. Editora legal. Rio de Janeiro, p 223 – 234, 2008.

QUANXING, Z.; CHAO, L.; JIANGUO, C.; Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of aniline compounds from aqueous phase onto bifunctional polymeric adsorbent with sulfonic groups. **Chemosphere** 61, p. 502–509, 2005.

QUIAN, W.; WEI, D.; Facile synthesis of Ag and Au nanoparticles utilizing chitosan as a mediator agent. **Colloids Surf B Biointerfaces** 15;62(1): p. 136-42, 2008.

RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; FREITAS, L. S.; Atual estágio do desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 10, 1704-1716, 2011.

REIS, M. G.; BRUNCHA, G.; LUZ, C. C.; Estudos de biodegradação de óleo diesel por consórcio microbiano coletado em Porto Velho – RO, Amazônia. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 5, 775-779, 2011.

SABINO, A.R. **Estudo eletroquímico de agroquímicos em eletrodo modificado com complexo quitosana-Ag⁺**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alagoas, 2011.

SALES, P. F.; PEREIRA, R. A.; RESENDE, R. F.; Estudo da adsorção de azul de metileno em linter de algodão tratado quimicamente. **34ª Sociedade Brasileira de Química**, SBQ, 2011.

SEGUI, P. N.; **Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da utilização de nitrato, em água produzida proveniente da extração de petróleo**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2009.

SILVA, C. R. R.; **Curso de especialização e gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria**. Escola politécnica – Departamento de hidráulica e saneamento, 2000.

SILVERS, R.; BUHR, F.; Schwalbe, H.; The Molecular Mechanism of Spider-Silk Formation. **Angewandte Chemie International Edition**, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; **Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos**. 6ª ed. LTC, 2000.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª edição. Rio de Janeiro. Interciência: Petrobrás, 2004.

TONG, P.; BABA, Y.; AACHI, Y. & KAWDAZU, K. **Chem. Letters**, 1529, 1991.

VIEIRA, E.F.S.; SANTOS, E.B.; CESTARI, A.R. & BARRETO, L.S. Caracterização de escamas do peixe Piau (*Leporinus elengatus*) e sua aplicação na remoção de Cu(II) em meio aquoso. **Química Nova**, 32, p. 134-38, 2009.

YE, X.; YANG, Q.; WANG, Y. & LI, N. **Removal and recovery of Hg(II) from aqueous solution using chitosan-coated cotton fibers**, 167 p. 717-727, 2009.

YU, L.; TAY, J. H.; State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. **Biotechnology Advances** 22, p. 533–563, 2004.

ZANGER, K. e ARMITHEE, M. **Silver and Gold NMR. Metal-based drugs**, 6, 1999.

ZANTA, C. L.; TONHOLO, J.; SILVA, S. R.; Aplicação de processos oxidativos avançados para o tratamento de água produzida de petróleo. Trabalho publicado nos Anais do **3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2004.