

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Material compósito a base de hdl e zeolita a para a remoção simultânea de
ânions e cátions em efluente da indústria de petróleo

Breno Gustavo Porfirio Bezerra

Tese de Doutorado
Natal/RN, março de 2019

Breno Gustavo Porfirio Bezerra

**MATERIAL COMPÓSITO A BASE DE HDL E ZEOLITA A PARA A REMOÇÃO
SIMULTÂNEA DE ÂNIONS E CÁTIONS EM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE
PETRÓLEO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – (PPGQ), da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Co-orientadora: Profa. Dra. Sibele Berenice Castellã Pergher

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Bezerra, Breno Gustavo Porfirio.

Material compósito a base de HDL e zeolita a para a remoção simultânea de ânions e cátions em efluente da indústria de petróleo / Breno Gustavo Porfirio Bezerra. - 2019.

111f.: il.

Tese (Doutorado)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2019.

Orientador: Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

Coorientador: Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher.

1. Água produzida - Tese. 2. Adsorção - Tese. 3. Zeólita A - Tese. 4. Compósito - Tese. I. Silva, Djalma Ribeiro da. II. Pergher, Sibebe Berenice Castellã. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 54:628.161.2

Breno Gustavo Porfirio Bezerra

MATERIAL COMPÓSITO A BASE DE HDL E ZEOLITA A PARA A REMOÇÃO
SIMULTÂNEA DE ÂNIONS E CÁTIONS EM EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE
PETRÓLEO

Tese apresentada ao Programa de Pós-
graduação em Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Norte, em
cumprimento às exigências para obtenção
do título de Doutor em Química.

Aprovada em: 14 de março de 2019

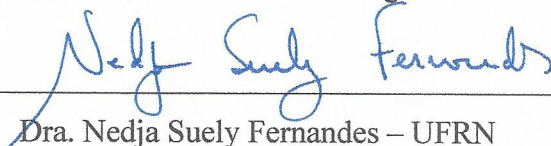
Comissão Examinadora:



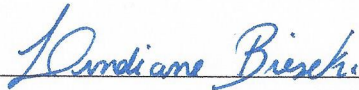
Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN (orientador)



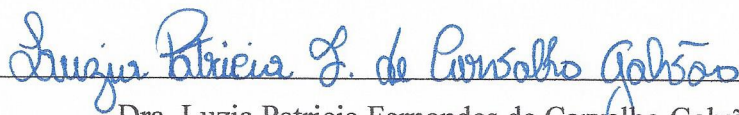
Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher – UFRN



Dra. Nedja Suely Fernandes – UFRN



Dra. Lindiane Bieseki – UFRN



Dra. Luzia Patricia Fernandes de Carvalho Galvão – UnP



Dr. Fabio Garcia Penha – IFRN

Natal/RN, Março de 2019

BEZERRA, Breno Gustavo Porfírio - Material compósito a base de HDL e ZEOLITA A, para a remoção simultânea de ânions e cátions em efluente da indústria de petróleo. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Química. Sub-áreas: Química Analítica e Inorgânica. Especialidade: Análises de Traços, Química Ambiental e Físico-Química Inorgânica. Natal, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Coorientadora: Profa. Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher

RESUMO

A água produzida é extraída juntamente com o petróleo e representa a maior corrente de resíduo na produção do óleo cru. Os aspectos que merecem atenção são os seus elevados volumes e a complexidade da composição. O descarte de tais volumes de resíduos vem causando preocupações sobre a poluição ambiental não controlada, sendo irreversível ao ambiente marinho, com custos elevados de eliminação.

Nesta tese foram realizados estudos na adsorção de metais presente no efluente em função do tempo de contato e da massa do adsorvente da zeólita A, o tempo ótimo foi de 4h, e a massa foi de 0.3g, com resultados inferiores aos valores máximos permitidos pelas resoluções 357 e 430 do CONAMA; posteriormente os tratamentos foram realizados em diferentes materiais como zeólitas, Aluminas e HDL. Destaque para zeólitas A, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ e o HDL calcinado, com resultados de 50% a 99% de remoção de cátions e ânions de forma simultânea; e por fim os materiais zeólita A, o HDL e um material compósito a base de zeólita A/HDL, foram sintetizados e foram utilizados no tratamento simultâneo de cátions e ânions do efluente real água produzida de petróleo. As sínteses dos materiais foram realizadas à temperatura ambiente em apenas 7hs; a partir dos resultados obtidos após diferentes modos de tratamento do efluente foram obtidos remoção de 80 a 100% para os cátions e de 56 a 100% para os ânions. Estes valores são extremamente satisfatórios considerando a complexidade da matriz, e as concentrações de cátions e ânions que estão na faixa de mg L⁻¹ a µg L⁻¹, deixando o tratamento é ainda mais difícil.

Palavras-chave: Água produzida, Adsorção, Zeólita A, Compósito.

ABSTRACT

The water is extracted with petroleum and represents a greater current of residue in the production of crude oil. The issues that deserve attention are its high volumes and a complexity of composition. The graph of such showcase data volumes is not subject to environmental control and has been irreversible to the marine environment with high disposal costs.

In this thesis were carried out studies on the adsorption of metals present in the effluent as a function of the contact time and the mass of the zeolite A adsorbent, the optimum time was of 4h, and the mass was of 0.3g, with results inferior to the maximum values allowed by the resolutions 357 and 430 of CONAMA; later the treatments were carried out in different materials such as zeolites, Aluminas and HDL. Highlight for zeolites A, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ and calcined HDL, with results of 50% to 99% removal of cations and anions simultaneously; and finally the materials zeolite A, HDL and a composite material based on zeolite A/LDH, were synthesized and were used in the simultaneous treatment of cations and anions of the actual effluent produced from petroleum.

The material syntheses were carried out at room temperature in only 7 hours; from the results obtained after different treatment modes of the effluent were obtained 80 to 100% removal for the cations and from 56 to 100% for the anions. These values are extremely satisfactory considering the complexity of the matrix, and the concentrations of cations and anions that are in the range of mg L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$, leaving the treatment even more difficult.

Keywords: Produced water, Adsorption, Zeolite A, Composite.

Dedico essa tese a minha Família, a Ailza
minha esposa e aos meus filhos Larissa
Bezerra e Gustavo Henrique.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo Dom da vida.

A minha esposa Ailza, meus filhos Larissa e Gustavo, por todo amor, carinho e atenção nos momentos difíceis desta caminhada.

Aos meus primeiros mestres Francisca e Jose Claudio por terem me educado para a vida.

As minhas queridas irmãs Emilia e Helline, primeiras colegas de classe na escola da vida.

Ao querido professor Djalma Ribeiro da Silva, pela oportunidade, incentivo, apoio de todo o suporte necessário para a realização desse trabalho, e me dar à oportunidade de fazer parte desde grupo, o NUPPRAR.

À querida professora Sibeles Pergher, por ter me acolhido desde primeiro momento, me ajudando, passando ensinamentos, pela contribuição na realização desse trabalho e me dar à oportunidade de fazer parte desde grupo, o LABPEMOL.

À todos que fazem parte da Central Analítica – NUPPRAR e o LABPEMOL que são laboratórios de excelência de aprendizagem e desenvolvimento, sendo referência para toda a nossa universidade e comunidade científica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estruturas poliédricas presentes nas estruturas zeolíticas	32
Figura 2.2	Cavidades sodalita origina a estrutura final da zeólita A	32
Figura 2.3	Representação esquemática da estrutura dos HDL.	35
Figura 2.4	Representação de possíveis politipos para os HDLs	35
Figura 4.1	Concentração dos metais na água produzida após tratamento com a zeólita A em função do tempo	65
Figura 4.2	Concentração de diferentes metais na água produzida após o tratamento com diferentes quantidades de zeolita A.	66
Figura 5.1	Scheme of experimental procedure	73
Figura 5.2	Diffraction patterns and micrographs of: zeolite A; zeolite NaX; LDH; Al1; Al2; Al3 and Al4.	78
Figura 5.3	Nitrogen adsorption and desorption isotherms at 77 K for: a) zeolite A and NaX; b) Al1, Al2, Al3 and Al4; c) LDH.	79
Figura 5.4	Concentration of ions in produced water. a) Cl^- , b) Na^+ , c) HCOO^- , Br^- , SO_4^{2-} d) NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} .	82
Figura 5.5	Concentration of ions in produced water. a) Fe; b) Cd, Cr, Mn, Ni, Zn; c) Ag, B, Be, Co and d) P, Pb.	84
Figura 5.6	Scheme of the cation and anion removal (a) A Zeolite, (b) LDH and (c) Alumina	85
Figura 6.1	Diffraction patterns of the structure scheme of the synthesized materials: LDH, zeolite A, and ZAHD composite.	96
Figura 6.2	Thermogravimetric and TG/DTG curves of the ZAHD composite.	97
Figura 6.3	Micrograph of the composite ZAHD material compared to zeolite A and LDH.	98
Figura 6.4	N_2 isotherms of the synthesized samples: LDH, zeolite A, and ZAHD composite.	98
Figura 6.5	Variations of the concentrations of Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn ions in water produced during treatment in the different treatments and analysed by ICP-OES.	100
Figura 6.6	Chloride, bromide, nitrite, nitrate, phosphate and sulphate ion concentrations present in water produced during treatment with the different treatments, as analysed by IC.	101

LISTA DE TABELA

Tabela 4.1	Figuras de mérito obtida para a determinação de Co, Cd, Cr, Mo, Pb, e Zn em amostras de Água Produzida por ICP-OES após tratamento por adsorção em Zeólita A Comercial; LD = limite de detecção; R = coeficiente de correlação linear.	64
Tabela 4.2	Valores máximos permitidos pelas resoluções 357/2005 e 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente.	66
Tabela 5.1	Characteristics of Produced Water from Petroleum.	74
Tabela 5.2	Cation and Anion concentrations in Produced Water by petroleum reserves in the world	75
Tabela 5.3	Structural properties of the materials	80
Tabela 5.4	Figures of merit obtained for the determination of K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} and formate in the samples of produced water by ionic liquid chromatography after adsorption treatment in different adsorbents; LD = detection limit; R = linear correlation coefficient	81
Tabela 5.5	Figures of merit obtained for the determination of Ag, B, Be, Co, Mn, Cd, Cr, Fe, Ni, Mo, P, Pb, Zn in samples of water produced by ICP-OES after treatment by adsorption in different adsorbents; LD = detection limit; R = linear correlation coefficient.	83
Tabela 6.1	FRX results in % for the synthesized materials.	98
Tabela 6.2	Textural results for the synthesized materials	99
Tabela 6.3	Adsorption results for the synthesized materials.	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALPOs – Aluminofosfatos

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AP – Água Produzida

FTIR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

BET – Brunauer, Emmett e Teller (método de cálculo de área específica)

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xilenos

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO – Demanda Biológica de Oxigênio

DRX – difratograma de raio X

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Derivada da Análise Térmica Diferencial

EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia

EPA – Agência de Proteção Ambiental

FRX – Espectrometria de fluorescência de raios X

HDL – Hidróxido Duplo Lamelar

HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HTP – Hidrocarboneto Total de Petróleo

IC – Cromatografia Iônica ou Cromatografia de Íons

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

MEV – Microscopia eletrônica de Varredura

pH – Potencial Hidrogeniônico

PVC – poli (cloreto de vinila)

RPE – Ressonância Paramagnética Eletrônica

SAPOs – Silicoaluminofosfatos

TEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão

TG – Termogravimetria

USEPA – “*United States Environment Protection Agency*”

UV-vis – Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível

VMP – Valores Máximos Permitidos

SUMÁRIO

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO GERAL	15
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15

Capítulo 2

2. ASPECTOS TEÓRICOS	18
2.1 OCORRÊNCIA DA ÁGUA PRODUZIDA	18
2.2 COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA	19
2.3 VOLUMES GERADOS DE ÁGUA PRODUZIDA NO BRASIL	19
2.4 PROBLEMÁTICA DA ÁGUA PRODUZIDA E O IMPACTO AMBIENTAL	20
2.5 TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA	23
2.6 ZEÓLITAS	26
2.6.1 Propriedades das Zeólitas	28
2.6.2 Aplicação e Comércio das Zeólitas	30
2.6.3 Zeólita A	31
2.7 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	33
2.7.1 Natureza dos Cátions Metálicos	36
2.7.2 Natureza dos Ânions	36
2.7.3 Métodos de Síntese dos Hidróxidos Duplos Lamelares	37
2.7.4 Aplicações dos Hidróxidos Duplos Lamelares	38

Capítulo 3

3. ESTADO DA ARTE	40
3.1 TRATAMENTOS UTILIZANDO ZEOLITAS	40
3.2 TRATAMENTOS UTILIZANDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	46
REFERÊNCIAS	53

Capítulo 4: REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS DE ÁGUA PRODUZIDA EMPREGANDO ZEÓLITA A

4. INTRODUÇÃO	62
4.1 MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1.1 Instrumentação	63
4.1.2 Reagentes, Padrões e Materiais de Referências	63
4.1.3 Procedimento Experimental	63
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.3 CONCLUSÃO	67
AGRADECIMENTOS	67
REFERÊNCIAS	68

Capítulo 5: CLEANING PRODUCED WATER: A STUDY OF CATION AND ANION REMOVAL USING DIFFERENT ADSORBENTS

5. INTRODUÇÃO	71
5.1 MATERIAL AND METHODS	73
5.2 ADSORBENT MATERIALS	74
5.2.1 Adsorbent Materials Characterization Techniques	74

5.2.2 Reagents, Standards and Referente Materials	74
5.3 PRODUCED WATER CHARACTERIZATION	75
5.4 ADSORPTION TESTS	76
5.5 RESULTS AND DISCUSSION	77
5.5.1 Adsorbent materials	77
5.5.2 Evaluation of the ability to remove cations and anions	80
5.6 CONCLUSION	85
Acknowledgment	86
References	86
Capítulo 6: DEVELOPMENT OF A ZEOLITE A/LDH COMPOSITE FOR SIMULTANEOUS CATION AND ANION REMOVAL	
6. INTRODUCTION	91
6.1 MATERIALS AND METHODS	92
6.1.1 Synthesis and characterization of the materials	93
6.1.2 Treatment of water produced from petroleum	94
6.2 RESULTS	95
6.2.1 Synthesis and characterization	95
6.2.2 Treatment of a sample of water produced from petroleum	99
6.3. DISCUSSION	101
6.4 CONCLUSION	103
References	105
Capítulo 7: Considerações Finais	109
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	110

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O Processo industrial do petróleo tem relevante importância no contexto energético, econômico e estratégico no Brasil e no mundo, entretanto, destaca-se como um dos setores com maior potencial para degradação do meio ambiente. Entre vários aspectos ambientais relacionados à indústria do petróleo, está a geração de água de produção de petróleo, efluente produzido nos poços de extração juntamente ao petróleo e gás natural (GOMES, 2014).

Água de produção de petróleo comumente conhecida como água produzida (AP) é formada em uma planta de produção junto com as fases de óleo e/ou gás de águas residuais (DURASAMY et al., 2013).

A água produzida é potencialmente perigosa ao meio ambiente por causa das várias substâncias potencialmente tóxicas que a compõem geralmente avaliadas pela toxicidade e pela quantidade. Os contaminantes presentes nas águas produzidas podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente. Os metais tóxicos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são os que mais se enquadram nestas características. A combinação de um ou mais elementos, a quantidade e as características do local onde o efluente for descartado devem ser levados em conta para avaliar um possível impacto ambiental (BRANDALISE et al., 2009).

Os principais grupos hidrocarbonetos presentes na água incluem alcanos, aromáticos, aromáticos polinucleares, compostos de hidrocarbonetos contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre e hidrocarbonetos desconhecidos (óleo e graxa). A água produzida também contém metais tais como Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, e dependendo do campo de produção quantidades elevadas de sais dissolvidos com cátions predominantes tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , ânions tais como Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- e sílica (SiO_2) (LI, 2009).

Outra razão que colabora para que água produzida seja considerada como um dos principais problemas ambientais da indústria são as grandes quantidades de volume gerado e sua complexa composição química, seu descarte, trata-se de um dos aspectos ambientais mais relevantes da fase da indústria petrolífera (DOWDALL; LEPLAND, 2012); no Brasil as operações de produção *offshore* no ano de 2013 registraram a geração de cerca de 95 milhões de m^3 de água produzida segundo informações da Base de Dados da ANP (disponível em www.anp.gov.br). Uma das maiores preocupações da indústria do petróleo refere-se a que destino dar aos grandes quantidades de água que geralmente é extraída juntamente com o óleo

durante a sua produção, sendo este um dos principais resíduos ligados à atividade de extração do petróleo. O monitoramento das concentrações dos metais na água produzida é de interesse ambiental e requer tratamentos específicos e o uso de técnicas analíticas altamente sensíveis (BRANDALISE et al., 2009).

Segundo estatísticas levantadas do conselho de proteção de águas subterrâneas, a indústria de petróleo e gás nos EUA geraram em torno de 21,1 bilhões de barris de água produzida em 2012 (DE SILVA et al., 2017).

No Brasil de acordo com relatório anual da Agência Nacional do Petróleo, gás natural e combustível - ANP, no ano de 2016 entre janeiro e outubro, a produção de água produzida foi de mais 159 milhões m³, em que cerca de 2,5 milhões m³ foram destinadas ao descarte no subsolo e cerca de 73,3 milhões m³ ao descarte superficial e uma quantidade de 184,7 milhões m³ foi injetada para uso na recuperação secundária (ANP, 2016).

Os volumes extraídos de água produzida são apontados como desperdício dos campos de petróleo. Assim seguem as algumas opções de reuso, tais como injeção, descarga, reutilização em operação de petróleo e gás, após tratamento reuso na agricultura e na pecuária (ARTHUR et al., 2005).

Conseqüentemente, resoluções relacionadas ao remanejamento de águas produzidas são imprescindíveis para evitar os descartes de tais volumes de resíduos no meio ambiente e a poluição ambiental não controlada que é irreversível no ambiente marinho.

A legislação ambiental brasileira, através do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, com a resolução nº 430, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes determinando os limites máximos de concentrações dos parâmetros (CONAMA 430/2011).

A difícil tarefa de tratar tais efluentes, e conseqüentemente, seus impactos sobre o meio ambiente, a saúde e a qualidade de vida da população, são motivos que fomentam a necessidade de estudar novas metodologias que sejam capazes de auxiliar no monitoramento destes descartes (BEZERRA, 2014).

Desta forma, torna-se muito importante prestar atenção para o desenvolvimento de tecnologias de purificação eficiente de água. Embora, um grande número de tecnologias como

fotocatálise, tratamento eletroquímico, filtração em membrana, ozonização, floculação e outros têm sido desenvolvidos para tratamento de água, temos de adotar algumas tecnologias custo-eficaz, confiável e eficiente. Desde há muito tempo a metodologia de adsorção é eficiente e simples, tendo sido usada para remediação de águas (MALWAL; GOPINATH, 2017).

O uso de materiais adsorventes tem cada vez conquistado espaço no tratamento de efluentes devido suas altas capacidades de adsorção, sendo usados como trocadores iônicos, como peneiras moleculares e adsorventes.

Mesmo com as técnicas avançada de análises, há uma grande dificuldade de remoção de ânions e cátions desses efluentes, assim se faz necessário desenvolver e aprimorar os atuais processos de tratamento simultâneo. A adsorção por peneiras moleculares como por exemplos zeólita A e por Hidróxidos Duplos Lamelares conhecidos como hidrotalcitas ou simplesmente HDL, que são materiais que apresenta alta capacidade de adsorção, tamanho de canais e cavidades uniformes e seletividade de forma, como também materiais como compósitos com propriedades incorporadas. São características que fazem com que esses materiais sejam cada vez mais interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia de remoção simultânea de espécies inorgânicas catiônicas e aniônicas presentes em amostras de matrizes complexas, como água produzida de petróleo, através da adsorção em peneiras moleculares como zeólitas, aluminas e hidrotalcitas por determinação em técnicas espectrométricas e cromatográficas.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a capacidade de adsorção de cátions (cádmio, cobre, cromo, chumbo, níquel e zinco) presentes em água produzida de petróleo com zeólitas comerciais;
- Avaliar a capacidade de adsorção de ânions (cloreto, sulfato, carbonato) presentes em águas produzidas de petróleo com Hidróxidos Duplos Lamelares (HDLs);
- Sintetizar e caracterizar um novo material compósito a base de zeólita A e HDL;

- Avaliar a capacidade de adsorção de cátions e ânions de forma simultânea empregando zeólitas e HDL de forma sequencial, conjunta e na forma de um novo material compósito sintetizado.

Capítulo 2: ASPECTOS TEÓRICOS

2. ASPECTOS TEÓRICOS

Neste capítulo são apresentados os aspectos teóricos mais relevantes referentes à água produzida, considerando sua ocorrência, composição, características, volumes gerados, problemática, impacto ambiental, a legislação ambiental e uma abordagem sobre os materiais empregados a zeólita A e o HDL.

2.1 A OCORRÊNCIA DA ÁGUA PRODUZIDA

Os processos de exploração e produção de petróleo e gás são as atividades industriais essenciais para economia do mundo moderno, tendo em vista que seus derivados são largamente usufruídos para várias aplicações, em contra partida são conscientes por conceber resíduos e efluentes, dentre os quais se destaca a água produzida.

A água produzida é formada pela água de formação (água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo) e também pela água de injeção (água injetada no reservatório para o aumento da produção) através de uma operação chamada recuperação secundária de petróleo, em que certa quantidade de água é bombeada para dentro do poço, a fim de manter a sua pressão, melhorando a recuperação de óleo e permitindo a recuperação de quantidades adicionais de petróleo. Como consequência, grandes quantidades de efluentes aquosos são geradas devido à mistura da água injetada no poço e a água já presente no reservatório. O volume de água produzida depende da geologia do reservatório e estratégia de exploração do campo, e pode ser descrito em termos de composição química, material resultante e propriedades químicas (WEBB; KUHN, 2004), (PUNTERVOLF; AUSTAD, 2008).

Durante a vida produtiva de um campo de petróleo ocorre, geralmente, a produção simultânea de gás, óleo e água, juntamente com impurezas. Uma quantidade relevante de água é produzida, representando a maior corrente de resíduos na produção de petróleo (THOMAS, 2001).

A quantidade encontrada de água produzida junto com o óleo depende muito durante a produção de petróleo. Um campo de petróleo novo produz pouca água, em torno de 5 a 15% da corrente produzida. Logo, à medida que a vida produtiva dos poços vai se finalizando, as

quantidades de água podem aumentar significativamente para uma faixa de 75 a 90%. Sabe-se também que a queda na produção de petróleo é algo natural, visto que é uma fonte de energia não renovável. (THOMAS, 2001)

2.2 COMPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA

Devido à proximidade da água com o óleo durante o processo de extração, de recuperação ou até fissuramentos na operação de produção de um poço, esta água produzida tende a agregar e carregar os contaminantes presentes.

A água produzida apresenta alto teor salino, sendo mais salobra que a água do mar, com graus três a quatro vezes superiores aos encontrados existentes na água do mar (35 g L⁻¹). Possui também partículas de óleo em suspensão, hidrocarbonetos, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção e recuperação, componentes inorgânicos, orgânicos; sólidos e gases dissolvidos, como O₂, CO₂, sulfetos e teores um pouco mais elevados de bário e estrôncio. Ela tem pH menor que 7, um alto teor de bicarbonato, microrganismos e, em alguns casos, compostos radioativos (THOMAS, 2001), (GARCIA, 1996).

Os íons geralmente presentes em água produzida são Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Fe²⁺ e ânions como Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, que afetam sua salinidade e o potencial de incrustação, bem como contém traços de vários metais tóxicos como Cd, Pb, Cr, Cu, Hg, Ni, Ag, Zn e os chamados radionuclídeos, como o ⁴⁰K, ²³⁸U, ²³²Th, ²²⁶Ra e ²²⁸Ra.

Os compostos orgânicos presentes na água produzida, tais como (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos), componentes polares (fenol) e componentes de ácidos graxos.

A presença de contaminantes na água produzida é alvo de interesse ambiental e seguem legislações específicas, pois o seu descarte direto ao mar está relacionado à má administração deste efluente requerendo então atenção por parte de órgãos fiscalizadores.

2.3 VOLUMES GERADOS DE ÁGUA PRODUZIDA NO BRASIL

De acordo com (THOMAS, 2001), a cada m³/dia de petróleo produzido, em média, são gerados três a quatro m³/dia de água. Em alguns casos específicos, esse número pode chegar a sete ou mais.

Segundo a ANP (2017), no mês de fevereiro de 2017, no Brasil, a produção de petróleo em terra (*onshore*) foi de cerca de 134,5 milhões barris por dia, já a produção de água produzida foi de 1,8 milhões de barris por dia. A produção de petróleo em alto mar (*offshore*) foi de cerca de 2,5 milhões de barris por dia de petróleo e 2,1 milhões barris por dia de água produzida.

Se somarmos as produções *onshore* e *offshore*, a produção total é por volta de 2,67 milhões de barris de petróleo por dia e foram registrados em torno de 4 milhões de barris de água. São quase 1,5 barril de água produzida para cada 1 barril de óleo. A produção de água produzida representou perto de 60% da produção total de líquido nesse período.

Na produção *onshore*, a Bacia Potiguar comanda o ranking de produção total desse efluente com cerca de 1 milhão de barris por dia, o que deve-se ao maior número de poços, 5.037 poços produtores no Rio Grande do Norte e 806 no Ceará. O segundo maior produtor está no Recôncavo Baiano que produz 492 mil barris de água por dia em 1.963 poços, aos quais se destacam os três poços que em maior parte produz água. O ranking segue com Espírito Santo (362.000 bbl/dia), Sergipe (284.000 bbl/dia), Amazonas (21.523 bbl/dia) e Alagoas (6.147 bbl/dia). Já na produção *offshore*, os maiores volumes são extraídos na bacia de Campos que produz cerca de 1,98 milhões de barris por dia, em 866 poços dos quais se destacam os três poços que mais produzem água. Seguida pela bacia Potiguar que produz 27.641,5 bbl/dia, apresentando uma razão Água-Óleo de 4,9. Embora não seja o maior produtor, o Recôncavo Baiano apresenta uma razão de 3,8.

2.4 PROBLEMÁTICA DA ÁGUA PRODUZIDA E O IMPACTO AMBIENTAL

O meio ambiente é composto pelos ecossistemas de uma forma geral, tem sido diariamente atacado por práticas prejudiciais que acabam deteriorando-o.

A água produzida, oriunda da extração do petróleo, contém vários contaminantes tóxicos, em especial os metais, que se tornam contaminantes de difícil remoção devido a sua afinidade pela água, permanecendo em solução, causando um grande impacto ambiental. Este impacto está relacionado à toxicidade de alguns elementos, tais como Li, Mn, Cr, Ba, Ca, Mg, Fe, K e Na. Esses elementos, quando dissociados em água, se forem descartados no meio ambiente, sem um tratamento prévio, poderão causar um grande impacto ambiental, contaminando solos e corpos d'água (GOYER, 1996).

Uma das maiores preocupações da indústria do petróleo refere-se ao que fazer com as grandes quantidades de água que geralmente é extraída juntamente com o óleo durante a sua produção, sendo este um dos principais resíduos ligados à atividade de extração do petróleo. O monitoramento das concentrações dos metais na água produzida é de interesse ambiental e requer o uso de técnicas analíticas altamente sensíveis (BRANDALISE et al., 2009).

A complexidade química, aliada ao grande volume gerado e o pouco conhecimento ligado aos efeitos ecológicos ao longo do período de descarte, como também o gerenciamento da água produzida seja este um dos assuntos de maior importância de toda a indústria petrolífera (BAKKE et al., 2013).

Muitos fatores influenciam na destinação final desse efluente, tais como: legislação, viabilidade técnica e econômica, localização da base de produção, disponibilidade de equipamentos e infraestrutura, entre outros (MOTTA et al., 2013)

Ainda segundo (MOTTA et al., 2013) as principais causas potenciais de poluição do meio ambiente atribuídas à água produzida são as seguintes:

Alta Salinidade

A salinidade pode causar impactos negativos aos mananciais de água doce, como aquíferos, lagos e rios destinados ao consumo humano.

Em caso de uso na agricultura para irrigação, o sódio torna-se potencialmente nocivo uma vez que torna o solo improdutivo, já que, em altas concentrações, pode ser prejudicial aos sistemas vegetais, pois podem acumular-se no solo, inibindo a germinação e o crescimento das plantas (MANCUSO; SANTOS, 2003).

Sólidos Suspensos

A presença de grandes quantidades de sólidos pode intervir na autopurificação de rios, gerando depósitos de lama, danificando pontos de pesca e alterando o visual de mananciais adicionando coloração à água, além de estar intrinsecamente ligado à toxicidade desse efluente em função das concentrações de elementos nocivos (SOARES, 2013).

Radioatividade

Elementos radioativos tendem a bioacumular, como isótopos do elemento químico Rádio (RA-226 e RA-228) e isótopo de Einstenio (Es-90) (SOARES, 2013).

Metais tóxicos

Esse tipo de elemento pode ser nocivo aos seres humanos. Dentre os problemas ocasionados, o principal é a capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar (BARROS JUNIOR, 2001).

Orgânicos Dissolvidos e dispersos

Responsáveis por efeitos tóxicos agudos tornam-se um problema para o tratamento e disposição de efluentes por ser de difícil remoção.

Compostos orgânicos podem promover intoxicações agudas em organismos aquáticos, como a narcose – uma intoxicação causada pelo acúmulo de substâncias químicas, o benzeno, por exemplo, nas membranas celulares interferindo em seu funcionamento. Os efeitos são reversíveis, entretanto a narcose prolongada pode levar esse tipo de organismo à morte. (MARIANO, 2005).

Além disso, pesquisas demonstraram que, para os humanos, “comer alimentos ou beber líquidos que contenham altos níveis de benzeno pode causar vômitos, irritação do estômago, tonturas, sonolência, convulsões, ritmo cardíaco rápido, coma e morte” (GUIMARÃES et. al., 2011).

A legislação ambiental exige ações que visem à identificação, a prevenção e o monitoramento de metais nessas amostras. A determinação de metais traços em amostras de águas salinas é de grande importância prática, pois fornece dados relevantes tanto para o estudo de processos naturais como de contaminações ao meio ambiente em águas naturais (SILVA et. al., 2009), alimentos (SANG et. al., 2008) e amostras biológicas (SAFAVI et. al., 2004).

A legislação ambiental brasileira que regulamenta os processos desenvolvidos pela indústria petrolífera e seu gerenciamento e descartes da água produzida estão atribuída ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) ligado ao Ministério do Meio Ambiente, no qual se destacam a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 que dispõe sobre a

classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências (BRASIL, 2005); e a Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, (BRASIL, 2011).

2.5 TRATAMENTOS DA ÁGUA PRODUZIDA

O Tratamento da água produzida é uma ação eficaz para o seu manejo. Cujos processos tem o potencial de transformar esse efluente em um produto inócuo e valioso em vez de ser desperdício.

Atualmente os tratamentos convencionais para a maioria da água produzida, que são geradas em todo o mundo nas instalações em terra é reinjetado no solo, seja para descarte ou para processos aprimorados de recuperação de petróleo. Como a disposição final da água determina o tipo e a extensão do tratamento (ARTHUR et. al., 2011).

Em 1995, o Instituto Americano de Petróleo (IAP) fez sua recomendação sobre a melhor tecnologia disponível para água produzida Gestão de Instalações de Petróleo e Gás *Offshore* (IGWE et al., 2013) para tratar este tipo de efluentes. Segundo esse relatório, os tratamentos mais beneficiados, são por partículas em micro e nanoescala, com a salinidade (9% ou mais), por remoção de compostos voláteis, compostos orgânicos extraíveis (ácido, básico e neutro), amônia e sulfeto de hidrogênio. Os métodos de tratamento avaliados pelo IAP para reduzir os poluentes em água produzida para níveis quase indetectáveis são baseados em combinações de diferentes tecnologias: Adsorção de Carbono (ativação granular modular sistemas de carbono), decapagem de ar (torre com ar borbulhando através do fluxo de água produzida), filtração por membrana (nanofiltração membranas poliméricas de osmose reversa), luz ultra-violeta (irradiação por lâmpadas UV), Oxidação Química (ozono e/ou oxidação de peróxido de hidrogênio) e tratamento biológico (aeróbico sistema com biotower de filme fixo ou crescimento suspenso) (IGWE et. al., 2013).

Os tipos de processos a serem adotados para o tratamento dependem dos compostos que se deseja remover, existem alguns tratamentos comumente empregados que podem ser divididos em três grupos: químicos, biológicos e físicos.

Os tratamentos químicos são divididos em vários tipos: precipitação química, oxidação química, processo eletroquímico, tratamento fotocatalítico.

Em um estudo usando a precipitação química sobre o tratamento de campos de petróleo e de água produzida e gás, um íon oxidante férrico e floculante foram usados para remover hidrocarbonetos, arsênio, e mercúrio. Os resultados mostraram que o efluente tinha menos de $10\mu\text{g L}^{-1}$ de mercúrio (calculado como Hg), menos do que $250\mu\text{l L}^{-1}$ e de preferência menos do que $100\mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio (calculado como medida), e menos do que 40mg L^{-1} de TPH. As desvantagens do processo são a geração de lamas que aumentou a concentração de metais no efluente (FRANKIEWICZ, Theodore C.; GERLACH, 2000).

Já a oxidação química é o método usual para a decomposição de produtos químicos refratários presentes em águas residuais em que oxidantes fortes, catalisadores, e irradiação são utilizados (exceto tratamento do ozônio) (RENOU, S. et. al., 2008).

Numa planta piloto em escala laboratorial, a água produzida de petróleo foi usada em um processo eletroquímico por anodos duplos com metal ativo, grafite, ferro como catodo e um catalisador de teor de metal nobre com grande superfície, pode-se concluir que a DQO e DBO do efluente foi reduzida em mais de 90% em 6 minutos. Nesses processos, os íons Mn^{2+} presentes foram oxidados e coagulando poluentes orgânicos, incluindo as bactérias (H. MA, B. WANG, 2006).

Os tratamentos biológicos constituem uma série de processos de tratamento que tem em comum a utilização de microrganismos (entre os que se destacam as bactérias) para realizarem a eliminação de componentes indesejáveis da água aproveitando a atividade metabólica dos mesmos sobre a matéria orgânica (CORONAS, J.; SANTAMARIA, J., 1999). A aplicação tradicional consiste na eliminação de matéria orgânica biodegradável, tanto solúvel como coloidal, assim como a eliminação de compostos que contém elementos nutrientes: N e P (DERBYSHIRE, et al., 2007). É um método que oferece bons resultados, porém em virtude da elevada concentração de certos contaminantes, as bactérias sofrem uma mutação em nível celular o que faz este método inviável. Além disso, como no caso dos métodos físicos, também se produz material (lodos residuais) aos quais se deve lhes dar um tratamento posterior (TERRY, P.A. & W. STONE, 2002).

Um sistema de lodo ativado, dentro de uma planta piloto de fluxo contínuo, foi utilizado para a remoção de hidrocarbonetos de água produzida de petróleo, ocorrendo naturalmente crescimento microbiano foi usado em um tanque de arejamento. As eficiências de remoção foram determinadas por cromatografia gasosa com espectrometria de massa, o tratamento para hidrocarboneto de petróleo (HTP) teve uma eficiência de remoção de 98-99% em um tempo de retenção de sólidos de 20 dias (G.T. Tellez, N. Nirmalakhandan, et al., 2002).

Já os tratamentos físicos se baseiam na remoção de um ou mais compostos de acordo com as propriedades dos contaminantes, sendo a adsorção o processo mais utilizado, por meio de carvão ativado, argila orgânica, copolímeros, zeólitas e resinas.

Em remoção de compostos orgânicos com carvão ativado ou resinas poliméricas, tal processo tem a vantagem de serem realizados em condições normais de pressão e temperatura. Neste processo os contaminantes se removem do meio líquido e ficam adsorvidos na superfície do carvão ativado. Posteriormente faz-se o tratamento do carvão ativado para sua reutilização. Isso ocorre por que estes métodos somente remove o contaminante da fase, quer dizer levam de uma fase líquida a uma fase sólida e muitas vezes os custos de operação do processo são consideráveis (GONZALEZ SERRANO et al., 2004).

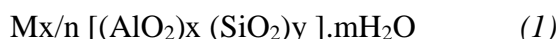
O carvão ativado pode remover os (BTEX) solúveis, já as organoargilas podem remover hidrocarbonetos insolúveis livres que contribuem para totalizar hidrocarbonetos de petróleo (HTP). Quando as organoargilas são usadas em conjunto com carbono ativado, as concentrações de hidrocarbonetos diminuem em quantidades significativas (FAKHRU'L-RAZI, AHMADUN et al., 2009). Grânulos de copolímero podem reduzir o teor de óleo na água produzida em cerca de 85% (FAKHRU'L-RAZI, AHMADUN et. al., 2009).

Adewumi et al., 1992 propôs um pré-tratamento de três etapas utilizando filtragem de areia para remoção de metais em água produzida. O sistema consistia em ajuste de pH para iniciar a reação de oxidação; unidade de ventilação para aumentar a concentração de oxigênio para a reação; unidade de separação de sólido com tempo de retenção suficiente para a remoção do precipitado sólido; filtração com areia para remoção de sólidos finos. Os resultados de diferentes amostras por sistema mostraram que mais de 90% de ferro pode ser removido.

2.6 ZEÓLITAS

A expressão zeólitas foi usada pela primeira vez em 1756 pelo sueco Axel Crönstedt, para classificar umas espécies de minerais naturais que possuíam características diferenciáveis como troca iônica e a dessorção reversível de água. A última propriedade deu origem ao nome universal de zeólita, sendo uma palavra derivada do grego, *zeo*: que ferve e *lithos*: pedra (PACE; RENDÓN; FUENTES, 2000).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados altamente cristalinos, cujo arranjo estrutural apresenta cavidades e canais interconectados nos quais estão presentes íons de compensação, como, por exemplo, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e H_2O (FALCÃO G. F, 2005). Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa. Elas são formadas por uma combinação tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 coordenados entre si por átomos de oxigênio em geometria tetraédrica. Os íons Al e Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. Quando o Si, que possui valência 4+, é substituído pelo Al, que possui valência 3+, ocorre um desbalanceamento de carga, que é neutralizado por um cátion (NAGY, J. B. et al, 1998). Sua estrutura permite a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro das cavidades das zeólitas (Rabo, 1976). Só podem entrar ou sair do espaço intracristalino as moléculas cujas dimensões sejam menores a um valor crítico, o qual depende da estrutura da zeólita em estudo. A fórmula geral da composição da zeólita é:



Onde:

M: representa o cátion, geralmente do grupo 1 ou 2, que compensa o desbalanceamento de carga gerado pelo alumínio tetracoordenado;

n: representa a valência do cátion;

x + y: número total de tetraedros na cela unitária da zeólita;

m: número de moléculas de água por cela unitária.

As zeólitas podem ser naturais ou sintéticas. As naturais são formadas a partir da precipitação de fluidos contidos nas cavidades, tais como nas ocorrências hidrotermais, ou pela alteração de vidros vulcânicos. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial da água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas (LUZ, 1995).

As zeólitas são formadas por alteração hidrotérmica da lava depositada, isto é, sob a ação da água em altas temperaturas. As alterações geológicas que originam os zeólitos são reações muito lentas, ocorrendo ao longo de milhares de anos, porque a cristalização desses materiais é controlada pela dissolução das rochas matrizes em soluções salinas ou alcalinas, em altas temperaturas; As primeiras sínteses em laboratório tentavam imitar as condições naturais, sendo realizadas em altas temperaturas e pressões, por longos períodos de tempo (meses). Em pouco tempo, essas condições drásticas foram substituídas por materiais de partida mais reativos, que produziam os materiais de interesse em pouco tempo, e em condições mais brandas. (MASCARENHAS, ARTUR J.S. et. al., 2001).

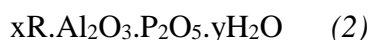
As sintéticas são fabricadas a partir de materiais variados, como por exemplo, resíduos de indústrias, argilominerais, dentre tantos outros. Elas são elaboradas sob condições rígidas de variáveis físicas e químicas. Variando as suas condições de síntese, é possível obter zeólitas com características estruturais e composições químicas diferentes. (GOMES, KALYANNE K. P. et. al., 2011).

Há também os aluminofosfatos que são óxidos cristalinos microporosos, sintetizados pela primeira vez por Wilson e colaboradores (1982) e apresentam composições distintas daquelas apresentadas pelos aluminossilicatos. Os átomos de alumínio e fósforo ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. Dessa forma, o tetraedro de alumínio é negativo $[AlO_4^-]$ e o tetraedro de fósforo é positivo $[PO_4^+]$, apresentando estrutura eletricamente neutra, não necessitando de cátions de compensação como as zeólitas. (GOMES, KALYANNE K. P. et. al., 2011).

As características dos AIPOs incluem uma composição estrutural invariável, com uma relação Al/P=1 e um alto grau de diversidade estrutural de tamanho de microporo. Os átomos de Al, nos aluminofosfatos, podem ter quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio vizinhos, diferente da restrita coordenação tetraédrica do Al na estrutura das zeólitas (LÓPEZ, 1995).

Esses materiais apresentam propriedades ácidas muito fracas, devido a alguns defeitos cristalinos. A geração de acidez se deu com a incorporação de silício na estrutura em 1984, obtendo-se as peneiras moleculares silicoaluminofosfatos (SAPOs). Em 1986 e 1988, foram publicadas as sínteses das peneiras moleculares, com estrutura que contém Al, P e cátions metálicos (FLANIGEN, 1986).

Os aluminofosfatos têm uma composição química dada pela seguinte fórmula estrutural:



Onde:

R: representa o direcionador de estrutura podendo ser uma amina ou um cátion de amônio quaternário;

x: é a quantidade de direcionador;

y: é a quantidade de água.

2.6.1 Propriedades das Zeólitas

- Troca Iônica

A ampla habilidade de troca catiônica das zeólitas se deve ao desequilíbrio de cargas que atrairão o cátion mais próximo, de maneira a manter seu estado neutro. São as quantidades de íons, particularmente cátions, que este pode adsorver e trocar. É uma das propriedades mais importantes, que resulta do desequilíbrio das cargas elétricas na estrutura cristalina devido às substituições isomórficas, às ligações químicas quebradas nas arestas das partículas e à interação dos íons H_3O^+ com as cargas nestas ligações quebradas. Para neutralizar estas cargas, existem cátions trocáveis, que estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais. O poder de troca de um cátion será maior, quanto maior for a sua valência e menor o raio de hidratação. A força com que um íon é atraído é proporcional à sua carga iônica e por consequência, íons de maior valência são mais fortemente atraídos pelo material.

A característica de troca catiônica é uma função da relação Si e Al. A capacidade é expressa em número de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para troca (LUZ,1995). Como também pode ser influenciada por algumas variáveis, por exemplo: a natureza, tamanho e carga do cátion; a concentração e o ânion associado ao cátion em solução; o pH e a temperatura da solução e a estrutura cristalina da zeólita.

- Peneira Molecular

As Peneiras moleculares são sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias (MASCARENHAS, ARTUR J.S. et al., 2001).

Os sólidos microporosos são materiais de grande interesse em catálise e como peneiras moleculares, devido à grande capacidade adsorvente, podendo reter quase todo tipo de gás ou líquido. Os materiais usualmente utilizados como peneiras moleculares são o carvão ativo, as argilas ativadas, a sílica-gel, entre outros tantos. As zeólitas também são utilizadas para tal finalidade, tendo elas um destacando-se devido a sua estrutura cristalina apresentar cavidades com um único diâmetro, ao contrário dos demais adsorventes com tamanhos variáveis de cavidades.

Além da vantagem citada acima, o uso de zeólitas como peneiras moleculares possibilita a fabricação de um adsorvente específico a uma dada separação pela escolha apropriada do cátion trocável, sendo necessário levar em consideração o diâmetro de poro da própria zeólita. A quantidade de moléculas adsorvidas por unidade de massa de zeólita é função somente da pressão de vapor das moléculas e da temperatura.

A capacidade de selecionar componente está diretamente relacionada com a estrutura cristalina ordenada, que confere uniformidade às dimensões de seus microporos. Por esta razão, são capazes de selecionar as moléculas que podem ter acesso ao espaço intracristalino (GOMES, KALYANNE K. P. et. al., 2011).

Os tipos de peneiras moleculares mais conhecidas compreendem as zeólitas (BRECK, D. W., 1974), aluminossilicatos substituídos por fósforos (FLANIGEN, EDITH M. et al., 1986), os aluminofosfatos (WILSON, S.T. et al., 1982) e silicoaluminofosfatos (HASHA, DENNIS et al, 1988; WANG, R. et. al., 1991).

- Propriedades catalíticas

A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, com o sistema interno de canais e vazios, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica (LUZ, 1995). Levando a uma reação de catálise por seleção de forma, que ocorre dentro do sistema de microporos (GRIEKEN et. al., 2000).

A eficiência das zeólitas em processo catalítico se deve a alguns fatores peculiares desses materiais. As zeólitas possuem:

- i. Alta área específica e capacidade de adsorção;
- ii. Propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- iii. Estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- iv. Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- v. Complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA et. al., 2001).

A variação do tamanho das cavidades tem como funcionalidade catalítica a criação da seletividade de reagentes e produtos via peneira molecular.

2.6.2 Aplicações e Comércio de Zeólitas

Por vários anos as zeólitas têm sido usadas para troca iônica seletiva, tratamento de água e como peneiras moleculares para separar moléculas de diferentes tamanhos e formatos. Entretanto, alguns trabalhos têm citado sua capacidade catalítica em larga variedade de reações, e algumas bastante específicas e usadas na indústria.

Entretanto a reconhecida importância econômica das zeólitas naturais, apenas nas últimas décadas que o Brasil despertou para a necessidade de uma avaliação potencial dos depósitos passíveis de exploração. Além disso, este país ainda não tem tradição na área de comercialização desses minerais de diversificada aplicação industrial. O mercado interno é abastecido, na sua totalidade, por produtos zeolíticos importados. (MONTE, 2005).

As principais utilidades das zeólitas naturais se fazem como aditivos pozolânicos de materiais de construção; como leitos empacotados para filtração mecânica de águas, licores, azeites e outros líquidos, retendo partículas em suspensão e microorganismos; como matéria-prima para a indústria cerâmica e de vidro que demandam grandes volumes de silicato (GIANETTO et. al., 2000).

É complicado prever a produção mundial de zeólitas naturais, uma vez que os dados disponíveis não são muito confiáveis. Como parte das zeólitas naturais produzidas em vários países do mundo são utilizadas como agregado em materiais de construção e pedras ornamentais, as estatísticas se reportam a esses segmentos da construção civil e não às zeólitas (LUZ, 1995).

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina (LUZ, 1995). As zeólitas também podem ser aplicadas em processos de hidrocraqueamento; hidroisomerização; transformação de metanol em gasolina; alquilação; isomerização de aromáticos; polimerização; síntese orgânica e química inorgânica.

Nesta última década, a zeólita ao redor do mundo tem sido explorada por 36 países, com produção entre 2,5 a 3 milhões de toneladas, sendo China, Coreia, Japão, EUA e Cuba os principais produtores. No Brasil, a Indústria Celta Brasil, empresa de comercialização de produtos tecnológicos e ecológicos, vem desenvolvendo-se mais diversos segmentos de mercado com potencial para utilização como tratamento de água, detergentes e nutrição animal (DUARTE et. al., 2012).

2.6.3 Zeólita A

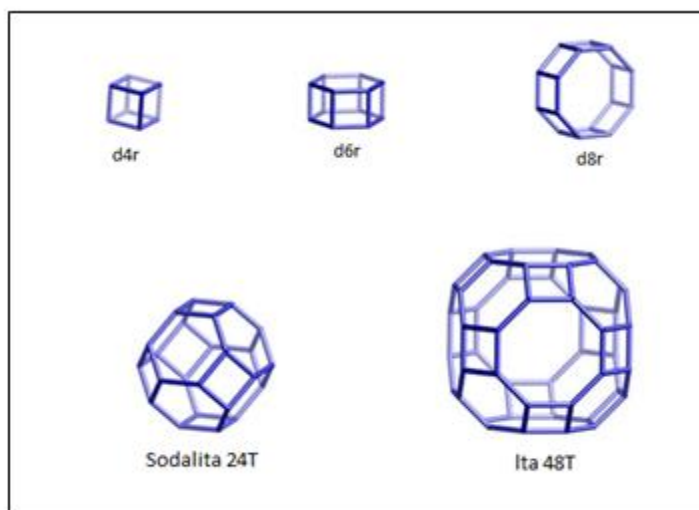
A significância industrial da zeólita A é devida sua aplicação em diferentes áreas, tanto como adsorvente, aditivo em detergente, ou para agricultura e ração animal. Possui uma razão Si/Al igual a 1. É normalmente sintetizada sob a forma sódica, tendo o sódio como cátion trocável. Outras formas catiônicas podem ser preparadas através de troca iônica em solução aquosa (BRECK, 1984). Recentemente, vários estudos teóricos têm focado sua aplicação na adsorção de óxido nítrico, amônia e gás carbônico (SALLA, 2007).

Devido à disposição que os cátions ocupam na estrutura zeolítica, o diâmetro efetivo do poro pode variar dependendo do tipo de cátion de compensação. Se o cátion é o potássio (K^+), o

diâmetro efetivo do poro é de aproximadamente 3Å e a zeólita é conhecida como zeólita 3A; se o cátion é o sódio (Na⁺), a abertura é de 4Å e tem-se a zeólita 4A e, finalmente, se é compensada pelo cálcio (Ca²⁺) o diâmetro é de 5Å e trata-se da zeólita 5A. Cada um desses materiais apresenta uma aplicação industrial específica, sendo principalmente utilizados como trocadores iônicos (abrandadores de água) e adsorventes (GIANETTO, 2000).

A organização cristalina da zeólita A pode ser definida em termos de dois tipos de poliedros; um de arranjo cúbico simples formado pela união de dois anéis de quatro tetraedros, a estrutura D4R; o outro é o octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, chamado de cavidade sodalita Figura 2.1 com estruturas poliédricas presentes nas estruturas zeolíticas.

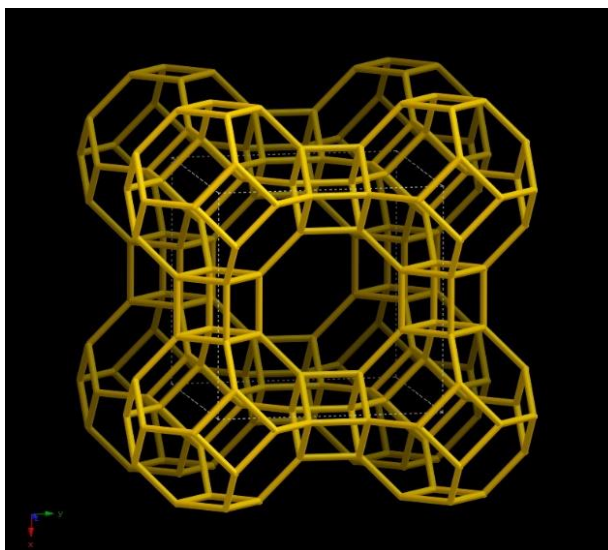
Figura 2.1 - Estruturas poliédricas presentes nas estruturas zeolíticas



Fonte: Adaptado do banco de dados (IZA).

A combinação das cavidades sodalita, por quatro das faces quadradas, com os anéis duplos de quatro tetraedros conduz a um poliedro, no qual se encerra uma grande cavidade, conhecida como supercavidade α , com diâmetro interno igual a 11,4Å, cujo acesso através das cavidades delimitados por 8 átomos de oxigênio apresenta abertura livre de 4,2Å. A combinação das supercavidades α entre si e com as cavidades sodalita origina a estrutura final da zeólita A, como pode ser visto na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Cavidades sodalita origina a estrutura final da zeólita A



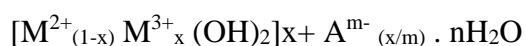
Fonte: Banco de dados (IZA).

2.7 HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

A expressão “argilas aniônicas” é usada para designar hidróxidos duplos lamelares, naturais ou sintéticos, contendo espécies aniônicas no domínio interlamelar. Esse termo é devido a um paralelo com o termo “argilas catiônicas” (CREPALDI; VALIM, 1998).

Nos últimos anos tem-se utilizado mais o termo “hidróxido duplo lamelar” (HDL), que se refere a características estruturais, destacando a presença de dois cátions metálicos na lamela destes compostos. Minerais da família das argilas aniônicas são reportados desde o século XIX, sendo a hidrotalcita (argila aniônica natural, composta por lamelas de hidróxido duplo de magnésio e alumínio, que contém ainda, ânions carbonato intercalados entre as lamelas) a mais conhecida. Na literatura, o termo “composto do tipo hidrotalcita” também é bastante utilizado para se referir aos hidróxidos duplos lamelares, principalmente quando são realizadas modificações dos cátions e ânions da estrutura desses materiais. (BERTELLA F., 2014).

Os hidróxidos duplos lamelares, apesar de não serem abundantes na natureza, podem ser sintetizados em laboratório a um custo relativamente baixo. Estes compostos podem ser representados pela seguinte fórmula geral (CREPALDI; VALIM, 1998):



Onde:

M^{2+} representa um cátion metálico bivalente

M^{3+} representa um cátion metálico trivalente

A^{m-} representa um ânion intercalado com carga m

x representa a razão molar de $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$

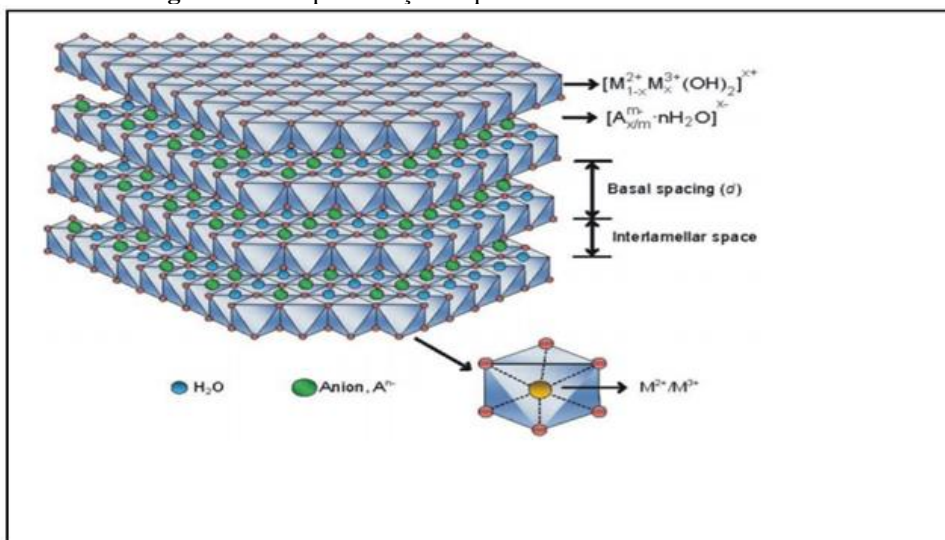
n representa o estado de hidratação do HDL.

Essa fórmula geral pode ser abreviada para $[M^{2+} - M^{3+} - A]$, onde M^{2+} representa o cátion bivalente, M^{3+} o cátion trivalente e A o ânion presente no espaço interlamelar do HDL. No caso da hidrotalcita, sua fórmula abreviada é escrita como $[Mg - Al - CO_3]$. (BERTELLA F.,2014).

A ilustração esquemática da estrutura de um HDL pode ser visualizada na Figura 2.3. Essencialmente, os HDLs podem ser descritos como estruturas baseadas em lamelas do tipo brucita $Mg(OH)_2$, carregadas positivamente. As camadas da brucita são neutras, com os cátions magnésio localizados no centro de octaedros, os quais possuem em seus vértices ânions hidroxila. Com a substituição de cátions bivalentes por trivalentes nestas camadas, com o Mg^{2+} substituído por Al^{3+} , no caso da hidrotalcita, obtêm-se uma lamela positivamente carregada, mas com estrutura idêntica à da brucita.

No espaço interlamelar do HDL existem ânions compensando essa carga positiva, além da presença de moléculas de água (CAVANI et. al., 1991).

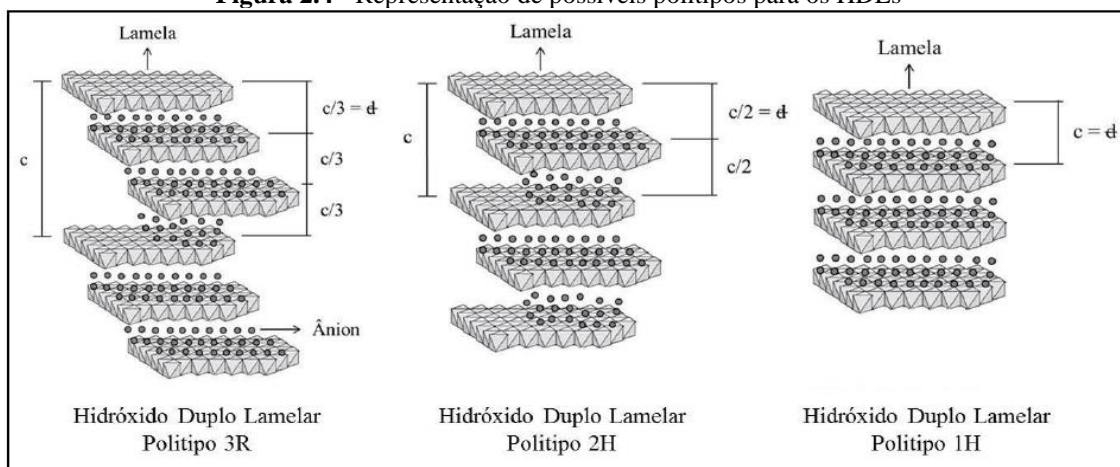
Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura dos HDL.



Fonte: TRONTO, 2013.

Os HDLs na literatura podem ser classificados em dois tipos de sistemas cristalinos que diferem na sequência de empilhamento das lamelas: um sistema romboédrico, com o parâmetro “c” da célula hexagonal sendo igual a três vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao grupo 3R, como a hidrotalcita, e um sistema hexagonal com “c” igual a duas vezes o espaçamento basal “d”, pertencendo ao grupo espacial 2H. Uma terceira sequência de empilhamento foi descrita na literatura pertencente ao sistema hexagonal, designada como 1H, essencialmente relacionada com uma variedade de HDLs altamente hidratados, contendo sulfato (CREPALDI; VALIM, 1998). A Figura 2.4 apresenta um esquema ilustrando os possíveis politipos para os HDLs.

Figura 2.4 - Representação de possíveis politipos para os HDLs



Fonte: CREPALDI; VALIM, 1998.

A existência dos tipos 1H e 2H estão intimamente ligadas ao estado de hidratação dos HDLs. Geralmente, quando se trabalha com HDLs em condições de umidade relativa muito baixa, deve-se obter um material que a sequência de empilhamento das camadas resulta no politipo 3R. Para um HDL com esse politipo, o espaçamento basal deve ser igual à soma da espessura da camada mais o tamanho do ânion interlamelar. Entretanto, quando se tem um politipo 1H ou 2H, o espaçamento basal obtido é maior que o resultado da soma da espessura da lamela com o tamanho do ânion interlamelar, o que pode ser devido à existência de moléculas de água entre o ânion e a lamela. (CREPALDI; VALIM, 1998).

2.7.1 Natureza dos cátions metálicos

Um grande número de HDLs, contendo uma ampla variedade de cátions metálicos, têm sido sintetizados e estudados. Os cátions bivalentes mais comuns são os de: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca, Mn, Sr e Cd; e os cátions trivalentes são os de: Al, Cr, Fe, Mn, Co, Sc, Ga, In, Ag, Au, V, entre outros (FORANO et. al., 2006).

Inúmeros HDLs podem ser obtidos combinando-se os cátions di e trivalentes citados acima, dependendo da composição e do método de síntese utilizados. Assim, para formar um HDL, os cátions metálicos que irão fazer parte da estrutura devem apresentar coordenação octaédrica e raio iônico próximo ao do cátion Mg^{2+} (0,65 Å), geralmente os valores variam na faixa de 0,50 a 0,74 Å (CREPALDI; VALIM, 1998).

A densidade da carga positiva nas lamelas será definida pela razão M^{2+}/M^{3+} , esta também determina a quantidade de ânions presentes na região interlamelar, sendo de grande influência nas propriedades do material como a troca iônica e a cristalinidade. Apesar das opiniões de que os HDLs podem existir para razões M^{2+}/M^{3+} entre 9 e 1 é, frequentemente, aceito ser possível obter HDLs puros quando apenas a razão M^{2+}/M^{3+} estiver entre 4 – 2. Isso corresponde a razões molares $x [M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})]$ entre 0,2 e 0,33 (CAVANI et al., 1991). Para valores fora deste intervalo, são obtidos hidróxidos metálicos individuais ou sais dos metais envolvidos (BELLOTTO et. al., 1996).

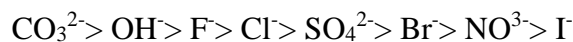
2.7.2 Natureza dos ânions

Estão descritas na literatura inúmeras espécies aniônicas intercaladas, dentre as quais podem ser citadas (FORANO et. al., 2006):

- Halletos (F^- , Cl^- , Br^- , I^-);
- Oxo-ânions não metálicos (BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, SO_4^{2-} , ClO_4^- , AsO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , BrO_4^- , etc);
- Ânions oxo-metalatos (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $PW_{12}O_{40}^{3-}$, etc);
- Complexos aniônicos de metais de transição ($Fe(CN)_6^{2-}$, etc);
- Ânions orgânicos voláteis (CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_{12}H_{25}COO^-$, $C_2O_4^{2-}$, $C_6H_5SO_3^-$, etc);
- Polímeros aniônicos poli (estireno sulfonato) - PSS, poli (vinil sulfonato) - PVS, etc).

Diversos são os ânions que podem ser utilizados como espécies intercalantes nas sínteses de HDLs. Os espaçamentos entre as lamelas são determinados pelo tamanho, orientação e estabilidade do ânion, carga e, em alguns casos, pela presença de água adicional.

Na preparação de HDLs, um fator de grande importância é a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial. Quanto maior a capacidade de estabilização, mais facilmente o HDL se formará. Isso vai depender, principalmente, das interações eletrostáticas entre as camadas do tipo brucita e o ânion interlamelar. Outros fatores importantes, é a natureza do ânion e a labilidade do mesmo para troca iônica (CAVANI et. al., 1991). Existe uma classificação com alguns ânions em ordem de capacidade de estabilização da estrutura lamelar (MIYATA S., 1983):



2.7.3 Métodos de síntese dos HDLs

Há várias metodologias que podem ser usadas para a síntese de hidróxidos duplos lamelares. Os mais conhecidos são: coprecipitação ou método sal-base (podendo ser realizado a pH variável ou constante), método do sal-óxido, síntese hidrotérmica, substituição do ânion interlamelar (a partir de um precursor previamente preparado), entre outros (CREPALDI; VALIM, 1998).

Dentre os métodos citados acima, o mais utilizado é o de coprecipitação a pH variável. O mesmo consiste na adição de uma solução contendo os sais dos cátions bivalente e

trivalente a uma solução contendo hidróxido e o ânion a ser intercalado. Condições como velocidade de adição de uma solução sobre a outra, concentração das mesmas, grau de agitação (geralmente vigorosa), pH final da suspensão formada e a temperatura da mistura devem ser controladas. O controle da temperatura e do pH é necessário a fim de prevenir a formação dos hidróxidos simples, por exemplo. Após a precipitação é realizado um tratamento hidrotérmico para cristalização do material.

2.7.4 Aplicações de HDLs

Devido à facilidade em sintetizar HDLs a um custo relativamente baixo, um grande número de HDLs contendo uma ampla variedade de cátions tem sido sintetizado e aplicado em diversas reações, tais como: desidrogenação de isopropanol, hidrogenação, polimerização, retardante de chama, adsorvente de contaminantes inorgânicos, separação e captura de CO₂, em aplicações biomédicas, e entre diversas outras (CORMA et. al., 1994; CREPALDI; VALIM, 1998; VACCARI, 1998; KARAN; AY, 2012).

Capítulo 3: ESTADO DA ARTE

3 ESTADO DA ARTE

Neste capítulo será apresentado um resumo dos trabalhos da literatura com uso de zeólitas e do HDL na adsorção de íons, os aspectos importantes de cada trabalho como soluções e/ou efluentes utilizados nos tratamentos, o tempo de contato entre os adsorbato e adsorventes, os íons ou compostos removidos em cada trabalho e a capacidade de adsorção ou remoção.

3.1. TRATAMENTOS UTILIZANDO ZEÓLITAS

JANKS, J. S.; CADENA, F., 1992 utilizaram as zeólitas naturais adaptadas com aminas na remoção de BTEX da água produzida com solução salina. Foi realizada a difração de raios X nas zeólitas adaptadas que apresenta um maior espaçamento nas reflexões basais. Os níveis de BTEX foram reduzidos entre 70 a 85% na água produzida após o tratamento com as zeólitas de etilenoamina e metilamina.

Babel e KURNIAWAN estudaram em 2003 a viabilidade técnica de vários adsorventes de baixo custo para a remoção de metais pesados da água contaminada, como quitosana, zeólitas e outros adsorventes. Os resultados de seu desempenho de remoção são comparados com os de carvão ativado. Os adsorventes que se destacam pela alta capacidade de adsorção são a quitosana (815, 273, 250 mg g⁻¹ de Hg²⁺, Cr⁶⁺ e Cd²⁺, respectivamente, zeólitas 175 e 137 mg g⁻¹ de Pb²⁺ e Cd²⁺, respectivamente, resíduo de chorume com adsorção de 1030, 560, 540 mg g⁻¹ de Pb²⁺, Hg²⁺ e Cr⁶⁺, respectivamente e o resíduo de lignina com 1865 mg g⁻¹ de adsorção do íon Pb²⁺.

PITCHER, S. K et. al., 2004 desenvolveram experimentos em lote com dois tipos de zeólitas, uma sintética (MAP) e mordenita, usadas para testar a remoção de metais pesados dissolvidos de águas pluviais. A (MAP) mostrou remoção quase completa (> 91%) dos metais pesados estudados (Zn, Cu, Pb, Cd) de ambas as soluções. Já a mordenita foi menos eficaz na redução dos níveis de metais pesados (42-89% em solução sintética, 6-44% em águas pluviais de auto-estrada) e exibiu uma preferência por Pb > Cu > Zn e Cd. Propõe-se que a adsorção de metais pesados seja parcialmente inibida por outros contaminantes presentes em águas pluviais.

MOTSI, T et. al., 2009 estudaram o comportamento de adsorção de uma zeólita natural para determinar sua aplicabilidade no tratamento de drenagem ácida de minas, contendo 400, 20, 20 e 120 mg L⁻¹ de Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ e Zn²⁺, respectivamente. Testes para determinar a adsorção e a absorção em equilíbrio foram realizados a partir de soluções de um ou vários componentes. As condições ótimas para o processo de tratamento foram investigadas observando-se a influência dos níveis de pH, a presença de íons, variando a massa de zeólita e modificação térmica da zeólita natural. Os estudos de adsorção mostraram rápida captação em geral nos primeiros 40 minutos, correspondendo a um total de 80% remoção. Após esse período inicial rápido, a adsorção diminuiu. De acordo com os estudos de equilíbrio, a sequência de seletividade pode ser dada como Fe³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺ Mn²⁺, com bons ajustes sendo obtidos a partir da utilização de isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.

IBRAHIM, HANAN S. et. al., 2010 estudaram, o comportamento dos zeólitos A e X, que foram preparados a partir de argila egípcia (caulim), para a adsorção de Cu²⁺, Cd²⁺, Cr²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺. O método em lote foi empregado, usando soluções que variam de 100 a 400 mg L⁻¹. Os coeficientes de distribuição (K_d) e percentagens de adsorção foram determinadas para o sistema de adsorção em função da concentração de sorbato. Na parte de avaliação de adsorção do estudo, as razões de adsorção de cátions metálicos nos zeólitos A e X correspondem aos dados de isoterma de adsorção de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR). Além disso, todas as capacidades de troca de cátions para metais foram calculadas. De acordo com os estudos de equilíbrio, a sequência de seletividade pode ser dada como Pb²⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺. Verificou-se que a adsorção depende do diâmetro do íon hidratado.

SHAVANDI, M. A. et. al., 2012 estudaram a capacidade de adsorção da zeólita natural para a remoção de íons de metais pesados, Zn²⁺, Mn²⁺ e Fe³⁺, encontrada em efluente de óleo de palma. Avaliaram os efeitos do tempo de contato, velocidade de agitação, pH e dosagem de sorvente na sorção de metais pesados. O potencial de dessorção do zeólita também foi investigado. A sorção foi rápida com o equilíbrio alcançado em 180 min. A sorção de metal aumentou com o pH, e as capacidades de adsorção variaram entre 0,015 e 1,157 mg/g de zeólita. Os dados de equilíbrio seguiram o modelo da isoterma de Langmuir, enquanto os dados cinéticos foram bem descritos pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A dessorção máxima foi obtida pelo HCl com 69,638; 58,575 e 61,516% da quantidade inicial

adsorvida para Fe, Zn e Mn, respectivamente. Mais de 50% de Zn^{2+} e Mn^{2+} e cerca de 60% de Fe^{3+} puderam ser removidos nas experiências.

Zeólitas puras X e A foram sintetizadas a partir de dois tipos de cinzas volantes brasileiras. As zeólitas foram caracterizadas em termos de composição mineralógica (DRX), morfológica (MEV), a área específica (método BET), e capacidade de troca catiônica. Os resultados de DRX e MEV indicaram que os zeólitos X e A puros foram obtidos a partir de amostras de cinzas volantes, possuindo alta capacidade de troca catiônica em 3,1-3,9 meq/g. As zeólitas X e A puras foram usadas na adsorção dos íons zinco e cádmio em sistema único e binários. Os estudos mostraram que a adsorção de zinco é preferencialmente adsorvido sobre zeólitas puras do que o cádmio em ambos os sistemas individuais e binários em condições experimentais similares. A zeólita A apresentou adsorção maior do que a zeólita X. As isotermas de adsorção seguiu o modelo de Langmuir, onde o adsorbato comporta-se como um gás ideal em condições isotérmicas. As capacidades de adsorção de zinco e cádmio sobre as zeólitas puras variaram de 156-220 mg/g e 57-195 mg/g, para os sistemas de íons simples e binários, respectivamente (IZIDORO et. al., 2013).

MENG, QINGPENG et. al., 2016 sintetizaram a zeólita A de alta qualidade através de um processo hidrotérmico utilizando fonte de alumina e sílica. As condições empregadas neste estudo foram finamente ajustadas variando-se a temperatura de ativação, teor de hidróxido de sódio, teor de água e relação Si/Al. O material zeolítico obtido apresentou excelentes propriedades de adsorção para soluções de cátions de único metal e soluções com cátions mistos, quando as concentrações dos cátions mistos eram comparáveis àquelas em água do rio natural poluída e águas residuais industriais. Alta capacidade de adsorção para Ag^+ (123,05 mg/g) e Pb^{2+} (227,70 mg/g) foram obtidos utilizando a zeólita sintetizada, indicando que o material sintetizado após a pré-ativação assistida alcalina pode ser usado como um adsorvente de baixo custo e relativamente eficaz para remover metais pesados em forma de cátions que poluem a água do rio natural e águas residuais industriais.

CHOI, JUNGSU et. al., 2016, desenvolveram um compósitos híbridos multifuncionais de zeólita/paládio (Ze/Pd) em membranas de nanofibras poliméricas foram fabricados e explorados para a remoção sustentável de contaminantes. MEV e DRX demonstraram que as nanopartículas de zeólita e paládio foram uniformemente distribuídos e depositados nas nanofibras. A taxa de recuperação do nitrogênio amoniacal (NH_3-N) foi aumentada de 23 para

92% quando o zeólita revestida com paládio foi incorporado na nanofibra. Nanofibras multifuncionais de membranas Ze/Pd foram capazes de adsorver NH₃-N sobre os zeólitos colocados na superfície das fibras e os catalisadores de paládio foram capazes de oxidação seletiva de NH₃-N para gás N₂. A ciclagem de adsorção-oxidação de NH₃-N, alto fluxo, hidrofília e flexibilidade da membrana fizeram dela uma forte candidata no tratamento de água.

YUREKLI, YILMAZ em 2016 estudou os processos de filtração com adsorção acoplados por uma membrana de polissulfona impregnada com nanopartículas de zeólita (PSf) que foi usada para remover os íons de chumbo e níquel de soluções sinteticamente preparadas. Os resultados obtidos em difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raios-X indicaram que as nanopartículas sintetizadas de zeólita, utilizando o método hidrotérmico convencional, produziram NaX puro com partículas ultrafinas e uniformes. O desempenho da membrana híbrida foi determinado sob condições dinâmicas e também revelaram que tanto a capacidade de sorção quanto a permeabilidade hidráulica da água das membranas poderiam ser melhoradas simplesmente ajustando as condições de fabricação da membrana. A capacidade máxima de sorção da membrana híbrida para os íons chumbo e níquel foi medida em 682 e 122 mg/g, respectivamente, ao final de 60 min de filtração, sob 1 bar de pressão transmembrana. O processo de acoplamento sugeriu que a arquitetura da membrana poderia ser eficientemente usada para tratar soluções metálicas com baixas concentrações e pressões transmembrana.

SELIM, MOHAMED M. et. al., 2017, sintetizou a partir de materiais de baixo custo a zeólita Na-A, por um método hidrotérmico sob condições brandas. Técnicas de fluorescência de raios X, difração de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão foram empregadas para confirmar a síntese da fase de zeólita Na-A pura. A área superficial específica (BET) da zeólita preparada também foi medida. Os resultados indicaram que zeólita tem área superficial relativamente alta = (374 m²/g). O desempenho da zeólita preparada na remoção de Cd²⁺ ocorreu por adsorção e mecanismos de troca iônica, visto como sendo mais eficiente comparando com os estudos anteriores. A capacidade máxima de sorção de Cd²⁺ foi encontrada ser 54,05 meq/100 g de acordo com o modelo isoterma de Langmuir. Entretanto, a capacidade de sorção foi encontrada ser 84,09 meq/100 g após 4 repetições, o que é atribuído à facilidade de alcançar os íons de Cd²⁺ para os poros internos da zeólita ao usar soluções de Cd²⁺ diluídas em cada repetição.

PAUL, BLAIN et. al., 2017, modificaram zeólitas tornando-as em (H-Zeo-CaOH) com funções duplas incorporadas para dessalinização e neutralização de pH. Foram avaliadas utilizando água salgada sintética e água subterrânea enriquecida com salmoura produzida durante a mineração de potássio e caracterizada utilizando múltiplas técnicas instrumentais. Os experimentos de adsorção em lote foram conduzidos para (1) as zeólitas tratados com ácidos de várias intensidades, (2) as zeólitas tratados com ácido condicionado com Ca(OH)_2 e (3) as zeólitas naturais. As zeólitas tratadas com ácido, com ou sem condicionamento de Ca(OH)_2 , exibiram remoção de Na^+ da água salgada (1000-5000 mg Na^+ /L) usando os zeólitos modificados variaram de 45 a 88%, enquanto os zeólitos naturais alcançaram 25%. As zeólitas modificadas dessalinizaram águas subterrâneas impactadas pela salmoura (73–87% de remoção de Na^+), apesar de abundantes íons K^+ na água subterrânea, são altamente competitivos para locais de adsorção.

ALSWATA, ABDULLAH A. et. al., 2017, propuseram a preparação de nanocompósitos de zeólita/óxido de zinco (Zeolite/ZnO NCs) usando o método de coprecipitação. O adsorvente preparado foi caracterizado por várias técnicas. O nanocompósito preparado foi testado para adsorção de Pb^{2+} e As^{5+} presentes em solução aquosa sob a pressão e temperatura ambiente. Para o processo de adsorção; o efeito das massas dos adsorventes, tempo de contato, pH e concentração inicial de metais, bem como a cinética e isoterma para o processo de adsorção foram investigados. Os resultados revelaram isso; nanopartículas de ZnO com diâmetro médio 4,5 nm foram carregados com sucesso em zeólita. Os parâmetros ótimos para a remoção dos metais tóxicos, sendo 93% e 89% de Pb^{2+} e As^{5+} , respectivamente, em soluções padrão de 100 mg L^{-1} foram pH=4, 0,15 g e 30 min. Os resultados obtidos seguiram o modelo de cinética de pseudo de segunda ordem e a isoterma de Langmuir apresenta maiores coeficientes de correlação e melhor concordância com os dados experimentais. O sorvente preparado mostrou uma maneira econômica e eficaz de remover metais tóxicos devido às condições operacionais; temperatura ambiente, baixo consumo de energia e fácil regeneração.

ZANIN, EVANDRO et. al., 2017 avaliaram o uso de zeólita natural (CL) como adsorvente para remoção de metais pesados em águas residuais da indústria gráfica, os experimentos de adsorção foram realizados com o zeólita CL para Cu^{2+} , Cr^{3+} e Fe^{3+} . Os ensaios cinéticos realizados para cada íon metálico resultaram em remoção até 95,4% de ferro, 96,0% de cobre e 85,1% de cromo, a 25,0 °C e pH 4,0. A seletividade da zeólita seguiu

a ordem $Fe > Cr > Cu$ e o mecanismo de adsorção seguiu o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para cobre e cromo e pseudo-segunda ordem para ferro. O modelo de Langmuir forneceu o melhor ajuste de isotermas de adsorção para cromo e cobre enquanto o modelo de Freundlich foi o melhor para o ferro. Ensaio de toxicidade e genotoxicidade em *Allium* cepa mostrou a eficiência do uso da zeólita CL como adsorvente no tratamento do efluente da indústria gráfica, não apresentando potencial tóxico e genotóxico, ao contrário do efluente não tratado que mostrou diminuição na germinação e aumento de células totais com alterações (tóxicas e efeito genotóxico).

ELWAKEEL, K. Z. et. al., 2018 desenvolveram um material compósito (PAN-Na-Y-zeólito) por polimerização de acrilonitrila na presença de zeólita Na-Y. O compósito foi funcionalizado por meio da reação de hidroxilamina em grupos nitrila do compósito. O sorvente (APNa-Y-zeólita) foi completamente caracterizado por espectrometria de FTIR, difração de DRX, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, zetametria e análise BET. As propriedades de sorção do zeólita APNa-Y foram investigadas para a recuperação de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} de soluções sintéticas antes de serem testadas para a purificação da água de consumo local. As propriedades de sorção foram caracterizadas por meio do efeito do pH, cinética de absorção, isotermas de sorção. A equação da taxa de pseudo-segunda ordem ajustou-se bem aos perfis cinéticos. As isotermas de sorção foram modeladas usando as equações de Langmuir, Freundlich e Sips. Os parâmetros termodinâmicos foram avaliados através da variação de temperatura. Enquanto a sorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} foram endotérmicas, a recuperação de Pb^{2+} foi exotérmica. Os íons metálicos foram dissolvidos com sucesso usando soluções 5 mol L^{-1} de HCl. Altas concentrações de NaCl dificilmente alteram o desempenho de sorção, ao contrário do ácido húmico que reduz ligeiramente a ligação de metal.

YUAN, MINGLIANG et. al., 2018 estudaram um composto de zeólita magnetizada (MMZ) com alta propriedade magnética, sua adsorção e a capacidade de adsorção de substratos naturais e modificados foi determinada para remoção de íons Pb^{2+} . O sistema modificado foi obtido pela impregnação de Fe_3O_4 na superfície do zeólita Na pelo revestimento de carboximetilcelulose sódica (CMC). Foram caracterizadas por DRX, sorção de N_2 , SEM-EDAX e VSM. Os resultados mostraram que nenhuma mudança óbvia pode ser observada para a estrutura cristalina do MMZ em comparação a zeólita Na, mas a área de superfície BET aumentou de $25,15 \text{ m}^2/\text{g}$ ($V_{\text{microporos}} = 0,1018 \text{ cm}^3/\text{g}$) para $28,12 \text{ m}^2/\text{g}$

($V_{\text{microporos}} = 0,1157 \text{ cm}^3/\text{g}$). Além disso, os resultados mostraram que a capacidade de adsorção das formas modificadas tratadas em diferentes pH inicialmente aumentaram, e posteriormente diminuiu com o aumento do pH da solução e a capacidade máxima de adsorção alcançada em um pH de equilíbrio de cerca de 4,0. Verificou-se que a capacidade de adsorção de equilíbrio em cada substrato aumentou com o aumento da concentração inicial e a quantidade máxima de íons Pb^{2+} adsorvidos em MMZ e Na-zeólita foi de 84,00 mg/g e 66,96 mg/g, respectivamente. A isoterma de Langmuir se encaixa muito bem com os resultados obtidos a partir dos dados de adsorção em MMZ e Na-zeólita e a adsorção de saturação em monocamada de íons Pb^{2+} adsorvidos em MMZ foi de 85,62 mg/g.

DE VELASCO-MALDONADO, Paola S. et. al., 2018, estudaram a possível modificação superficial da zeólita natural utilizando plasma de oxigênio frio. Verificou-se que o zeólita natural era um material mesoporoso com uma área superficial específica baixa ($23 \text{ m}^2/\text{g}$). Padrões de difração de raios-x confirmaram que a clinoptilolite era a principal estrutura cristalina presente no zeólita natural. As propriedades moleculares dos corantes e da estrutura zeolítica foram estudadas usando simulação molecular, para entender o mecanismo de adsorção. Os resultados apontaram que apenas a rugosidade do clinoptilolite foi afetada pelo tratamento com plasma, enquanto que a área de superfície específica, a funcionalidade química e a estrutura cristalina permaneceram constantes. Os resultados da adsorção confirmaram que o tratamento com plasma não teve efeitos significativos sobre os corantes e capacidades de retenção de chumbo na zeólita natural.

3.2 TRATAMENTOS UTILIZANDO HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

GOSWAMEE, R. L. et. al., 1998 investigaram a adsorção de Cr^{6+} por vários hidróxidos duplos em camadas, não calcinados e calcinados, LDH dos tipos de Mg-Al, Ni-Al e Zn-Cr. A adsorção de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ através da troca iônica na HDL não-calcinada é mais lenta e menor em quantidade do que na calcinada, onde a adsorção ocorre via reidratação. A natureza e o conteúdo de íons metálicos bi e trivalentes influenciam a adsorção. A HDL de Mg-Al calcinada com maior teor de Al^{3+} na estrutura precursora apresenta maior capacidade de adsorção. A adsorção é maior na LDH Mg-Al do que na LDH Ni-Al e Zn-Cr. Uma cinética de taxa de primeira ordem de dois, foi observada para o processo de adsorção que segue a isoterma de adsorção do tipo Freundlich.

WYPYCH, FERNANDO et. al., 2005 intercalaram hidróxido duplo em camadas de Mg-Al (HDL) com dodecilsulfato, foi esfoliada em tolueno, e a suspensão em camada única foi feito reagir com (3-aminopropil) trietoxissilano (3APTS) no mesmo solvente. Após lavagem com tolueno e acetona para remover o excesso de reagente e o processo de secagem, o sólido foi reagido com porfirinas de Fe^{3+} neutras e aniônicas em tolueno e metanol, respectivamente. Os produtos foram analisados por difração de raios X em pó, espectroscopia no infravermelho por transformada de fourier, ressonância paramagnética eletrônica, luz ultravioleta-visível e espectrometria de absorção atômica. Todos os dados são consistentes com o enxerto das intercamadas de HDL com 3APTS e imobilização das porfirinas de ferro nos grupos amino terminais pendentes posicionados no topo da molécula enxertada.

LIU, JUN et. al., 2008 sintetizaram um nanocompósito de poli (cloreto de vinila) / hidróxido duplo em camadas (PVC/ HDL) foi preparado por meio do processo de intercalação em solução usando HDL modificado com dodecil sulfato (DS^-) ou estearato. Os resultados de DRX e TEM evidenciam que as partículas inorgânicas de HDL foram dramaticamente esfoliadas em nanoescala e homogeneamente dispersas em matriz de PVC. A maior estabilidade térmica foi confirmada por teste convencional congo vermelho. O nanocompósito contendo estearato de Mg_3Al -HDL teve o máximo de aumento tempo de desidrocloração, 15 vezes a mais do que PVC puro, e mais que o dobro do composto PVC/HDL- NO_3^- e nanocompósito de PVC / HDL- DS^- a 5% em massa. Além disso, seu tempo de estabilidade térmica aumentou com o teor de HDL a uma carga de 10% em massa de estearato de Mg_3Al -LDH, alcançou 20 vezes a de PVC, e é obviamente maior do que o nanocompósito relatado anteriormente usando HDL enxertada com fosfonato de alquila (AP). A razão pode estar na absorção do HCl liberado durante a degradação por partículas de HDL dispersas em nanoescala e ânions estearado.

TORRES-DORANTE, LUIS OMAR et. al., 2008 estudaram o uso potencial de MgAl -Cl-HDL, como um NO_3^- adsorvente nos solos, controlando suas perdas e disponibilidade. Examinou a capacidade de adsorção de NO_3^- por HDL em solução aquosa bem como a seletividade de adsorção de ânions. A reversibilidade da troca e a capacidade de adsorção e difusão de NO_3^- em relação à HDL no solo também foram avaliadas. Em solução aquosa, a capacidade de adsorção de NO_3^- foi de $1,54 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$ de HDL. Hidróxidos duplos em camadas também mostraram alta seletividade para NO_3^- quando comparados a outros ânions em solução (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HPO_4^{2-}). Em condições de solo, foram realizados 15

processos completos de troca aniônica entre LDH e NO_3^- , sem perda significativa da capacidade de troca de HDL. A extensão da zona de depleção NO_3^- da HDL, em condições de solo, atingiu 8 cm em uma semana. Assim, o MgAl-Cl-HDL tem um alto potencial para ser usado como um trocador de nutrientes, reduzindo a lixiviação de NO_3^- neste caso.

HALMA, MATILTE et. al., 2009 estudaram a imobilização de ferro aniônico (III) porfirina [Fe(TSPP)] e os complexos aniônicos de segunda geração [Fe(TDFSPP)], [Fe(TCFSP)] e [Fe(TDCSPP)] em camadas tridimensionais macroporosas hidróxido duplo (3DM-HDL), usando a reconstrução direta de 3DM-HDL de óxidos mistos macroporosos MOX ou a troca aniônica em 3DM-LDH intercalado com DDS. Os hidróxidos duplos em camadas macroporosas foram obtidos na superfície de esferas de poliestireno nanométrico, os quais foram sintetizados por um método inverso de opala. O poliestireno foi removido após calcinação em atmosfera oxidante, óxidos mistos nanoestruturados (3DM-MOX) foram obtidos, os quais após dão origem ao hidróxido duplo em camadas macroporoso (3DM-HDL). Após a imobilização da metaloporfirina, os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia UV-vis (glicerina ponderada), refletância total atenuada e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (ATR/FTIR) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Os resultados revelaram que os complexos foram imobilizados na superfície do hidróxido duplo em camadas macroporosas ou intercalados entre as camadas, deslocando alguns ânions dodecilsulfatados. Os materiais obtidos foram investigados como catalisadores em reações de oxidação para descobrir se eles funcionam como modelos do citocromo P-450.

TAO, QI et. al., 2009 desenvolveram uma classe de nanomateriais baseada na modificação da superfície de hidróxidos duplos em camadas (HDLs) sintetizada por enxertia de silanos nas superfícies da HDL, por coprecipitação *in situ*. As superfícies de uma HDL foram modificadas através de enxerto de 3-aminopropiltriétoxissilano (APTS) usando o surfactante aniônico dodecil sulfonato de sódio (SDS). Os nanomateriais sintetizados foram caracterizados por difração raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com reflexão de fourier (ATR/FTIR), termogravimetria (TG) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O HDL enxertado (HDL-G) exhibe padrões distintos de DRX provando que os materiais obtidos são uma nova e diferente fase. Os espectros de FTIR da hidrotalcita silicada mostram bandas atribuídas à vibração Si-O-M (M = Mg e Al) a 996 cm^{-1} , sugerindo que o APTS foi enxertado com sucesso nas camadas de HDL. As curvas TG provam que a amostra enxertada

tem menos concentração de M-OH e menos moléculas de água entre camadas, como indicado pelo consumo de M-OH durante a reação de condensação entre Si-OH e M-OH na superfície de HDL. A amostra enxertada exibe uma folha fina semelhantes a fita nas imagens TEM, com a espessura lateral estimada em 2,5 nm.

TERRY, PATRICIA A. em 2009 estudou um mineral argiloso com estrutura idêntica à HDL $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, usado como trocadores de íons para remover nitrato e fosfato em solução com hidrotalcita. Isothermas foram desenvolvidas para a remoção de nitrato e fosfato em soluções de íon único dentro das faixas normalmente encontradas em águas eutróficas ou poços contaminados. As concentrações residuais foram comparadas aos níveis recomendados pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) para beber e águas superficiais. A remoção de fosfatos em soluções de alta e baixa concentração de nitrato foi comparada com a remoção de fosfato nas soluções de íon único. Da mesma forma, a remoção de nitratos em soluções com alto e baixo teor de fosfato foi comparada às remoções de nitrato na solução de íon único. Os fosfatos, nas concentrações consideradas, foram quase completamente removidos pela hidrotalcita. Os nitratos, por outro lado, foram removidos abaixo do limite da EPA apenas para níveis iniciais de nitrato até 30 mg L^{-1} . A remoção foi superior a 90% para 25 mg L^{-1} de nitrato. No entanto, um segundo contato do lote da solução residual com hidrotalcita fresca foi suficiente para reduzir os fosfatos e os nitratos abaixo dos padrões da EPA. Para remoção de nitrato e fosfato, os requisitos de pH exigem um sistema de bombeamento e tratamento, que limita a aplicabilidade do processo.

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, HOSSEIN et. al., 2012 desenvolveram hidróxido duplo de níquel-alumínio-zircônio nanoestruturado que foi aplicado com sucesso como sorvente de extração em fase sólida para a separação e pré-concentração de traços de iodato em amostras de alimentos, ambientais e biológicas. Um método indireto foi usado para monitorar os íons de iodato extraídos. O método baseia-se na reação do iodato com iodeto em solução ácida para produzir iodo, que pode ser monitorado espectrofotometricamente a 352 nm. A absorvância é diretamente proporcional à concentração de iodato na amostra. O efeito de vários parâmetros como pH, vazão da amostra, quantidade de nanosorbente, condições de eluição, volume da amostra e íons coexistentes na recuperação foram investigadas. Nas condições experimentais ótimas, o limite de detecção (3s) e o fator de enriquecimento foram $0,12 \mu\text{g mL}^{-1}$ e 20, respectivamente. O gráfico de calibração usando o sistema de pré-concentração foi linear no intervalo de 0,2 a $2,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ com um coeficiente de correlação de

0,998. Para validar o método apresentado, um material de referência certificado, NIST SRM 1549, também foi analisado.

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; SADEGHI, G. H, 2012 desenvolveram um sistema simples de extração em fase sólida baseado na aplicação de duplo hidróxido de níquel-alumínio (Ni-Al LDH) como nano-absorvente, desenvolvido para a análise de especiação de cromo e manganês por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). O método baseia-se no fato de que os oxianions Cr(VI) e Mn (VII) poderiam ser adsorvidos na HDL Ni-Al (NO_3^-) e/ou trocados com os íons NO_3^- da HDL em pH 6,0; enquanto que os cátions Cr (III) e os Mn (II) passam pela coluna com enchimento HDL sem retenção. As determinações de Cr e Mn totais, e indiretamente Cr(III) e Mn (II), envolvem as pré-oxidações de Cr (III) e Mn (II) a Cr (VI) e Mn (VII) com H_2O_2 e ácido em solução de KIO_4 , respectivamente. Vários fatores importantes que afetam a eficiência de retenção foram investigados e otimizados. Nas condições experimentais ótimas, os limites de detecção ($3S_b/m$) para Cr (VI) e Mn (VII) foram de 0,51 e 0,47 ng mL^{-1} , e os desvios padrão relativos foram de 2,5 e 3,2% ($C = 30,0 \text{ ng mL}^{-1}$, $n = 6$), respectivamente. O método apresentado foi validado pela análise de um material de referência certificado e aplicado à especiação de Cr e Mn em águas potáveis, águas superficiais e efluentes industriais de águas residuais.

SHAO, MINGFEI et. al., 2012 sintetizaram via um método de crescimento *in situ*, microesferas de três componentes contendo um núcleo de magnetita Fe_3O_4 revestido com SiO_2 e camada dupla de hidróxido de sódio (HDL). O resultante $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{NiAlLDH}$ microesferas exibiram uma arquitetura tridimensional com morfologia florida, grande área de superfície ($83 \text{ m}^2/\text{g}$) e meso canais uniformes (4,3 nm). Os cátions de Ni^{2+} no invólucro NiAl-LDH fornecem locais de ancoragem para histidina e os materiais apresentam excelente desempenho no separação de uma proteína verde fluorescente marcada com histidina (His), com uma capacidade de ligação tão alta como $239 \text{ } \mu\text{g}/\text{mg}$. Portanto, este trabalho fornece uma abordagem promissora para o projeto e síntese de microesferas de HDL multifuncionais, que pode ser usado para a purificação prática de proteínas recombinantes, bem como ter outras aplicações potenciais em uma variedade de campos biomédicos, incluindo entrega de medicamentos e biossensores.

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, Hossein et. al., 2013 utilizaram um hidróxido duplo (Ni-Al HDL) nanoestruturado em camadas de alumínio para a extração de traços de selênio

antes de sua determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em fluxo contínuo. A extração é baseada na adsorção de cátions Se (IV) em HDL Ni-Al-nitrato, e/ou na sua troca com os ânions nitrato na camada intermediária da HDL. Os efeitos do valor do pH, quantidade de nanosorvente, tipo de eluente e concentração, volume de amostra e vazão foram otimizados. Nenhum efeito de matriz apreciável foi observado. Sob condições ótimas, o limite de detecção (definido como três vezes o desvio padrão do sinal em branco dividido pela inclinação do gráfico de calibração) é de 10 pg mL^{-1} , e o desvio padrão relativo é de 2,8%. A capacidade de sorção e o fator de pré-concentração são 10 mg g^{-1} e 33, respectivamente. O método foi aplicado com sucesso na determinação de Se^{4+} (IV) em água encanada, água do rio, água de poço, efluente e tecido de ostras (material de referência certificado, CRM 1566b).

KOVAČEVIĆ, DAVOR et. al., 2013 sintetizaram e usaram amostras de HDL MgAl com uma razão molar Mg: Al de 2:1 na adsorção de arsênio em amostras de águas subterrâneas do leste da Croácia, bem como a adsorção de soluções aquosas de arsênico aquático, o uso de hidróxido duplo em camadas de MgAl foi investigada. Utilizou-se espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para determinação da concentração de arsênio após adsorção.

DA SILVA, Valentim et. al., 2014 produziram hidróxidos duplos lamelares (HDL) com intercaladores potenciais aniônicos, com o objetivo de obter fertilizantes de liberação lenta de nitrato. Os HDL sintetizados possuem fórmula geral $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x-}(\text{NO}_3)_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, em que $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ e $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ e/ou, Fe^{3+} , utilizando-se o método de coprecipitação a pH alcalino constante. Medidas de difração de raios-X evidenciaram que a cristalinidade aumentou com o acréscimo do valor de pH e da razão molar $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$. As medidas de FTIR apresentaram bandas características de nitrato livre no espaço interlamelar, além de pequena contaminação de íons carbonato. Medidas de TGA/DTA possibilitaram a confirmação das composições e dos teores de íons de nitrato intercalados. As curvas de liberação de nitrato demonstraram dois comportamentos de liberação complementar, um inicial rápido (A) e um lento gradativo (D), sendo, este último, relacionado à orientação planar do íon nitrato intercalado. Os materiais sintetizados e investigados neste trabalho apontaram grande potencial para serem utilizados como matrizes para fertilizantes de liberação lenta de nitrato.

ADELAGUN, R. O. A. et. al., 2017 sintetizaram os materiais de CaCr HDL pelo método de co-precipitação, utilizando a casca do gastrópode como fonte biogênica de Ca^{2+} . Uma análise mineralógica da morfologia superficial e da composição elementar dos materiais mostrou características típicas de materiais semelhantes à hidrotalcita, compostos por Ca, Cr, O, C e Cl. Estudos de adsorção em equilíbrio mostraram que a sorção de fosfato na HDL atingiu o equilíbrio dentro de 5 min com cerca de 98% de remoção. A sorção de fosfato foi bem descrita pelo modelo isoterma de Langmuir. A capacidade de adsorção monocamada do LDH CaCr para fosfato foi de 142,86 mg/g.

REFERÊNCIAS

GOMES, A. P. P. GESTÃO AMBIENTAL DA ÁGUA PRODUZIDA NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO: MELHORES PRÁTICAS E EXPERIÊNCIAS INTERNACIONAIS. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, p. 5, 2014.

DURASAMY, R.T.; BENI, A.; H.; HENNI, A. **State of the art treatment of produced water**. INTECH Open Access Publisher, 2013.

BRANDALISE, L. T., BERTOLINI, G., ROJO, C., LEZANA, Á., & POSSAMAI, O. A percepção e o comportamento ambiental dos universitários em relação ao grau de educação ambiental. **Gestão e Produção**, São Carlos, v. 16, n. 2, p. 273-285, 2009

LI, X. **Experimental analysis of produced water desalination by a humidification-dehumidification process**. Tese de Doutorado. New Mexico Institute of Mining and Technology, 2009.

DOWDALL, M & LEPLAND, A. 2012. Elevated levels of radium-226 and radium-228 in marine sediments of the Norwegian Trench (“Norskrenna”) and Skagerrak. *Marine Pollution Bulletin*, 64: p. 2069-2076, 2012.

DE SILVA, C.L.; GARLAPALLI, R.K.; TREMBLY, J.P. Removal of phenol from oil/gas produced water using supercritical water treatment with TiO₂ supported MnO₂ catalyst. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 488-493, 2017.

Disponível em

http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf.

Acesso em: 17.fev. 17.

ARTHUR, J. D.; LANGHUS, B.G.; PATEL, C. Technical summary of oil & gas produced water treatment technologies. **All Consulting, LLC, Tulsa**, 2005.

_____. Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 24.Abr. 13.

BEZERRA, B.G.P. **Determinação de CD, PB, e TL em água produzida por HR-CS GF AAS após extração em ponto nuvem**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte-RN, 2014.

MALWAL, D.; GOPINATH, P. Efficient adsorption and antibacterial properties of electrospun CuO-ZnO composite nanofibers for water remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 321, p. 611-621, 2017.

WEBB, P.J.; KUHN, O.; **Enhanced scale management through the application of inorganic geochemistry and statistics**, SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, 2004.

PUNTERVOLF, T.; AUSTAD, T. Injection of seawater and mixtures with produced water into North Sea chalk formation: impact of fluid–rock interactions on wettability and scale formation. **J. Petro.Eng.**, v.63, p.23, 2008.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 271 p.

GARCIA, R. **Estado da arte da reinjeção de água produzida**. Rio de Janeiro: [s.n], 1996, 48 p. Relatório parcial de projeto PETROBRÁS.

ANP. Produção por poço, 2017. Disponível em <http://www.anp.gov.br/wwwanp/dadosestatisticos> Acesso em: 05 de maio de 2017.

GOYER, R. A. Toxic Effects of Metals. In: KLAASSEN, C.D. (Ed.). **Casarett & Doull's toxicology: The basic science of poisons**, New York: McGraw Hill, 1996. p. 691-736.

BRANDALISE, L. T., BERTOLINI, G., ROJO, C., LEZANA, Á., & POSSAMAI, O. A percepção e o comportamento ambiental dos universitários em relação ao grau de educação ambiental. **Gestão e Produção**, São Carlos, v. 16, n. 2, p. 273-285, 2009.

BAKKE, Torgeir; KLUNGSØYR, Jarle; SANNI, Steinar. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. **Marine environmental research**, v. 92, p. 154-169, 2013.

MOTTA, A. R. P. DA et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: Revisão. *Engenharia sanitária e Ambiental*, V. 18, n.1, p. 15-26, 2013

MANCUSO, S. C. P. & SANTOS, F. H. Reúso de Água: ed 1, São Paulo, Manole/ USP, 2003.

SOARES, L.L. Projeto conceitual de um sistema de tratamento e reaproveitamento da água produzida de petróleo disposta em um aterro industrial real. 2013. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) – Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

BARROS JUNIOR, L. M. Biosorção de metais pesados presentes em águas de produção da indústria de petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2001.

MARIANO, J. B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. 1ª. **Rio de Janeiro, RJ: Interciência**, 2005.

GUIMARÃES, J. et al. Benzeno, In: NAGEA. Banner. Especialização em Análise Ambiental. Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, 2011

SILVA, Edson Luiz; DOS SANTOS ROLDAN, Paulo; GINÉ, Maria Fernanda. Simultaneous preconcentration of copper, zinc, cadmium, and nickel in water samples by cloud point extraction using 4-(2-pyridylazo)-resorcinol and their determination by inductively coupled plasma optic emission spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1-3, p. 1133-1138, 2009.

SANG, H.; LIANG, P.; DU, D. Determination of trace aluminum in biological and water samples by cloud point extraction preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry detection. **J. Hazard Mater.**, v.154, p.1127, 2008.

SAFAVI, A.; ABDOLLAHI, H.; NEZHAD, M.R.H.; KAMALI, R. Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples. **Spectro. Acta Part A**, v.60, p.2897, 2004.

_____. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <[Http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459](http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459)>. Acesso em: 24.Abr.13.

ARTHUR, J. Daniel; DILLON, L. W.; DRAZAN, D. J. Management of produced water from oil and gas wells. **Working Document of the NPC North American Resource Development Study Paper**, p. 2-17, 2011.

IGWE, C.O., SAADI, A.A.L., NGENE, S.E., 2013. Optimal options for treatment of produced water in offshore petroleum platforms. *J. Pollut. Eff. Control* 1 (102). <http://doi:10.4172/2375-4397.1000102>.

FRANKIEWICZ, THEODORE C.; GERLACH, JOHN. **Removal of hydrocarbons, mercury and arsenic from oil-field produced water**. U.S. Patent n. 6,117,333, 12 set. 2000.

RENOU, S. et al. Landfill leachate treatment: review and opportunity. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008.

MA, Hongzhu; WANG, Bo. Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection. **Journal of hazardous materials**, v. 132, n. 2-3, p. 237-243, 2006.

CORONAS, J.; SANTAMARIA, J. Catalytic reactors based on porous ceramic membranes. **Catalysis Today**, v. 51, n. 3-4, p. 377-389, 1999.

DERBYSHIRE, F. JAGTOYEN, M. ANDREWS, R. RAO, A. MARTÍN-GULLÓN, I. GRULKE, E., "Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared." (2007).

TERRY, P.A. & W. STONE. "Biosorption of cadmium and copper contaminated water by *S. abundans*" *Chemosphere* 47:249-255. 2002

G.T. TELLEZ, N. NIRMALAKHANDAN, J.L. GARDEA-TORRESDEY, **Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water**, *Adv. Environ. Res.* 6 (2002) 455-470.

GONZALEZ-SERRANO E, E T. CORDERO A, J. RODRIGUEZ-MIRASOLA, L. COTORUELO A, J.J. RODRIGUEZ "Removal of water pollutants with activated carbons prepared from H₃PO₄ activation of lignin from kraft black liquors" *Water Research* 38-3043-3050. (2004).

FAKHRU'L-RAZI, AHMADUN et al. **Review of technologies for oil and gas produced water treatment**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2, p. 530-551, 2009.

M.A. ADEWUMI, J.E. ERB, R.W. WATSON, **Design considerations for a cost effective treatment of stripper oil well produced water**, in: J.P. Ray, F.R. Engelhardt (Eds.), *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*, Plenum Publishing Corp., New York, 1992, pp. 511-523.

PACE, G. GIANNETTO; RENDÓN, A. MONTES; FUENTES, G. RODRÍGUEZ. Zeolitas Características. **Propiedades y Aplicaciones Industriales**, Editorial Innovación Tecnológica, UCV, Venezuela, p. 331, 2000.

FALCÃO, GABRIELA FERREIRA. Caracterização de zeólita e sua aplicação como adsorvente de (NH₄)₂SO₄. 2005.

NAGY, J. B. et al. Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials. **Deca Gen Ltd, Szeged, Hungary**, 1998.

RABO, Jule A. (Ed.). **Zeolite chemistry and catalysis**. Amer Chemical Society, 1976.

LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. Rio de Janeiro, 35p. CETEM/CNPq (Série Tecnologia Mineral, 68), 1995. Disponível em: <www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_STM_68.PDF>. Acesso em 29 mai. de 2010.

MASCARENHAS, AJ SANTOS; OLIVEIRA, Erica C.; PASTORE, Heloíse O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição especial**, p. 25-34, 2001.

GOMES, Kalyanne Keyly Pereira. Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção. 2011. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

LÓPEZ, C. M. 2º Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares. **CYTED, São**, 1995.

FLANIGEN, Edith M. et al. Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table. **Pure and Applied Chemistry**, v. 58, n. 10, p. 1351-1358, 1986.

MASCARENHAS, AJ SANTOS; OLIVEIRA, Erica C.; PASTORE, Heloíse O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Edição especial**, p. 25-34, 2001.

BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, John Wiley and Sons. **Inc., New York, Malabar, Flórida**, 1974.

WILSON, STEPHEN T. et al. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 104, n. 4, p. 1146-1147, 1982.

HASHA, DENNIS et al. Studies of silicoaluminophosphates with the sodalite structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 7, p. 2127-2135, 1988.

WANG, R. et al. Silicon species in a SAPO-5 molecular sieve. **Applied catalysis**, v. 72, n. 1, p. 39-49, 1991.

VAN GRIEKEN, R. et al. Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 39, n. 1-2, p. 135-147, 2000.

LUNA, FERNANDO J. et al. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química nova**, Vol. 24, nº. 6, p. 885-892, 2001.

MONTE, M. B., RESENDE, N. G. A. M. **Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações**. Rio de Janeiro, dezembro de 2005. Disponível em <www.enq.ufrgs.br/cursos/grad/MatCon/apresenta%E7%E3o%20ze%F3litas.ppt>->Acessado em 01 de março de 2018.

GIANETTO et al. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. 2ª ed., Ediciones Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.

DUARTE, A. C. P.; MESQUITA, L. M. S.; Middea, A. Caracterización tecnológica de Zeolitas. Centro de Tecnologia Mineral, Informe técnico concebido para Minerar Formas, julho 2012.

BRECK, D.; “**Zeolite Molecular Sieves**”, Robert E. Krieger Publishing Company – Malabar, Florida, 1984.

SALLA I.; MONTANARI T.; BUSCA G. **Adsorption of CO on LTA zeolite adsorbents: Na IR investigation**. *Microporous and Mesoporous Materials* (109), pg. 216–222, 2007.

Disponível em: <http://www.iza-structure.org/databases/>. Acesso em 10/03/2018.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos Duplos Lamelares: Síntese, Estrutura, Propriedades e Aplicações.** *Química Nova*, 21, 3, 300 – 311, 1998.

BERTELLA, Francine. **Síntese e caracterização de argilas pilarizadas com pilares mistos Al/Co.** 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. **Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications.** *Catalysis Today*, 11, 173 – 301, 1991.

TRONTO, J.; BORDONAL, A.N.; NAAL, Z.; VALIM, J.B. Polymers/Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites. In MAISTAI, Y. (Materials Science: Advanced Topics). Ed. InTech, 2013. cap. 1, p. 6.

FORANO, C.; HIBINO, T.; LEROUX, F.; GUÉHO, C. T. **Layered Double Hydroxides.** Capítulo 13.1, Handbook of Clay Science, Elsevier, 2006.

BELLOTTO, M.; REBOURS, B.; CLAUSE, O.; LYNCH, J.; BAZIN, D.; ELKAÏM, E. **A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry.** *Journal of Physical Chemistry*, 100, 8527 – 8534, 1996.

MIYATA, S. **Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds.** *Clays and Clay Minerals*, 31, 4, 305 – 311, 1983.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; REY, F. **Hydrotalcites as Base Catalysts: Influence of The Chemical Composition and Synthesis Conditions on the Dehydrogenation of Isopropanol.** *Journal of Catalysis*, 148, 205 – 212, 1994.

VACCARI, A. **Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays.** *Catalysis Today*, 41, 53 – 71, 1998.

J.S. JANKS, F. CADENA, **Investigations into the use of modified zeolites for removing benzenes, toluene and xylene from saline produced water, in: J.P. Ray, F.R. Engelhardt (Eds.), Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions, Plenum Publishing Corp., New York, 1992, pp. 473–488.**

IZIDORO, JULIANA DE C. et al. **Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems.** *Fuel*, v. 103, p. 827-834, 2013.

BABEL, Sandhya; KURNIAWAN, Tonni Agustiono. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 97, n. 1-3, p. 219-243, 2003.

DE VELASCO-MALDONADO, Paola S. et al. Surface modification of a natural zeolite by treatment with cold oxygen plasma: Characterization and application in water treatment. **Applied Surface Science**, v. 434, p. 1193-1199, 2018.

MENG, QINGPENG ET AL. Zeolite A synthesized from alkaline assisted pre-activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial waste water. **Journal of Environmental Sciences**, v. 56, p. 254-262, 2017.

MOTSI, T.; ROWSON, N. A.; SIMMONS, M. J. H. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. **International Journal of Mineral Processing**, v. 92, n. 1-2, p. 42-48, 2009.

PITCHER, S. K.; SLADE, R. C. T.; WARD, N. I. Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites. **Science of the Total Environment**, v. 334, p. 161-166, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.035>

SELIM, Mohamed M. et al. Preparation and characterization of Na-A zeolite from aluminum scrub and commercial sodium silicate for the removal of Cd²⁺ from water. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 24, p. 19-25, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaubas.2017.05.002>

CHOI, JUNGSU ET AL. Palladium-Zeolite nanofiber as an effective recyclable catalyst membrane for water treatment. **Water research**, v. 101, p. 46-54, 2016. DOI:[10.1016 / j.watres.2016.05.051](https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.051)

PAUL, BLAIN; DYNES, JAMES J.; CHANG, WONJAE. Modified zeolite adsorbents for the remediation of potash brine-impacted groundwater: Built-in dual functions for desalination and pH neutralization. **Desalination**, v. 419, p. 141-151, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.06.009>

ALSWATA, ABDULLAH A. et al. Preparation of zeolite/zinc oxide nanocomposites for toxic metals removal from water. **Results in physics**, v. 7, p. 723-731, 2017.

ZANIN, EVANDRO et al. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 105, p. 194-200, 2017.

IBRAHIM, HANAN S.; JAMIL, Tarek S.; HEGAZY, Eman Z. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metals: II. Isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1-3, p. 842-847, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.118>

ELWAKEEL, K. Z. et al. Functionalization of polyacrylonitrile/Na-Y-zeolite composite with amidoxime groups for the sorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) metal ions. **Chemical Engineering Journal**, v. 332, p. 727-736, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.091>

YUREKLI, YILMAZ. Removal of heavy metals in wastewater by using zeolite nano-particles impregnated polysulfone membranes. **Journal of hazardous materials**, v. 309, p. 53-64, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.064>

SHAVANDI, M. A. et al. Removal of Fe (III), Mn (II) and Zn (II) from palm oil mill effluent (POME) by natural zeolite. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 5, p. 750-759, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.je.2012.02.014>

YUAN, MINGLIANG et al. Effective removal of Pb²⁺ from aqueous solutions by magnetically modified zeolite. **Powder Technology**, v. 332, p. 234-241, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.03.043>

WYPYCH, FERNANDO et al. Immobilization of iron (III) porphyrins on exfoliated MgAl layered double hydroxide, grafted with (3-aminopropyl) triethoxysilane. **Journal of Catalysis**, v. 234, n. 2, p. 431-437, 2005.

HALMA, MATILTE et al. Immobilization of anionic iron (III) porphyrins into ordered macroporous layered double hydroxides and investigation of catalytic activity in oxidation reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 310, n. 1-2, p. 42-50, 2009.

TAO, QI et al. Nanomaterials based upon silylated layered double hydroxides. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 7, p. 4334-4340, 2009.

LIU, JUN; CHEN, GUANGMING; YANG, JIPING. Preparation and characterization of poly (vinyl chloride)/layered double hydroxide nanocomposites with enhanced thermal stability. **Polymer**, v. 49, n. 18, p. 3923-3927, 2008.

TORRES-DORANTE, Luis Omar et al. Capacity, selectivity, and reversibility for nitrate exchange of a layered double-hydroxide (LDH) mineral in simulated soil solutions and in soil. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 171, n. 5, p. 777-784, 2008. <https://doi.org/10.1002/jpln.200700330>

DA SILVA, VALENTIM; MANGRICH, ANTONIO SALVIO; WYPYCH, FERNANDO. Liberação de nitrato de hidróxidos duplos lamelares como potenciais fertilizantes de liberação lenta. **Rev. Bras. Ciências do Solo**, v. 37, p. 821-830, 2014.

TERRY, PATRICIA A. Removal of nitrates and phosphates by ion exchange with hydrotalcite. **Environmental Engineering Science**, v. 26, n. 3, p. 691-696, 2009.

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, Hossein; TAVARID, Keyvan; TALLEB, Zeynab. Determination of iodate in food, environmental, and biological samples after solid-phase extraction with Ni-Al-Zr ternary layered double hydroxide as a nanosorbent. **The Scientific World Journal**, v. 2012, 2012.

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, Hossein et al. Nickel-aluminum layered double hydroxide as a nano-sorbent for the solid phase extraction of selenium, and its determination by continuous flow HG-AAS. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 7-8, p. 619-626, 2013.

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; SADEGHI, G. H. A nano-structured material for reliable speciation of chromium and manganese in drinking waters, surface waters and industrial wastewater effluents. **Talanta**, v. 94, p. 201-208, 2012.

SHAO, MINGFEI et al. Preparation of Fe₃O₄@ SiO₂@ layered double hydroxide core-shell microspheres for magnetic separation of proteins. **Journal of the American chemical society**, v. 134, n. 2, p. 1071-1077, 2012.

KOVAČEVIĆ, DAVOR et al. Adsorption of arsenic on MgAl layered double hydroxide. **Croatica chemica acta**, v. 86, n. 3, p. 273-279, 2013.

GOSWAMEE, Rajib Lochan et al. Adsorption of Cr (VI) in layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v. 13, n. 1, p. 21-34, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(98)00010-6)

ADELGUN, RUTH OLUBUKOLA AJOKE et al. Evaluation of Layered Double Hydroxide Synthesised from a Green Biogenic Precursor for Phosphate Removal: Characterisations and Isotherms. **American Journal of BioScience**, v. 5, n. 2, p. 13, 2017.

**Capítulo 4: REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS DE ÁGUA
PRODUZIDA EMPREGANDO ZEÓLITA A**

Remoção de Metais Tóxicos de Água produzida empregando Zeólita A

Breno Gustavo Porfirio Bezerra¹, Izabel Kaline da Silva Oliveira², Vilma Araujo da Costa¹, Djalma Ribeiro da Silva¹, Sibebe Berenice Castela Pergher^{1}.*

¹Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Peneiras Moleculares, Instituto de Química. Av Senador Salgado Filho, 3000. CEP 59078-970, Natal/RN.

² Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Av Senador Salgado Filho, 3000. CEP 59078-970, Natal/RN.

RESUMO

A água produzida é extraída juntamente com o petróleo e representa a maior corrente de resíduo na produção do óleo cru. Os aspectos que merecem atenção são os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. O descarte de tais volumes de resíduos vem causando preocupações sobre a poluição ambiental não controlada e é irreversível no ambiente marinho. O CONAMA através das resoluções 357 e 430 estabelecem as condições e padrões de lançamento de efluentes determinando os limites máximos de concentrações dos parâmetros. O Tratamento da água produzida foi realizado pelo adsorvente zeólita A comercial, através de um planejamento onde foi comparada sua capacidade de adsorção em função do tempo de contato com a água produzida, em períodos de 0 a 24 horas, ao final do tratamento as amostras foram analisadas por ICP-OES, os elementos estudados foram Co, Cd, Cr, Mo, Pb e Zn. Constatou-se que o tempo ótimo foi em 4 horas, cujos valores encontrados nesse período foram inferiores aos valores máximos permitidos encontrados na resolução nº 430 do CONAMA, provando que a zeólita A comercial é um material adsorvente capaz, permitindo rápida e fácil remoção desses elementos presentes na matriz complexa água produzida.

Palavras Chaves: zeólita A, adsorção, metais, água produzida.

4. INTRODUÇÃO

A água produzida é extraída juntamente com o petróleo e representa a maior corrente de resíduo na produção do óleo cru. Os aspectos que merecem atenção são os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. As águas produzidas apresentam, em geral, altos teores de contaminantes tóxicos como, por exemplo, metais como Co, Cd, Cr, Mo, Pb e Zn.

O descarte de tais volumes de resíduos vem causando preocupações sobre a poluição ambiental não controlada e é irreversível no ambiente marinho.

A legislação ambiental brasileira, através do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, com a resolução nº 430, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes determinando os limites máximos de concentrações dos parâmetros.

Mesmo com o atual avanço tecnológico, existe grandes dificuldade no tratamento destes resíduos, logo se faz necessário desenvolver e aprimorar os atuais processos de tratamento. Uma alternativa é o uso da zeólita A, que é uma típica zeólita sintética que apresenta alta capacidade de adsorção, tamanho de canais e cavidades uniformes e seletividade de forma. Estas características fazem com que elas sejam materiais interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial devido às suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (BRECK, 1984).

De forma geral, observa-se que os metais pesados podem ser imobilizados pelas zeólitas por dois mecanismos: adsorção química e, principalmente, troca iônica (JENNE, 1998).

A quimiossorção envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção, em que um determinado elemento ou substância (adsorvato) é fixado fortemente à superfície do adsorvente. Isso ocorre pelo fato dos grupos funcionais (principalmente OH⁻) formarem fortes ligações químicas com o adsorvato, fora da esfera de hidratação (JENNE, 1998).

Adsorção é o fenômeno no qual, moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a

adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (CAVALCANTE, 1998).

Neste trabalho foi realizado um estudo da capacidade de remoção dos metais presentes na água produzida em função do tempo, através da adsorção em Zeólita A comercial.

4.1 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1.1 Instrumentação

Na determinação dos metais foi utilizado um ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial, detector simultâneo CID (Charge Injection Device). Argônio comercial com pureza de 99,996% (White Martins-Praxair) foi utilizado para purgar a óptica, geração do plasma, sendo também utilizado como gás de nebulização e auxiliar. No sistema de introdução de amostra foi utilizado um nebulizador Burgener Miramist e câmara de nebulização do tipo ciclônica. Nesse sistema, a amostra era bombeada para o plasma com uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo era controlado pelo programa (iTeva – Thermo Scientific). A tocha utilizada foi de quartzo do tipo desmontável. Os parâmetros instrumentais foram otimizados em função da robustez do plasma para soluções aquosas acidificadas. Foram estes: Potência da fonte de RF, 1150 W; vazão do gás nebulizador, 0,75 L/min; vazão do gás auxiliar, 0,5 L/min; tempo de estabilização, 15s; comprimentos de onda utilizados: Co (228,616 nm), Cd (214,438 nm), Cr(283,563 nm), Mo (202,030 nm), Pb (220,353 nm) e Zn (213,856 nm). Uma balança analítica Marte, Shimadzu, modelo AY220, foi utilizada para a pesagem das massas de Zeólita A. foi utilizada uma mesa agitadora orbital (SOLAB) moledo SL – 180/D.

4.1.2 Reagentes, padrões e materiais de referência

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água de alta pureza, com resistividade de 18,2 M Ω cm, obtida pelo sistema Elga Purelab Ultra (Elga Labwater, Reino Unido). Para o preparo da curva de calibração, soluções de referência (SpecSol, São Paulo) mono-elementares de 1000 mg L⁻¹ de Co, Cd, Cr, Mo, Pb e Zn 5 % (v/v) de HNO₃, foram utilizados; foi utilizada como a Zeólita A comercial como material adsorvente.

4.1.3 Procedimento Experimental

O tratamento da água produzida de petróleo foi realizado empregando 50 mL da solução em contato com uma massa de 0,30g da zeólita A comercial. As amostras foram colocadas em erlenmeyers de 150 mL e submetidas a uma agitação em mesa agitadora orbital numa rotação de 200 rpm, em períodos que variaram desde zero até 24 horas. Ao término de tempo, as amostras foram filtradas recuperando a zeólita A e os líquidos foram analisados por ICP-OES.

As amostras foram preparadas em duplicatas, o branco foi considerado o tempo zero, ou seja, o qual não houve contato com a peneira molecular.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi realizado um estudo através de um estudo cinético onde foi comparada a capacidade de adsorção da zeólita A comercial em função do tempo de contato com a água produzida de 0 a 24 horas em diferentes intervalos, inicialmente de 15 em 15 minutos, depois em intervalos de horas.

As quantificações dos analitos foram realizadas por ICP-OES e as figuras de mérito obtidas através das curvas de calibração estão apresentadas na Tabela 4.1.

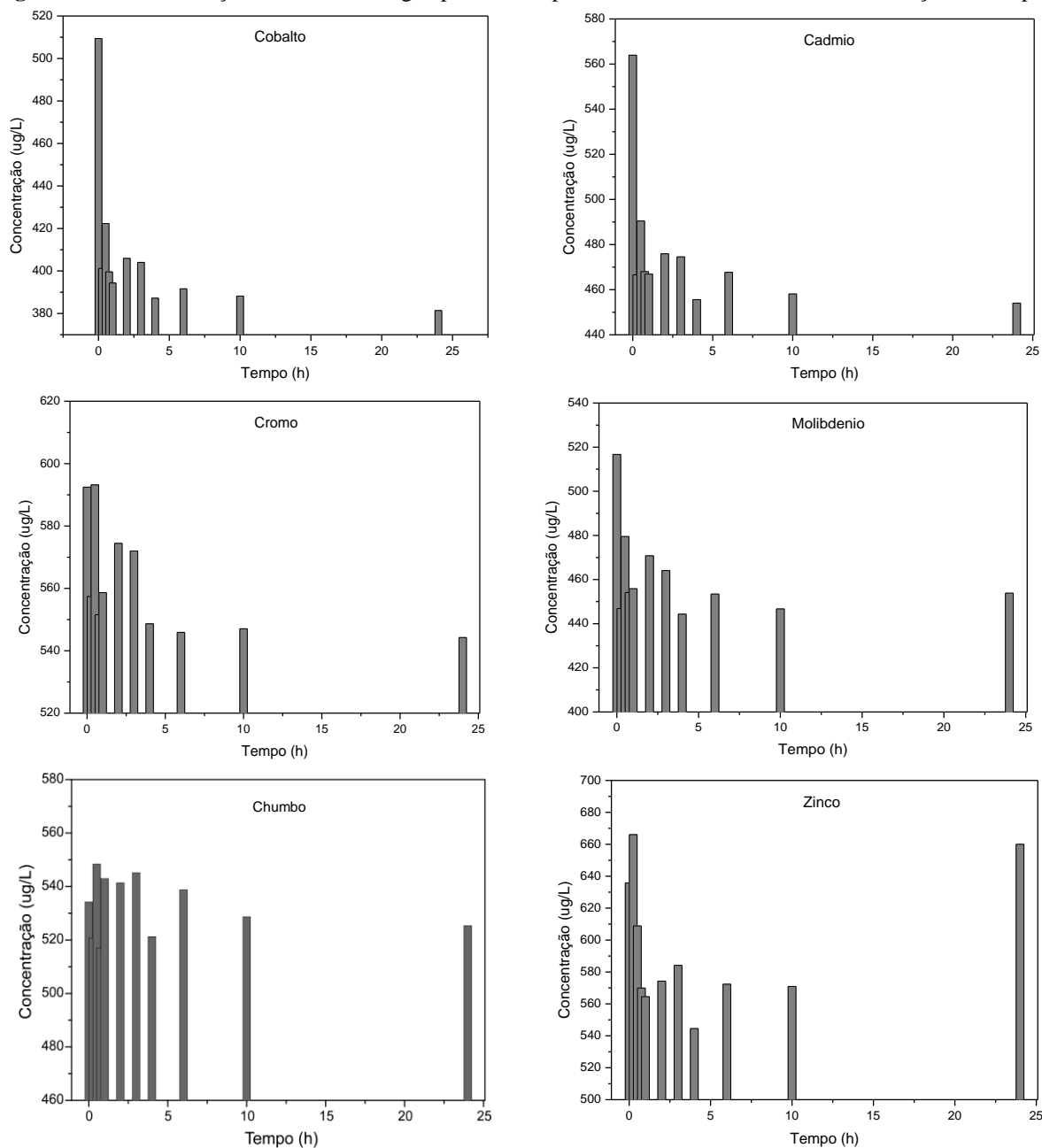
Tabela 4.1. Figuras de mérito obtida para a determinação de Co, Cd, Cr, Mo, Pb, e Zn em amostras de Água Produzida por ICP-OES após tratamento por adsorção em Zeólita A Comercial; LD = limite de detecção; R = correlação linear coeficiente.

Parametros	Linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD/ $\mu\text{g L}^{-1}$	R	Inclinação
Co	1,0 – 480	0,0016	0,99937	1,73298
Cd	1,0 – 480	0,0004	0,99981	3,04824
Cr	1,0 – 480	0,0067	0,99958	0,54340
Mo	1,0 – 480	0,0007	0,99970	0,82888
Pb	1,0 – 480	0,0083	0,99954	0,20199
Zn	1,0 – 480	0,0009	0,99942	1,65248

A Figura 4.1 apresenta as concentrações dos analitos presentes na água produzida em contato com a zeólita A comercial ao decorrer do tempo. As concentrações no tempo zero são de 509,40 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Co; 503,95 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd; 592,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr; 516,70 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Mo; 554,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e 675,75 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn.

Observa-se que há uma diminuição no valor da concentração de todos os analitos até o tempo de 4 horas, os valores obtidos em triplicatas por ICP-OES foram $387,20 \mu\text{g L}^{-1}$ para Co; $193,60 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd; $548,65 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr; $444,35 \mu\text{g L}^{-1}$ para Mo; $486,25 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e $544,55 \mu\text{g L}^{-1}$ para Zn. Cujos valores estão menores que os valores máximos permitidos pela resolução nº 430 do CONAMA encontrados na Tabela 4.2.

Figura 4.1 – Concentração dos metais na água produzida após tratamento com a zeólita A em função do tempo.



A zeólita A comercial apresentou uma boa adsorção dos metais, após esse tempo de 4 horas, as concentrações permanecem constantes indicando uma possível saturação.

Excetuando-se os metais Zn e Pb que em tempos mais longos retornam à solução. Por isso, o tempo adequado seria de até 4 horas de contato. Isso ocorre por que o sistema está em permanente troca catiônica buscando o equilíbrio e as concentrações dos metais são relativamente baixa, o que dificulta ainda mais sua adsorção. A matriz é complexa, pois temos outros cátions em solução como Ca^{+2} , Mg^{+2} , temos também ânions como por exemplo o Cl^- , além de compostos orgânicos, que irão interferir no processo de remoção dos metais tóxicos. Além disso, a água produzida não tem uma composição constante, varia muito, o que ainda torna mais difícil o seu tratamento.

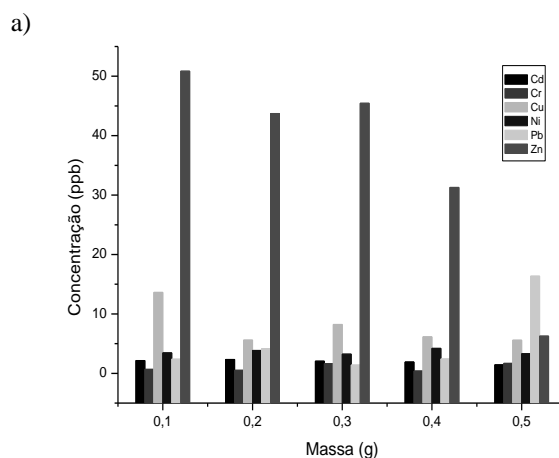
Tabela 4.2. Valores máximos permitidos pelas resoluções 357/2005 e 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Metais	Co	Cd	Cr	Mo	Pb	Zn
MP (μgL^{-1})	Np	200	1000	np	500	5000

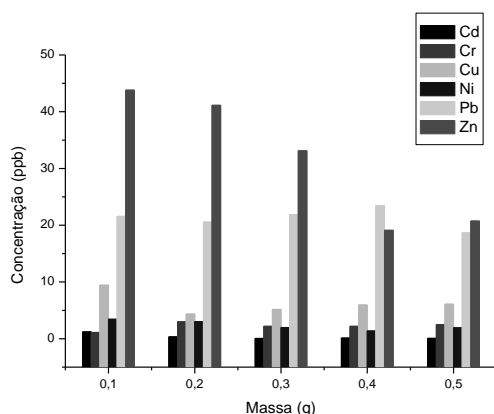
* Não possui Valor Máximo Permitido.

Três diferentes amostras de água produzida com baixos teores de metais foram também testadas separadamente empregando a zeólita A em diferentes quantidades. Os resultados estão apresentados na Figura 2. Observa-se que, uma vez alcançado teores baixíssimos de metais, torna-se difícil à remoção, mesmo empregando maior quantidade de adsorvente. Nestes casos os teores já estão bem abaixo dos permitidos pelo CONAMA.

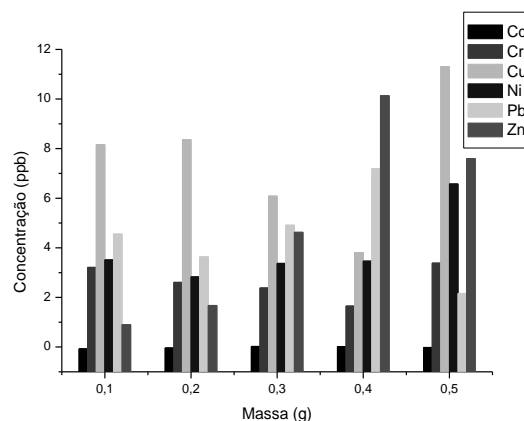
Figura 4.2. Concentrações dos metais nas amostras de água produzida após o tratamento com diferentes quantidades de zeólita A.



b)



c)



4.3 CONCLUSÃO

O estudo do tratamento de amostras complexas de água produzida através adsorção de metais utilizando a zéolita A comercial como adsorvente foi satisfatória, sendo em 4 horas o período suficiente para uma melhor adsorção dos metais e quando comparados aos valores máximos permitidos estabelecidos pela resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. A zéolita A comercial provou ser um material adsorvente capaz, permitindo rápida e fácil extração dos elementos presentes na matriz complexa água produzido. Uma vez alcançado teores baixíssimos dos metais na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, a remoção se torna mais difícil.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Núcleo de Processamento Primário de Reúso de Água Produzida e Resíduos – NUPRAR e ao Laboratório de Peneiras Moleculares - Labpemol pelo apoio ao desenvolvimento do trabalho.

REFERÊNCIAS

BRECK, D.W. Zeolite Molecular Sieves. 2. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.

JENNE, E.A. 1998. Adsorption models. In: JENNE, E.A. (ed.). Adsorption of metals by geomeia: variables, mechanism and model applications. San Diego, Academic Press, 11-36.

CAVALCANTE JR, C. L.; Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial. Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, 188p. 1998.

Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 24.Abr. 13.

Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 24.Abr. 13.

**Capítulo 5: CLEANING PRODUCED WATER: A STUDY OF
CATION AND ANION REMOVAL USING DIFFERENT
ADSORBENTS**

Cleaning Produced Water: A Study of Cation and Anion Removal Using Different Adsorbents

Breno Gustavo P. Bezerra^a, Anderson Parodia^b, Djalma R. da Silva^a, Sibeles B. C. Pergher^b

- a) Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Campus de Lagoa Nova, 59078-970, Natal, RN, Brazil.
- b) LABPEMOL - Laboratório de Peneiras Moleculares, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Campus de Lagoa Nova, 59078-970, Natal, RN, Brazil.

Abstract

Produced water is the largest volume flow byproduct in oil and gas production and has a negative environmental impact due to its complex composition and high disposal costs. In this sense, it is paramount to development new technologies for the removal of cations and anions from produced water. In this work, different materials such as zeolites (with cation exchange properties), lamellar double hydroxides (that can remove anions) and aluminas with different particles size (9-16msh, 16-32msh, in pastile and $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) exhibiting amphoteric properties were evaluated for the adsorption of cations and anions of produced water. Zeolite, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ and calcined LDH provided the most satisfactory results with the removal of 60-99% of the cations and anions, reaching values below the maximum allowed by Resolution 430 of the National Council of the Environment.

Keywords: Adsorption, Metals, Produced water, Zeolite, Alumina, LDH.

5. INTRODUCTION

Water and energy consumption are directly related and are essential for the conservation of human life. Globally, the energy field has been heavily dominated by fossil fuels and this is expected to continue for the next several decades (WANG; YUTING, et. al., 2012). However, despite their advantages, fossil fuels also severely affect the environment during their production, distribution and use. The oil and gas raised to the surface are accompanied by a significant amount of water that is known as oil-producing water (JAIN et. al., 2017). This oil-producing water is also commonly known as produced water and is formed during production along with the oil and/or wastewater gas (DURASAMY et. al., 2013) and is the largest byproduct and has a negative environmental impact due to its complex composition and high disposal costs.

As the largest waste stream of oil and gas refineries, produced water contains a wide variety of pollutants, such as dispersed dissolved oils and greases, production solids, dissolved gases, soluble and insoluble organic compounds, chemicals involved in the separation and production process, and inorganic and dissolved mineral formation products (FAKHRU'L-RAZI et. al., 2009).

The main hydrocarbon groups present in the water include alkanes, aromatics, polynuclear aromatics, hydrocarbon compounds containing oxygen, nitrogen, sulfur and unknown hydrocarbons (oil and grease). The produced water also contains metals such as Al, Fe, Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Cr and high amounts of salts dissolved predominantly with cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , and anions such as Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- and silica (SiO_2) (LI, XINHUA, 2009).

In the United States, the estimated annual volume of produced water was 21 billion barrels with 50 billion barrels produce in the rest of the world throughout 2009 (DICKHOUT, J. M. et. al., 2017). According to the statistics collected from the groundwater protection council, the oil and gas industry in the US generated 21.1 billion barrels of produced water in 2012 (DE SILVA et. al., 2017).

In Brazil, according to the annual report of the National Agency of Petroleum, natural gas and biofuels - ANP, between January and October in 2016, the production of produced water was over 159 million m^3 , where 2.5 million m^3 was due to the subsoil discharge, 73.3

million m³ was due to the surface discharge and 184.7 million m³ was injected for use in the secondary recovery (ANP, 2016). In 2011, the PETROBRAS system discarded 188 million m³ of produced water and sanitary effluents from operations. On the coast of Rio Grande do Norte, approximately 100,000 m³ of produced water generated by submarine emissions are discarded daily (PETROBRAS, 2011).

The extracted volumes of produced water are waste products of the oil fields. Thus, there are some reuse options, such as in injection, discharge, reuse in oil and gas operation, and consumption for use with agriculture and livestock (ARTHUR et. al., 2005).

Consequently, standards related to the rewatering of produced waters are essential for preventing the discharge of these large volumes of water into the environment that would give rise to uncontrolled and irreversible pollution of the marine environment.

Through Resolution No. 430, Brazilian Environmental Law has established the conditions and standards for the discharge of effluents, determining the maximum concentration limits of the pollutants; treatment of effluents can be difficult and their impact on the environment, health and quality of life of the population has motivated the investigation and development of new methodologies for their monitoring. (BEZERRA et. al., 2016).

Thus, it is increasingly important to develop new efficient water purification technologies. Although, a large number of technologies such as photocatalysis (SEFTEL et. al., 2015), electrochemical treatment (DE OLIVEIRA CAMPOS et. al, 2018 and WANG, et. al., 2012), membrane filtration (DICKHOUT et. al. 2017), ozonization (ARTHUR et. al., 2005), and flocculation (FAKHURU'L-RAZI et. al., 2009) have been developed for water treatment, in this study, we have adopted a cost-effective, reliable and efficient adsorption-based technology. The adsorption method has long been considered to be an efficient and simple approach and has been used for water remediation (MALWAL et. al., 2017).

The use of adsorbent materials in the treatment of effluents has increased due to their high adsorption capacities, and their use as ion exchangers, such as molecular sieves and adsorbents.

Thus, it was observed that cations and anions can be retained by the adsorbent materials by cation exchange and by chemical adsorption.

In previous studies, adsorption of the toxic metals in produced water was examined. For example, the adsorption capacity was measured as a function of the time of contact with the produced water, in periods from 0 to 24 hours. At the end of treatment, the samples were analyzed by ICP-OES for Co, Cd, Cr, Mo, Pb and Zn. It was verified that the optimum contact time was 4 hours, and the values found in this period were smaller than the maximum amounts allowed by the resolution 430 of CONAMA, proving that the zeolite A is a capable adsorbent material, allowing quick and easy removal of these elements present in the complex matrix of produced water (BEZERRA et. al., 2016).

In view of this, it is important to evaluate the removal of other cations and other anionic species present in produced water using a variety of materials such as zeolites with cation exchange properties, lamellar double hydroxides (LDH) that can remove anions, aluminas of different particle sizes (9-16 msh, 16-32 msh and in Pastille) and $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ exhibiting amphoteric properties.

5.1 MATERIAL AND METHODS

Figure 5.1 presents a general scheme of the experimental procedure used in this work. The adsorbent materials used were characterized by XRD, SEM and N_2 adsorption. After the adsorption test, the PW was analyzed to quantify the cations and anions removed, using ion chromatography and ICP-OES.

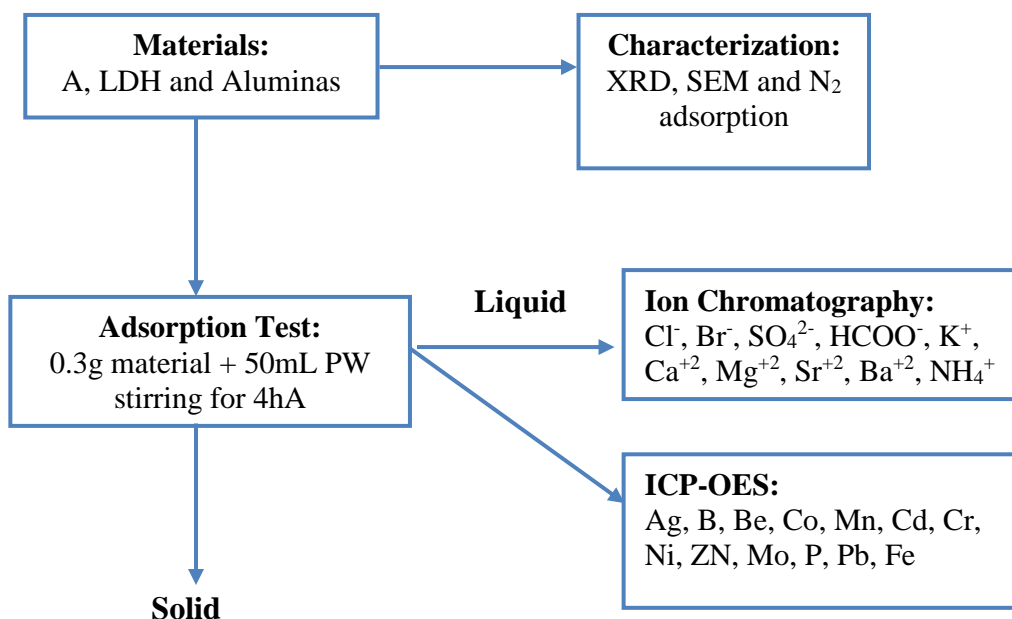


Figure 5.1 Scheme of experimental procedure

5.2 ADSORBENT MATERIALS

Zeolites A and NaX were obtained from Diatom Mineração, Ltda., the lamellar double hydroxide (LDH) were obtained from Sigma-Aldrich; and aluminas with different grain sizes such as Al1 for γ -alumina (powder) and Al2 (9-16 mesh), Al3 (16-32 mesh), Al4 (Pastille).

5.2.1 Adsorbent Materials Characterization Techniques

The adsorbents were characterized using a Bruker D2 Phase X-ray diffractometer (XRD) with a Lynxere detector and Cu radiation, by scanning electron microscopy (SEM) using a ZEISS, Auriga model instrument with an FEG (Field Emission Gun) type emitter, and by nitrogen sorption at 77 K performed using a Micromeritics brand ASAP 2020 instrument. Data obtained from 77 K nitrogen sorption isotherms were analyzed using the BET (Brunauer, Emmett and Teller) method to determine the surface area (S BET); an α s-plot was used for the determination of micropore volume (Vo), the Horvath and Kawazoe method for micropore size distribution (PSD) and the Gurvich rule was used to determine the total pore volume (VTP).

5.2.2 Reagents, Standards and Reference Materials

The petroleum produced water used in this study was provided by the RN CE Operation Unit – Brazil. In Tables 5.1 and 5.2 it is showed the characteristics of this produced water and the range of concentrations of cations and anions normally found in produced water in the world.

Table 5.1 Characteristics of Produced Water from Petroleum (DE OLIVEIRA CAMPOS et. al, 2018)

Parameter	value
Salinity	1440 g Kg ⁻¹
Total solids	2223 mg L ⁻¹
Resistivity	361.0 Ω cm
CO ₃ ⁻²	21048 mg L ⁻¹
pH	6.7
Conductivity	2.8 mS cm ⁻¹
Sulfite	4.57 mg L ⁻¹
Chloride	6200 mg L ⁻¹
HCO ₃ ⁻	203288 mg L ⁻¹
Density	0.974 g cm ⁻³
Suspended solids	836 mg L ⁻¹
Total dissolved solids	1387 mg L ⁻¹
Chemical oxygen demand	4600 mg L ⁻¹

Table 5.2 Cation and Anion concentrations in Produced Water by petroleum reserves in the world (FAKHURU'L-RAZI, 2009)

Metal	Values (mg L⁻¹)
Calcium	13–25800
Sodium	132–97000
Potassium	24–4300
Magnesium	8–6000
Iron	<0.1–100
Aluminum	310–410
Boron	5–95
Barium	1.3–650
Cadmium	<0.005–0.2
Chromium	0.02–1.1
Copper	<0.002–1.5
Lithium	3–50
Manganese	<0.004–175
Lead	0.002–8.8
Strontium	0.02–1000
Titanium	<0.01–0.7
Zinc	0.01–35
Arsenic	<0.005–0.3
Mercury	<0.001–0.002
Silver	<0.001–0.15
Beryllium	<0.001–0.004
Cloreto	80–200.000
Bicarbonato	77–3990
Sulfato	<2–1650
Azoto amoniacal	10 a 300
Sulfito	10

All aqueous solutions were prepared with high purity water with the resistivity of 18.2 MΩ cm that was obtained using an Elga Purelab Ultra system (Elga Labwater, UK).

In the preparation of the calibration curves for the Anion and Cations Chromatographic System, DIONEX-Thermo Fisher Scientific multi-element standards of 1000 mg L⁻¹ of K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺ and formate in water were used.

For the preparation of the ICP-OES calibration curve, reference solutions (SpecSol, São Paulo) of 1000 mg L⁻¹ of Ag, B, Be, Co, Mn, Cd, Cr, Ni, Zn, Mo, P, Pb, Fe, K, Ca, Mg, Sr and Ba in 5% (v/v) HNO₃ were used.

5.3 PRODUCED WATER CHARACTERIZATION

For determination of Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} and HCOO^- (formate) anions, a Dionex ICS-2000 Ion Chromatograph was used as well as method 9056 A - Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography (USEPA, 2000).

In the determination of K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , and NH_4^+ cations, a Dionex ICS-3000-D 6919-03 Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography (ASTM, 2003) was used.

In the determination of the metals, an ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Germany), model iCAP 6300 Duo was used, with axial and radial view, with a simultaneous detector CID (Charge Injection Device). A gas with commercial purity of 99.996% (White Martins-Praxair) was used to purge the optics for plasma generation and was also used as the nebulization and auxiliary gas. A Burgener Mira Mist nebulizer and cyclonic nebulization chamber were used in the sample introduction system. In this system, the sample was pumped into the plasma with a peristaltic pump coupled to the equipment and its flow was controlled by the computer program (iTeva - Thermo Scientific). A dismantable type quartz torch was used. The instrument parameters were optimized as a function of the robustness of the plasma for acidified aqueous solutions. These optimized parameters were: power source RF, 1350 W; nebulizer gas flow rate, 0.75 L/min; auxiliary gas flow, 0.5 L/min; stabilization time, 15 s. The wavelengths used were Ag (243,779 nm), B (249,773 nm), Be (313,042 nm), Co (228,616 nm), Mn (257,610 nm), Cd (214,438 nm), Cr (357,869 nm), Ni (221.647 nm), Zn (213.856 nm), Mo (281.615 nm), P (213.618 nm), Pb (220.353) and Fe (259.640 nm).

5.4 ADSORPTION TESTS

The treatment of the petroleum produced water was performed using 50 mL of the solution in contact with a mass of 0.30 g of the different adsorbents. The samples were placed in 150 mL Erlenmeyer flasks and subjected to a stirring in an orbital shaker table at a speed of 200 rpm. The optimum time of 4 hours was used based on the findings of the previous studies (BEZERRA et. al., 2016). At the end of this time period, the samples were filtered, recovering some of the adsorbents and the supernatants and were analyzed by ICP-OES and ion chromatography (using the procedure specified on 5.3 item)

The pH values of the solutions of the supernatants after the adsorption processes were measured and were less than 2.0, which is an adequate value. The pH not only influences the adsorption of the chemical species in the solution but also affects the interfacial chemistry of the adsorbents (YU et. al., 2014).

The tests were carried out in triplicate, and the blank was considered as zero time, i.e., with no contact with the adsorbents.

5.5 RESULTS AND DISCUSSION

5.5.1 Adsorbent materials

Zeolites, aluminas and LDH were used as the adsorbent materials. The results of X-ray and SEM analysis are shown in Figure 5.2. It is observed that the results for the commercial zeolite samples are consistent with the standard zeolite data, showing that the samples were pure zeolite phases (GRAMLICH; MEIER, 1971). For the alumina samples, it is observed that the different granulometry does not alter the crystalline structure of the material. In the LDH diffractogram, we observe fine reflections, resulting from a well-defined basal spacing, probably because this material only contains chloride in the interlamellar domain (CREPALD et. al., 1998).

The zeolite isotherm is shown in Figure 5.3a, and it is found that zeolite A shows a low adsorption of N₂ and consequently low specific area, due to the size of its micropores (NASCIMENTO et. al., 2014). (ZHANG et. al., 2013). In addition, the adsorption of the zeolite (type I) is high at low pressures, indicating the presence of micropores (ZHANG et. al., 2013; THOMMES et. al., 2015).

The isotherms of the alumina samples (Figure 5.3b) have the same profile (type IV) and hysteresis (type H3) that are characteristic of mesoporous materials, indicating that the differences in the particle sizes have little influence on the porous structure of these materials (NADEINA et. al., 2018).

For the LDH (Figure 5.3c), the isotherm presented the type II format characteristic of nonporous materials, because the dimensions of the lamellae are larger than the relative size of the nitrogen molecule (SEFTEL et. al., 2015).

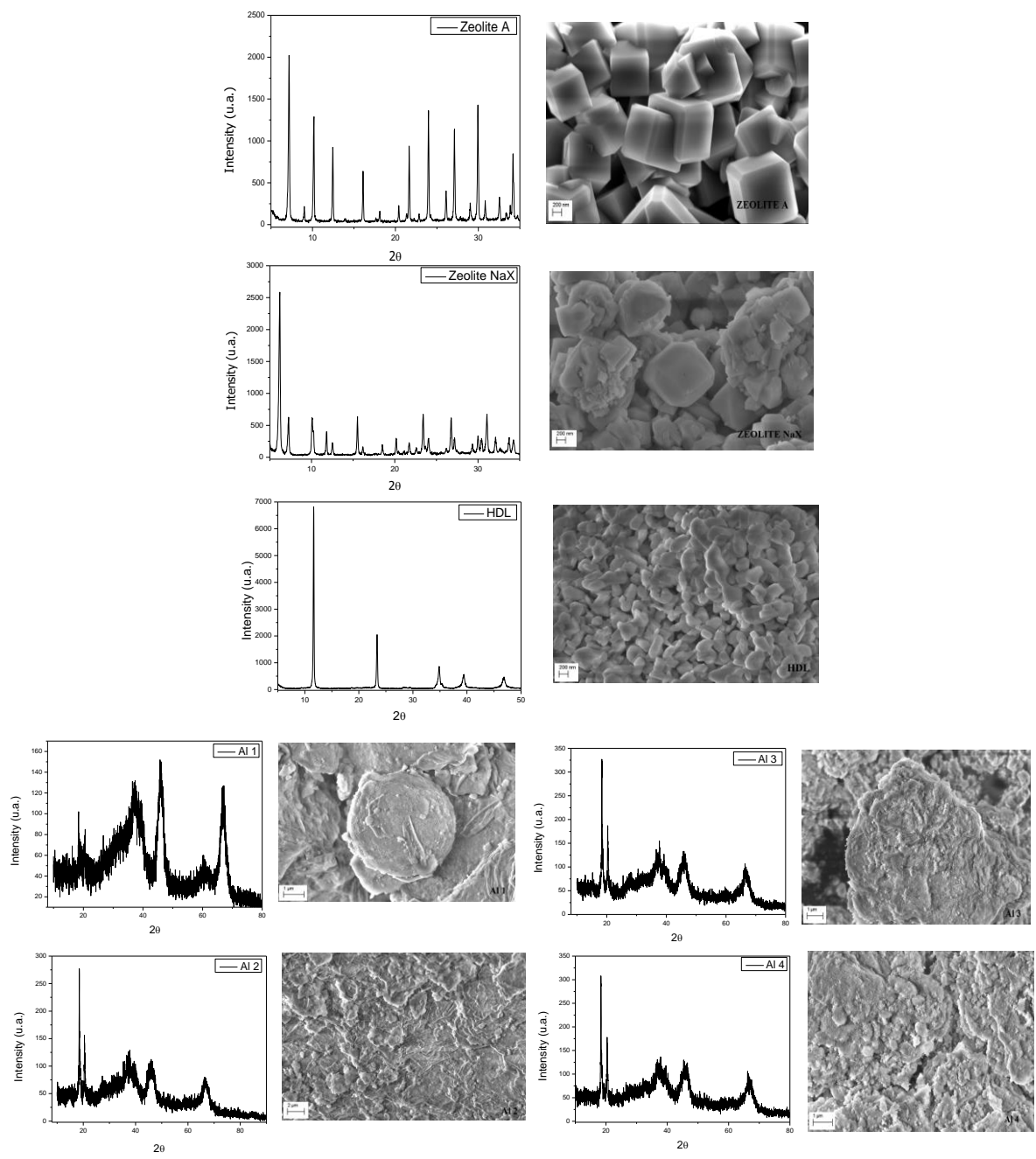
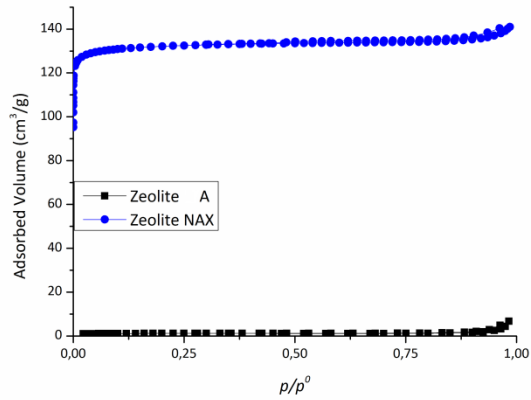
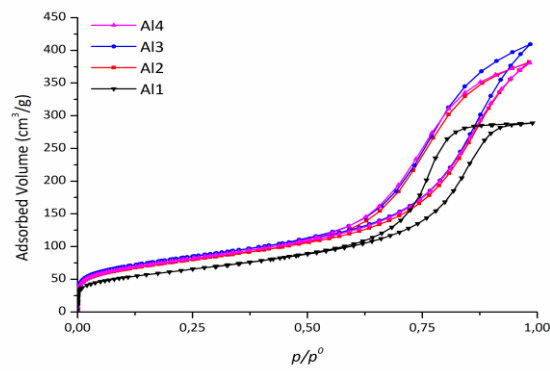


Figure 5.2 Diffractograms and micrographs of: zeolite A; zeolite NaX; LDH; Al1; Al2; Al3 and Al4.

a)



b)



c)

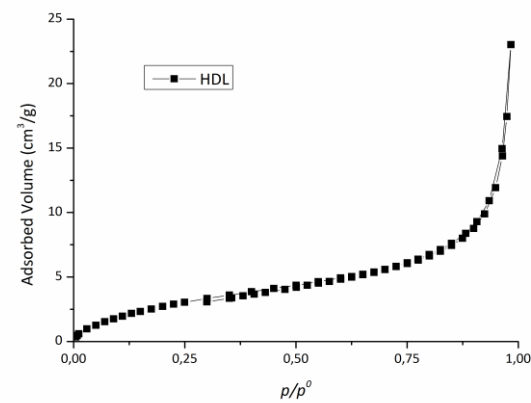


Figure 5.3 Nitrogen adsorption and desorption isotherms at 77 K for: a) zeolite A and NaX; b) Al1, Al2, Al3 and Al4; c) LDH.

According to Table 5.3, the material with the highest specific area was NaX zeolite ($547 \text{ m}^2/\text{g}$), followed by the aluminas that presented a specific surface area of approximately $250 \text{ m}^2/\text{g}$, and finally LDH and zeolite A (12 and $5 \text{ m}^2/\text{g}$ respectively). For zeolite A, the low

specific area is due to the fact that its small pores block the entrance of the nitrogen molecules, so that the measured specific area is due only to the external area of the material.

Table 5.3 Structural properties of the materials

Material	S _{BET} [m ² /g]	VTP [cm ³ /g] /0,98
LTA	5	0.01
NaX	547	0.22
LDH	12	0.03
A11	220	0.63
A12	287	0.63
A13	253	0.59
A14	276	0.63

5.5.2 Evaluation of the ability to remove cations and anions

In this work, three different samples of produced water with different concentrations of cations, anions and different salinities were used for performing the treatments; the adsorbent materials mentioned above were used in this effluent.

The quantifications of the analytes were performed by liquid chromatography for certain cations and anions and by ICP-OES and the figures of merit obtained using the calibration curves are presented in the Table 5.4.

The initial concentration of the Cl⁻ ion was 2571.3097 mg L⁻¹ without the presence or action of adsorbents, and after the treatment of the effluent, approximately 50% removal was obtained relative to all of the used materials, with approximately 56% removal for A11 and A12; the obtained results were extremely satisfactory for all of the adsorbents used, thus, demonstrating good removal performance (Figure 4a). It was expected that LHD materials can remove more anions than the other materials in study, due its high anion exchange capacity. The LDH material used in this study, have CO₃⁻² compensating the layer charge, and it can be exchanged by Cl⁻ and others anions. It was well knew that the stability the layer with the following anions are: CO₃⁻² > OH⁻ > F⁻ > Cl⁻ > SO₄⁻² > Br⁻ > NO₃⁻ > I⁻ (CREPALDI et. al., 1998). So CO₃⁻² has more tendency to stay in the interlayer than Cl⁻. Because this, LDH remove similar quantities of all other materials.

Table 5.4 Figures of merit obtained for the determination of K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻ and formate in the samples of produced water by ionic liquid chromatography after adsorption treatment in different adsorbents; LD = detection limit; R = linear correlation coefficient.

Parameter	Linear range (mg L ⁻¹)	R	LD
Sodium (Na ⁺)	0.1- 20	0,9998	0,0349
Potassium (K ⁺)	0.5 - 25	0.9991	0.5845
Calcium (Ca ²⁺)	0.5-25	0.9995	0.7351
Magnesium (Mg ²⁺)	0.25-12,5	0.9997	0.2653
Strontium (Sr ²⁺)	0.2 - 10	0.9991	0.2193
Barium (Ba ²⁺)	0.2 - 10	0.9997	0.2336
Ammonium (NH ₄ ⁺)	0.5 - 25	0.9995	0.3447
Chloride (Cl ⁻)	0.2 - 100	0.9995	0.5545
Bromide (Br ⁻)	0.01 - 20	0.9997	0.0072
Sulfate (SO ₄ ²⁻)	0.2 - 20	0.9996	0.0812
Formate (HCOO ⁻)	0.2 - 20	0.9992	0.1949

The initial concentration of the formate ion was approximately 5.2651 mg L⁻¹ without the presence or action of adsorbents. After the treatment of the effluent, the results obtained for all the adsorbents used were approximately the same, with the best removal of approximately 80% obtained for LDH; this is due to the positive charge present in their lamellae that requires a negative charge for stabilization. For bromide and sulfate, with initial concentrations of 38.1651 mg L⁻¹ and 170.0594 mg L⁻¹ respectively, after the treatment, their concentrations were equal to 7.8123 mg L⁻¹ and 10.5616 mg L⁻¹, corresponding to 80% and 94% removal, respectively, in the presence of zeolite A and calcined LDH (Figure 5.4b). As expected LDH has the mayor anion remove capacity followed by aluminas (anphoteric properties) and then the zeolites. It may seem strange that zeolites can remove anions, but it can occur due to the high cations content (compensating the framework charge) that attract the anions, this phenomena is well known on Cancrenite zeolite (LINARES et. al, 2011).

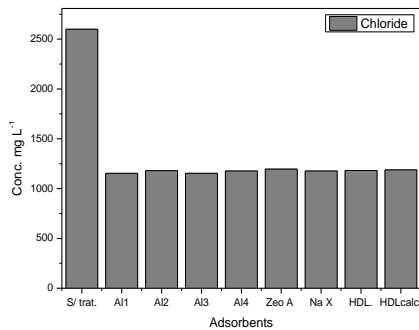
The initial concentration of the sodium ion was approximately 2971.77 mg L⁻¹ without the presence or action of adsorbents, and the values obtained after treatment of the effluent with the different adsorbents were close to each other, with the removal of approximately 55% obtained for All (Figure 5.4c). It was expected that zeolite materials remove more cations than the others materials, but in the case of sodium that not occurs because cations is the compensating cation on zeolite framework structure. So all materials remove similar quantities.

The initial concentrations of ammonium, potassium, calcium, magnesium, strontium and barium ions without the presence or action of adsorbents were 10,228 mg L⁻¹, 99.955 mg L⁻¹, 58.158 mg L⁻¹, 60,265 mg L⁻¹, 32,083 mg L⁻¹ and 24,020 mg L⁻¹, and the removals obtained after treatment of the effluent with the different adsorbents were 90%, 61%, 50%, 50%, 65% and 65%, respectively, with the best removal obtained for Al1 (Figure 5.4d).

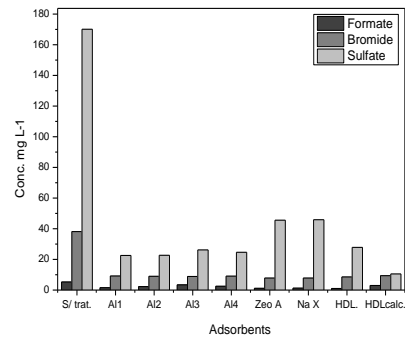
It is observed that the removals were higher for the aluminas because they have amphoteric properties; although the lamellar double hydroxides have characteristics conducive to anion removal by compensating the positive charge present in their lamellae, the LDH was able to remove the ions successfully due to having sufficient spaces between the layers.

Table 5.5 shows the merit figures obtained for the determination of the chromium, silver, boron, beryllium, cobalt, manganese, chromium, iron, nickel, molybdenum, phosphorus, lead and zinc ions present in a sample of produced water obtained from petroleum as measured by ICP-OES.

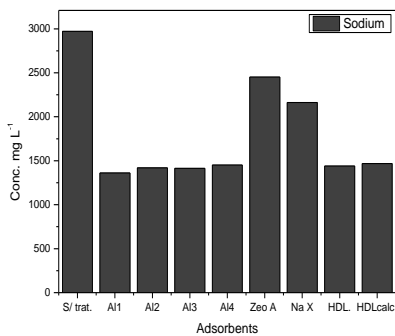
a)



c)



b)



d)

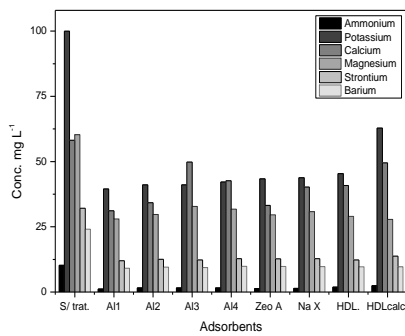


Figure 5.4. Concentration of ions in produced water. a) Cl⁻, b) Na⁺, c) HCOO⁻, Br⁻, SO₄²⁻ d) NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺.

Figure 5.5a shows the variation of the iron ion concentration in produced water after the treatment with different adsorbents as analyzed by ICP-OES. The initial iron concentration was 13.417 mg L⁻¹ without the presence or action of adsorbents, and after treatment of the effluent in the presence of the calcined LDH, the removal was 99.8%.

The initial concentrations of Cd, Cr, Mn, Ni, Zn ions without the presence or action of the adsorbents were 0.928 mg L⁻¹, 0.909 mg L⁻¹, 0.949 mg L⁻¹, 0.904 mg L⁻¹ and 1.138 mg L⁻¹, and the removals of 90%, 61%, 50%, 50%, 65% and 65%, were obtained respectively for the treatment of the effluent with the different adsorbents; the best removal obtained was by the A11 material (Figure 5.5b).

Table 5.5 Figures of merit obtained for the determination of Ag, B, Be, Co, Mn, Cd, Cr, Fe, Ni, Mo, P, Pb, Zn in samples of water produced by ICP-OES after treatment by adsorption in different adsorbents; LD = detection limit; R = linear correlation coefficient.

Parameters	Linear Range/ $\mu\text{g L}^{-1}$	LD/ $\mu\text{g L}^{-1}$	R	Slope
Ag	3.5 – 896.0	0.0004	0.99997	0.160217
B	10.0 – 2560	0.0004	0.99989	7.285092
Be	3.5 – 896.0	0.0001	0.99978	621.295532
Co	3.5 – 896.0	0.0004	0.99970	2.153137
Mn	10.0 – 2560	0.0001	0.99963	71.193191
Cd	3.5 – 896.0	0.0001	0.99991	7.518802
Cr	3.5 – 896.0	0.0007	0.99990	12.51198
Fe	10.0 – 2560	0.0034	0.99991	0.654014
Ni	3.5 – 896.0	0.0004	0.99981	1.242035
Mo	10.0 – 2560	0.0009	0.99978	2.391468
P	10.0 – 2560	0.0042	0.99978	0.286798
Pb	3.5 – 896.0	0.0019	0.99940	0.614260
Zn	10.0 – 2560	0.0001	0.99998	8.404282

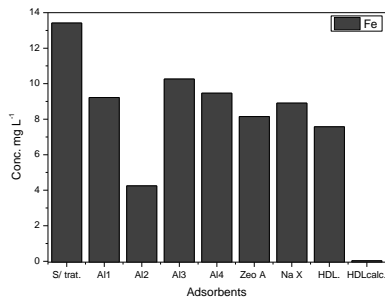
The initial concentrations of Ag, B, Be, Co without the presence or action of adsorbents were 0.863 mg L⁻¹, 2.737 mg L⁻¹, 0.573 mg L⁻¹, and 0.835 mg L⁻¹, and the removals of 40%, 30%, 99.7%, and 80%, respectively, were obtained by the treatment of the effluent with the different adsorbents with the best removal found for the calcined LDH (Figure 5.5c). The initial concentrations of P and Pb ions without the presence or action of adsorbents were 1,050 mg L⁻¹, and 0.625 mg L⁻¹, and removals of 98% a 99.5%, respectively, were obtained by the treatment of the effluent with the different adsorbents; for P, the materials with the best removal were A11 and calcined HDL, whereas for Pb, the best removal was obtained using the calcined HDL material (Figure 5.5d).

It is observed that at low concentrations of cations and anions, their removal from produced water becomes increasingly difficult, even when a larger quantity of adsorbents or a

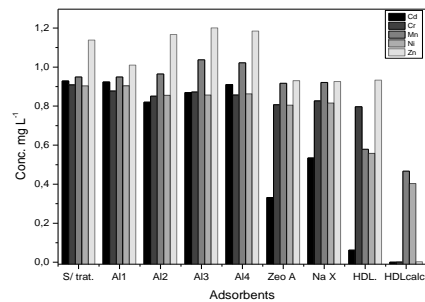
longer contact time are used. In these cases, the levels are already well below the maximum values allowed by the ordinance n° 430 of CONAMA.

It was expected that LDH materials remove preferably anions, zeolites cations and the alumina both cations and anions. It was showed that all materials have good remove capacities of cations and anions. The removal occurs due to exchange capacity of materials and electrostatic interactions, as showed in the scheme in Figure 5.6. In the case of aluminas, the Al1 (that was in powder) has the best capacity of removal than the others with higher particle sizes, due probably of external superficial area. A zeolite removes more cations than NaX zeolite because A zeolite has higher Al content in the frameworks and consequently more cation exchange capacity.

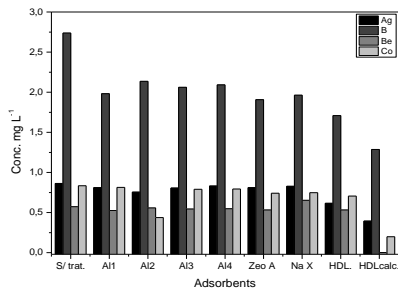
a)



b)



c)



d)

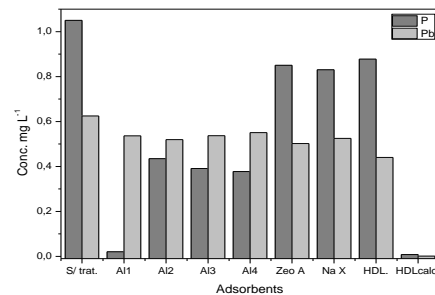


Figure 5.5. Concentration of ions in produced water: a) Fe; b) Cd, Cr, Mn, Ni, Zn; c) Ag, B, Be, Co and d) P, Pb.

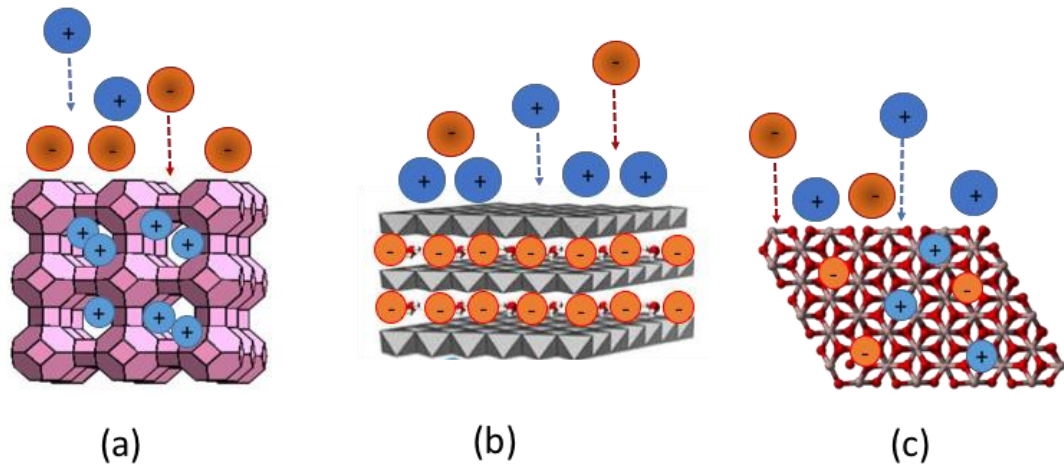


Figure 5.6. Scheme of the cation and anion removal (a) A Zeolite, (b) LDH and (c) Alumina

In the literature it can seem some examples of water and waste water treatment using zeolites A and X for Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ag^{+} , Pb^{+2} removal (IZIDORO et. al, 2013; MENG et. al, 2016; De SELIM et. al., 2017); natural Clinoptilolite zeolite for Fe^{+3} , Cu^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} , Cr^{+3} removal (ZANIN et. al., 2017; MOTSI et. al., 2009). It can also seem LDH for F^{-} and NO_3^{-} removal (DETONI et. al., 2007, ref) and also for Cr^{+3} and Mn^{+2} removal (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH et. al., 2012.) Aluminas can also been seen in NO_3^{-} removal too (COSTA, V.A. da, 2015). All this works can achieve 50 to 95% of removal, but anyone works with produced water and study more than four cations or anions simultaneously.

5.6 CONCLUSION

In this study different adsorbents (zeolite, LDH and aluminas) were used for produced water treatment. It was expected that LDH materials remove preferably anions, zeolites cations and the alumina both cations and anions. It was showed that all materials have good remove capacities of cations and anions. The removal occurs due to exchange capacity of materials and electrostatic interactions. The Zeolite A, $AlI(\gamma Al_2O_3)$ and the calcined LDH presenting the best results with 50-99% removal and with the values below the maximum allowed values established by Resolution No. 430 of the National Environment Council. In the case of aluminas, the AlI (that was in powder) has the best capacity of removal than the others with higher particle sizes, due probably of external superficial area. A zeolite removes more cations than NaX zeolite because A zeolite has higher Al content in the frameworks and consequently more cation exchange capacity.

These adsorbents proved to be very capable adsorbent materials, allowing simple, quick and easy extraction of the cations and anions in the complex matrix of petroleum produced water. It should be noted that the removal becomes more difficult for very low concentrations of cations and anions due to the presence of dissolved inorganic minerals, polyaromatic hydrocarbons, BTEX, and the chemical additives used in the drilling, fracturing and oil/water separation.

Acknowledgment

The authors thank the Laboratory of Molecular Sieves - LABPEMOL and the Nucleus of Primary Processing of Reuse of Produced Water and Waste - NUPRAR for the support and development of this work.

REFERENCES

Abdolmohammad-Zadeh, H., Tavarid, K.; Talleb, Z. 2012. Determination of iodate in food, environmental, and biological samples after solid-phase extraction with Ni-Al-Zr ternary layered double hydroxide as a nanosorbent. *The Scientific World Journal*, 2012.

ANP. Anuário estatístico 2016. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf. Acesso em: 17.fev. 17.

Arthur, J. D., Langhus, B. G., & Patel, C. 2006. Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment Technologies, 2005. ALL Consulting, Prepared for the US DOE NETL.

ASTM, Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography, Method D 6919-03, 2003.

Bezerra, B. G. P., da Silva O., I. K., da Costa, V. A., da Silva, D. R., & Pergher, S. B. C. 2016. Toxic metal removal from produced water using zeolite A. *Perspectiva, Erechim*. v. 40, n.151, p. 65-71.

Choi, J. , Chan, S., Yip, G., Joo, H., Yang, H., Ko, F. K. 2016. Palladium-Zeolite nanofiber as an effective recyclable catalyst membrane for water treatment. *Water research*, 101, 46-54.

Costa, V. A. da. 2015 Evaluation of new materials and process to nitrate removal from water. Tesis (Postgraduate Program of Materials and Engineering Science) – Federal University of Rio Grande do Norte – Brazil.

Crepaldi, E. L., & Valim, J. B. 1998. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. *Química Nova*, 21(3), 300-311.

De Oliveira Campos, V., Do Amaral, L. B., Solano, A. M. S., De Araujo, D. M., Martinez-Huitle, C. A., Da Silva, D. R. 2018. Electrochemical treatment of Produced Water using Ti/Pt and BDD anode. *International Journal of Electrochemistry Science*, 13, 7894-7906.

- De Silva, C. L., Garlapalli, R. K., & Trembly, J. P. 2017. Removal of phenol from oil/gas produced water using supercritical water treatment with TiO₂ supported MnO₂ catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 488-493.
- Detoni, C., Petkowicz, D. I., Penha, F. G., Pergher, S. B. C., Botelho, M. H. M. 2007. Industrial Application of Layer Doubled Hydroxide for Fluoride removal in water and wates. *Perspectiva*, 31,.71 - 79.
- Dickhout, J. M., Moreno, J., Biesheuvel, P. M., Boels, L., Lammertink, R. G., & de Vos, W. M. 2017. Produced water treatment by membranes: a review from a colloidal perspective. *Journal of colloid and interface science*, 487, 523-534.
- Duraisamy, R. T., Beni, A. H., & Henni, A. 2013. State of the art treatment of produced water. In *Water Treatment*. InTech.
- Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S., & Abidin, Z. Z. 2009. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of hazardous materials*, 170(2-3), 530-551.
- Gramlich, V., & Meier, W. M. 1971. The crystal structure of hydrated NaA: a detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 133(1-6), 134-149.
- Izidoro, J. de C., Fungaro, D., Abbott, J.e., Wang, S. 2013 Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. *Fuel*, 103, 827-834.
- Jain, P., Sharma, M., Dureja, P., Sarma, P. M., & Lal, B. 2017. Bioelectrochemical approaches for removal of sulfate, hydrocarbon and salinity from produced water. *Chemosphere*, 166, 96-108.
- Li, X. (2009). *Experimental Analysis of Produced Water Desalination by a Humidification-dehumidification Process* (Doctoral dissertation, New Mexico Institute of Mining and Technology).
- Linares, C.F., Simon, C., Weller, M. T. 2011 Synthesis and Characterization of the oxalate cancrenite-type zeolite. *Micro and Mesoporous Materials*. 137, 32 – 35.
- Malwal, D., & Gopinath, P. 2017. Efficient adsorption and antibacterial properties of electrospun CuO-ZnO composite nanofibers for water remediation. *Journal of hazardous materials*, 321, 611-621.
- Meng, Q. Chen, H, Lin, J., Lin, Z. 2017. Zeolite A synthesized from alkaline assisted pre-activated halloysite for efficient heavy metal removal in polluted river water and industrial waste water. *Journal of Environmental Sciences*, 56, 254-262.
- Motsi, T. Rowson, N. A.; Simmons, M. J. H. 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, 92, (1-2), 42-48.
- Nadeina, K. A., Klimov, O. V., Danilova, I. G., Pereyma, V. Y., Gerasimov, E. Y., Prosvirin, I. P., & Noskov, A. S. 2018. Amorphous silica-alumina–perspective supports for selective hydrotreating of FCC gasoline: Influence of Mg. *Applied Catalysis B: Environmental*, 223, 22-35.
- Nascimento, C. R., Sobrinho, E. M. O., Assis, R. B., Fagundes, R. F., Bieseki, L., & Pergher, S. B. C. 2014. Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de sílicio e alumínio (Synthesis of zeolite A using diatomite as silicon and aluminum source). *Cerâmica*, 60, 63-68.

PETROBRAS. Relatório de Sustentabilidade 2011. Petróleo Brasileiro S.A. Disponível em: https://www.enel.com.br/content/dam/enel-br/quemsomos/relatorios/relatorios/2011/sustentabilidade_2011.pdf. Acesso em: 22.01.2014.

Seftel, E. M., Niarchos, M., Mitropoulos, C., Mertens, M., Vansant, E. F., & Cool, P. 2015. Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂@ LDH clay nanocomposites. *Catalysis Today*, 252, 120-127.

Selim, M. M., El-Mekkawi, D., Aboelenin, R. M. M., Ahmed, S. A. S., Mohamed, G. M. 2017. Preparation and characterization of Na-A zeolite from aluminum scrub and commercial sodium silicate for the removal of Cd²⁺ from water. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 24, 19-25.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.

USEPA, Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography, Method 9056 A, 2000.

Wang, Y., Li, M., Feng, C., & Zhang, Z. 2012. Electrochemical oxidation of sulfide in oil wastewater using Ti/IrO₂ anode. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31(4), 500-506.

Yu, Y., Shapter, J. G., Popelka-Filcoff, R., Bennett, J. W., & Ellis, A. V. 2014. Copper removal using bio-inspired polydopamine coated natural zeolites. *Journal of hazardous materials*, 273, 174-182.

Zanin, E., Scapinello, J., Oliveira, M. de, Magro, J.D. 2017. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent. *Process Safety and Environmental Protection*, 105, 194-200.

Zhang, X., Tong, D., Zhao, J., & Li, X. 2013. Synthesis of NaX zeolite at room temperature and its characterization. *Materials Letters*, 104, 80-83.

**Capítulo 6: DEVELOPMENT OF A ZEOLITE A/LDH
COMPOSITE FOR SIMULTANEOUS CATION AND ANION
REMOVAL**

Development of a zeolite A/LDH composite for simultaneous cation and anion removal

*Breno Gustavo Porfírio Bezerra*¹, *Lindiane Bieseki*², *Djalma Ribeiro da Silva*¹ and *Sibele Berenice Castellã Pergher*^{1,2,*}

¹ Posgraduate Program in Chemistry, Federal University of Rio Grande do Norte, Molecular Sieves Laboratory, Chemistry Institut. Av Senador Salgado Filho, 3000. CEP 59078-970, Natal/RN; brenogpb@gmail.com, sibelepergher@gmail.com and djalmarib@gmail.com

² Molecular Sieves Laboratory, Chemistry Institut. Av Senador Salgado Filho, 3000. CEP 59078-970, Natal/RN; lindiane.bieseki@gmail.com

* Correspondence: sibelepergher@gmail.com

Received: 25 January 2019; Accepted: 18 February 2019; Published: 22 February 2019

Abstract: Wastewater from the oil industry is a major problem for aqueous environments due to its complexity and estimated volume of approximately 250 million barrels per day. The combination of these petroleum pollutants creates risks to human health, and their removal from the environment is considered a major problem in the world today. Thus, this work has the objective of studying the treatment of this type of effluent through the adsorption method using the following exchange materials: cationic, anionic, their combination by a sequential method, and a composite material. Zeolite A, a layered double hydroxide (LDH), and the new composite material formed by zeolite A and LDH structures were synthesized for this study. All were used for the simultaneous treatment of cations and anions in a complex sample such as water produced from petroleum production. The composite demonstrated an excellent ability to simultaneously remove cations and anions. The results obtained after the different treatment modes of the effluent using different materials varied from 85% to 100% for the removal of cations and from 56% to 99.7% for the removal of anions.

Keywords: water produced; adsorbent materials; composite.

6. INTRODUCTION

The regular operations of the oil and gas industry are characterized by a large amount of water injected to facilitate the recovery of oil. This water is brought to the surface along with hydrocarbons (oil and gas), salt and other solutes, and it is commonly known as "produced water" (XU et. Al., 2018). The liquid waste stream produced by the oil industry is estimated to be approximately 250 million barrels per day, and the water to oil ratio is at least 3:1. The complex composition of the produced water (PW) is variable and depends on the natural geological characteristics of the location. Its properties can vary, as it contains several soluble mineral ions and is often of an acidic nature (KHALIB; VERBEEK, 2002). Some constituents-of concern in PW are salts (expressed as salinity), total dissolved solids, oil and grease content, natural inorganic and organic compounds (e.g., chemicals that cause hardness and scaling such as calcium, magnesium, sulphates and barium) and the chemical additives used in drilling, fracturing and well operation, which may have some toxic properties (e.g., biocides and corrosion inhibitors) (ARTHUR, 2011). The inorganic minerals, which are present as dissolved salts, dissolved in the PW are strongly related to the geochemical characteristics of the well, and they are the cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , and Fe^{2+} as well as the anions Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , and HCO_3^- , which affect the PW chemistry in terms of the buffering capacity, salinity and potential for scaling[4]. The toxic metals commonly found in PW are cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, silver and zinc, and they are mainly of natural origin (FARHADIAN et. Al., 2008).

Wastewater from the petroleum industry is a major problem for aqueous environments. The combination of these petroleum pollutants creates risks to human health (DAS, NILANJANA, 2011). Their removal from the environment is considered a major problem in today's world (DAS, NILANJANA, 2011). The reuse or recycling of water has become mandatory, especially in countries with water concerns. Many countries have implemented more stringent regulations for the permitted limits of oil and gas (O & G) that can be discharged into the produced water, ranging from 10 mg L^{-1} , according to China's Ministry of Environment, up to the maximum limit of 42 mg L^{-1} , regulated by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) (Guidelines Establishing, 1999). In Brazil, in environmental legislation, the maximum value allowed is up to a 20 mg L^{-1} value defined through CONAMA-National Environment Council, with resolutions no. 357 (CONAMA 357/2005) (BRASIL, 2005) and no. 430 (CONAMA 430/2011) (BRASIL, 2005), which

establishes the conditions and standards for the discharge of effluents by determining the maximum limits of concentrations of the parameters. New regulations have promoted the development of ecological and economic disposal methods (TELLES et. Al., 2002). This can be seen as an opportunity to treat the water produced and provide a viable source of water, which is beneficial in many applications, for which the quality of drinking water is not necessary, while avoiding serious environmental damage. Thus, this work has the objective of PW treatment by adsorption method using a composite material that can be capable to remove simultaneously cations and anions.

It is well known that zeolites can remove cations and layered double hydroxides (LDHs) can remove anions. So these materials can be used to PW treatment. In this study, a composite made by zeolite A and LDH was synthesized and used to PW treatment. Previous studies have performed the synthesis of a zeolite A and LDH composite. Yamada et al. (YAMADA et. Al., 2006) coated a sample of zeolite A with LDH through the dripping of a mixture of solutions of magnesium chloride and aluminium chloride but did not study its application. Another study was carried out in order to synthesize a zeolite A and LDH (Mg/Fe) composite using the acid residue of the copper and kaolin processing process for the combined synthesis of zeolite A and LDH. The synthesis occurred in the following two steps: synthesis of LDH by co-precipitation and then the addition of metakaolin for the synthesis of zeolite A (DA SILVA, L. NOGUEIRA et. al.).

In this study, zeolite A, LDH, and a new composite material formed by zeolite A and LDH (Mg/Al) structures were synthesized separately. The synthesis process of the composite was carried out at room temperature in a shorter synthesis time than literature (DA SILVA, L. NOGUEIRA et. al., 2018; MELO; REILLA, 2010), with the excellent formation of the crystals. In addition to the new synthesis processes, this study used for the first time the synthesized materials for the simultaneous removal of cations and anions in waste water produced from petroleum, which is considered a highly complex removal process. Zeolite A is characterized by the presence of molecular sized pores and cavities, which are occupied, due charge compensation, by cations and water molecules. These ions are not covalently bound to the structure, which makes the zeolites excellent cation exchangers (BRAGA; MORGON, 2007). LDH is an anionic clay with positive layers of di- and trivalent metal and ions and anions in the interlayer region present to neutralize this charge. The freedom of these intercalary anions causes the LDH to have the capacity of an anion exchanger (CAVANI et.

al., 1991; GOMES et. al., 2011). Thus, the composite material is ideal for the reutilization of produced water by the simultaneous removal of the cations and anions present.

6.1 MATERIALS AND METHODS

6.1.1. Synthesis and characterization of the materials

For the preparation of the composite based on zeolite A and LDH, two synthetic methodologies were used sequentially. The first methodology was based on the synthesis of IZA for zeolite A (International Zeolite Association, 2016), and the second methodology was based on the procedure proposed by Climent and co-workers (CLIMENT et. Al., 2004), with changes including seeking an LDH with a Mg/Al = 3 ratio. A sample of pure zeolite A and another of LDH were also prepared for comparison with the synthesized composite.

The preparation of the composite consists of two fundamental steps. In the first step, a gel was prepared with the following composition: 0.098 mol SiO₂, 0.049 mol Al₂O₃, 0.157 mol Na₂O and 6.285 mol H₂O. To prepare the gel, 1.266 g of NaOH (Sigma Aldrich) is added to 100 g of Milli-Q H₂O, and after complete dissolution, the solution is divided into two equal volume fractions, called V1 and V2. In the first fraction V1, 9.100 g of sodium aluminate (50-56% Al₂O₃ 40-45% Na₂O) is added until dissolution. In the second fraction V2, 13.225 g of deionized H₂O plus 6.000 g of NaOH and 5.900 g of SiO₂ (Aerosil 200 Degussa) are added. After the homogenization of both fractions, fraction V1 was rapidly added to fraction V2. After stirring the system for approximately 30 minutes, the prepared gel is placed in Teflon autoclaves, where it was kept in a hot block for 4 h at 100 °C.

During the crystallization of the gel, a solution of Mg(NO₃)₂·6H₂O at 0.225 mol·L⁻¹ was prepared with Al(NO₃)₂·9H₂O at 0.075 mol·L⁻¹ in a final volume of 200 mL (solution A). A 0.4 mol·L⁻¹ NaOH solution was also prepared with 0.2 mol L⁻¹ Na₂CO₃ to a final volume of 400 mL (solution B).

For the second step, the gel obtained in the first step was transferred to a stirred glass beaker, in which solution (A) containing the magnesium and aluminium nitrates and solution (B) containing the sodium carbonate and sodium hydroxide were dripped in simultaneously. The dripping occurred slowly under agitation on the synthesis gel at a constant temperature of 60 °C. At the end of the addition of solutions A and B, the mixture was stirred for 3h at 60 °C

for ageing. After this time, the solid obtained was separated by filtration and washed with distilled water until $\text{pH} = 7$, and it was finally dried at room temperature. The material produced was denominated ZAHD composite and was also calcined in air with a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ heating ramp at 400°C for 3h. The composite before and after being calcined was then characterized.

The prepared composite material was characterized by differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA, TG) under a dynamic nitrogen atmosphere with a flow rate of 20 mL min^{-1} at a heating rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ from 30 and 800°C using a mass of approximately 10 mg deposited in a platinum sample port. The DTG curves were obtained by calculating the first derivative of the TG curves.

The samples synthesized in this work were characterized by a Bruker D2 Phaser diffractometer (Billerica, MA, USA) using Cu radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) with a step size of 0.02° , a current of 10 mA, and a voltage of 30 kV. A Lynxeye detector (192 channels), divergent 0.6 mm slit, 0.1 s time, and 1 mm anti-air scattering screen were used.

In the Chemical analysis, the samples were characterized in a Bruker S2 Ranger apparatus (Billerica, MA, USA), using P power radiation, a Ag power of 50 W, a maximum voltage of 50 kV, a maximum current of 2 mA, and a XFlash® Silicon Drift Detector (Billerica, MA, USA), with the results being normalized to 100%.

The samples were analysed using a ZEISS brand electronic scanning electron microscope (Oberkochen, German), an Auriga model FEG (field emission gun) type emitter, with a voltage of 20 kV, a chemical analysis detector using energy dispersion spectroscopy (EDS, Bruker, Billerica, MA<USA) and a XFlash® 410-M detector (Bruker, Billerica, MA< USA).

The specific area analysis and N_2 adsorption isotherm were obtained by the physical adsorption of nitrogen on the material by the Brunauer-Emmett-Teller method (BET). This method is based on the determination of the volume of N_2 adsorbed at various relative pressures at the temperature of liquid nitrogen, at pressures of up to 2 atm and at relative pressures (p/p_0) of less than 0.3 atm. For the performance of this test, a specific area metre, a Micromeritics brand ASAP 2020 (Atlanta, GA, USA), was used. The data were taken from the nitrogen sorption isotherms at 77 K to determine the specific surface area (S_{BET} and Gurvich rule for the total pore volume, VTP).

6.1.2. Treatment of water produced from petroleum

The treatment of the water produced from oil (from the RN CE Operation Unit) was performed using 50 mL of the solution in contact with a mass of 0.30 g of each material. The samples were placed in 150 mL Erlenmeyer flasks and subjected to a stirring orbital shaker table operating at 200 rpm for periods equal to 4 h. At the end of this time, the samples were filtered and analysed by IC and ICP-OES.

The first treatment was with LDH and then with zeolite A, while in the second treatment, the order was reversed with zeolite A being used before LDH. In the last treatment, the composite was used.

Cation and anion concentrations were determined by liquid chromatography (IC) and by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The analyses were performed in triplicate.

The produced water sample was analysed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). The equipment used was an iCAP 6300 Duo model (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, USA) with axial and radial views and a simultaneous CID (charge injection device) Detector. Commercial argon with a purity of 99.996% (White Martins-Praxair) was used along with the following parameters: power source RF at 1150 W, nebulizer gas flow at 0.75 L min⁻¹, auxiliary gas flow at 0.5 L min⁻¹, and stabilization time of 15 s.

The sample of water produced was also analysed by ion chromatography (IC) using an ICS-2000 DIONEX ion chromatograph (Sunnyvale, CA, USA), with an in situ eluent generator, conductivity detector and electrochemical suppression as well as an AS40 DIONEX autosampler. The analytical column and guard column used were an IonPAC AS19 2x250 mm and an IonPAC AG19 2x50 mm, respectively, both from DIONEX.

6.2 RESULTS

6.2.1. Synthesis and characterization

Figure 6.1 shows the diffractograms and the structure scheme of the following materials: LDH, zeolite A and zeolite A/LDH composite (ZAHD).

Only the LDH phase is present in the diffractogram of Figure 6.1, where the characteristic reflections are observed at $2\theta = 11.34^\circ, 22.88^\circ, 34.35^\circ, 38.73^\circ$ and 45.73° , with the value of $d(003) = 7.8 \text{ \AA}$ being due to the presence of carbonate between the lamellae

[20,21]. The sample of zeolite A (Figure 6.1) is pure zeolite A and presents all of the characteristic reflections of this phase, with it then being used as a standard [22]. The diffractogram of the composite (Figure 6.1) shows characteristic reflections of the LDH and zeolite A compounds, corresponding to the new composite (ZAHD).

Figure 6.1 shows a scheme of the materials structures and the proposal structure of the composite, that is zeolite A crystals covered by LDH layers (see also SEM results in Figure 3).

A thermogravimetric analysis of the composite was performed with the objective of observing the changes in relation to the loss of mass occurring upon heating. The TG/DTG curves and mass loss percentages for each event are shown in Figure 6.2.

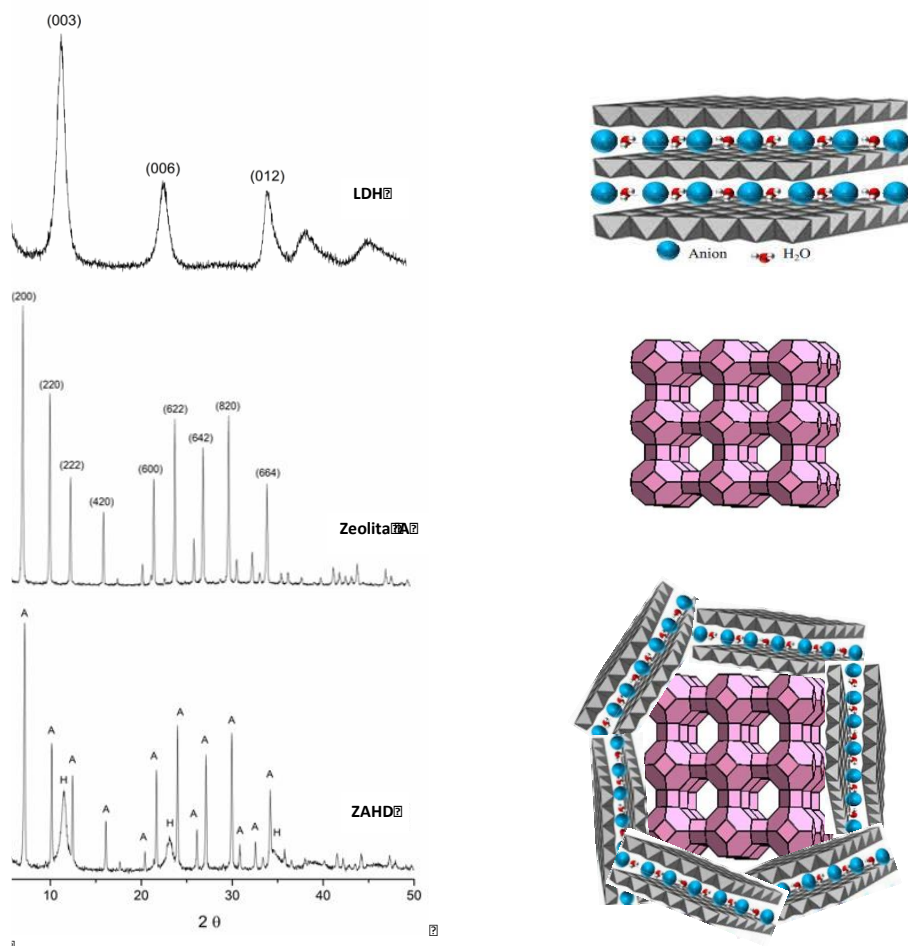


Figure 6.1 Diffractograms of the structure scheme of the synthesized materials: LDH, zeolite A, and ZAHD composite.

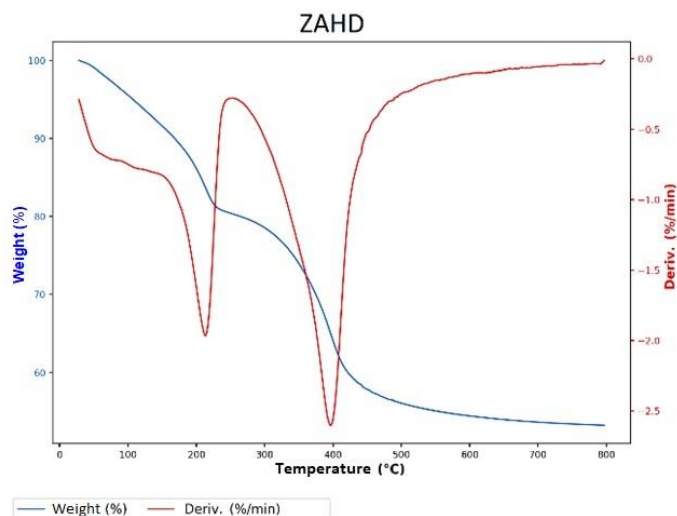


Figure 6.2. Thermogravimetric and TG/DTG curves of the ZAHD composite.

To confirm the formation of the composite, high resolution scanning electron microscopy (SEM) analyses were performed. LDH, zeolite A and ZAHD composite samples were analysed, and the images are presented in Figure 6.3.

The micrographs of zeolite A and LDH are in agreement with the literature according to (CLIMENT et. al., 2004). The zeolite A presents a morphology of cubic crystals with defined edges (MAIA et. al., 2015). For the LDH, a morphology showing a series of hexagonally squamous particles is indicated. In the synthesis of the composite, from the enlargement it can be observed that it has a well-defined morphology resembling cubic crystals, but its surface has a smooth homogeneous layer, leaving these crystals without a defined format but totally covered.

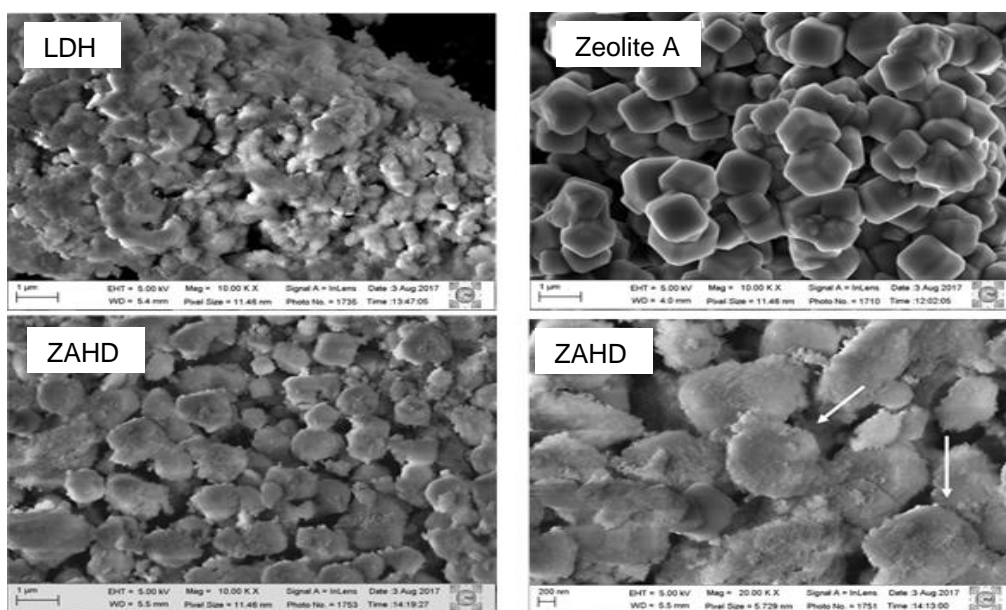


Figure 6.3. Micrograph of the composite ZAHD material compared to zeolite A and LDH.

Table 6.1 presents the FRX results for the three studied materials: zeolite A, LDH, and the composite (ZAHD).

Table 6.1. FRX results in % for the synthesized materials.

Material	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Na ₂ O	Si/Al	Mg/Al
Zeolite A	35.50	1.5	45.35	16.9	1.10	0,05
LDH	37.97	58.21	0	3.06	0	1.9
ZAHD	34.71	20.9	33.96	10.0	0.83	0.77

The chemical composition for zeolite A is in agreement with that observed for this material in the literature (ROCHA et. al., 2012).

The Mg/Al ratio for the LDH was 1.9 and that value was lower than expected (3.0) The Mg/Al ratio for the composite was 0.77, while the Si/Al ratio was equal to 0.83.

In the determinations of the specific surface areas, the nitrogen adsorption/desorption technique was used at 77 K, the isotherms for the synthesized materials are presented in Figure 6.4.

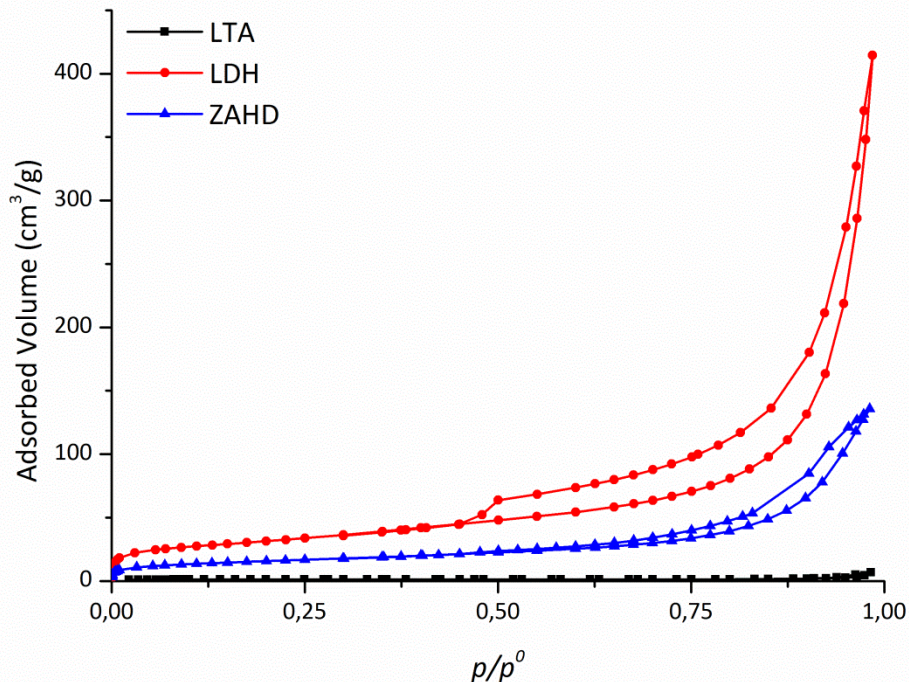


Figure 6.4. N₂ isotherms of the synthesized samples: LDH, zeolite A, and ZAHD composite.

Figure 6.4 shows that the LDH isotherm is of type II, which is characteristic of non-porous materials. This occurs because the lamella dimensions are larger than the relative size

of the nitrogen molecule (SEFTEL et. al., 2015; PESIC et. al., 1992). The zeolite A isotherm shown in Figure 6.4 is classified as being type I, presenting a low specific area due to the size of its micropores (NASCIMENTO et. al., 2014). In Figure 6.4, the composite isotherm is type IV, which is characteristic of porous and lamellar materials. Mathematical models can be applied to determine the specific surface area and total pore volume. Table 6.2 shows the results obtained.

Table 6.2. Textural results for the synthesized materials.

Material	S_{BET}[m²/g]	VTP [cm³/g] /0.98
Zeolite A	5	0.01
LDH	113	0.60
ZAHD	57	0.21

The BET surface area value and micropore volume calculated for the composite are lower than those obtained for the pure LDH, and this is justified by the fact that a large amount of the composite is formed by zeolite A.

6.2.2. Treatment of a sample of water produced from petroleum

Knowing the properties of the LDH, zeolite A and the composite material, in this work the treatment of samples of petroleum produced water with different concentrations of cations and anions was carried out. Table 6.3 shows these results. The first treatments were using only Zeolite A and LDH; then two treatments performed sequentially form LDH/zeolite A, and the reverse order forms zeolite A/LDH, with the last sample used being the composite. Figure 6.5 shows the ICP-OES results in relation to the removal of cations for the different treatments employed.

Table 6.3. Adsorption results for the synthesized materials.

Parameters	Initial concentration on PW (mg/L)	ZEO (mg/L)	LDH (mg/L)	LDH/ZEO (mg/L)	ZEO/LDH (mg/L)	COMPOSITE (mg/L)
Al	3.913	0	3.930	0.078	0	0
Cd	0.448	0	0.446	0	0	0.059
Cu	0.385	0	0,384	0	0	0
Mn	2.319	0.070	2.322	0.105	0.075	0.740
Ni	0.482	0	0.484	0	0	0.131
Pb	0.437	0	0.435	0	0	0
Zn	2.407	0	0.404	0	0	0.058
Chloride	203.971	200.345	32.965	25.276	28.965	29.138
Bromide	18.656	18.530	3.572	2.982	3.572	8.09
nitrite	13.97	14.02	2.980	2.947	2.98	6.15
nitrate	60.757	60.573	10.239	9.908	7.239	13.731
phosphate	18.304	18.132	2.080	2.019	2.08	0.07
sulphate	19.027	19.123	14.247	10.406	10.647	5.679

The initial concentrations of Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn ions without the presence or action of adsorbents were 3.913 mg L⁻¹, 0.448 mg L⁻¹, 0.385 mg L⁻¹, 2.319 mg L⁻¹, 0.482 mg L⁻¹, 0.437 mg L⁻¹ and 2.407 mg L⁻¹. The removal percentages obtained in the treatment performed by the composite were 99.2%, 95%, 100%, 85%, 100%, 100% and 98.8% for Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn, respectively.

Chloride, bromide, nitrite, nitrate, phosphate and sulphate concentrations present in water produced during treatment with the different treatments, as analysed by IC, are presented in Figure 6.6.

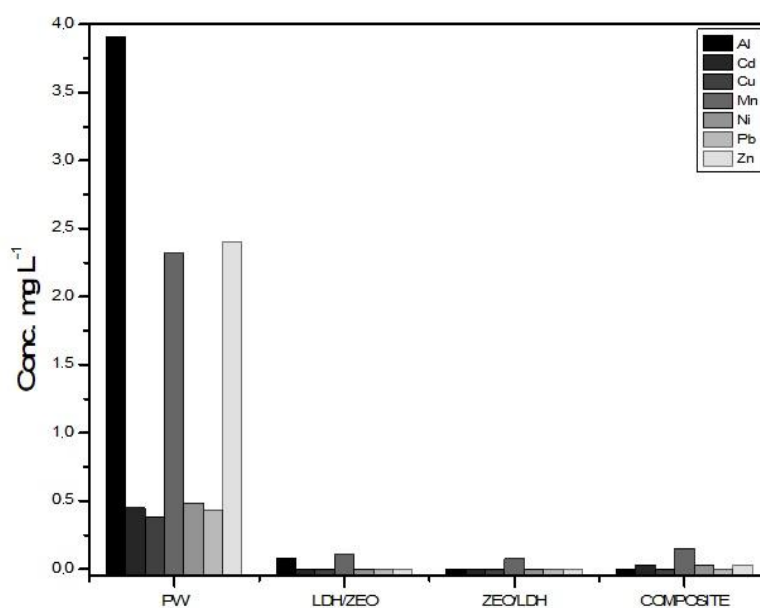


Figure 6.5. Variations of the concentrations of Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn ions in water produced during treatment in the different treatments and analysed by ICP-OES.

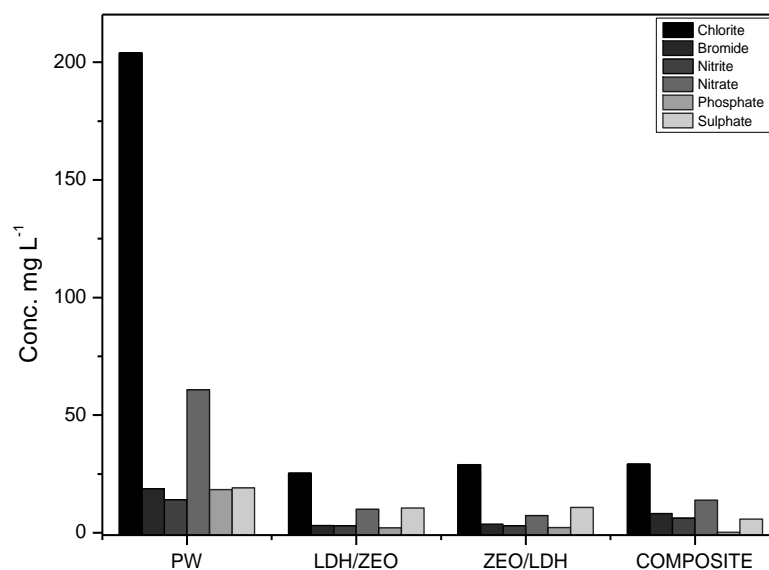


Figure 6.6. Chloride, bromide, nitrite, nitrate, phosphate and sulphate ion concentrations present in water produced during treatment with the different treatments, as analysed by IC.

The initial concentrations of chloride, bromide, nitrite, nitrate, phosphate and sulphate without the presence or action of adsorbents were 203.971 mg L⁻¹, 18.656 mg L⁻¹, 13.97 mg L⁻¹, 60.757 mg L⁻¹, 18.304 mg L⁻¹ and 19.027 mg L⁻¹. The removal rates obtained by the composite treatment were 85.7%, 57%, 56%, 77.4%, 99.7% and 70.1% for the chloride, bromide, nitrite, nitrate, phosphate and sulphate ions, respectively.

6.3. DISCUSSION

Comparing the X-ray diffraction results of the LDH and zeolite A samples with the ZAHD composite sample, it is observed that the reflections present coincide with the two phases mentioned above. It is observed that the intensities of the reflections related to the zeolite A are less intense than the standard material, which may be related to the later stage of formation of the LDH phase, where an alkaline system is used. In the formation of the composite, the crystals of zeolite A are surrounded by the layered double hydroxide. This may also cause the reflections of the zeolite to be less intense. Differently from the study conducted by Yamada et al. (2006), the reflections of LDH can be clearly identified, especially reflections corresponding to the 003 and 006 planes.

In the thermogravimetric analysis, two mass losses with three events were observed, which can be observed in Figure 2. The first loss of mass occurred between 30-100 °C and was 5.07%, which was attributed to the removal of poorly adsorbed water due to the low temperature. The second mass loss occurring between 100-200 °C represented 15.41% of the total mass. The temperature at which this event occurs suggests that the loss is due to the removal of the interlamellar water due to the presence of LDH and the poorly adsorbed water in the zeolite structure. A third mass loss occurred at approximately 200-400 °C (where the maximum loss occurs), which is within the correct temperature range for dehydroxylation and decarbonation. So this temperature (400°C) was used for calcination. This is the largest mass loss, accounting for 20.09% of the total mass lost (FORANO et. al., 2006). It is common that the higher mass loss during the thermal decomposition of a present LDH results from the simultaneous dehydroxylation and removal of anhydrous interlayers of (THEISS et. al., 20112).

In the micrographs shown in Figure 3, it is observed that the LDH particles are inclined to strongly agglomerate together. The thickness of the squamous particles is very small, only a few nanometres, which has already been observed in other studies (YAMADA et. al., 2006; DA SILVA, L. NOGUEIRA et. al., 2018; XU et. al., 2018). In our study, due to the composite synthetic process being carried out from the crystallized material but still dispersed in the aqueous synthetic matrix (mother water), a thicker layer was formed around the crystals of zeolite A.

The Si/Al and Mg/Al ratio data presented for the composite in Table 1 are lower than those obtained for zeolite A and LDH, respectively. This value is down because it is estimated using the amount of total aluminium, i.e., the amount present in zeolite A and HDL. The amount of NaO₂ present is lower in the composite compared to pure zeolite A, which may indicate that a portion of the Na present in the zeolite structure may have been replaced by Mg.

The formation of the composite is supported by the adsorption data, where we can observe that the specific surface area obtained was in between those of LDH and zeolite A (Table 2). The value of 113 m²·g⁻¹ for LDH may be related to the synthetic temperature employed. Lower temperatures favour the formation of LDH-type materials with higher specific surface areas (SHARMA et. al., 2007).

These materials, Zeolite A, LDH and composite; are materials with charge deficiency. So the mechanism that will occur in the adsorption process will be the exchanging of cations and anions. So, in the case of zeolites, the molar ratio Al/Si is important, because the Al will give negative charge to the framework, so with more aluminium, more cationic exchange capacity the material will have. And in the case of LDH, the Al gives a positive charge to framework, so with more Al, more anionic exchange capacity the material will have.

In the produced water (PW) treated only with zeolite A (0.3 g for 4 h), approximately all of the cations are removed (~100%), and the anions were not removed. When the PW was treated only with LDH (3 g for 4 h), approximately 80 to 90% of anions were removed (only sulphate was ~25%), and the cations were not removed (Table 3). Thus, to simultaneously remove cations and anions from the PW, it will be necessary to employ both materials, LDH and zeolite A. The result showed that the sequential treatments have the same results, independent of the order in which they were used (60 to 100% for anions and 80 to 100% for cations). In these treatments, 0.3 g of each material was used for 4 h, and thus, the total used was 0.6 g for 8 h. When the composite was used, it was 0.6 g for 4 h, and it demonstrated the same capacity for removing cations and anions as the sequential treatment. Thus, the composite material is efficient for removing cations and anions from PW simultaneously and can do so in only 4 h. Another advantage of the composite material is that this material has a morphology and particle sizes more homogeneous than the use of zeolite A and LDH separately, sequentially or mixed. This fact can help to avoid diffusion problems.

6.4. CONCLUSION

In this study, the syntheses of zeolite A, layered double hydroxide (LDH), and a composite material based on zeolite A and layered double hydroxide, called composite (ZAHD), were successfully performed at room temperature in only 7 h.

The materials zeolite A, LDH and the composite (ZAHD) were used for the simultaneous treatment of cations and anions in a complex sample of water produced from petroleum, and it was observed from the results that all of materials have very good adsorption capacities. The results obtained after the different treatment modes of the effluent in different materials varied from 80 to 100% for the removal of cations and from 60 to 100% for the removal of anions. These values are extremely satisfactory considering the complexity

of the effluent produced from petroleum, and since the concentrations of cations and anions are in the range of mg L^{-1} to $\mu\text{g L}^{-1}$, treatment is even more difficult.

Author Contributions: All of the authors worked on this research. Conceptualization, Breno Bezerra and Sibeles Pergher; methodology, Breno Bezerra and Lindiane Bieseki; validation, Breno Bezerra and Lindiane Bieseki; formal analysis, Breno Bezerra and Djalma Silva; writing—original draft preparation, Breno Bezerra and Lindiane; writing—review and editing, Sibeles Pergher and Djalma Silva; supervision, Sibeles Pergher and Djalma Silva.; project administration, Sibeles Pergher.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgements: To the RN CE Operation Unit for providing the produced water.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest

REFERENCES

- American Resource Development: Washington, DC, USA, 2011.4. BR, H.; SR, D. Review of Potential Technologies for the Removal of Dissolved Components from Produced Water. *Chem. Eng. Res. Des.* 1994, 72, 176–188.
- Arthur, D.J.; Hochheiser, W.H.; Bottrell, M.D.; Brown, A.; Candler, J.; Cole, L.; DeLao, D.; Dillon, L.W.; Drazan, D.J.; Dusseault, M.B.; et al. Management of Produced Water from Oil and Gas Wells; NCP North American Resource Development: Washington, DC, USA, 2011.
- Braga, A.A.C.; Morgon, N.H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Quim. Nova* 2007, 30, 178–188.
- Cavani, F.; Trifirò, F.; Vaccari, A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal. Today* 1991, 11, 173–301.
- Climent, M.J.; Corma, A.; Iborra, S.; Epping, K.; Velty, A. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. *J. Catal.* 2004, 225, 316–326.
- Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites; Treacy, M.M.J., Higgins, J.B., Eds.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2001; 2001; ISBN 978-0-444-53067-7.
- da Silva, L.N.; Moraes, D. dos S.; Santos, S.C.A.; Corrêa, J.A.M. Joint synthesis of Zeolite A-LDH from mineral industry waste. *Appl. Clay Sci.* 2018, 161, 163–168.
- Das, N.; Chandran, P. Microbial Degradation of Petroleum Hydrocarbon Contaminants: An Overview; Hindaw, New York, NY, USA, 2011; Vol. 2011, pp. 1–13;
- Farhadian, M.; Duchez, D.; Vachelard, C.; Larroche, C. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors-A review. *Water Res.* 2008, 42, 1325–1341.
- Forano, C.; Hibino, T.; Leroux, F.; Taviot-Guého, C. Layered Double Hydroxides. In *Handbook of Clay Science*; Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., Eds.; Elsevier Ltd, Amsterdam, Netherlands.: 2006; Vol. 1, pp. 1021–1095 ISBN 1572-4352.

Fraccarollo, A.; Cossi, M.; Marchese, L. DFT simulation of Mg/Al hydrotalcite with different intercalated anions: Periodic structure and solvating effects on the iodide/triiodide redox couple. *Chem. Phys. Lett.* 2010, 494, 274–278.

Gomes, J.F.P.; Puna, J.F.B.; Gonçalves, L.M.; Bordado, J.C.M. Study on the use of MgAl hydrotalcites as solid heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy* 2011, 36, 6770–6778.

Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Oil and Grease and Non-Polar Material Under the Clean Water Act and Resource Conservation and Recovery Act; Final Rule; Washington, DC, USA, 1999; Vol. 64, pp. 26315–26327;

Guisnet, M.; Ribeiro, F.R. Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise; Fundação Calouste Gulbenkian.; Lisbon, Portugal, 2004; ISBN 9789723110715.

Khalib, Z.; Verbeek, P. (Shell) Water to Value – Produced Water Management for Sustainable Field Development of Mature and Green Fields. In *Proceedings of the SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*; 2002; p. 4.

Maia, A.Á.B.; Neves, R.F.; Angélica, Rô.S.; Pöllmann, H. Synthesis, optimisation and characterisation of the zeolite NaA using kaolin waste from the Amazon Region. *Production of Zeolites KA, MgA and CaA*. *Appl. Clay Sci.* 2015, 108, 55–60.

Melo, C.R.; Riella, H.G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. *Cerâmica* 2010, 56, 340–346.

Nascimento, C.R. Síntese da zeólita A utilizando diatomita como fonte de sílcio e alumínio. *Cerâmica* 2014, 60, 63–68.

Pesic, L.; Salipurovic, S.; Markovic, V.; Vucelic, D.; Kagunya, W.; Jones, W. Thermal characteristics of a synthetic hydrotalcite-like material. *J. Mater. Chem.* 1992, 2, 1069.

Radha, A. V; Kamath, P.V.; Shivakumara, C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al. *Solid State Sci.* 2005, 7, 1180–1187.

Resolução CONAMA no 357, de 17 de março de 2005.; Ministério do Meio Ambiente: Brasil, 2005; p. 23p.;

Resolução CONAMA no430, de 13 de maio de 2011.; Ministério do Meio Ambiente: Brasil, 2011; pp. 1–8.;

Rocha Junior, C.A.F.; Santos, S.C.A.; Souza, C.A.G.; Angélica, R.S.; Neves, R.F. Síntese de zeólitas a partir de cinza volante de caldeiras: caracterização física, química e mineralógica. *Cerâmica* 2012, 58, 43–52.

Seftel, E.M.; Niarchos, M.; Mitropoulos, C.; Mertens, M.; Vansant, E.F.; Cool, P. Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂@LDH clay nanocomposites. *Catal. Today* 2015, 252, 120–127.

Sharma, S.K.; Kushwaha, P.K.; Srivastava, V.K.; Bhatt, S.D.; Jasra, R. V. Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 4856–4865.

Tellez, G.T.; Nirmalakhandan, N.; Gardea-Torresdey, J.L. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. *Adv. Environ. Res.* 2002, 6, 455–470.

Theiss, F.L.; Palmer, S.J.; Ayoko, G.A.; Frost, R.L. Sulfate intercalated layered double hydroxides prepared by the reformation effect. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012, 107, 1123–1128.

Verified Syntheses os Zeolitic Materials; Mintova, S., Barrier, N., Eds.; Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016; ISBN 978-0-692-68539-6.

Xu, J.; Song, Y.; Zhao, Y.; Jiang, L.; Mei, Y.; Chen, P. Chloride removal and corrosion inhibitions of nitrate, nitrite-intercalated Mg–Al layered double hydroxides on steel in saturated calcium hydroxide solution. *Appl. Clay Sci.* 2018, 163, 129–136.

Xu, J.; Srivatsa Bettahalli, N.M.; Chisca, S.; Khalid, M.K.; Ghaffour, N.; Vilagines, R.; Nunes, S.P. Polyoxadiazole hollow fibers for produced water treatment by direct contact membrane distillation. *Desalination* 2018, 432, 32–39.

Yamada, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, T.; Tamura, K.; Ikoma, T.; Yokoyama, S.; Tanaka, J.; Moriyoshi, Y. Synthesis and characterization of Linde A zeolite coated with a layered double hydroxide. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006, 26, 463–467.

Capítulo 7: Considerações Finais

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após avaliar os resultados encontrados no decorrer desta tese, pode-se concluir que a Adsorção é uma técnica bastante viável no tratamento de efluentes oriundos da indústria do petróleo. Desta forma:

Neste estudo vale ressaltar o sucesso na síntese do novo material compósito (ZAHD), a base de zeólita A e de Hidróxido duplo lamelar, sendo mantidas as propriedades dos materiais de partida, tais quais como a composição química, características textuais, cristalinidade, área superficial e capacidade de adsorção simultânea de cátions e ânions, devidamente comprovados.

A adsorção utilizando os diferentes materiais Aluminas, Zeólitas, HDL e como também o novo material compósito, apresentaram ótimos resultados na remoção de cátions e ânions em água produzida real da indústria de petróleo oriunda da unidade de operação RN/CE, a eficiência da remoção foi avaliada no tratamento desenvolvido neste trabalho, pelos resultados avaliados por ICP-OES para análises de cátions e para análises de ânions foram avaliados por IC. Sob as condições estudadas, mostrando-se bastante eficazes. Os melhores resultados de foram de até 99.2, 95, 100, 85, 100 e 98.8% para as remoções de Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn respectivamente e também foram até 85.7, 57, 56, 77.4, 99.7 e 70.1% respectivamente para remoção de Cloreto, Brometo, Nitrito, Nitrato, Fosfato e Sulfato, em condições de remoção simultânea em sistema em batelada, demonstrando assim ser bastante propício para tratamento de efluentes reais de água produzida de petróleo, quando comparado com sistema de tratamento unitários ou de no máximo três cátions ou de três ânions.

O tratamento de efluentes utilizando o método de adsorção mostrou-se um método bastante eficaz para o tratamento de cátions e ânions oriundos da indústria petróleo, possibilitando sua aplicabilidade em estações de tratamento de AP, minimizando custos operacionais.

Porém, seria necessário um estudo de tratamento da carga orgânica do efluente medindo as presenças de HPA e BTEX e ao final de uma avaliação onde os VMP, obtivessem valores aceitos a fim de avaliar a toxicidade destes, com isso poderia ser reutilizado para fins menos nobres como abastecimentos doméstico e industrial, na irrigação e na limpeza pública e o cultivo de plantas. Desta forma, acrescentam-se como perspectivas futuras:

- Análise do efluente a partir da Cromatografia Líquida de Alta Resolução acoplada à Espectroscopia de Massas Quadrupolo (HPLC-MS/MS);
- Aplicação em escala maior da tecnologia em adsorção em sistema fluxo contínuo e do reúso do efluente tratado;
- Ampliação do tratamento realizado para escala de piloto industrial.