



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

JORDAN LIMA SOARES

**TRATAMENTO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS EM ÁGUA DERIVADA DO
PROCESSAMENTO DE AREIAS BETUMINOSAS**

FORTALEZA

2018

JORDAN LIMA SOARES

TRATAMENTO DE ÁCIDOS NAFTÂNICOS EM ÁGUA DERIVADA DO
PROCESSAMENTO DE AREIAS BETUMINOSAS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S654t Soares, Jordan Lima.
Tratamento de ácidos naftênicos em água derivada do processamento de areias betuminosas / Jordan Lima Soares. – 2018.
39 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.
1. Processos de Oxidação Avançadas. 2. Betume. 3. Ácidos Naftênicos. I. Título.

CDD 660

JORDAN LIMA SOARES

TRATAMENTO DE ÁCIDOS NAFTÂNICOS EM ÁGUA DERIVADA DO
PROCESSAMENTO DE AREIAS BETUMINOSAS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Química do Departamento de
Engenharia Química da Universidade
Federal do Ceará, como parte dos requisitos
para obtenção do diploma de graduação em
Engenharia Química.

Aprovado em: 15/ 06 / 2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª. Dr.^a. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (Examinadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Mestre José Francisco Romero Yanes (Examinador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

A CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana, pela excelente orientação.

Aos professores participantes da Banca examinadora Prof^a. Dr^a. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar, Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana e Mestre José Francisco Romero Yanes pelo tempo, pelas valiosas, colaborações e sugestões.

Aos colegas da turma de graduação, pelo apoio, companheirismo, reflexões, críticas e sugestões recebidas.

Aos meus pais, Vicente e Lu, pelo infinito apoio e suporte.

Aos meus irmãos, Nicholas e Matheus, que tornaram meus dias mais felizes.

“Tudo no mundo começou com um sim.
Uma molécula disse sim a outra molécula
e nasceu a vida” (Clarice Lispector).

RESUMO

A indústria petrolífera produz uma grande quantidade de água processada de areias betuminosas (APAB) no processo do betume. Os constituintes de APAB incluem hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), sais (Na^+ , K^+ , Cl_2^- , SO_4^{-2} , e HCO_3), metais (Al, B, Sb, Ba, Co, Ni, Mg, Mn, Fe e Si), e uma complexa mistura natural de ácidos carboxílicos alifáticos e alicíclicos conhecidos como ácidos naftênicos (ANs). ANs são compostos tóxicos que afetam a saúde humana e o meio ambiente. Utilizar tecnologia de tratamento adequado para a remoção desses compostos da água é uma tarefa árdua, devido a sua composição molecular e aos altos custos operacionais do processo. Tratamentos biológicos convencionais não são efetivos para a degradação de areias betuminosas em níveis significativos, devido a sensibilidade dos microrganismos, salinidade da água e toxicidade das amostras. Processos de Oxidação Avançadas (POA) são processos químicos bastante efetivos para a degradação de moléculas complexas nas quais tratamentos biológicos não são adequados. Para um tratamento eficiente em escala industrial, o processo de oxidação requer intensificadores reacionais, como a adição de sais, tratamento com luz ultravioleta, uso de ultrassom, quantidades enormes de energia elétrica e várias outras combinações químicas que são muito caras e inviáveis para aplicações industriais. Os objetivos desse projeto são de investigar os efeitos de tratamento híbrido que se baseia na combinação de tratamento químico e biológico para a oxidação de ácidos naftênicos presentes em APAB. As condições operacionais ótimas foram estabelecidas para o pré tratamento da APAB usando UV, H_2O_2 e a combinação de UV/ H_2O_2 , seguido pela remoção de produtos da oxidação por tratamentos biológicos. O efeito da dosagem de agentes oxidantes e tempo de reação no processo de pré tratamento foi estudado. A combinação de UV/ H_2O_2 foi o processo mais efetivo, comparado com os outros tratamentos, mostrando uma remoção de 46% de compostos fracionados de ácidos naftênicos (CFANs) e uma diminuição de 56% de Demanda Química de Oxigênio (DBO). O tratamento microbiano das amostras pela combinação de UV/ H_2O_2 foi realizada e o processo foi otimizado para maximizar a remoção de compostos fracionados de ácidos naftênicos.

Palavras-Chave: Processos de Oxidação Avançadas, Ácidos Naftênicos, Betume.

ABSTRACT

Oil sands industries produce a large amount of oil sands processed water (OSPW) in the refining processes of bitumen. The constituents of OSPW include polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), salts (Na^+ , K^+ , Cl_2^- , SO_4^{-2} , and HCO_3), metals (Al, B, Sb, Ba, Co, Ni, Mg, Mn, Fe, and Si), and a complex mixture of naturally occurring aliphatic and alicyclic carboxylic acids known as naphthenic acids (NAs). NAs are toxic compounds that affect human health and the environment. Using suitable treatment technologies for the removal of these compounds is a challenging task, due to their high molecular composition and the high operational cost of the treatment process. Conventional biological treatment processes are not effective for the degradation of oil sands industrial wastewater due to the sensitivity of microorganisms, water salinity, and toxicity of the samples. Chemical oxidation is very effective for the degradation of complex molecules where biological treatments are not amenable. For efficient chemical treatment on an industrial scale, the oxidation process may require reaction boosters such as the addition of metal salts, treatment with UV and ultrasound, huge electrical power, and various other chemical combinations that are very expensive and not feasible for industrial applications. The objective of this project is to investigate the effect of a hybrid treatment system based on the chemical and biological methods for the oxidation of naphthenic acids present in OSPW. The optimum operating conditions are established for the pretreatment of OSPW using UV, H_2O_2 and the combination of UV/ H_2O_2 , followed by the removal of oxidation products by microbial treatments. The effect of dosage of oxidizing agents and reaction time on the pretreatment of OSPW was studied. The UV/ H_2O_2 combined pretreatment process was the most effective, compared to the other treatment processes, showing the removal of 46% Naphthenic acid fractional compounds (NAFCs) and 56% Chemical Oxygen Demand (COD). The microbial treatment of the UV/ H_2O_2 pretreated samples was carried out and the process was optimized for maximum removal of naphthenic acid fractional compounds.

Keywords: Advanced Oxidation Process, Naphthenic Acids, Bitumen.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Reservas de areias betuminosas.....	15
Figura 2	Estrutura Típica de ácidos naftênicos.....	16
Figura 3	Um reator UV de quartzo de mercúrio de 450W de média pressão: (a) visão fotográfica e (b) visão esquemática.....	18
Figura 4	Materiais e métodos utilizados: (a) APAB, (b) Extração em fase solida, (c) Corrente de N ₂ gasoso para remover o solvente eluido e (d) espectrômetro de massa ThermoScientific LTQ Orbitrap Velos.....	21
Figura 5	Efeito do tratamento UV na remoção de CFANs e DBO de APAB.....	24
Figura 6	Efeito do tratamento de H ₂ O ₂ na remoção de CFANs de APAB.....	25
Figura 7	Efeito de tratamento de H ₂ O ₂ na remoção de DBO de APAB.....	26
Figura 8	Efeito do tratamento UV/H ₂ O ₂ na remoção de CFANs de APAB.....	27
Figura 9	Efeito do tratamento UV/H ₂ O ₂ na remoção de DBO de APAB.....	28
Figura 10	Efeito do tratamento com TiO ₂ na remoção de CFANs de APAB.....	29
Figura 11	Efeito do tratamento com TiO ₂ na remoção de CFANs de APAB.....	30
Figura 12	Efeito do tratamento UV/TiO ₂ na remoção de CFANs de APAB.....	31
Figura 13	Efeito do tratamento UV/TiO ₂ na remoção de DBO de APAB.....	32
Figura 14	Espectro LTQ Orbitrap Velos de amostras de (a) APAB; (b) tratamento com UV; (c) tratamento com H ₂ O ₂ ; (d) tratamento com UV/H ₂ O ₂ ; e) tratamento com TiO ₂ ; f) tratamento com UV/TiO ₂ . Condições Experimentais: UV de 450 W, 25 ppm de H ₂ O ₂ , 25 ppm de TiO ₂ e tempo de reação de 15 min.....	33
Figura 15	Comparação entre os métodos para a degradação de CFANs em APAB.....	34
Figura 16	Comparação entre os métodos para a degradação de DBO em APAB.....	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Diretrizes ambientais para APAB e objetivos de tratamento.....	14
Tabela 2	Potenciais padrão de varias substancias.....	17
Tabela 3	Caracterização de APAB.....	19
Tabela 4	Tratamento UV na degradação de CFANs e DBO em APAB.....	23
Tabela 5	Efeito da concentração de H ₂ O ₂ na remoção de CFANs e DBO de APAB.....	25
Tabela 6	Efeito do tratamento UV/H ₂ O ₂ em APAB na remoção de CFANs e DBO.....	27
Tabela 7	Efeito do tratamento de TiO ₂ em APAB para a remoção de CFANs e DBO.....	29
Tabela 8	Efeito do tratamento de TiO ₂ /UV em APAB para a remoção de CFANs e DBO...31	
Tabela 9	Efeito de tratamento microbiano aeróbio e anaeróbio por 21 dias na remoção de CFANs em APAB.....	35
Tabela10	Efeito de tratamento microbiano aeróbico e anaeróbico por 21 dias na remoção de DBO na APAB.....	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBIE	Canadian Bureau for International Education
AN	Ácidos Naftênicos
POA	Processos de Oxidação Avançado
APAB	Água Processada de Areias Betuminosas
CFAN	Compostos Fracionados de Ácidos Naftênicos
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
HAP	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos
ESI	Ionização de Eletro Spray

SUMÁRIO

1. Introdução	13
2. Materiais e Métodos.....	18
2.1 Materiais.....	18
2.2 Preparação de amostra de APAB.....	19
2.3 Análise de DBO.....	19
2.4 Quantificação de CFANs.....	19
2.5 Quantificação da espectroscopia de massa.....	20
2.6 Metodologia do tratamento Biológico.....	21
3. Resultados e Discussão.....	23
3.1 Efeito da Radiação Ultravioleta (UV).....	23
3.2 Efeito do Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂).....	24
3.3 Efeito da Radiação UV combinada com H ₂ O ₂	26
3.4 Efeito do Dióxido de Titânio (TiO ₂).....	28
3.5 Efeito da Radiação UV combinada com TiO ₂	30
3.6 Efeito do tratamento microbiano na remoção de CFANs de APAB pré tratada.....	34
4. Conclusão.....	36
5. Trabalhos futuros.....	36
6. Referências.....	38

1. INTRODUÇÃO

Alberta, uma das províncias Canadenses, é a terceira maior detentora de reservas de petróleo, possuindo aproximadamente 168 bilhões de barris espalhados em uma área de 142,200 km³ (Departamento de Energia de Alberta, 2014). De acordo com Syncrude Canada e Suncor Energy, são necessários três barris de água para processar cada barril de petróleo usando as tecnologias conhecidas (Syncrude Canada Limited, 2005; Suncor Energy Incorporated, 2005). Em 2008, Alberta produziu 1.85 milhões de barris de petróleo por dia. A estimativa para 2018 é de 3.1 milhões de barris por dia. Com esse aumento na produção, esperasse produzir 9.3 milhões de barris de água processada de areias betuminosas (APAB) por dia (ERCB ST98-2009). APAB, que é moderadamente alcalina e salina, normalmente vem de betume e do processo de extração de água quente que utiliza água e hidróxido de sódio a uma temperatura de reação de 80°C. APAB contém contaminantes orgânicos como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), sólidos dissolvidos totais (Na⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄⁻², e HCO₃), metais (Al, B, Sb, Ba, Co, Ni, Mg, Mn, Fe, e Si), e uma complexa mistura natural de ácidos carboxílicos alifáticos e alicíclicos conhecido como ácidos naftênicos (ANs) presentes em uma concentração de 50 a 120 mg/L em lagoas (Rogers et al., 2002).

Os ácidos naftênicos (ANs) e os compostos fracionados de ácidos naftênicos (CFANs) são tóxicos para animais, biota aquática e humanos, causando toxicidade dérmica, irritação da pele e dos olhos, tosse e afeta a fertilidade em organismos em desenvolvimento (USCG, 1999). APAB também interrompe a função endócrina e reduz a produção de testosterona e os níveis de 17β-estradiol no plasma de peixes e animais (Lister et al., 2008). Além disso, causa corrosão em unidades de refinaria e tubulações. Devido a preocupações ambientais, a Alberta Environmental Protection and Enhancement Act e a Agência de Proteção Ambiental dos EUA proibiram a produção de grandes volumes de APAB. No Canadá, a concentração máxima permitida para ANs é fixada de 1 a 5 mg /L. A concentração típica de ANs encontrada em APAB é de 50 a 120 mg/L. Nesse caso, a remoção de NA a 90% a 99% é necessária para cumprir os regulamentos ambientais (Erik, 2008). O limite admissível de poluentes na água, conforme sugerido pelos limites de descarga industrial EPEA (Alberta Environment, 1999), Goldar Associates Limited, 2002, CCME, 2005, são apresentados na Tabela 1.

Devido a isso, mais de 840 milhões de m³ de APAB estão atualmente armazenados em lagoas na região de áreas betuminosas do Athabasca (Figura 1) (ERCB, 2010a).

Tabela 1 - Diretrizes ambientais para APAB e objetivos de tratamento.

Poluente (mg/L)	Água de lagoas de areias betuminosas ^a	Orientações Ambientais (mg/L)				Objetivo de Tratamento (% de remoção)
		CEQG ^b	EPEA ^c	USEPA ^d	outros	
Amônia	14	1.4	5	0.8-1.3 ^e	-	64-93
Bicarbonato	775-950	-	-	-	500 ^f	50
Cloreto	80-540	-	250-500	-	150 ^g	70
Sulfato	218-290	-	-	-	50 ^g	80
SDT	1900-2221	-	-	-	1340 ^h	50-60
DBO	<10-70	-	25	-	-	<65
DCO	86-973	-	200	-	-	<80
Ácidos Naftênicos	50-70	-	-	-	30 ⁱ 5 ⁱ 1 ^k	20-70 90 99
Óleo e gordura	9-92	Sem odor ou brilho visível	5-10	1% de 96 h LC 50 para biota selecionado	35 ^l	<90
Tolueno	<0.01-3	0.002	-	1.3 ^m	-	<99
HAPs	0.01	10 ⁻⁵ ⁿ	-	-	-	>99
Cromo	0.003-2	-	-	0.074 ^o	-	<63
Chumbo	0.04-0.19	-	-	0.0025 ^o	-	94-99
Zinco	0.01-	3.2	-	0.12 ^o	-	96

SDT: Sólidos Dissolvidos Totais, DBO: Demanda Biológica de Oxigênio, DCO: Demanda Química de Oxigênio, HAP

^a MacKinnon and Boerger, 1986; Gulley, 1992; Siwik et al., 2000; Leung et al., 2001; Kasperski, 2001; MacKinnon, 2004.

^b CEQG, Canadian Environmental Quality Guidelines, diretrizes de água de superfície para proteção de vida aquática. (CCME, 2005).

^c EPEA, Environmental Protection and Enhancement Act, exemplo de limites de descarga máxima para várias indústrias de Alberta (Alberta Environment, 1999), diretriz média mensal para DBO (Alberta Environment, 1997).

^d USEPA, United States Environmental Protection Agency, Critério de qualidade de água para proteção da vida aquática (USEPA, 1999).

^e USEPA concentração média de 30 dias a pH de 8.0 a 8.3.

^f Toxicidade de NaHCO₃ (zooplankton) de 10 meq.HCO₃/L (Mount et al., 1997)

^g Diretriz de água ambiental (Government of British Columbia, 2000).

^h Diretriz Geral citado pela SETAC (2004), efeitos podem variar com Mistura iônica.

ⁱ Valor Microtox LC₅₀ para Mistura comercial de ácidos naftênicos (Herman et al., 1994).

^j Toxicidade para peixes em Mistura comercial de ácidos naftênicos (Patrick et al., 1968).

^k Concentração em águas de superfície (Headley and McMartin, 2004).

^l USEPA Diretriz de Limitação de Efluentes, Agriculture and Wildlife Category, National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES).

^m USEPA diretrizes de água potável.

ⁿ Critérios para compostos individuais.

^o Concentração em dureza = 100 mg/L CaCO₃



Figura 1 Reservas de areias betuminosas.

Na visão da rápida expansão da indústria de areias betuminosas, novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para tratar grandes quantidades de APAB. Uma combinação de diferentes processos, incluindo processos químicos, físicos e biológicos são utilizados no tratamento de compostos fracionados de ácidos naftênicos (CFANs) para reduzir a toxicidade e restaurar ecossistemas aquáticos sustentáveis (Allen, 2008). Estes processos incluem oxidação avançada (fotocatalise) (Mishra et al., 2010), ozonação (Scott et al., 2008; Martin et al., 2010), adsorção (Janfada et al., 2006; Gamal El-Din et al., 2011), e bioremediação (Herman et al., 1994; Quagraine et al., 2005; Huang et al., 2012; D'souza, 2012).

Os ácidos naftênicos (ANs) e seus compostos fracionados (CFANs) contêm grupos carboxila e são descritos pela fórmula geral de $C_nH_{2n+z}O_2$. Nesta fórmula 'n' indica o número

de carbono e 'z' é zero, ou um número inteiro negativo, que especifica a deficiência de hidrogênio resultante da formação do anel. O número de anéis no composto pode ser calculado pelo valor absoluto de z dividido por 2 (Clemente and Fedorak, 2005). As estruturas propostas que representam diferentes grupos z são mostradas na Figura 2 (Headley et al., 2009).

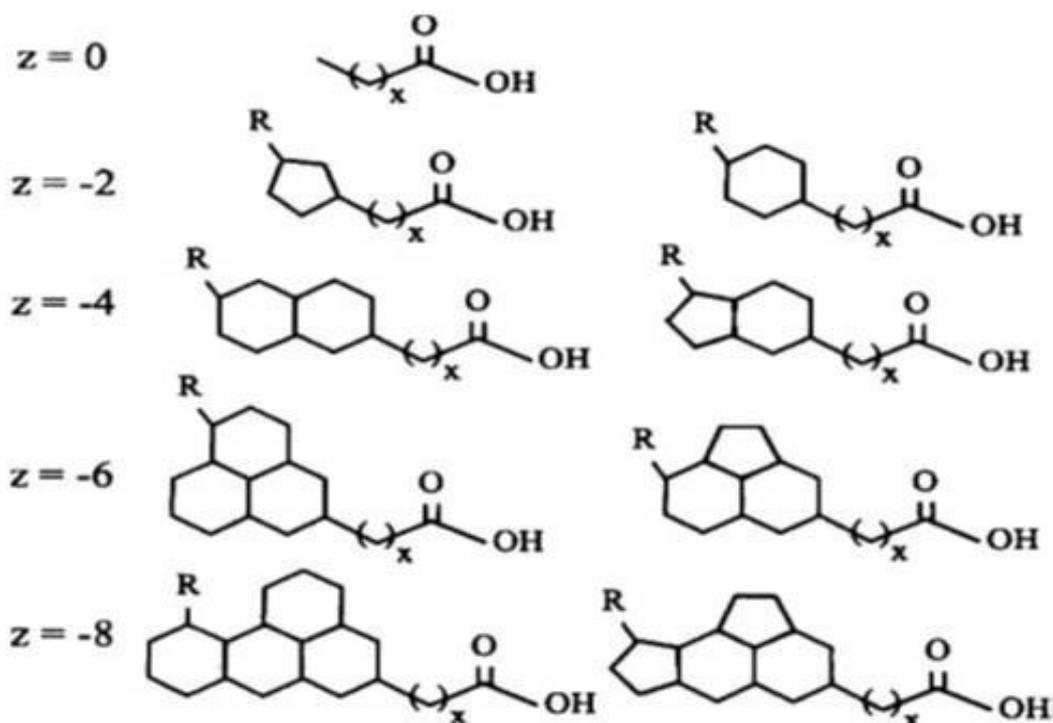


Figura 2 Estrutura típica de ácidos naftênicos (Headley et al., 2009).

O baixo peso molecular dos CFANs e HAPs mais simples os tornam possíveis de serem degradados por tratamento biológico (Cerniglia, 1984, 1992, 1997). Tratamentos químicos são mais eficientes e efetivos no tratamento de compostos fracionados de ácidos naftênicos de maior peso molecular e oferecem uma opção de tratamento alternativo para superar as limitações da biorremediação (Goi and Trapido, 2004). Técnicas de oxidação avançada como ozonação (Martin et al., 2010; Gamal et al., 2011; He et al., 2011) e UV/H₂O₂ (Fischer et al., 1983; Przemysław et al., 2010) tem sido usada para a decomposição de ácidos naftênicos. Estes métodos se baseiam na remoção de elétrons de espécies químicas, aumentando seu grau de oxidação. As reações são termodinamicamente espontâneas, porem extremamente lentas sem a adição de luz ultravioleta. A luz ultravioleta, fornece energia para as moléculas, permitindo a fotólise dos compostos. Peroxido de hidrogênio, quando combinado com UV, age através da geração de radicais livres. O mecanismo da reação dos radicais hidroxila com CFANs não foi examinado propriamente, mas Drzewicz e

colaboradores (2010) reportou que a radical hidroxila abstrai hidrogênio da cadeia alifática de ácidos carboxílicos alifáticos típicos. Abaixo, potenciais-padrão de redução de várias substâncias (Lima, 1998; Rajeshwar e Ibanez,1997).

Tabela 2 - Potenciais padrão de várias substâncias

Substância	Potencial padrão de redução
Radical Hidroxila, OH•	+2,77
Ozônio, O ₃	+2,07
Peróxido de hidrogênio, H ₂ O ₂	+1,77
Permanganato, MnO ₄	+1,67
Hipoclorito, ClO ₄	+1,43
Cloro, Cl ₂	+1,36
Titânio, Ti	+1,33
Oxigênio, O ₂	+1,23

Em estudos prévios, a combinação de tratamento químico (UV/H₂O₂) e biológico (aeróbio e anaeróbio) foi investigado para a degradação de compostos fracionados de ácidos naftênicos (CFANs) em APAB (Oppenländer, 2003; Pera-Titus et al., 2004; Quagraine, Headley e Peterson, 2005). A aplicação de tratamento químico e biológico combinado foi usado para comparar a viabilidade da degradação dos CFANs em APAB.

Os objetivos desse projeto são de investigar os efeitos de tratamento híbrido que se baseia na combinação de tratamento químico e biológico para a oxidação de ácidos naftênicos presentes em APAB. As condições operacionais ótimas foram estabelecidas para o pré tratamento da APAB usando UV, H₂O₂ e a combinação de UV/H₂O₂, seguido pela remoção de produtos da oxidação por tratamentos biológicos. O efeito da dosagem de agentes oxidantes e tempo de reação no processo de pré tratamento foi estudado. A combinação de UV/H₂O₂ foi o processo mais efetivo, comparado com os outros tratamentos, mostrando uma remoção de 46% de compostos fracionados de ácidos naftênicos (CFANs) e uma diminuição de 56% de Demanda Química de Oxigênio (DBO). O tratamento microbiano das amostras pela combinação de UV/H₂O₂ foi realizada e o processo foi otimizado para maximizar a remoção de compostos fracionados de ácidos naftênicos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Visando a aplicação destes métodos em escala industrial, é essencial que o processo tenha uma eficiência aceitável, dado aos custos do tratamento, que possui valores altos devido tanto ao tipo de reator quanto ao preço dos químicos. Para este estudo, foi estabelecido um valor de 70% de degradação, tanto para CFANs, quanto para DBO.

2.1 Materiais

Água processada de areias betuminosas foi fornecida pela lagoa de areias betuminosas da Canadian Natural Resources Limited (CNRL), localizado na área de areias betuminosas do Fort McMurray, em Alberta, AB, Canada e estocado a 4°C. Uma solução de 30% de H₂O₂ e MeOH foram compradas da Sigma Aldrich Canada, e cartuchos de Isoluto ENV⁺ (200 mg) foram compradas da Biotage (Charlotte, NC, USA).

A Demanda Química de Oxigênio (COD) foi analisada usando um Orbeco-Hellige SC450 COD (ClearTech, Saskatoon, SK, Canada), equipamento que realiza a medição colorimétrica da solução após ser adicionado foram analisados usando e um espectrômetro de massa ThermoScientific LTQ Orbitrap Velos. Os experimentos UV e UV/H₂O₂ foram realizados usando a lâmpada de 450W de vapor de quartzo-mercúrio de média pressão (ACE Glass Inc. 7861-245) (Figura 3). Os dados da caracterização para APAB são apresentados na tabela 3.

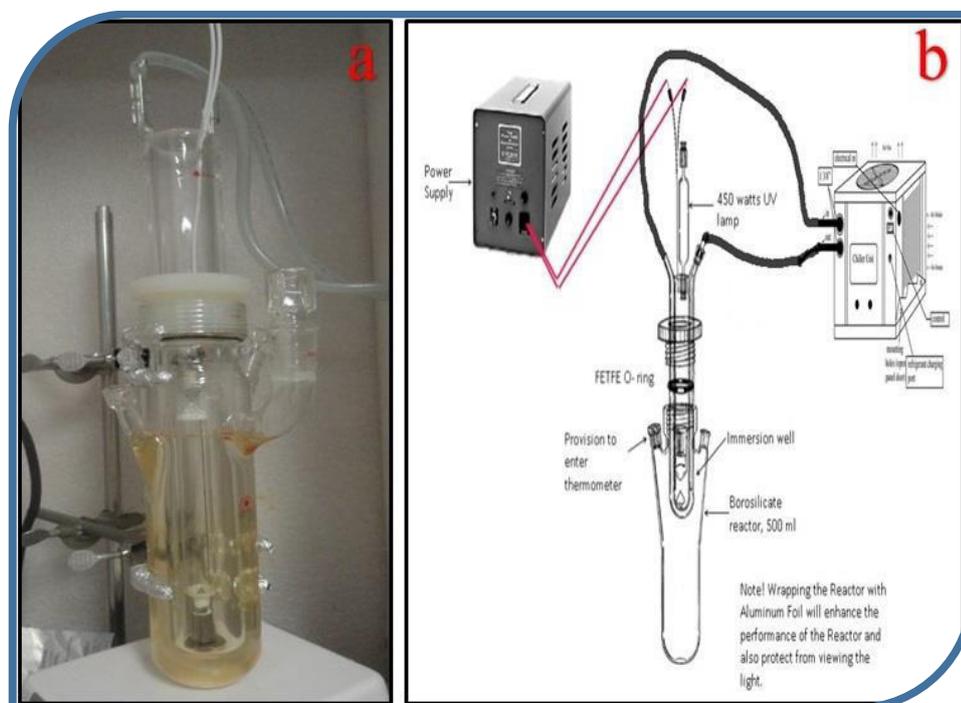


Figura 3 Um reator UV de quartzo mercúrio de 450W de média pressão: (a) visão fotográfica e (b) visão esquemática.

Tabela 3 - Caracterização de APAB.

Parâmetro	Método	Valor
Cor	Visível	Vermelho leve
Odor	Cheiro	De peixe
pH	Medidor pH	8.2
Sólidos Totais (ST) mg/l	IS:3025 (parte 15)	199.5
Sólidos Suspensos Totais (SST) mg/L	IS:3025 (parte 15)	75.19
Sólidos Totais Dissolvidos (STD) mg/L	IS:3025 (parte 15)	
Demanda Química de Oxigênio (DQO) mg/L	SC450 Colorímetro	378
Ácidos naftênicos (ANs) mg/L	ESI	74.6
Cd mg/L	ICP MS	0.89
N ₂ Total Kjeldal mg/L	Kjeldal instrument	1.8

ESI: Modo de Ionização Negativa de Electro Spray. Um espectrômetro de massa ThermoScientific LTQ Orbitrap Velos, ICPMS: Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado.

2.2 Preparação de amostra de APAB

Para ambos os tratamentos químico e biológico, APAB (Figura 4 (a)) foi filtrada através de (retenção de partícula 2.5 µm) papel de filtro Whatman de grau 42 para remover sólidos suspensos, argila e partícula residual de betume. O tratamento UV, H₂O₂ TiO₂, UV/TiO₂ e UV/H₂O₂ foram realizados no reator UV. Amostras foram coletadas em diferentes intervalos e então em cada 50 ml de amostra, 0.1 ml de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) foi adicionado para interromper a reação de H₂O₂. Depois de otimizar as condições reacionais, a adição de agente quelante (NaClO) foi interrompida. As amostras foram mantidas estocadas a 4°C para posterior análise de ANs. O pH de APAB estava entre 8.0 e 8.2.

2.3 Análise de DBO

Frascos de reagente Camlab Mid-Range 0–1500 mg/L (código do produto TT20721) foram usados para a análise de DBO. Amostra de 2 ml de APAB foi adicionada para o frasco e digerida por 120 minutos no reator a temperatura de 150°C. Depois da finalização da reação, o frasco foi removido do reator e resfriado a temperatura ambiente. O conteúdo foi medido usando um reator Orbeco-Hellige SC450.

2.4 Quantificação de CFANs

Para concentrar os compostos fracionados de ácidos naftênicos e eliminar contaminantes, uma extração de fase sólida foi usada. Nesse processo, cartuchos de isolato ENV⁺ (200 mg) foram usados. Inicialmente, os cartuchos foram condicionados com 7 mL de MeOH e então foram lavados com 7 mL de solução aquosa 1.0% (v/v) de ácido fórmico. 50

mL de cada amostra foram transferidos para um cilindro graduado de 100 mL equipado com a rolha de vidro. 50 mL de água deionizada foi então adicionada para cada amostra para produzir um volume total de 100 mL. 1 mL de concentração de ácido fórmico foi então adicionado para cada amostra, e os cilindros graduados foram agitados para produzir uma solução homogênea. As amostras acidificadas foram então transferidas para os cartuchos de ENV⁺ condicionados a uma taxa de uma gota/segundo com a assistência de um coletor de vácuo. Após a adição das amostras, os cartuchos de ENV⁺ foram lavados com 7 mL de solução aquosa 1.0% (v/v) de ácido fórmico para remover sais contidos e interferentes não contidos. (Figura 4 (b)). Os cartuchos foram secados em casa de vácuo por aproximadamente 10 minutos antes da eluição. Cada cartucho foi eluído com 7 mL de MeOH, o qual foi coletado em um tubo de ensaio limpo de 20 mL. O tubo de ensaio de 20 mL foi colocado em um banho a 50°C, e uma corrente de gás N₂ foi passada para ajudar na remoção do solvente eluente da amostra. (Figura 4 (c)). Depois da evaporação, a amostra concentrada em 50x foi reconstituída em 1.0 mL de 50:50 (acetonitrila/água) contendo 0.1% de hidróxido de amônia. Depois de misturado no vortex, a amostra foi transferida pela pipeta de Pasteur para um frasco de HPLC âmbar de 2 mL HPLC e então analisado usando Espectroscopia de Massa de Alta Resolução (240K) Orbitrap. A cromatografia total iônica (CTI) foi coletada entre 100–600 unidades de massa e a soma de todos os compostos foram quantificados usando um conjunto de padrões de calibração: 10, 25, 50, 75, e 100 mg/L produzidos a partir de padrões de extrato de diclorometano de APAB.

2.5 Quantificação espectrométrica de massa

Um espectrômetro de massa ThermoScientific LTQ Orbitrap Velos (Figura 4 (d)) foi usado para monitorar a degradação da APAB após o tratamento com UV, H₂O₂, TiO₂, UV/H₂O₂ e UV/TiO₂. O espectrômetro de massa foi operado em um padrão de faixa de massa com resolução configurada para 100,000. Um espectro de massa completo foi coletado entre 100–600 m/z usando o íon n-butyl benzenosulfonamida como padrão de massa (m/z 212.07507). As amostras foram quantificadas pela integração total da área sob o pico através de toda a faixa de massa e comparado contra uma curva de calibração de cinco pontos: 10, 25, 50, 75, e 100 mg/L derivada de do extrato de APAB. A interferência na ionização por electrospray (IES) foi configurada para o modo de íon negativo. As condições da ionização e a espectroscopia de massa foram otimizadas pela calibração de instrumentos e usando uma função automática de tuning para otimizar o travamento de massa (m/z 212.07507). Os parâmetros para a interface da ESI aquecida foram as seguintes: temperatura da fonte

aquecedora, 53°C; voltagem do spray, 2.86 kV; temperatura capilar, 275°C; vazão do Gas na bainha, 25 L/h; vazão do gás auxiliar, 5 L/h; e corrente do spray, 5.25 uA.

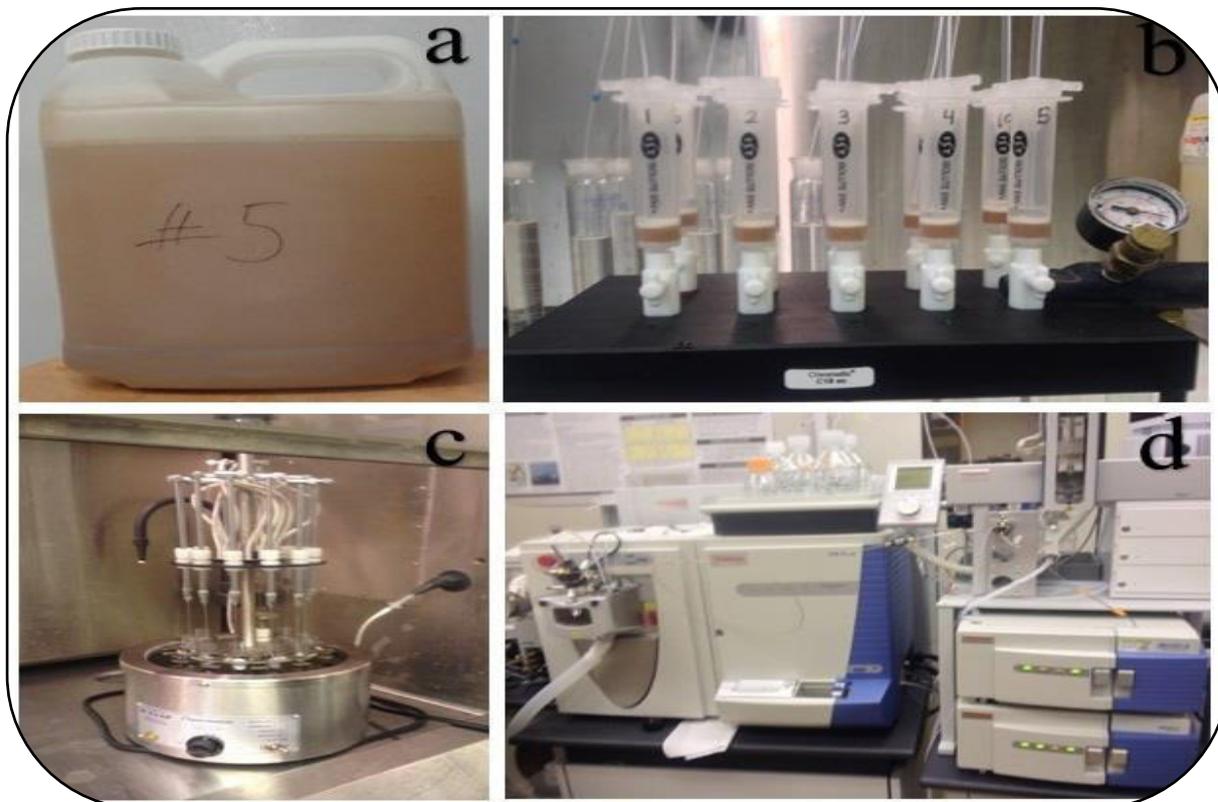


Figura 4 Materiais e métodos: (a) APAB, (b) Extração em fase sólida, (c) Corrente de N₂ gasoso para remover o solvente eluido e (d) espectrômetro de massa Thermo Scientific LTQ Orbitrap Velos.

2.6 Metodologia do Tratamento Biológico

Experimentos em batelada foram realizados nas amostras quimicamente pretratadas em um recipiente de vidro agitado de 250 ml equipado com uma membrana adesiva respirável para tratamento aeróbico (tampa meio aberta) e anaeróbico (tampa bem fechada). APAB foi tratada com sedimentos de zonas úmidas contendo Alfafa e Esfagno sob condições aeróbicas e anaeróbicas durante 21 dias. Para os experimentos em condições anaeróbicas, as amostras foram colocadas num recipiente com a tampa parcialmente aberta. Para os experimentos em condições anaeróbicas, a tampa estava bem fechada. Os resultados foram comparados com o controle (sem solo).

Foram utilizados as amostras de UV/H₂O₂ e UV/TiO₂ nas condições de 15 minutos e 25 ppm de químicos. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. As seguintes combinações de experimentos foram conduzidas para tratamento microbiológico aeróbio e anaeróbio:

- 1) APAB (controle) – 45 jarros
- 2) Amostra parcialmente tratada com UV/H₂O₂ – 45 jarros
- 3) Amostra parcialmente tratada com UV/TiO₂ – 45 jarros
- 4) Adicionada de nutrientes (alfafa) – 45 jarros
- 5) Aeróbico (e anaeróbico) com esfagno – 15 jarros cada
- 6) Aeróbico (e anaeróbico) diluído com esfagno – 15 jarros cada

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse estudo, várias tecnologias de oxidação avançada e suas combinações (UV e UV/H₂O₂) foram estudadas para elucidar o efeito desses tratamentos na remoção de CFANs e DBO de APAB. Em tecnologias de oxidação avançadas, radicais hidroxila gerados *in situ* reagem com contaminantes orgânicos para produzir intermediários menos tóxicos ou menos resistentes tais como ácidos carboxílicos de até 9 carbonos. Finalmente, depois da decomposição dos contaminantes orgânicos, CO₂ e água são gerados como co-produtos. O mecanismo da reação dos radicais hidroxila com CFANs não foi examinado propriamente, mas Drzewicz e colaboradores (2010) reportou que a radical hidroxila abstrai hidrogênio da cadeia alifática de ácidos carboxílicos alifáticos típicos. Nesse estudo, tratamento químicos diferentes como UV, H₂O₂ e UV/H₂O₂, foram implementados para a quebra de compostos complexos em compostos menores que podem ser degradados por processos biológicos.

3.1 Efeito da Radiação Ultravioleta (UV)

Usualmente, oxidação UV trabalha na base de energia fornecida para as moléculas reagentes pela absorção de radiação UV. (Pera et al., 2004), de acordo com a equação (1).



A fotólise com UV permite a destruição de contaminantes químicos. Nesse estudo, diferentes intervalos (15, 30 e 60 minutos) de tratamento UV (450W) foram realizados para examinar o efeito de tratamento UV na degradação de CFANs e DBO em APAB (Figura 5). Os resultados experimentais mostram que CFANs e DBO houve uma redução de CFANs de 74.2 para 63 mg/L e de DBO de 378 para 278 mg/L, respectivamente (Tabela 4). Com objetivo de se obter pelo menos 70% de degradação, a baixa porcentagem na degradação de CFANs (15%) e DBO (26%) (Figura 5) foi devido à baixa absorção de radiação UV (Headley et al., 2009).

Tabela 4 - O efeito de tratamento UV na degradação de CFANs e DBO em APAB.

Tempo de radiação UV (min)	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)
0	74.6	378
15	69.5	350
30	67.2	312
60	63.1	278

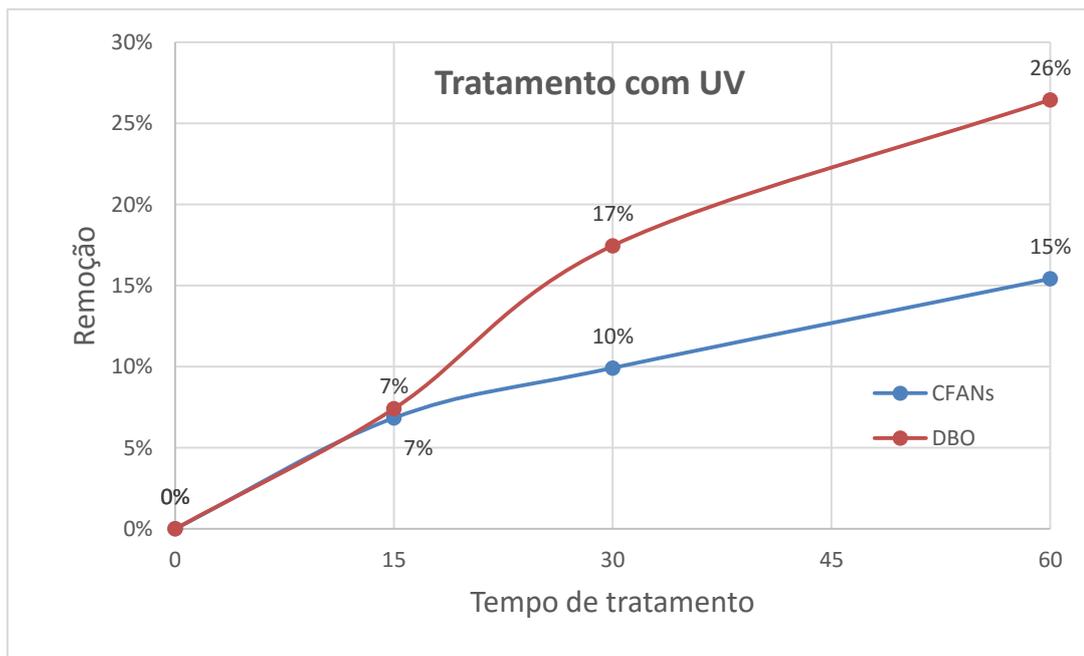


Figura 5 O efeito do tratamento UV na remoção de CFANs e DBO de APAB.

3.2 Efeito de Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

Peróxido de hidrogênio é um dos agentes oxidantes mais poderosos conhecidos, sendo mais forte do que cloro, dióxido de cloro e permanganato de potássio. Pode ser convertido em radicais hidroxila ($\cdot OH$). Nesse estudo, diferentes concentrações (0, 25, 50, e 100 mg/L) de H_2O_2 foram usadas para examinar o efeito de H_2O_2 na remoção de CFANs e DBO em APAB.

A tabela 5 mostra que não há degradação significativa de CFANs e DBO quando somente H_2O_2 é usado para tratamento. Em adição, quando as concentrações de H_2O_2 foram aumentadas (50 e 100 ppm), juntamente com os tempos de reação (30 e 60 min), a concentração de CFANs e DBO aumentou levemente, podendo ser considerado como erro de técnica, em torno de 5% (Tabela 5). A reação típica do radical $OH\cdot$ com ácidos carboxílicos alifáticos saturados é dado pela abstração de hidrogênio da cadeia alifática (Anbar et al., 1996). De acordo com o mecanismo sugerido por Anbar et al., 1996, o radical hidroxila abstrai o hidrogênio preferencialmente de carbonos terciários; enquanto, os hidrôgenios menos reativos em relação ao radical hidroxila são aqueles em átomos de carbono primários. No caso de ANs, o carbono terciário é do da carbonila, facilitando a quebra do composto.

Verificou-se que o pH das amostras de água contaminada com água processada de areias betuminosas (APAB) fornecidas pela indústria estava na faixa de 8,2 a 8,5 (Tabela 3). É um processo muito caro para alterar o pH de grandes quantidades de APAB. Neste estudo, o pH da amostra original não foi alterado em nenhum experimento, tendo em vista sua

implementação comercial. Sob essas condições básicas, o grupo carboxilato aumenta a deslocalização do elétron desemparelhado, favorecendo a captação de hidrogênio do carbono quiral devido à estabilização da ressonância do carbono-R resultante. Por estas razões, a formação dos intermediários aumentam. Assim, o conteúdo de CFANs e DBO também foi aumentado.

Tabela 5 - Efeito da concentração de H_2O_2 na remoção de CFANs e DBO de APAB.

Tempo de Reação (min)	Concentração de H_2O_2 de 25 mg/L		Concentração de H_2O_2 de 50 mg/L		Concentração de H_2O_2 de 100 mg/L	
	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)
0	74.6	378	74.6	378	74.6	378
15	75.0	384	74.0	365	73.4	374
30	71.7	363	74.0	379	73.9	377
60	76.8	391	77.0	402	70.0	354

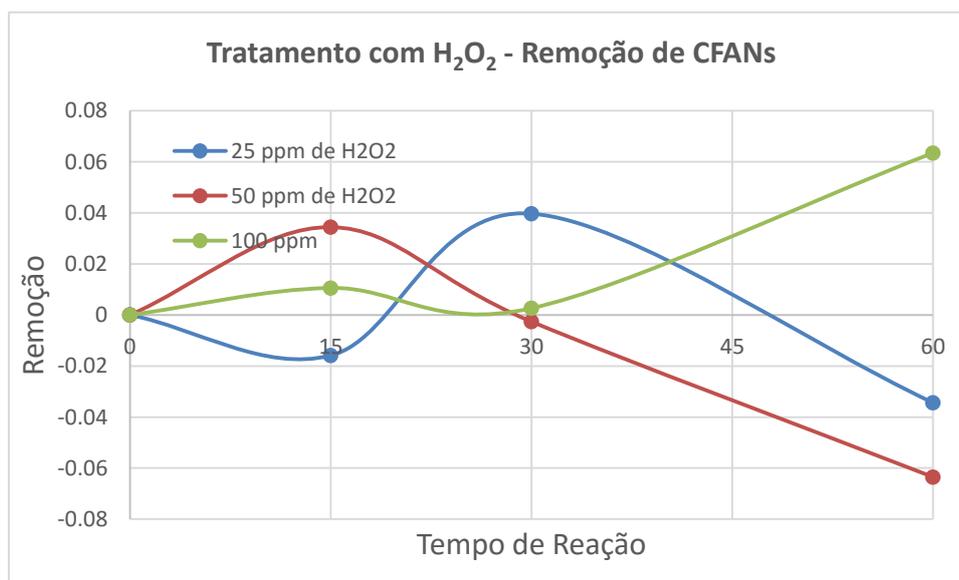


Figura 6 Efeito do tratamento H_2O_2 na remoção de CFANs de APAB.

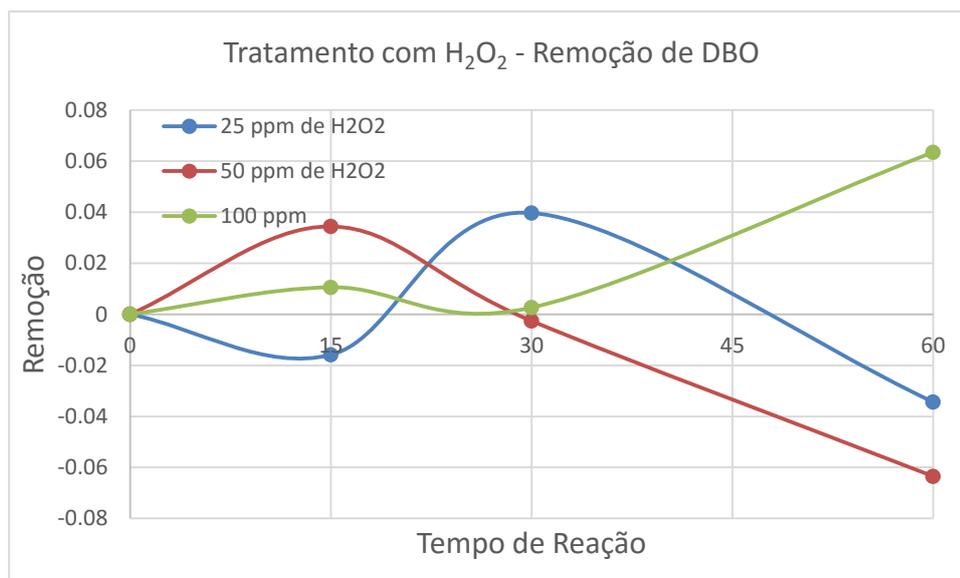


Figura 7 Efeito do tratamento H₂O₂ na remoção de DBO de APAB.

3.3 Efeito de radiação UV combinada com H₂O₂

Os experimentos utilizando a combinação UV/H₂O₂ foram realizados em uma lâmpada de vapor de quartzo-mercúrio de 450W de média pressão (ACE Glass Inc. 7861-245). O tratamento único de UV ou H₂O₂ independentemente não mostrou significativa degradação devido à baixa absorção do UV e menor geração de radicais hidroxila, respectivamente. Quando ambos os tratamentos UV e H₂O₂ são combinados, a concentração de CFANs caiu de 74.6 para 40.0 mg/L (46%, Figura 8) com a adição de 25 ppm de H₂O₂ em 60 minutos, e a DBO foi reduzida de 378 para 170 mg/L (55%, Figura 9) (Tabela 6). Quando a concentração de peróxido de hidrogênio foi aumentada de 25 para 100 ppm, não foi observada melhora adicional na redução de conteúdo de CFANs e DBOs. Isto pode ser explicado por um mecanismo de combinação do processo UV/H₂O₂. A dosagem de peróxido de hidrogênio e dos dois radicais hidroxila formados durante a fotólise de H₂O₂ desempenham um papel importante na geração de radicais hidroxila (Oppenlander et al., 2003). A adição de 25 ppm de H₂O₂ aumentou a taxa de degradação fotocatalítica através de um aumento da formação de radicais OH (Hachem et al., 2001), também mostrado experimentalmente. A reação é mostrado a seguir.



Tabela 6 - Efeito do tratamento combinado de UV/H₂O₂ em APAB para a remoção de CFANs e DBO.

Tempo de Reação (min)	Concentração de H ₂ O ₂ de 25 mg/L		Concentração de H ₂ O ₂ de 50 mg/L		Concentração de H ₂ O ₂ de 100 mg/L	
	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)
0	74.6	378	74.6	378	74.6	378
15	43.1	272	40.5	357	38.3	193
30	40.2	227	36.3	184	37.4	190
60	39.8	170	32.8	166	37.9	188

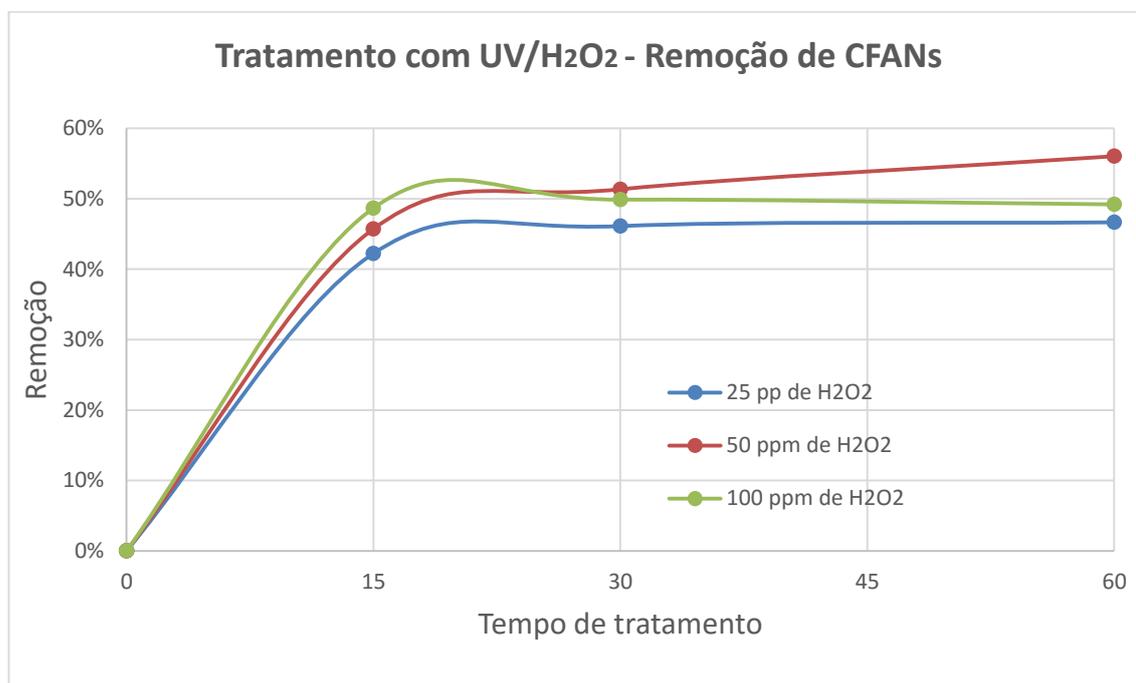


Figura 8 Efeito do tratamento UV/H₂O₂ na remoção de CFANs de APAB.

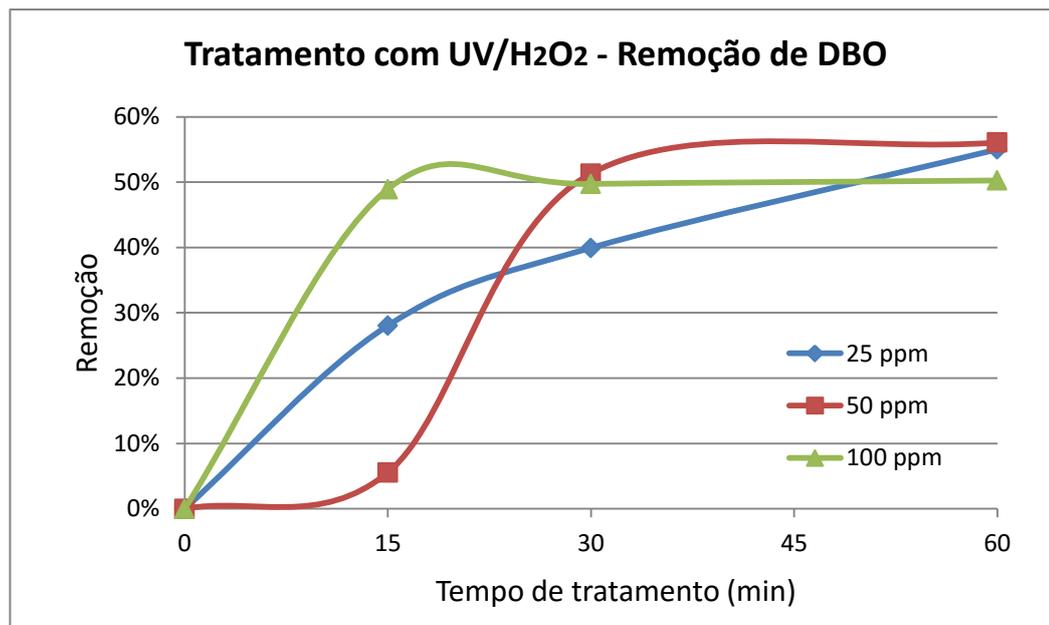


Figura 9 Efeito do tratamento UV/H₂O₂ na remoção de DBO de APAB.

O radical H₂O[•] é pouco reativo e decai com o tempo sem reagir com compostos orgânicos através da expulsão do elétron da molécula. (Oppenlander et al., 2003). Quando a concentração de peróxido de hidrogênio foi aumentada de 25 para 50 ppm e depois de 50 ppm para 100 ppm, o excesso de peróxido de hidrogênio reagiu diretamente com a matéria orgânica, confirmado experimentalmente, levando a uma redução na geração de radicais OH que resultou na diminuição da eficiência da reação, até o ponto onde não há mais degradação (Kislenko et al., 1991). Considerando os custos e taxa de remoção, 25 ppm de peróxido de hidrogênio de concentração e 15 minutos de tratamento foram considerados ótimos para experimentos posteriores. A redução na CFANS por um tratamento combinado de UV e H₂O₂ foi ainda estabelecida por espectros de massa. Os resultados são apresentados na Figura 14.

3.4 Efeito do dióxido de titânio (TiO₂)

Dióxido de Titânio é um oxido natural encontrado na natureza. Tendo natureza de semicondutor, seu princípio de oxidação na água se deve a fotocatalise. Na ausência de radiação ultravioleta, possui fraca atividade de oxidação. Abaixo, dados para tratamento com TiO₂ para diferentes concentrações e tempos mostram que não há degradação de CFANs e de DBO em APAB.

Tabela 7 - Efeito do tratamento de TiO_2 em APAB para a remoção de CFANs e DBO.

Tempo de Reação (min)	Concentração de TiO_2 de 25 mg/L		Concentração de TiO_2 de 50 mg/L		Concentração de TiO_2 de 100 mg/L	
	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)
0	74.6	378	74.6	378	74.6	378
15	73.2	372	70.5	375	73.8	379
30	74.7	377	76.4	383	73.7	376
60	74.6	374	72.3	364	73.9	388

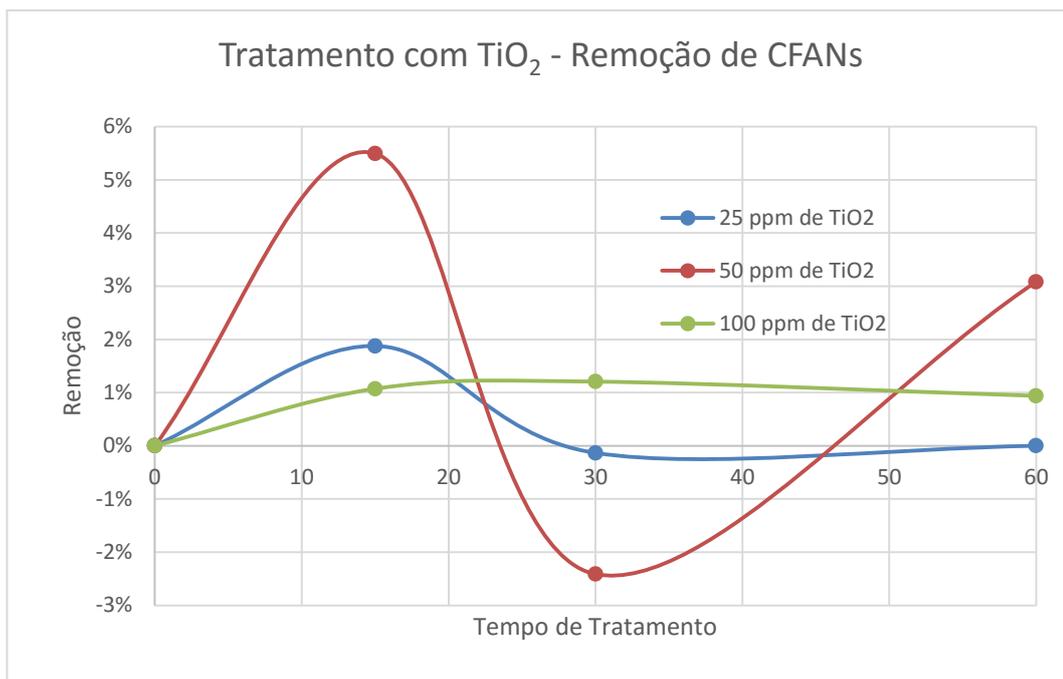


Figura 10 Efeito do tratamento com TiO_2 na remoção de CFANs de APAB.

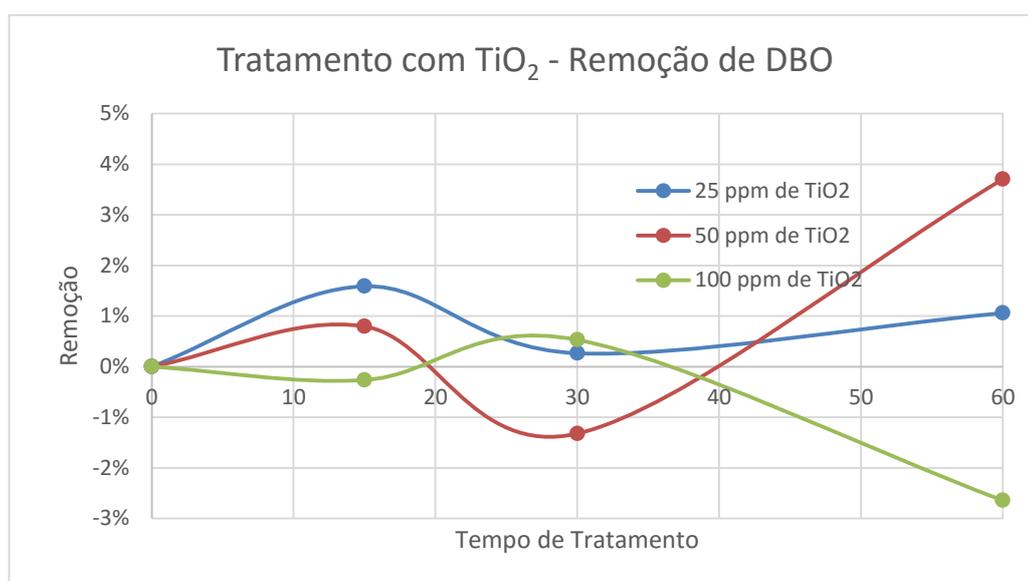
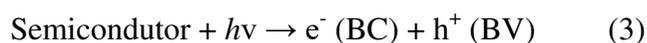


Figura 11 Efeito do tratamento com TiO_2 na remoção de CFANs de APAB.

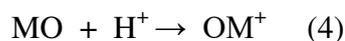
3.5 Efeito de radiação UV combinada com TiO₂

A degradação fotocatalisada é conseguida com o auxílio de um fotocalisador, no caso um semicondutor, e envolve a fotoexcitação dessas partículas de semicondutor por radiação UV fazendo com que um elétron da banda de valência (BV) seja transferido para a banda de condução (BC) resultando na criação de vacâncias (h⁺) na banda de valência e elétrons na banda de condução. Isto pode ser observado na reação (3):



O par elétron - vacância formado na superfície do catalisador e o oxigênio dissolvido na solução podem iniciar um processo de oxidação das substâncias presentes em solução (mineralização). Três reações possíveis são propostas:

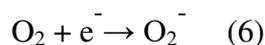
a) A matéria orgânica é diretamente oxidada pelas vacâncias (h⁺) (BV) formando um cátion, o qual reage rapidamente com o oxigênio;



b) Água é oxidada a radical hidroxil (•OH) pela vacância (h⁺);



c) O oxigênio é reduzido pelo e⁻ (BC) e o ânion superóxido formado inicia o processo;



A seguir, os dados de tratamento com a combinação de radiação UV e TiO₂ mostram uma redução de CFANs em 35% para a concentração de 100ppm e tratamento de 30 minutos.

Tabela 8 - Efeito do tratamento de TiO₂/UV em APAB para a remoção de CFANs e DBO.

Tempo de Reação (min)	Concentração de TiO ₂ de 25 mg/L		Concentração de TiO ₂ de 50 mg/L		Concentração de TiO ₂ de 100 mg/L	
	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)	CFANs (mg/L)	DBO (mg/L)
	0	74.6	378	74.6	378	74.6
15	62.3	354	60.7	328	57.9	327
30	57.3	298	52.1	276	54.4	250
60	57.1	283	50.8	275	48.1	253

Vemos que a partir de 30 minutos de tratamento, a taxa de remoção começou a se estabilizar, em todas as concentrações (Figura 12). A maior taxa de remoção de CFANs se deu com concentração de TiO₂ de 100ppm. Usaremos 25 ppm e 15 min de tratamento para experimentos posteriores. Quando a concentração de TiO₂ aumenta, a taxa de remoção aumenta até certo ponto. Não sendo economicamente viável dobrar ou quadruplicar a concentração para conseguir um pouco mais de remoção.

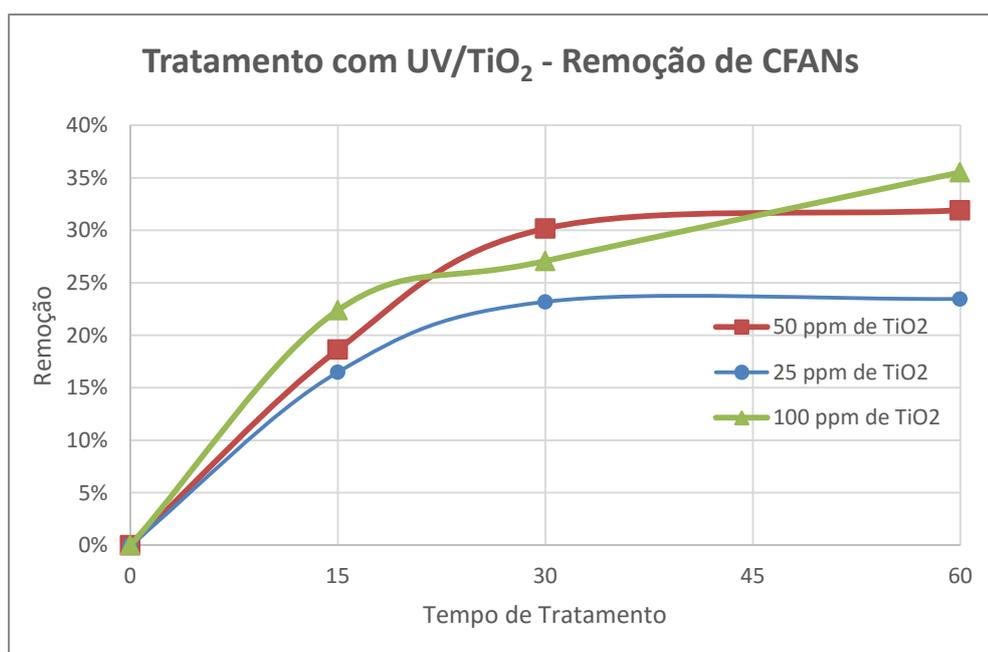


Figura 12 Efeito do tratamento UV/TiO₂ na remoção de CFANs de APAB.

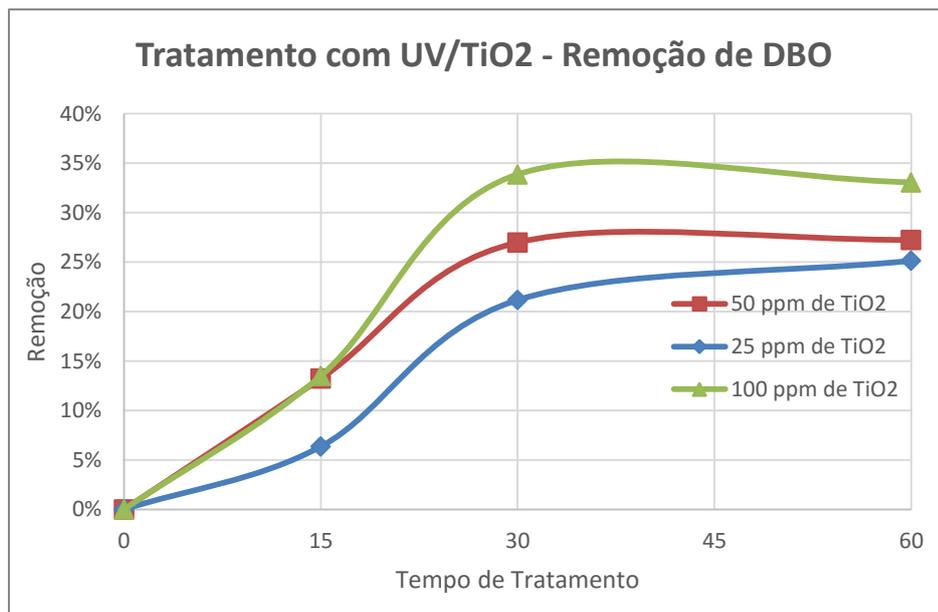


Figura 13 Efeito do tratamento UV/TiO₂ na remoção de DBO de APAB.

Na figura 14, vemos que há uma diferença tanto na quantidade quanto na altura dos picos. A espectroscopia de massa utilizou a área sob os picos para realizar a quantificação de massa dos ANs, portanto, quanto maiores e mais concentrados os picos, maior será a massa de CFANs na amostra. Vemos que na amostra (a) os picos estão altos e concentrados, devido a quantidade de CFANs originalmente na APAB. Na amostra (b), há uma significativa diminuição, pois o tratamento com UV consegue realizar a fotólise de CFANs. Na amostra (c), não há uma diminuição significativa dos picos, pois o tratamento apenas com H₂O₂ não consegue degradar os CFANs. Na amostra (d), a combinação de UV/H₂O₂ mostrou o melhor resultado, o que pode ser comprovado pelos picos. Na amostra (e), o tratamento apenas com TiO₂ se mostrou ineficaz. Na amostra (f), vemos uma degradação significativa quando TiO₂ é combinado com UV, porém, inferior ao da amostra tratada com UV/H₂O₂.

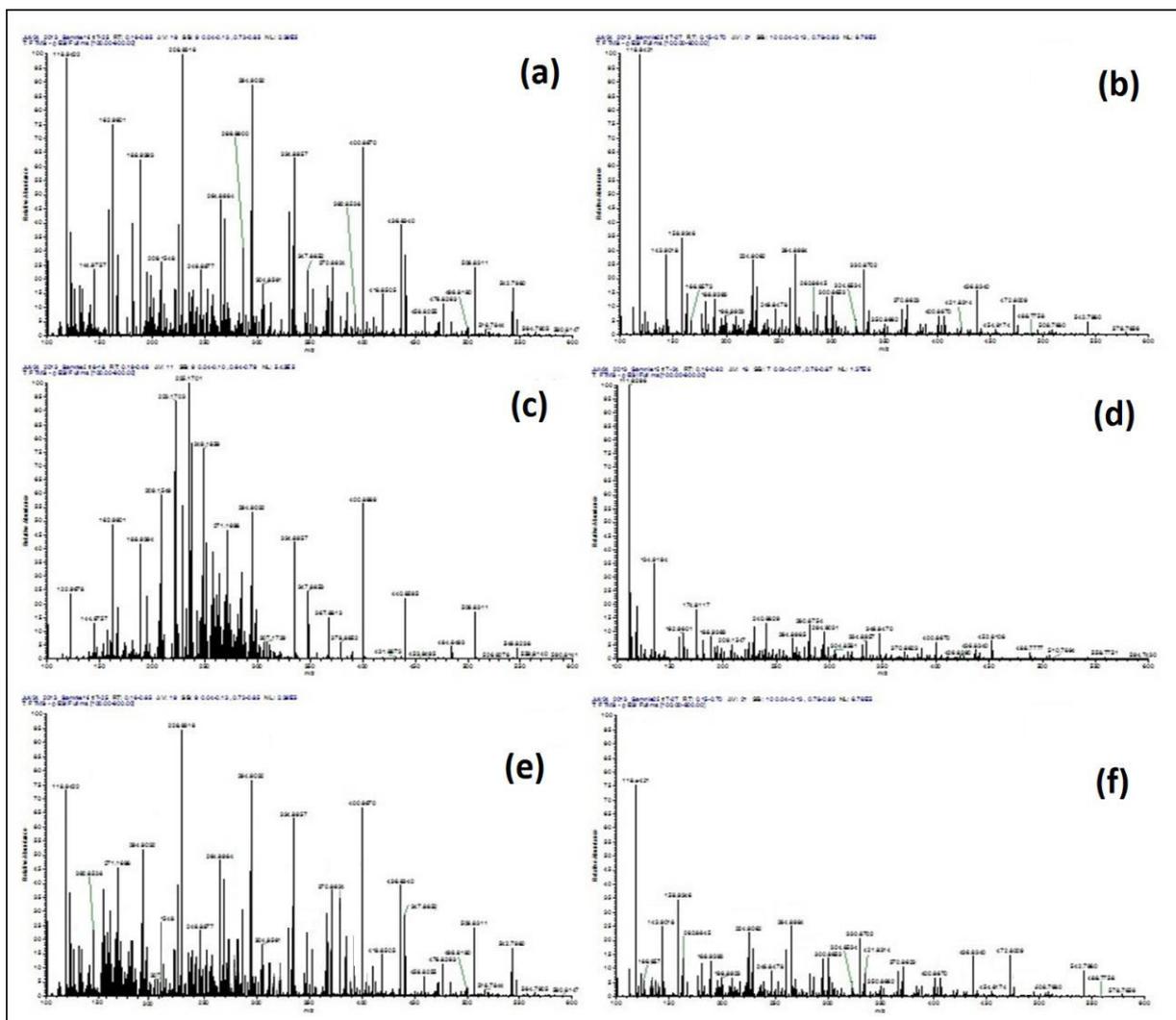


Figura 14 Espectro LTQ Orbitrap Velos de amostras de (a) APAB; (b) tratamento com UV; (c) tratamento com H_2O_2 ; (d) tratamento com UV/ H_2O_2 ; e) tratamento com TiO_2 ; f) tratamento com UV/ TiO_2 . Condições Experimentais: UV de 450 W, 25 ppm de H_2O_2 , 25 ppm de TiO_2 e tempo de reação de 15 min.

Abaixo, na figura 15 e 16, vemos a comparação entre os métodos, para CFANs e DBO, usando 25ppm de químicos. Vemos os resultados obtidos, o maior sendo UV+ H_2O_2 , seguido por UV+ TiO_2 , UV, TiO_2 e H_2O_2 .

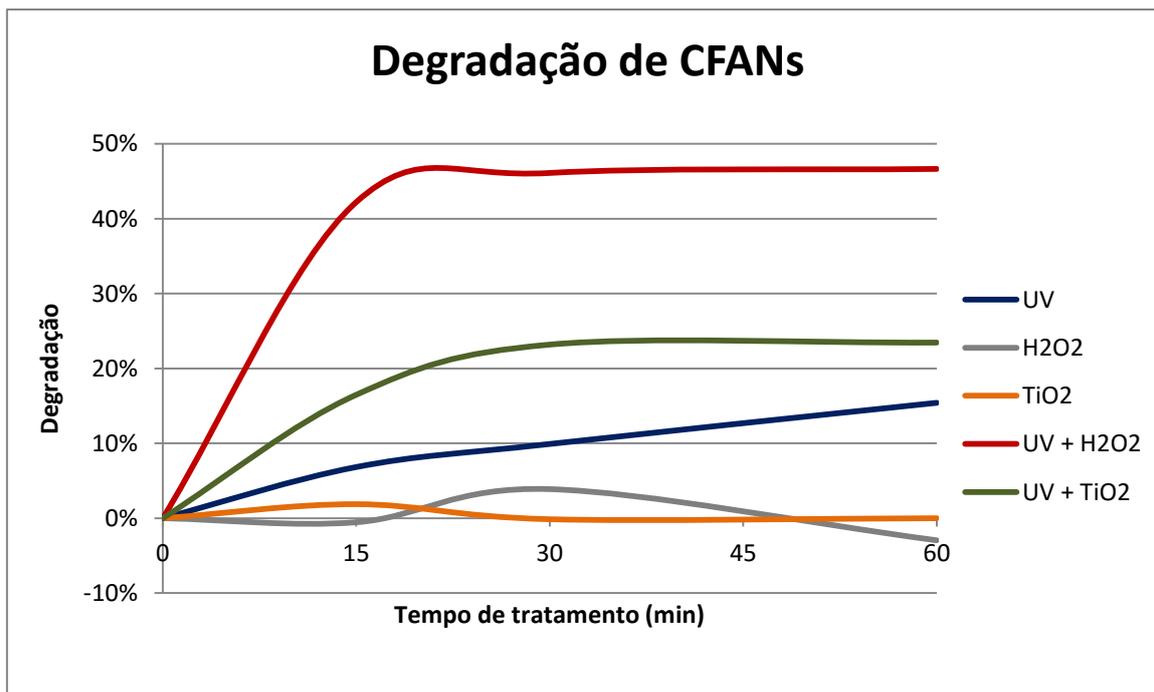


Figura 15 - Comparação entre os métodos para a degradação de CFANs.

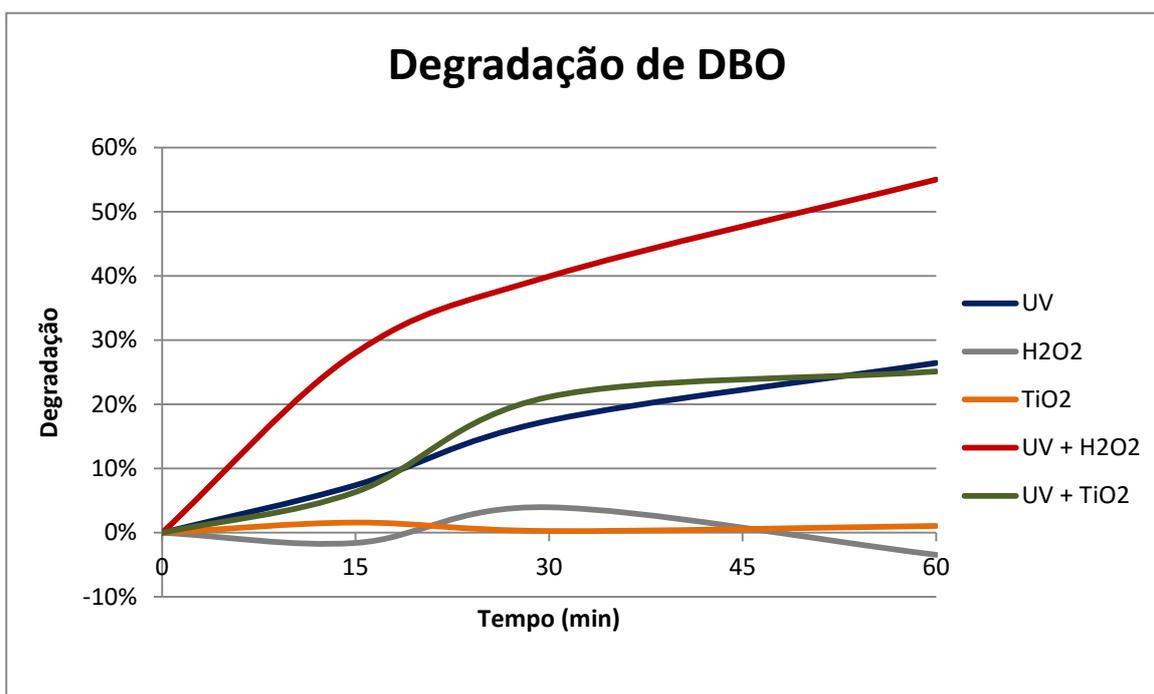


Figura 16 - Comparação entre os métodos para a degradação de DBO.

3.6 Efeito do tratamento microbiano na remoção de CFANs de APAB

Anteriormente, foi dito que apenas as amostras tratadas com 15 minutos de tratamento, com ou sem a presença de UV, seriam consideradas. As amostras de APAB pré-tratadas com UV/H₂O₂ (CFANs: 43.1gm / L) foram submetidas ao tratamento microbiano com sedimentos de solos húmidos de Alfafa e Esfagno sob condições aeróbicas e anaeróbicas. Os resultados

mostram que a concentração de CFANs foi reduzida em 16% (de 43,1 g/L para 36,3 g/L) sob condição aeróbia e 11% (de 43,1 g/L para 38,3 g/L) sob condição anaeróbica após 21 dias de incubação. Apenas o tratamento microbiológico das amostras APAB não tratadas quimicamente apresentou uma redução na concentração de CFANs de 8% (de 74,6 para 68,6 g/L) sob condição aeróbica e 5% (de 74,6 g/L para 70,8 mg/L) para condições anaeróbicas (Tabela 9). Estes resultados demonstram que o pré-tratamento de APAB com UV/H₂O₂ ou UV/TiO₂ aumenta a degradação de CFANs tóxicos nos intermediários químicos que são suscetíveis aos micróbios. Comparando com os resultados apenas o tratamento biológico, vemos que o tratamento químico mostrou resultados semelhantes, quando combinados, porém, o resultado final é menor do que a soma dos resultados individuais. Isso é devido a radiação UV eliminar microrganismos capazes de oxidar a matéria orgânica.

Tabela 9 - O efeito de tratamentos microbianos aeróbicos e anaeróbicos durante 21 dias na remoção de CFANs na APAB.

Tipo de Tratamento	CFANs (mg/L)
APAB inicial	74,6
APAB com sedimentos, condições aeróbicas	50,2
APAB com sedimentos, condições anaeróbicas	47,8
APAB tratada com UV/H ₂ O ₂	43,1
APAB tratada com UV/H ₂ O ₂ com sedimentos, condições aeróbicas	36,3
APAB tratada com UV/H ₂ O ₂ com sedimentos, condições anaeróbicas	38,3
APAB tratada com UV/TiO ₂	57,1
APAB tratada com UV/TiO ₂ com sedimentos, condições aeróbicas	48,9
APAB tratada com UV/TiO ₂ com sedimentos, condições anaeróbicas	51,4

Tabela 10 - O efeito de tratamentos microbianos aeróbicos e anaeróbicos durante 21 dias na remoção de DBO na APAB.

Tipo de Tratamento	DBO (mg/L)
APAB inicial	378
APAB com sedimentos, condições aeróbicas	264
APAB com sedimentos, condições anaeróbicas	232
APAB tratada com UV/H ₂ O ₂	272
APAB tratada com UV/H ₂ O ₂ com sedimentos, condições aeróbicas	189
APAB tratada com UV/H ₂ O ₂ com sedimentos, condições anaeróbicas	199
APAB tratada com UV/TiO ₂	354
APAB tratada com UV/TiO ₂ com sedimentos, condições aeróbicas	258
APAB tratada com UV/TiO ₂ com sedimentos, condições anaeróbicas	265

4. CONCLUSÃO

As condições operacionais ótimas foram estabelecidas para o pré-tratamento de água processada de areias betuminosas (APAB) usando UV, H₂O₂ e TiO₂. Apenas o tratamento com UV não foi efetivo para a degradação de contaminantes na APAB, devido à menor absorção de radiação UV. O tratamento com H₂O₂ em APAB não mostrou nenhuma remoção significativa de CFANs e DBO, o que pode ser devido à natureza básica da APAB. Alguns resultados atingem um estado estacionário após um período de tempo, outros, como UV, não mostrou saturação no período de 60 minutos, sendo necessário futuramente maiores estudos. O tratamento combinado de UV e 25 ppm de H₂O₂ de APAB ao longo de um período de 15 minutos resultou em 42% de redução de CFANs. As amostras de UV/H₂O₂ quimicamente pré-tratadas foram ainda submetidas a tratamentos microbianos aeróbicos e anaeróbicos durante 21 dias, e mostraram uma redução total de CFANs de 51% e 48%, respectivamente. As amostras tratadas com TiO₂ não mostraram significativa remoção de CFANs e DBO. Já o tratamento combinado de UV/TiO₂ a 25ppm mostrou 23% de remoção de CFANs e 21% de remoção de DBO, sendo maior do que a remoção obtida unicamente por TiO₂, mas inferior ao de UV/H₂O₂. Este estudo mostra que um tratamento combinado UV/H₂O₂ seguido de tratamento microbiano é uma abordagem possivelmente viável e eficaz para reduzir CFANs em APAB em condições experimentais otimizadas. Este processo pode ser implementado nas indústrias de areias betuminosas após o estudo do consumo de energia e análise de custos.

5. TRABALHOS FUTUROS

- Compreender o mecanismo de reação da radical hidroxila com ácidos naftênicos e seus compostos fracionários.
- Identificação de compostos intermediários no processo de oxidação química.
- Investigação do processo de oxidação levando à redução de CFANs e DBO em APAB.
- Avaliação da toxicidade de APAB e compostos intermediários que são formados durante o processo de tratamento químico.
- Estudar o efeito do período de incubação de micróbios sob condições aeróbicas e anaeróbicas na redução de CFANs em APAB.

6. REFERÊNCIAS

Alberta Environment (1997) Domestic wastewater management guidelines for industrial operations. Industrial Waste and Wastewater Branch, Air and Water Approvals Division, Alberta Environment, Edmonton, Alta.

Alberta Environment (1999) Summary of Alberta industrial wastewater limits and monitoring requirements. Report No. 0-7785-0911-7. Environmental Sciences Division, Environmental Service, Alberta Environment, Edmonton, Alta.

Allen EW (2008) Process water treatment in Canada's oil sands industry: I. Target pollutants and treatment objectives. *Journal of Environmental Engineering and Science* 7:123-138.

Anbar M, Meyerstein D, Neta P (1966) Reactivity of aliphatic compounds towards hydroxyl radicals. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*:742-747.

CCME (2005) Canadian environmental quality guidelines. Canadian council of Ministers of the Environment, Winnipeg, Manitoba.

Cerniglia, C.E. (1992) Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 3, 351-368.

Cerniglia CE (1997) Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation. *J Ind Microbiol Biotechnol* 19:324-333.

Cerniglia CE (1984) Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Adv Appl Microbiol* 30:31-71.

Clemente JS, Fedorak PM (2005) A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of ácidos naftênicos. *Chemosphere* 60:585-600.

Clemente JS, MacKinnon MD, Fedorak PM (2004) Aerobic biodegradation of two commercial ácidos naftênicos preparations. *Environ Sci Technol* 38:1009-1016.

Department of energy Alberta (2014). Disponível em: <http://www.energy.alberta.ca/OilSands/pdfs/AlbertasOilSandsFactsJan14.pdf>. Acesso em: 16 de janeiro de 2018.

Drzewicz P, Afzal A, El-Din MG, Martin JW (2010) Degradation of a model naphthenic acid, cyclohexanoic acid, by vacuum UV (172 nm) and UV (254 nm)/H₂O₂. *The Journal of Physical Chemistry A* 114:12067-12074

ERCB ST98-2009: Alberta's Energy Reserves report 2008 and Supply/Demand Outlook / Overview. Disponível em: <http://www.aer.ca/documents/sts/ST98/st98-2009.pdf>. Acesso em 16 janeiro de 2018.

Fischer J, Knorre H, Stutzel K (1983). Process for the treatment of continuous waste water streams having changing contents of different oxidizable materials with hydrogen peroxide. U.S. Patent 4,416,786.

Gamal El-Din M, Fu H, Wang N, Chelme-Ayala P, Pérez-Estrada L, Drzewicz P, Martin JW, Zubot W, Smith DW (2011) Naphtenic Acids speciation and removal during petroleum-coke adsorption and ozonation of oil sands process-affected water. *Sci Total Environ* 409:5119-5125.

Goi A, Trapido M (2004) Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil: the Fenton reagent versus ozonation. *Environ Technol* 25:155-164.

Government of British Columbia (2000) Ambient water quality guidelines. Water, Air and Climate Branch, Environmental Protection Division, Ministry of the Environment, Victoria, BC.

Gulley, J.R (1992) Study of oil sands sludge reclamation under the tailings sludge abandonment research program. Final Report. Canada Centre for Mineral and Energy Technology (CANMET), Energy, Mines and Resources Canada, Edmonton, Alta.

Hachem C, Bocquillon F, Zahraa O, Bouchy M (2001) Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes and Pigments* 49:117-125.

He Y, Wiseman SB, Hecker M, Zhang X, Wang N, Perez LA, Jones PD, Gamal El-Din M, Martin JW, Giesy JP (2011) Effect of ozonation on the estrogenicity and androgenicity of oil sands process-affected water. *Environ Sci Technol* 45:6268-6274.

Headley JV, Du J, Peru KM, McMartin DW (2009) Electrospray ionization mass spectrometry of the photodegradation of Naphtenic Acids mixtures irradiated with titanium dioxide. *Journal of Environmental Science and Health Part A* 44:591-597.

Headley JV, McMartin DW (2004) A review of the occurrence and fate of ácidos naftênicos in aquatic environments. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 39:1989-2010.

Herman DC, Fedorak PM, MacKinnon MD, Costerton J (1994) Biodegradation of ácidos naftênicos by microbial populations indigenous to oil sands tailings. *Can J Microbiol* 40:467-477.

Kasperski, K.L. (2001) Extraction and water chemistry. Canadian Oil Sands Network for Research and Development (CONRAD) Oil Sands Extraction Fundamentals and Process Water Workshop, May 7–8, 2004 (online). Disponível em: http://www.conrad.ab.ca/seminars/process_water/Agenda.html. Acesso em: 01 de fevereiro de 2018.

Kislenko, V. N.; Berlin, A. A. (1991) Kinetics and mechanism of oxidation of organic substances by hydrogen peroxide. *Russ. Chem. Rev*, 60 (5) 949–981.

Leung SS, MacKinnon MD, Smith RE (2001) Aquatic reclamation in the Athabasca, Canada, oil sands: naphthenate and salt effects on phytoplankton communities. *Environmental toxicology and chemistry* 20:1532-1543.

Lister A, Nero V, Farwell A, Dixon D, Van Der Kraak G (2008) Reproductive and stress hormone levels in goldfish (*Carassius auratus*) exposed to oil sands process-affected water. *Aquatic Toxicology* 87:170-177.

MacKinnon MD, Boerger H (1986) Description of two treatment methods for detoxifying oil sands tailings pond water. *Water Qual Res J Can* 21:496-512.

MacKinnon, M.D. 2004. Oil sands water quality issues: properties, treatment, and discharge options (online). Canadian Oil Sands Network for Research and Development (CONRAD) Oil Sands Water Usage Workshop, February 24–25, 2005. Disponível em: http://www.conrad.ab.ca/seminars/water_usage/2004/Agenda.html. Acesso em: 08 de março de 2018.

Martin JW, Barri T, Han X, Fedorak PM, El-Din MG, Perez L, Scott AC, Jiang JT (2010) Ozonation of oil sands process-affected water accelerates microbial bioremediation. *Environ Sci Technol* 44:8350-8356.

Mount DR, Gulley DD, Hockett JR, Garrison TD, Evans JM (1997) Statistical models to predict the toxicity of major ions to *Ceriodaphnia dubia*, *Daphnia magna* and *Pimephales promelas* (fathead minnows). *Environmental Toxicology and Chemistry* 16:2009-2019.

Oppenländer T (2003) *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs)-Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. John Wiley & Sons

Patrick R, Scheier A, Cairns Jr J (1968) The relative sensitivity of diatoms, snails, and fish to twenty common constituents of industrial wastes. *The Progressive Fish-Culturist* 30:137-140.

Pera-Titus M, García-Molina V, Baños MA, Giménez J, Esplugas S (2004) Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental* 47:219-256.

Quagraine E, Headley J, Peterson H (2005) Is biodegradation of bitumen a source of recalcitrant naphthenic acid mixtures in oil sands tailing pond waters? *Journal of Environmental Science and Health* 40:671-684.

Quagraine E, Peterson H, Headley J (2005) In situ bioremediation of naphthenic acids contaminated tailing pond waters in the Athabasca oil sands region—demonstrated field studies and plausible options: a review. *Journal of Environmental Science and Health* 40:685-722.

Rogers VV, Wickstrom M, Liber K, MacKinnon MD (2002) Acute and subchronic mammalian toxicity of naphthenic acids from oil sands tailings. *Toxicol Sci* 66:347-355.

Scott AC, Zubot W, MacKinnon MD, Smith DW, Fedorak PM (2008) Ozonation of oil sands process water removes naphthenic acids and toxicity. *Chemosphere* 71:156-160.

SETAC (2004) Whole effluent toxicity testing: Ion imbalance. (online). Society of Environmental Toxicology and Chemistry, Pensacola, Fla. Disponível em: <http://www.setac.org/htdocs/files/TIP-Ion.pdf>. Acesso em: 17 de janeiro de 2018.

Siwik PL, Van Meer T, MacKinnon MD, Paszkowski CA (2000) Growth of fathead minnows in oil-sand-processed wastewater in laboratory and field. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19:1837-1845.

Suncor Energy Incorporated (2005b) Suncor Energy 2005 Report on sustainability (online). Disponível em: http://www.suncor.com/data/1/rec_docs/616_Suncor%20SD%20Report_2005%20.pdf. Acesso em: 20 de janeiro de 2018.

Synchrude Canada Limited (2005) Synchrude Canada Limited 2004 sustainability report (online). Disponível em: <http://sustainability.synchrude.ca/sustainability2004/download/SynchrudeSD2004.pdf>. Acesso em: 20 de janeiro de 2018.

USEPA (1999) National recommended water quality criteria- Correction. Report EPA 822-Z-99-001. Office of Water 4304, United States Environmental Protection Agency, Wash.

Weinstein J, Bielski BH (1979) Kinetics of the interaction of perhydroxyl and superoxide radicals with hydrogen peroxide. The Haber-Weiss reaction. J Am Chem Soc 101:58-62.