



Processos Oxidativos Avançados Aplicados ao Tratamento de Água Produzida

Kleby Soares do Nascimento

Projeto Final de Curso

Orientadoras:

Prof. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Déborah Regina Ramos Bispo Coelho

Fevereiro 2020

Processos Oxidativos Avançados Aplicados ao Tratamento de Água Produzida

Kleby Soares do Nascimento

Projeto Final de curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

Bianca de Souza Manhães Valverde, D.Sc.

Sarah Dario Alves Daflon, D.Sc.

Orientado por:

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Déborah Regina Ramos Bispo Coelho

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro 2020

Nascimento, Kleby Soares.

Processos Oxidativos Avançados Aplicados ao Tratamento de Água Produzida/ Kleby Soares do Nascimento, Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2020

vii, 47 p.: il

(Projeto final) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2020.

Orientadoras: Fabiana Valéria da Fonseca e Déborah Regina Ramos Bispo Coelho

1. Água Produzida 2. Processos Oxidativos Avançados 3. Fenton
4. Projeto Final (Graduação - UFRJ/EQ) 5. Fabiana Valéria da Fonseca, D. Sc. e Déborah Regina Ramos Bispo Coelho I. Título

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Aparecida e Reginaldo, por todo o amor, carinho, suporte e por me colocar sempre em primeiro lugar. Tudo que tenho na minha vida devo a vocês e não seria possível concluir a Faculdade sem o seu infinito apoio e sacrifício.

À Professora Fabiana Valéria da Fonseca, por quem tenho profunda admiração profissional, pelo apoio e pelas valiosas contribuições para o trabalho. Agradeço pelo privilégio da sua orientação e bom humor constante. Acima de tudo, agradeço a confiança e a companhia durante os anos de graduação e por estimular o meu interesse pelo conhecimento.

À minha querida amiga Déborah, que levarei para vida e por quem tenho enorme admiração, pela orientação, apoio e contribuição para este trabalho. Agradeço pela confiança, pelas risadas e momentos de descontração ao longo de todos esses anos de amizade.

Aos amigos do LabTare: Natasha, Ysrael, Hélio, Bianca, Leonardo, Sarah, Alyne, Carla Sant'anna, Carla Rênes, Everton, Letícia, Ronei, Thaynara, Larissa, Felipe, Maliu, Leandro, e Yuri, assim como os demais alunos que passaram pelo laboratório, obrigado pela amizade, companheirismo ao longo dos anos de Laboratório.

Aos amigos Lucas, Pedro Henrique, Bernardo Busse, Jocarla, Hilenio, Gabriel, Igor, Bernardo Saldanha, Cecília, Pedro Lustosa, Miguel e Alcir, além de todos os outros amigos da Escola de Química pela amizade, companhia, risadas e todos os nossos momentos de descontração e companheirismo amenizando os momentos de dificuldade durante a graduação.

Ao meu grande amigo de infância José Araken Jr., pelo carinho, apoio e cumplicidade, ainda que a distância, durante mais de 20 anos de amizade.

Aos meus amigos mais distantes que embora não tenham me acompanhado durante a graduação sempre estiveram presentes em minha vida.

Resumo do projeto final de curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química

PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS APLICADOS AO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA

Kleby Soares do Nascimento

Fevereiro, 2020

Orientadoras: Prof. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Déborah Regina Ramos Bispo Coelho

A Água Produzida (AP) é gerada como subproduto da produção de petróleo e gás durante os processos de separação pelos quais esses fluidos passam para que possam se transformar em produtos comerciais. Ela origina-se principalmente da formação geológica responsável por acumular o petróleo, onde ela permanece parcialmente misturada ao óleo e é chamada de água gerada. É uma mistura de componentes orgânicos e inorgânicos e diversos fatores influenciam suas propriedades físicas e químicas como localização e formação geológica, tempo de vida deste reservatório e tipo de hidrocarbonetos produzidos. Por ter uma grande complexidade em sua composição, seu gerenciamento requer cuidados específicos relacionados não apenas aos aspectos técnicos e operacionais, mas, também, os ambientais. As alternativas usualmente adotadas para o seu destino são o descarte, a injeção e o reuso. O objetivo deste trabalho é caracterizar a AP real e avaliar a aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) no seu tratamento. Após passar por uma caracterização inicial, a AP foi tratada utilizando tratamento com Processos Oxidativos Avançados (POA) através de técnicas de tratamento como reação de Fenton nas concentrações de 1:5 e 1:10 (com relação ao peróxido) e peróxido/UV (H_2O_2/UV), utilizando sistemas de baixa e média pressão, variando o tempo de reação e a concentração de peróxido. Nos processos com H_2O_2/UV , a concentração de peróxido variou em 1:1, 1:2 e 1:3 com relação a DQO (Demanda Química de Oxigênio) da AP bruta, variando os tempos de reação. Os ensaios mostraram que o tempo de reação é diretamente proporcional ao percentual de remoção de peróxido, sendo mais eficientes os ensaios com maior tempo de duração resultando na remoção de grande parte do peróxido, e do Teor de Óleos e Graxas (TOG) da AP. Os ensaios realizados com reação de Fenton mostraram-se eficientes removendo praticamente todo o peróxido residual e TOG. Contudo, o processo Fenton mostra-se uma alternativa melhor para o tratamento de AP em relação ao processo H_2O_2/UV , já que se apresenta como uma solução de custo menos elevado devido a sua simplicidade de aplicação, uma vez que a reação ocorre em temperatura e pressão ambientes, podendo ser mais facilmente aplicado ao tratamento da água produzida na indústria de petróleo e gás.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	4
3.1 ÁGUA PRODUZIDA.....	4
3.2 COMPOSIÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA	6
3.3 CARACTERISTICAS DA ÁGUA PRODUZIDA	9
3.4 DESTINOS DA ÁGUA PRODUZIDA.....	11
3.5 TRATAMENTOS UTILIZADOS NA ÁGUA PRODUZIDA.....	12
3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	14
3.6.1 PROCESSO PERÓXIDO/UV (H ₂ O ₂ /UV)	16
3.6.2 PROCESSO FENTON	18
4. MATERIAS E MÉTODOS	21
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA REAL	21
4.2 PREPARO DAS EMULSÕES SINTÉTICAS.....	22
4.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS.....	24
4.3.1 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL	24
4.3.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	24
4.3.3 ABSORBÂNCIA EM 254 NM	24
4.3.4 ANÁLISE DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS (TOG)	25
4.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	28
4.4.1 REATOR DE UV DE BAIXA PRESSÃO	28
4.4.2 REATOR UV DE MÉDIA PRESSÃO.....	30
4.4.3 DOSES DE UV	31
4.4.4 PROCESSO FENTON	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA REAL	34
5.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA).....	35
5.2.1 H ₂ O ₂ /UV.....	35
5.2.2 PROCESSO FENTON	42
6. CONCLUSÕES	47
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:Produção global de água produzida onshore e offshore.	2
Figura 2: Destinos da água produzida.	11
Figura 3:Ultra-Turrax T-25 Digital.	23
Figura 4: Procedimento experimental para o preparo das emulsões sintéticas.	23
Figura 5: Horiba OCMA-350.	25
Figura 6 : Espectrofotômetro UV-1800 SHIMADZU UV SPECTROPHOTOMETER.	26
Figura 7: Concentração óleo(mg/L) x Absorbância	28
Figura 8:Reator UV de baixa pressão.....	29
Figura 9:Reator UV média pressão.	31
Figura 10: Procedimento experimental para realização do Processo Fenton.	33
Figura 11:Resultados de TOG das amostradas brutas e tratadas por processo H2O2/UV em diferentes condições operacionais.....	37
Figura 12: Resultados de remoção de TOG para testes oxidativos com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.....	39
Figura 13: Resultados de remoção de TOG para testes oxidativos com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.....	41
Figura 14: Ensaio de Fenton nas concentrações 1:10 e 1:5, respectivamente.	42
Figura 15: Fenton 1:10, pós decantação.	43
Figura 16: Fenton 1:5, pós decantação.	43
Figura 17: Resultados de remoção de TOG para testes de Fenton com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.....	44
Figura 18: Resultados de DQO para testes de Fenton com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração de elementos químicos em diversas águas de produção.....	7
Tabela 2: Caracterização da água produzida em diversos campos de óleo do mundo.....	9
Tabela 3: Caracterização de água produzida na Bacia de Campos RJ/BRASIL.....	10
Tabela 4:Resumo dos principais tratamentos aplicados à água de produção de petróleo..	13
Tabela 5: Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes.....	15
Tabela 6: Análises físico-químicas de caraterização do petróleo fornecido pela Petrobras S/A.....	22
Tabela 7: Relação DQO/ H ₂ O ₂ utilizada nos experimentos Oxidativos com H ₂ O ₂ /UV. ..	30
Tabela 8: Doses de UV nos Sistemas de Baixa Pressão.....	32
Tabela 9: Dose de UV nos Sistemas de Média Pressão.	32
Tabela 10: Caracterização da AP Bruta oriunda de Riacho da Forquilha – Mossoró/RN.	34
Tabela 11: Análise de Peróxido de Hidrogênio Residual para testes do processo H ₂ O ₂ /UV com amostra de AP real em diferentes condições experimentais.	35
Tabela 12: Resultados de remoção e TOG da Água Produzida Real antes e após tratamento por H ₂ O ₂ /UV em diferentes condições experimentais.....	37
Tabela 13: Análise de peróxido residual para testes com processo H ₂ O ₂ /UV com emulsão sintética.	38
Tabela 14: Valores de TOG final e de remoção de TOG para testes oxidativos com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.	39
Tabela 15: Resultados DQO para testes com H ₂ O ₂ /UV em diferentes condições experimentais.....	40
Tabela 16: Valores de Absorbância para testes com H ₂ O ₂ /UV com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.....	41
Tabela 17: Valores de H ₂ O ₂ Residual para testes de Fenton com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.....	43
Tabela 18: Análise de TOG para testes do processo Fenton com amostra de AP sintética em diferentes condições experimentais.....	44
Tabela 19: Resultados DQO para testes com Fenton da AP sintética em diferentes condições experimentais.	45
Tabela 20: Valores de Absorbância para testes com Fenton com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.....	46

1. INTRODUÇÃO

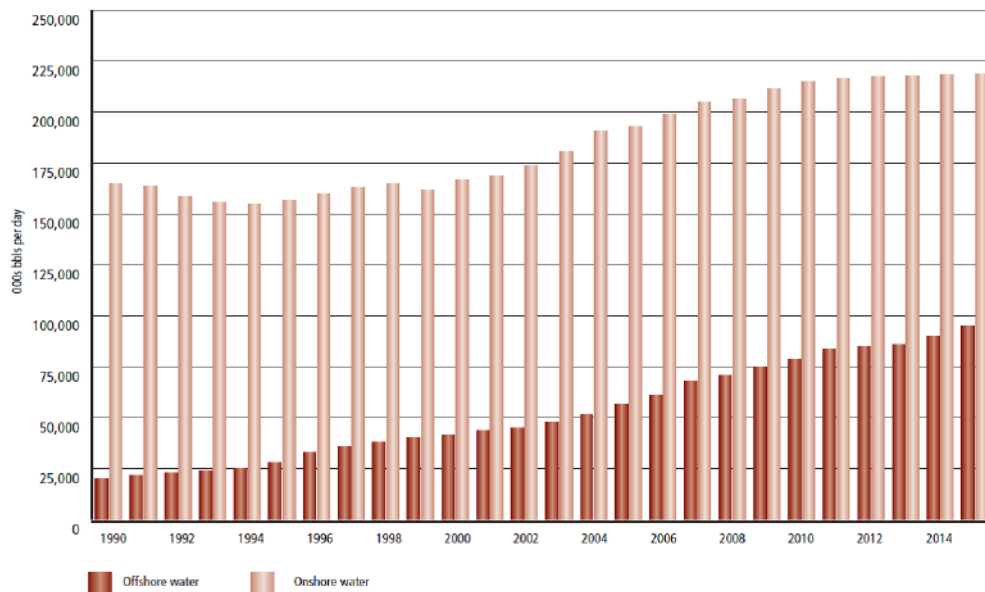
A Água Produzida (AP) ou Água de Produção é um subproduto gerado na produção de petróleo e gás natural durante processos de separação pelos quais esses fluidos passam para que se transformem em produtos comerciais. Ela tem origem principalmente na formação geológica responsável por acumular o petróleo, permanecendo parcialmente misturada ao óleo.

A AP é uma mistura de componentes orgânicos e inorgânicos e muitos fatores influenciam suas propriedades físicas e químicas, como localização e formação geológica, tempo de vida do reservatório e os tipos de hidrocarbonetos produzidos. É a corrente de efluentes líquidos de maior volume das atividades de produção de petróleo, representando mais de 80% do volume de resíduos gerados pelas atividades de produção e processamento em campos terrestres ou plataformas marítimas. Segundo Motta et al. (2013), estima-se um volume de AP produzido no mundo, em 2011, de 260 milhões de barris por dia, considerando-se a citada produção mundial de 2011. Ainda segundo os autores, no Brasil, a produção aproximada de AP é de 3,8 milhões de barris por dia.

Com o amadurecimento do campo produtor, devido a subsequente entrada de água de fora do reservatório, ou injetada para ampliar a taxa de recuperação do petróleo, este volume pode atingir uma proporção de 7 a 10 vezes o volume de petróleo extraído, o que pode tornar a produção inviável (GUERRA, 2009).

A Figura 1 representa a produção global diária *onshore* e *offshore* deste efluente, que é um dos principais problemas no que tange a produção de petróleo.

Figura 1: Produção global de água produzida onshore e offshore. Fonte: Dal Ferro e Smith (2007) apud SPE (2015).



A busca por novos processos de tratamento de água produzida é particularmente importante quando se verifica que a produção de petróleo tem aumentado consideravelmente ao longo dos anos.

Os processos com membranas, especialmente a microfiltração (MF), têm se destacado nos últimos anos, em termos de pesquisa e de aplicação, no tratamento de efluentes oleosos, como a água produzida. Tais processos se constituem em uma tecnologia bastante atrativa para remoção de óleo, se apresentando como uma potencial solução para o problema de gotas com diâmetros na faixa de micrômetros. Porém, mesmo que membranas de MF produzam efluentes com concentrações baixas de Óleos e Graxas (O&G), o *fouling* é um problema extremamente relevante, já que causa, principalmente, queda do fluxo permeado e limitações operacionais do processo. Dessa forma, a seleção de materiais das membranas mais resistentes a limpezas físicas e/ou químicas e a adoção de práticas que visem a preparação da corrente de alimentação desse processo também são necessárias.

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem se apresentado como alternativa eficaz para o pré-tratamento dos processos com membranas, em função, principalmente da sua elevada capacidade de degradação de substâncias complexas que podem atuar como “barreiras” para o processo de permeação, provocando incrustações na superfície das membranas e conseqüentemente, reduzindo o fluxo de permeado. Na água produzida os

principais causadores de *fouling* em membranas são as emulsões oleosas e aditivos químicos adicionados na água durante o processo de exploração.

Os tratamentos com POAs investigados para redução do *fouling* em membranas de microfiltração foram o processo combinado peróxido/UV (H_2O_2/UV) e o processo Fenton. Neste primeiro processo, o peróxido de hidrogênio catalisado pela radiação UV se decompõe gerando radicais hidroxilas altamente reativos, que atuam na degradação das emulsões oleosas e dos aditivos químicos presentes na água produzida. A decomposição catalisada do H_2O_2 é uma reação amplamente estudada devido a alta reatividade da molécula e o poder oxidante dos intermediários de reação.

Este trabalho tem como objetivo a investigação experimental do tratamento de água produzida para remoção de O&G pela integração de técnicas avançadas para o pré-tratamento e combinação de processos com membranas. O objetivo final é um efluente de qualidade para ser utilizado como água de injeção, para descarte no mar ou reutilização em diversas atividades na superfície. A integração dos processos visa superar os problemas e limitações operacionais que são observadas quando os processos são utilizados separadamente.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral a caracterização da Água Produzida da unidade de Riacho da Forquilha - Mossoró/RN e realizar o estudo do tratamento da Água Produzida e sintética para reuso como Água de Injeção utilizando Processos Oxidativos Avançados (POA).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a Água Produzida de petróleo;
- Testar os POAs no tratamento da água produzida;
- Avaliar o efeito das variáveis na eficiência dos POA.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 ÁGUA PRODUZIDA

A AP recebe este nome por estar associada a produção de petróleo e gás, sendo um subproduto indesejado encontrado no processo de extração nos poços de petróleo.

Ela origina-se principalmente da formação geológica responsável por acumular o petróleo, onde durante a formação do reservatório, por longos períodos geológicos, a água e o óleo permaneceram em contato, ocasionando a solubilidade de compostos orgânico e inorgânicos. Diversos fatores influenciam as propriedades físicas da AP como localização e formação geológica, tempo de vida deste reservatório e tipo de hidrocarbonetos produzidos.

Segundo Freitas (2016), para evitar problemas de transporte e armazenamento, assim como desperdício de energia, a AP deve ser descartada próximo ao campo produtor. Assim, em campos marítimos (*offshore*) após atingidos os níveis de teor de óleo e graxas exigidos pela legislação. Em campos terrestres (*onshore*) pode ser descartada após ser tratada ou reinjetada em poços para recuperação avançada do óleo. Os riscos ambientais associados à AP dependem da sua composição, das características do local em que ela se encontra e da sua disposição final.

De acordo com a Resolução 430/2011 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados, direta ou indiretamente, no corpo receptor, após tratamento adequado e desde que estejam dentro das condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis. De acordo com a Resolução 430/2011 do CONAMA, a concentração máxima

de óleos e graxas no descarte de efluentes líquidos em corpos receptores não deverá exceder a 20 mg/L.

Um dos destinos da AP pode ser aplicação na própria extração do petróleo sendo utilizada como água de injeção nos poços para manter a pressão e auxiliar o fluxo do petróleo para a superfície aumentando sua produção. Para o processo de reinjeção da água é exigido um tratamento mais refinado do que o especificado pelo CONAMA 430/2011, uma vez que o excesso de óleo na água pode provocar uma redução na permeabilidade das rochas ocasionando problemas como a ruptura da rocha por tração. Neste caso a concentração máxima de óleo passa a ser de 5 mg/L (ALMEIDA, 2014).

Na água oleosa podemos encontrar o óleo nas seguintes formas: livre, disperso emulsificado e solubilizado dependendo do diâmetro as gotas. O óleo livre, com diâmetro de gotas superior a 150 μm , e o óleo disperso com diâmetro de gotas entre 50 e 150 μm , são removidos facilmente através de processos convencionais de separação gravitacional. Contudo, no caso do óleo disperso, a eficiência do processo de separação será influenciada diretamente pela distribuição dos diâmetros das gotas e da possível presença de agentes estabilizantes. Já o óleo emulsificado (gotas com diâmetros inferiores a 50 μm), é removido através de processos mais sofisticados de separação, como flotação, centrifugação ou ultrafiltração associados a um tratamento com produtos químicos. Por fim, o óleo solubilizado encontra grande dificuldade de ser separado necessitando de processos químicos como extração por solventes (GOMES, 2009).

Por definição, emulsão é uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis onde uma fase está dispersa na outra na forma de gotas microscópicas ou coloidal. A emulsificação do óleo durante o processo de produção pode ocorrer através do cisalhamento nas bombas, válvulas, restrições hidráulicas e outros equipamentos do processo. Partículas sólidas copiosamente divididas provenientes da formação rochosa onde se extrai o óleo, bem como resíduos de produtos químicos utilizados para desestabilizar a emulsão óleo/água, e surfactantes naturalmente presentes no petróleo podem contribuir para o aumento da proporção e estabilidade do óleo emulsificado nas águas oleosas (ROSA, 2003).

3.2 COMPOSIÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA

A composição da água produzida de diferentes locais pode variar quantitativamente, entretanto qualitativamente elas são bem similares, e seus principais componentes incluem: óleos dissolvidos e dispersos, minerais dissolvidos da formação, compostos químicos residuais da produção, componentes sólidos, gases dissolvidos e microrganismos.

A seguir estão descritos mais detalhadamente alguns dos seus principais componentes:

- **ÓLEOS**

São caracterizados pela mistura de uma variedade de hidrocarbonetos, como: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos (NFD), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e fenóis (MOTTA et al, 2013). O óleo pode estar presente na água sob as formas dispersas e dissolvidas, mas como os hidrocarbonetos são altamente insolúveis em água, a maior parte do óleo está presente na forma dispersa. A forma com que o óleo é encontrado está diretamente ligada à sua composição, pH, salinidade, sólidos dissolvidos e temperatura, razão entre óleo e água e da quantidade de compostos de estabilidade (asfaltenos, ceras e sólidos finos). A seguir, são discriminados os tipos de óleo, segundo Motta et al. (2013).

- a) Óleo livre – óleo disperso sob a forma de gotas de grandes diâmetros, acima de 100 μm
- b) (OLIVEIRA, 1995). É formado por hidrocarbonetos praticamente insolúveis, tais como aromáticos, polinucleares, policiclo-parafinas e parafinas pesadas. O óleo livre pode ser facilmente removido da água, através de separadores gravitacionais;
- c) Óleo em emulsão – óleo disperso presente sob a forma de gotas de pequenos diâmetros, abaixo de 50 μm (OLIVEIRA, 1995). É também formado por hidrocarbonetos praticamente insolúveis. Essa forma de óleo é mais difícil de ser separada da água. De fato, os diâmetros das gotas de emulsão podem atingir valores bem pequenos, na faixa de micrômetros ou submicrômetros;
- d) Óleo solúvel – composto pelos hidrocarbonetos menos insolúveis na água, como BTEX e por fenóis.

- COMPOSTOS INORGÂNICOS

Os compostos inorgânicos predominantes associados à água de produção são os sais, cujo teor total excede várias vezes ao da água do mar. A concentração de sólidos dissolvidos totais (SDT) varia de 100 mg/L até 300.000 mg/L. A composição iônica dessas águas pode variar consideravelmente (TELLEZ & KHANDAN, 1996). No entanto, o cloreto de sódio responde por 80 % desses compostos (SDT).

Além de cátions como Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2} e Fe^{+2} e ânions como Cl^- , SO_4^- , CO_3^- , HCO_3^- , a água de produção também contém traços de vários outros metais pesados como cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), níquel (Ni), prata (Ag) e zinco (Zn). Segundo Campos (2000), percebe-se que há variações apreciáveis de concentração conforme a procedência dessas águas. A Tabela 1 apresenta níveis típicos de metais pesados em água de produção de diversas procedências geradas em campos *onshore* (Canadá, Novo México/EUA) e *offshore* (Mar do Norte/Noruega, Golfo do México/EUA, Bacia de Campos/Brasil), além da água do mar.

Tabela 1: Concentração de elementos químicos em diversas águas de produção. Fonte: Campos (2000).

Concentração (mg/L)						
Elemento Químico	Mar do Norte (Noruega)	Golfo do México (EUA)	Canadá	Roswell (Novo México/EUA)	Bacia de Campos (RJ/Brasil)	Água do mar
Cádmio	0,05	0,027	0,02	0,006	0,6	0,02
Bromo	0,10	0,186	0,04	0,010	<0,2	0,001
Cobre	0,80	0,104	0,06	0,080	0,2	0,2
Chumbo	0,50	0,315	0,40	*	1,5	0,03
Mercúrio	0,003	*	*	0,0002	0,003	0,001
Níquel	0,90	0,192	0,09	*	1,3	0,3
Prata	0,08	0,063	0,10	0,020	*	0,3
Zinco	1,0	0,170	0,05	*	0,4	0,6

(*) Dado não disponível

- SÓLIDOS

Segundo Motta et al (2013), compostos por sólidos de formação, produtos de corrosão e incrustação, bactérias, ceras, asfaltenos e sulfetos gerados pela redução bacteriana do sulfato. Algumas substâncias cristalinas inorgânicas, tais como SiO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , e BaSO_4 são também encontrados nos sólidos suspensos.

- GASES DISSOLVIDOS

Segundo Motta et al (2013), os gases mais comumente encontrados na AP são gás natural (metano, etano, propano e butano), CO_2 e H_2S . Ainda segundo os autores, algumas características dos gases presentes são:

- O H_2S pode estar presente naturalmente ou ser produzido por bactérias redutoras de sulfato (BRS) e pode causar incrustação por sulfeto de ferro e ser tóxico, se inalado;
- O O_2 não é encontrado naturalmente na água de produção, quando esta é trazida à superfície, esse gás é, então, incorporado a sua composição, o que pode causar problemas como torná-la corrosiva e produzir sólidos insolúveis, devido a reações de oxidação;
- O CO_2 pode estar presente naturalmente e pode ser corrosivo ou se precipitar como CaCO_3 . A remoção de CO_2 e H_2S gera um aumento no pH, podendo gerar precipitados.

- MICRORGANISMOS

Por causa de diferentes produtos químicos tóxicos, apenas alguns microrganismos podem sobreviver. Análises biológicas indicam a existência de 50-100 células de microrganismos por mL, em que a maioria dos microrganismos são as bactérias gram-positivas aeróbias, BRS e bactérias anaeróbias em geral. (Motta et al, 2013). As bactérias podem formar biofilmes entupir ou provocar a corrosão induzida por microrganismos (CIM) de equipamentos e tubulações.

3.3 CARACTERÍSTICAS DA ÁGUA PRODUZIDA

A Tabela 2 apresenta características de diversas águas produzidas em diferentes campos de óleo ao redor do mundo. Os dados mostram faixas de poluentes e componentes presentes e a grande variação destes na água produzida.

Tabela 2: Caracterização da água produzida em diversos campos de óleo do mundo.

Fonte: Ahmaduna et al (2009).

Parâmetro	Valores
Densidade (kg/m³)	1.014-1.140
Tensão superficial (dyn/cm)	43-78
COT (mg/L)	0-1.500
DQO (mg/L)	1.220
SST (mg/L)	1,2-1.000
pH	4,3-10
Óleo total (IR, mg/L)	2-565
BTX (mg/L)	0,39-35
Óleos e Graxas Não –voláteis Totais (µg/L)	275
Cloreto (mg/L)	80-200.000
Bicarbonato (mg/L)	77-3.990
Sulfeto (mg/L)	10
Sulfato (mg/L)	<2-1.650
Nitrogênio amoniacal (mg/L)	10-300
Fenóis (mg/L)	0,009-23
Ácidos graxos voláteis (mg/L)	2-4.900
Cálcio (mg/L)	13-25.800
Sódio (mg/L)	132–97000
Potássio (mg/L)	24–4300
Magnésio (mg/L)	8–6000
Ferro (mg/L)	<0.1–100
Alumínio (mg/L)	310-410
Boro (mg/L)	5-95
Bário (mg/L)	1.3–650
Cádmio (mg/L)	<0,005–0.2
Cromo (mg/L)	0,02–1.1
Cobre (mg/L)	<0,002–1.5
Lítio (mg/L)	3-50
Manganês (mg/L)	<0,004–175
Chumbo (mg/L)	0,002–8,8
Estrôncio (mg/L)	0,02–1000
Titânio (mg/L)	<0,01–0,7
Zinco (mg/L)	0,01-35
Arsênio (mg/L)	<0,005–0,3
Mercúrio (mg/L)	<0,001–0,002
Prata (mg/L)	<0,001–0,15
Berílio (mg/L)	<0,001–0,004

A Tabela 3 representa uma caracterização feita na água produzida da Bacia de Campos - RJ/Brasil.

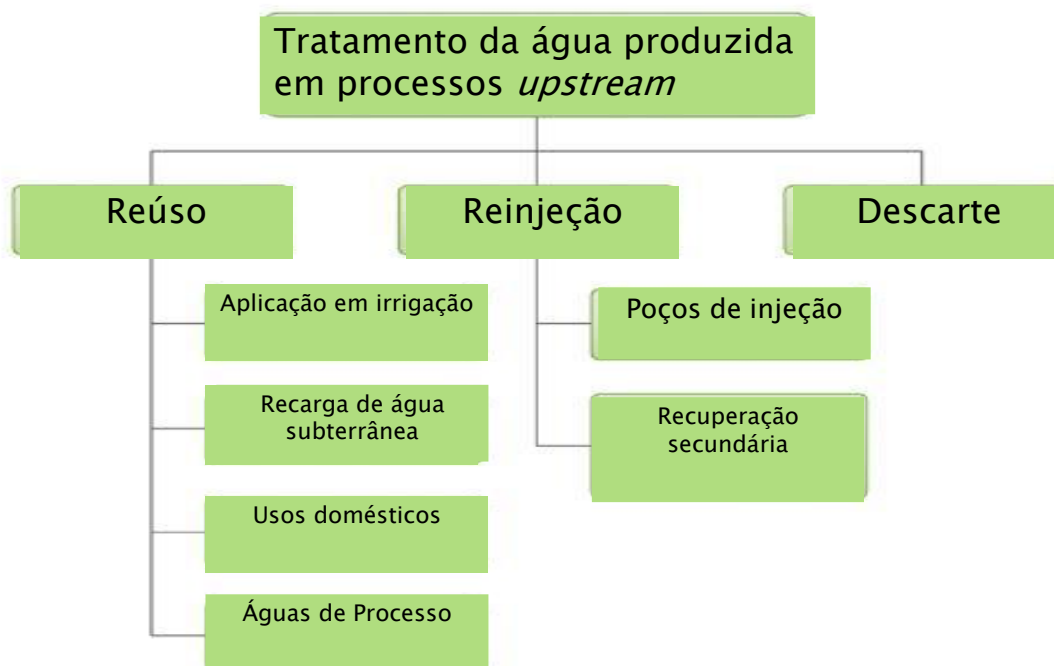
Tabela 3:. Caracterização de água produzida na Bacia de Campos RJ/BRASIL. Fonte: Campos et al. (2002)

Parâmetro	Valor médio	Faixa de variação
pH	6,8	6,3-7,2
Cloreto (mg/L)	45.380	40.000-50.000
Sólidos Totais (mg/L)	80.640	78.000-82.000
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	167	120-220
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)	80.470	77.800-81.700
COT (mg/L)	368	330-550
DQO (mg/L)	1.622	1.300-2.900
DQO solúvel (mg/L)	1.300	900-2.200
DBO (mg/L)	695	-
Óleos e Graxas (mg/L)	220	200-240
Hidrocarbonetos totais (mg/L)	49	40-60
Fenóis totais (mg/L)	4,3	4,1-4,5
Cálcio (mg/L)	769	-
Cádmio (mg/L)	0,6	-
Cromo (mg/L)	<0,2	-
Cobre (mg/L)	0,2	-
Chumbo (mg/L)	1,5	-
Mercúrio (mg/L)	0,003	-
Níquel (mg/L)	1,3	-
Zinco (mg/L)	0,4	-

3.4 DESTINOS DA ÁGUA PRODUZIDA

O Fluxograma da Figura 2 ilustra de forma resumida os diversos destinos da AP.

Figura 2: Destinos da água produzida. Fonte: Adaptado de Ahmaduna et al (2009).



O descarte de água de produção deve ser realizado de modo a atender a legislação. No caso de plataformas marítimas no Brasil, o descarte deve atender a Resolução CONAMA n° 393 (2007), na qual o principal parâmetro monitorado é o TOG (Teor de Óleos e Graxas), cujo valor permitido deve ser de 29 mg/L, para a média aritmética simples mensal, e 42 mg/L, para o valor máximo diário

Outro destino possível é a injeção da água produzida em reservatórios subterrâneos (armazenamento geológico). No Brasil, essa prática deve atender a Resolução CONAMA n° 396 (2008), que trata da classificação das águas subterrâneas.

As especificações gerais de qualidade de AP para reinjeção ou para descarte em águas superficiais são de menos de 10 mg/L de SDT (Sólidos Dissolvidos Totais) e menor que 42 mg/L de TOG. As limitações devem-se ao fato de que tanto o óleo quanto os SDT podem obstruir os poros da rocha-reservatório de petróleo, esses últimos ao se precipitarem quimicamente.

É de conhecimento público as aplicações de reúso em várias atividades industriais. Entre essas estão as próprias atividades de exploração e produção (E&P) de petróleo, como em processos de perfuração e fraturamento hidráulico.

Outras formas de reúso são: a utilização em torres de resfriamento, controle da geração de poeira, combate a incêndio, geração de vapor e irrigação.

3.5 TRATAMENTOS UTILIZADOS NA ÁGUA PRODUZIDA

Alguns tratamentos são necessários para a reutilização da AP de acordo com o destino final desta água. Vários processos de separação água/óleo são utilizados na indústria de petróleo. A escolha do método mais adequado depende das características do efluente como: tamanho das gotas de óleo dispersas, teor de sólidos suspensos e concentração de óleo. Alguns dos principais tratamentos utilizados, suas vantagens e desvantagens estão ilustrados na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4:Resumo dos principais tratamentos aplicados à água de produção de petróleo. Fonte: Ahmaduna et al (2009).

Tratamento	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Separador de placa corrugada	Separação de óleo e água por floculação na superfície de chapas onduladas	Não necessita de energia, mais barato, eficaz para a remoção do óleo do	Ineficiente para partículas finas de óleo, manutenção
Centrífuga	Separação de óleo isento de água sob a força centrífuga gerada por rotação do cilindro da centrífuga	Remoção eficiente de partículas menores de óleo e sólidos em suspensão, menor tempo de retenção e alto rendimento	Necessidade de energia, alto custo de manutenção
Hidrociclone	Separação de óleo livre por força centrífuga gerada pela entrada tangencial pressurizada de afluente	Módulos compactos, maior eficiência e rendimento para partículas menores de óleo	Energia necessária para pressurizar entrada, nenhuma separação de sólido, incrustação, maior custo de manutenção
Ozônio	Oxidante forte. Oxida contaminantes solúveis	Operação fácil, eficiente para o tratamento primário de componentes solúveis	Geração de oxidante no local, CO ₂ como subproduto, etc.
Microfiltração	Membrana remove micropartículas da água sob pressão aplicada	Maior recuperação de água, módulos compactos	Gasto energético, menos eficiência para bivalente, sais monovalentes, vírus, etc.
Ultrafiltração	Membrana remove partículas menores que as removidas por microfiltração da água sob determinada pressão aplicada	Maior recuperação de água, módulos compactos, e remoção de vírus e produtos orgânicos	Necessita energia, ocorrência de obstrução de membrana.
Osmose Inversa	Obtenção de água pura isenta de sais.	Remove sais monovalentes, contaminantes dissolvidos	Necessita de alta pressão, pequenas quantidades de óleo e graxa podem causar entupimento de membrana
Lodo ativado	Usa microrganismos para degradar contaminantes existentes na água	Mais barato, simples e limpo	Exigência da introdução de oxigênio.

3.6 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias que utilizam principalmente o radical hidroxila (HO^\bullet) para a oxidação dos poluentes, e que vem se destacando como métodos alternativos promissores no tratamento de águas residuais e efluentes industriais. Apesar de possuir algumas limitações como alto custo das fontes de energias renováveis, desenvolvimento de novos materiais catalíticos de baixo custo e construção de reatores em escala real, os POAs tem sido considerados eficazes do ponto de vista técnico, econômico e ambiental no tratamento de águas residuais e efluentes industriais.

Nas últimas décadas os processos oxidativos avançados têm se destacado na pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de tratamento de águas residuais, por se tratar de métodos eficientes que reduzem os impactos ambientais. A eficácia dos POAs depende da geração de radicais livres reativos, sendo o mais importante o radical hidroxila (HO^\bullet). Estes processos (por exemplo, a química de Fenton, fotólise e fotocatalise, sonólise, além das tecnologias de oxidação eletroquímica) têm sido aplicados com êxito para a remoção ou a degradação de poluentes recalcitrantes (Araújo et al, 2016).

Nesse contexto, o estudo dos processos oxidativos avançados, como tecnologias eficientes na degradação de poluentes presentes em efluentes e águas residuais, tem se tornado uma área de extensa investigação.

De acordo com Araújo et al (2016), os POAs tem se destacado como processos de tratamento alternativos que degradam compostos orgânicos pela ação do radical hidroxila (HO^\bullet), transformando total ou parcialmente os poluentes em espécies químicas mais simples como CO_2 , água, ânions inorgânicos ou substâncias menos tóxicas que são facilmente degradadas utilizando tecnologias comuns. Entretanto, em alguns casos pode ocorrer a formação de compostos mais tóxicos e menos biodegradáveis dos que os compostos originais como produtos da degradação dos POAs. Portanto, é necessário levar em consideração na escolha do processo de tratamento utilizado a formação potencial de poluentes orgânicos persistentes (POPs) e outros subprodutos tóxicos.

Todos os POAs apresentam em comum a participação do radical hidroxila (HO^\bullet) no mecanismo de reação, sendo este altamente reativo, não seletivo e capaz de oxidar e decompor várias espécies tóxicas e/ou recalcitrantes, o que configura um importante ponto

no tratamento de resíduos (Pignatello et al., 2006). Além disso, este radical é responsável por iniciar reações em cadeia, sendo utilizado em tratamentos de águas contaminadas, uma vez que atua como iniciador dos processos de purificação.

Na degradação de uma espécie orgânica genérica (EO), o radical hidroxila (HO^\bullet) oxida a espécie orgânica por abstração de hidrogênio, originando o radical orgânico (EO^\bullet) que, em seguida, pela adição de oxigênio, forma o radical orgânico peróxido. Após sucessivas etapas, na presença de oxigênio (O_2), são produzidos água, sais orgânicos e dióxido de carbono (CO_2) (Pignatello et al., 2006).

O radical hidroxila pode ser produzido através da aplicação da radiação UV ou de fortes agentes oxidantes como Ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), assim como através de diferentes combinações da radiação com esses agentes oxidantes. O potencial padrão de redução (E°) do radical hidroxila é superior aos das demais espécies oxidantes, como mostra a Tabela 5, podendo levar a mineralização de ampla faixa de espécies orgânicas em efluentes, dependendo das condições operacionais (Araújo et al., 2016).

Tabela 5: Valores do potencial padrão de redução (E°) de espécies oxidantes. Fonte: (Shin et al., 2008).

Espécie	E° (V)
Radical Hidroxila, HO^\bullet	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de Hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical Peridroxil, HO_2^\bullet	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

Segundo Dezotti (2008), os POAs apresentam diversas vantagens, como: forte poder oxidante; mineralização total dos poluentes e oxidação total de espécies inorgânicas; versatilidade e eficiência; decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente; e condições operacionais de temperatura e pressão ambiente.

Uma desvantagem destes processos é a limitação econômica devido ao alto custo da fonte de radiação UV quando comparado, por exemplo, com o custo de implementação do sistema eletroquímico, implicando em consumo de energia elétrica e custo de manutenção, e ao alto custo do agente oxidante. Alguns estudos mostraram que o consumo energético pode ser reduzido, utilizando energia solar, catalisadores de baixo custo e combinação com outros processos de tratamento, desde que não haja interferência no desempenho do processo.

De acordo com a literatura, os principais POAs são Químicos (processo Fenton), Fotoquímicos (incluindo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Foto-Fenton e Fotocatálise heterogênea), Sonoquímicos (incluindo US, O_3/US , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$, Fotocatálise/US e Sono-Fenton), e Eletroquímicos (incluindo Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico e Sonoeletro-Fenton). Em muitas combinações de POAs existem efeitos de sinergia, ou seja, há uma melhora na eficiência, sendo mais eficiente que a aplicação de uma ou mais técnicas separadamente (PIGNATELLO et al., 2006).

3.6.1 PROCESSO PERÓXIDO/UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

A utilização de diferentes POAs combinados tem propiciado melhores eficiências de remoção de contaminantes comparados às aplicações individuais. Isso se deve, principalmente, pelo aumento da velocidade de geração de radicais livres. A combinação de peróxido de hidrogênio com radiação ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) é um exemplo dessa combinação que tem sido bastante utilizada no tratamento de efluentes industriais.

O mecanismo do tratamento com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ acontece pela ação da radiação emitida por lâmpadas ultravioleta (com comprimentos de onda abaixo de 400 nm), capaz de fotolizar as moléculas de H_2O_2 . A fotoclivagem do peróxido de hidrogênio pode, em algumas situações, levar à degradação parcial de compostos recalcitrantes em elementos mais biodegradáveis, melhorando a eficiência de um posterior tratamento biológico (RUAS 2008).

Segundo POLEZI (2003), a fotólise do H_2O_2 se realiza quase sempre utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa e média pressão. Geralmente utiliza-se lâmpadas com emissão máxima em 254 nm, mas como a absorção do H_2O_2 é máxima a 220 nm, seria mais conveniente o uso de lâmpadas de Xe/Hg, mais caras, mas que emitem num intervalo de 210-240 nm.

Recomenda-se estabelecer condições de fluxo turbulento para renovar continuamente a solução nas proximidades da fonte luminosa e garantir boa eficiência do espalhamento da radiação UV no meio líquido

O mecanismo proposto para a fotólise do H₂O₂ é a clivagem da molécula pela energia gerada pelos fótons (hv), produzindo dois radicais •OH, como apresentado pela reação 1:



As condições do meio reacional podem interferir no processo e parâmetros importantes na aplicação do H₂O₂/UV para o tratamento dos efluentes, como: pH, dosagens de H₂O₂, características do efluente, tempo de exposição à radiação UV, dentre outras devem ser avaliados.

O excesso de peróxido com altas concentrações de •OH, podem carretar em reações competitivas que produzem um efeito inibitório para a degradação. Os •OH são suscetíveis a recombinar-se ou de reagir de acordo com as seguintes equações:



As reações 2 e 5 consomem •OH e diminuem a probabilidade de oxidação. Deve-se determinar a quantidade ótima de H₂O₂, para evitar um excesso que poderia retardar a degradação.

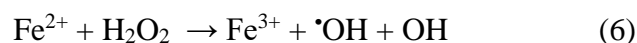
Em algumas aplicações, ácido é adicionado para baixar o pH do efluente e alterar o equilíbrio ácido carbônico-bicarbonato-carbonato, deslocando para a formação da forma mais ácida (H₂CO₃). Este equilíbrio é importante, pois íons carbonato e bicarbonato são conhecidos sequestrantes de •OH, provocando uma diminuição da eficiência do sistema (POLEZI 2003).

O método H₂O₂ /UV tem sido utilizado com êxito na remoção de contaminantes presentes nas águas e efluentes industriais.

3.6.2 PROCESSO FENTON

A reação de Fenton é um dos métodos de oxidação avançada mais promissores para tratamento de efluentes, degradando compostos orgânicos. Pode ser usado no tratamento de hidrocarbonetos aromáticos, poluentes de baixa biodegradabilidade. Tem como vantagem o custo mais moderado, operação simples e o grande potencial oxidativo.

A reação (6) a seguir mostra a reação de Fenton, onde o radical hidroxil é a espécie oxidante, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea.



Na ausência de um substrato, o radical hidroxil formado pode oxidar outro íon Fe(II), como na reação 7:



Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 , cujos passos são dependentes do pH, como mostrado nas reações 8 a 11, formando também íons ferrosos e radicais:



Como pode ser observado na reação 12, o peróxido de hidrogênio pode também atuar como sequestrante de radical hidroxil, formando o radical peroxil (HO_2^\bullet), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V}$) que o radical ($^\bullet\text{OH}$), $E^0 = 2,80 \text{ V}$, prejudicando o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de peróxido de hidrogênio, pois neste caso a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação à de Fe^{3+} uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (equação 8) é muito mais lenta que a decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de Fe^{2+} (reação 6). O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada (GOMES 2009).

A decomposição de H_2O_2 por Fe^{3+} gera a espécie reduzida Fe^{2+} , que também reage com H_2O_2 .



Como ambos os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são coagulantes, o reagente de Fenton pode ter a dupla função de oxidação e coagulação nos processos de tratamento. Não há a possibilidade de formação dos indesejáveis compostos halogenados durante o processo de oxidação com o reagente de Fenton (JULIO *et al.*, 2006).

Este processo apresenta-se como uma solução de custo menos elevado em relação aos outros processos oxidativos avançados devido a sua simplicidade de aplicação, uma vez que a reação ocorre em temperatura e pressão ambientes, não necessitando de nenhum reagente ou equipamento específico e a grande variedade de compostos a qual se aplica. Além disso, o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e o sulfato ferroso, catalisador utilizado, é resíduo de indústrias de produção de aço. Ele pode ser usado como único, pré e pós-tratamento de efluentes. Vários fatores influenciam a velocidade de degradação, como a estrutura química do contaminante, pH, concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio e a carga orgânica presente (GOMES 2009).

O reagente de Fenton pode ter diferentes funções de tratamento, dependendo da relação $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$. Quando a quantidade de Fe^{2+} excede a de peróxido de hidrogênio, o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Já com a relação $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ contrária, o tratamento tem o efeito de oxidação química (JULIO *et al.*, 2006).

O processo de oxidação empregando reagente de Fenton é composto por quatro estágios, que são:

- a) Ajuste de pH: a faixa ideal é entre 3 e 4; para valores de pH elevados, ocorre a precipitação de Fe^{3+} .
- b) Reação de oxidação: processada em um reator não pressurizado e com agitação. É feita a adição de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio.
- c) Neutralização e coagulação: deve ser feito um ajuste de pH na faixa de 6 a 9, para precipitar hidróxido de ferro. Nessa etapa, há a possibilidade de remoção de outros metais pesados por precipitação.
- d) Precipitação: o hidróxido de ferro e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução.

A principal limitação do processo Fenton é a estreita faixa de pH em que a eficiência de degradação é máxima (2,5 a 3,0). O pH da reação é muito importante, em virtude de vários fatores, como a estabilidade dos reagentes empregados; tanto o peróxido de hidrogênio quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido. Em pH alcalino, o peróxido de hidrogênio é instável, podendo ser decomposto em H_2O e O_2 e seu potencial de oxidação diminui. O potencial de oxidação dos radicais hidroxil diminui com o aumento do pH, sendo $E^0_{(\text{pH}=0)} = 2,8 \text{ V}$ em meio ácido e, em meio básico, tem-se $E^0_{(\text{pH}=14)} = 1,95 \text{ V}$ (GOMES 2009).

4. MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo está descrita a metodologia experimental utilizada durante este trabalho, assim como, os procedimentos analíticos empregados nas análises realizadas e as rotas de tratamento aplicadas. O trabalho experimental foi realizado no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes – LabTare (EQ/UFRJ).

A primeira parte do trabalho foi realizada com a água produzida real, obtida em poços onshore; a segunda etapa do trabalho foi realizada com emulsões água-óleo sintetizadas em laboratório.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA REAL

Foram realizados testes com a água produzida real originária da unidade de Riacho da Forquilha - Mossoró/RN, fornecida pela Petrobras SA. Foram utilizadas duas bombonas de amostras de água produzida real referentes a julho e setembro de 2015. Inicialmente foi realizada a caracterização da água produzida analisando os seguintes parâmetros: Absorbância (254 nm), cloreto, condutividade, demanda química de oxigênio (DQO), ferro (Fe^{+2} e total), *modified fouling index* (MFI), pH, *silt density index* (SDI), teor de óleos e graxas (TOG) e turbidez.

4.2 PREPARO DAS EMULSÕES SINTÉTICAS

Para a condução dos ensaios, emulsões foram sintetizadas misturando-se água com óleo cru fornecido pela Petrobras S/A., sendo o óleo proveniente do mesmo campo produtor da amostra real e cujas características são detalhadas na tabela 6.

Tabela 6: Análises físico-químicas de caracterização do petróleo fornecido pela Petrobras S/A.

Fonte: Weschenfelder (2015).

Parâmetro	Unidade	Valor
Densidade ^(a)	*API	28,1
Densidade Relativa	kg/L	0,8824
Ponto de fluidez	*C	-26
Viscosidade a 25°C	mPa.s	75,0
Viscosidade a 50°C	mPa.s	27,0
Viscosidade a 75°C	mPa.s	13,6
Teor de Água	%	2,9
Resíduo de carbono ^(b)	%m/m	4,6
Asfaltenos	%m/m	1,6
Teor de Água por Karl Fisher	%	0,26
Resinas	%m/m	16,0
Saturados	%m/m	55,4
Aromáticos	%m/m	27,0
Enxofre	%m/m	0,58
Nitrogênio Total	%m/m	0,30
Acidez total	mg KOH/g	0,09
Metais	mg/kg	
Ni		9,0
V		16,0

(a) Classificação do petróleo segundo o grau API (*American Petroleum Institute*): superior a 30 indica um petróleo leve, entre 22 e 30 indica um petróleo médio e um valor inferior a 22 indica um petróleo pesado.

(b) Parâmetro empregado para indicação de constituintes com alto ponto de ebulição.

As emulsões água-óleo (AO) foram preparadas utilizando o equipamento Ultra Turrax T-25 digital, fabricado por IKA®Works. A Figura 3 mostrada a seguir é uma imagem do equipamento utilizado no laboratório.

Figura 3: Ultra-Turrax T-25 Digital.

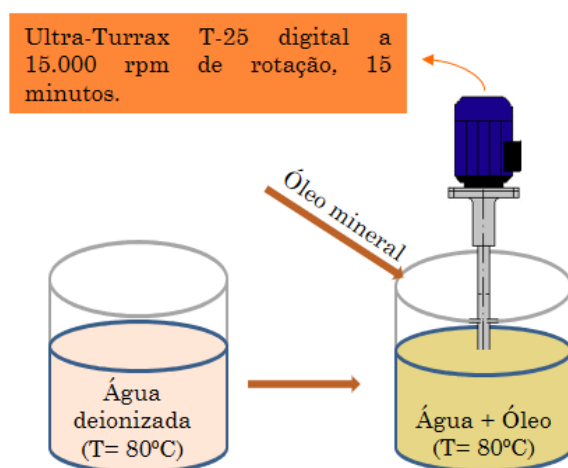


Por conta da alta viscosidade do óleo e sua intensa aderência aos instrumentos utilizados em seu manuseio, ele e a água produzida precisaram ser aquecidos até a temperatura de 80°C antes de dar início ao preparo das emulsões.

A emulsão AO foi aquecida em um bécher de 4 litros, utilizando-se uma placa de aquecimento. O Turrax foi utilizado sob uma agitação de 15.000 rpm. Com o auxílio de uma seringa o óleo, previamente aquecido, foi adicionado ao sistema em formas de gotas. O sistema permaneceu em agitação pelo tempo de 5 minutos. Para cada ensaio foi adicionada uma quantidade diferente do óleo na AP, a fim de obter concentrações diferentes.

Devido à alta adesão do óleo nos equipamentos, antes de dar início a cada ensaio, a concentração inicial de óleo foi medida, tanto na temperatura do preparo da emulsão (80°C) quanto a temperatura ambiente, a fim de verificar sua estabilidade a esta temperatura. A turbidez das emulsões preparadas também foi medida em ambas as temperaturas.

Figura 4: Procedimento experimental para o preparo das emulsões sintéticas.



4.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS

4.3.1 PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL

A análise de peróxido de hidrogênio residual foi realizada utilizando metodologia descrita por Nogueira *et al* (2005), de acordo com as seguintes etapas:

- 1- Adição de 2,0 mL da amostra a ser analisada em um tubo Hach.
- 2- Adição de 2,0 mL de solução de metavanadato de amônio.
- 3- Agitação para uma homogeneização da amostra.
- 4- Leitura a absorvância em 450 nm em um espectrofotômetro UV-Vis.

4.3.2 DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

A análise da DQO foi realizada de acordo com metodologia descrita em APHA (2005), seguindo as seguintes etapas:

- 1- Adição de 2,0 mL da amostra a ser analisada em um tubo Hach.
- 2- Adição de 2,8 mL de solução digestora e 1,2 mL de solução catalítica.
- 3- Agitação para uma homogeneização da amostra.
- 4- Digestão à 150°C por 2 horas.
- 5- Após as 2 horas, leitura da absorvância em um espectrofotômetro.

4.3.3 ABSORBÂNCIA EM 254 NM

A medida da absorvância das amostras no comprimento de onda 254 nm, característico de compostos aromáticos, foi realizada em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 (Figura 5).

4.3.4 ANÁLISE DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS (TOG)

A concentração do óleo foi medida através da análise de TOG realizada no Horiba OCMA-350 (Figura 4).

Figura 5: Horiba OCMA-350.



Segundo o fabricante a técnica de análise baseia-se na absorção de energia no espectro do infravermelho nos comprimentos de onda 2.941 e 2.857 cm^{-1} , característica das ligações carbono-hidrogênio.

Para evitar interferência causada pela água, os hidrocarbonetos são extraídos com o solvente S-316 fluor-clorado, fornecido pelo fabricante. Este solvente não absorve energia nesta faixa de comprimento de onda.

Antes das extrações o equipamento precisou ser calibrado realizando-se primeiramente as leituras de “branco”, com o solvente S-316, e na sequência com uma solução padrão de óleo de concentração 50mg/L preparada em balão volumétrico de 50mL . O óleo utilizado foi adquirido junto com o equipamento e especificamente empregado na calibração do equipamento.

As extrações são realizadas colocando-se, 30mL da amostra com o auxílio de uma proveta dentro do funil de separação. Em seguida, foi adicionado 50mL de solvente dividido em três etapas: 15 , 15 e 20mL . Após, foi misturado à amostra com agitação vigorosa. Ao

final, após observada visualmente a separação das fases, a fase orgânica precisa ser percolada através de Na_2SO_4 para a remoção de água residual.

Após esta etapa a amostra foi colocada na cubeta do equipamento para a leitura do TOG.

Devido às dificuldades para renovar o estoque do solvente S-316 utilizado nas análises de óleos e graxas com o Horiba, foi necessário buscar na literatura outro método para dar prosseguimento as análises do teor óleos e graxas.

Neste método a concentração de óleo foi medido utilizando o espectrofotômetro UV-1800 SHIMADZU UV SPECTROPHOTOMETER (Figura 6).

Figura 6 : Espectrofotômetro UV-1800 SHIMADZU UV SPECTROPHOTOMETER.



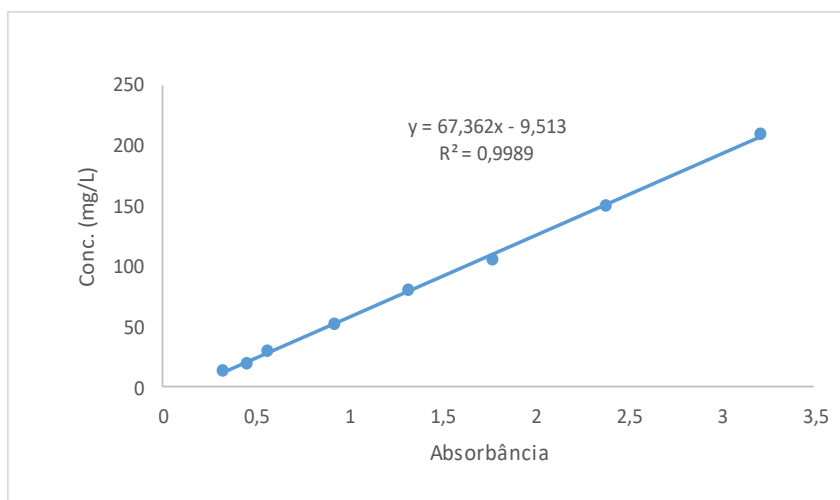
A concentração de óleos e graxas presente na fase aquosa foi determinada através da medida de absorbância utilizando-se o espectrofotômetro de UV-Visível. Inicialmente foi feita uma curva de calibração de absorbância em função da concentração utilizando padrões de concentrações conhecidos de óleo em n-hexano PA e a concentrações dos padrões variaram de 0 a 210 ppm.

O preparo da curva de calibração foi feito para 8 padrões.

- Solução Estoque: em um balão de 10ml adicionou-se 0,0210g de petróleo, avolumando o balão com n-hexano. A partir desta solução foram preparado 8 padrões.
- 1° Padrão (210mg.L-1): em um balão volumétrico de 10ml foi colocado 1ml da solução estoque e avolumado com n-hexano;
- 2° Padrão (150 m gL⁻¹): em um balão volumétrico de 10ml foi colocado 0,71ml da solução estoque e avolumado com n-hexano;
- 3° Padrão (105mg.L-1): em um balão volumétrico de 10ml foi colocado 5ml do 1° padrão e avolumado com n-hexano;
- 4° Padrão (80mg.L-1): em um balão volumétrico de 10ml foi colocado 3,80ml do 1° padrão e avolumado com n-hexano;
- 5° Padrão (52,5mg.L-1): em um balão volumétrico de 10ml foi colocado 5ml do 2° Padrão e avolumado com n-hexano;
- 6° Padrão (30mg.L-1): em um balão volumétrico de 10ml foi colocado 5,71ml do 5° Padrão e avolumado com n-hexano;
- 7° Padrão (20mg.L-1): em um balão volumétrico de 10ml foi colocado 6,67ml do 6° Padrão e avolumado com n-hexano;
- 8° Padrão (13,2mg.L-1): em uma proveta foi colocado 2,5ml do 3° Padrão e adicionado 7,5 ml de n-hexano com auxílio de pipetas graduadas.
- Branco (0,0mg.L-1): n-hexano puro.

Estes padrões foram colocados nas cubetas e lidos no espectrofotômetro com comprimento de onda de 257nm para criar a curva de calibração que vai da faixa de 13,2 a 210 mg/L. O resultado da curva de calibração está no gráfico a seguir.

Figura 7: Concentração óleo(mg/L) x Absorbância



Após feita a curva de calibração foram lidas as amostras de utilizando o procedimento a seguir.

No funil de decantação foi adicionado 140mL da amostra e adicionar 0,5mL de HCl para abaixar o $\text{pH} < 2$ e em seguida, 14mL de n-hexano para extrair o óleo e graxa. O funil de decantação foi agitado por 2 minutos aliviando a pressão. Após a espera para separação das fases, foi removida a água do n-hexano. Recuperou-se o n-hexano que em seguida, filtrado em um funil comum com 1g de sulfato de sódio anidro para remover qualquer gotícula de água que venha interferir na leitura da amostra. Por fim, as amostras foram lidas no espectrofotômetro e foram obtidos os valores da concentração do teor de óleos e graxas da amostra (JUCÁ 2007).

4.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

4.4.1 REATOR DE UV DE BAIXA PRESSÃO

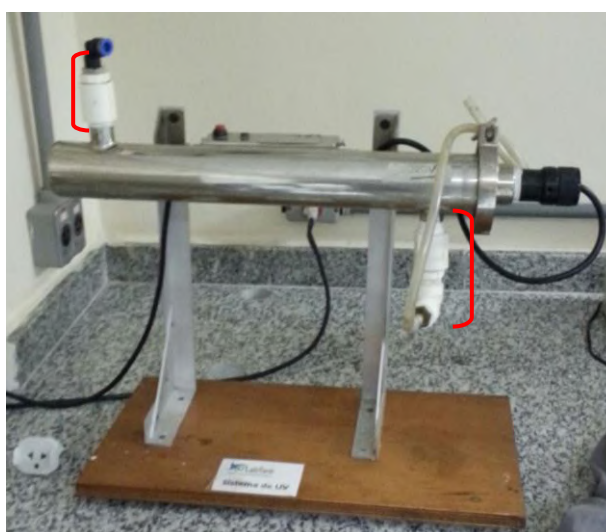
Nos experimentos no reator de UV de baixa pressão (lâmpadas atuam a 254 nm de comprimento de onda), foi utilizado aproximadamente 1 litro (volume do reator) de água

produzida com Peróxido de Hidrogênio, variando as concentrações de peróxido e o tempo de reação. A potência da lâmpada de baixa pressão foi de 20W.

O reator foi preenchido com 1,3 litros de efluente, uma vez que temos que descontar 300 ml de volume morto do reator onde o efluente não fica em contato com a lâmpada de UV. As partes que representam o volume morto do reator estão representadas em vermelho na Figura 7.

Em seguida a lâmpada de UV foi ligada durante o tempo predeterminado para a reação.

Figura 8:Reator UV de baixa pressão.



As concentrações de peróxido foram utilizadas proporcionalmente de acordo com a DQO inicial da Água Produzida em uma relação mássica direta.

Nestes testes foram adotadas 3 razões DQO:H₂O₂ (1:1; 1:2 e 1:3). As condições experimentais investigadas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Relação DQO/ H₂O₂ utilizada nos experimentos Oxidativos com H₂O₂/UV.

Concentração DQO:H2O2	Tempo de reação(h)
1:1	1
1:2	
1:3	
1:1	2
1:2	
1:3	
1:1	3
1:2	
1:3	

Ao final de cada teste, coletou-se a amostra tratada e realizou-se análises de absorvância (ABS_{254nm}), DQO, peróxido de hidrogênio residual e TOG.

4.4.2 REATOR UV DE MÉDIA PRESSÃO.

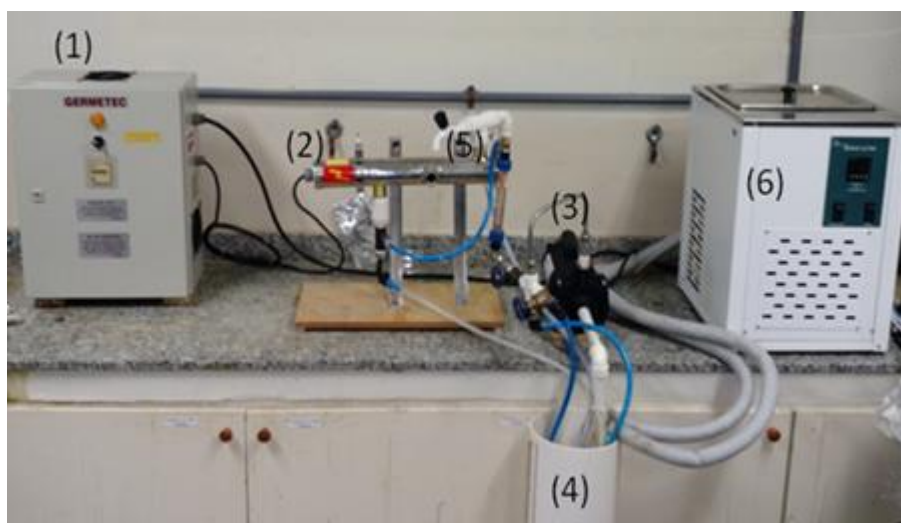
O reator de UV de média pressão foi utilizado para tratar água produzida com peróxido de hidrogênio na proporção 1:2(DQO/H₂O₂) e também para tratar água produzida bruta sem adição de peróxido.

Este sistema aquece rapidamente devido à potência mais elevada da lâmpada de UV (1600W) que é maior do que no sistema de baixa pressão (20W), por conta disso foi necessária a utilização de um banho com recirculação para resfriar o máximo possível a água produzida a fim de trabalhar com maior tempo de reação possível a partir do momento que a lâmpada foi ligada.

Neste reator foram utilizados 5 litros de efluente com peróxido, utilizando um sistema de recirculação com ajuda de uma bomba de sucção.

A Figura 8 apresenta o aparato experimental utilizado nesta etapa.

Figura 9:Reator UV média pressão.



Por questões de segurança, evitando o superaquecimento do sistema, o experimento com peróxido durou apenas 25 minutos (0,42h). Foram coletadas amostras aos 5 minutos (0,08h) e ao final do experimento.

Devido a problemas técnicos o experimento sem adição de peróxido (apenas com UV) teve duração de apenas 5 minutos (0,08h). A amostra foi coletada e enviada para análise.

Ao final de cada teste, coletou-se a amostra tratada e realizou-se análises de absorvância (ABS_{254nm}), DQO, peróxido de hidrogênio residual e TOG.

4.4.3 DOSES DE UV

Mediu-se a intensidade da lâmpada utilizando um radiômetro DELTA-OHM HD2102.2 e obteve-se a dose de UV a partir do tempo de reação.

Para o reator de baixa pressão, realizou-se uma medida pontual da intensidade, obtendo-se a dose pela equação 2:

$$Dose\ de\ UV = I \cdot t \quad \text{Eq. 2}$$

Para o reator de média pressão, realizou-se uma medida da intensidade em função do tempo, obtendo-se a dose pela equação 3:

$$Dose\ de\ UV = \int_0^{\tau} I(t)dt \quad \text{Eq. 3}$$

Com o valor da intensidade da lâmpada do sistema de baixa pressão sendo 0,134 W.m⁻², calculou-se a dose de UV dos ensaios. As doses de UV empregadas são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 8: Doses de UV nos Sistemas de Baixa Pressão.

Sistema de baixa Pressão		
Proporção DQO:H ₂ O ₂	Tempo (h)	Dose de UV (J.m ⁻²)
1:1	1	482,4
	2	964,8
	3	1447,2
1:2	1	482,4
	2	964,8
	3	1447,2
1:3	1	482,4
	2	964,8
	3	1447,2

Com o valor da intensidade da lâmpada do sistema de média pressão sendo 125,3 W.m⁻², calculou-se a dose de UV dos ensaios realizados. As doses de UV empregadas são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 9: Dose de UV nos Sistemas de Média Pressão.

Experimento		Dose de UV
Proporção DQO:H ₂ O ₂	Tempo (h)	(kJ.m ⁻²)
1:2	0,08	36,09
	0,42	189,45
-	0,08	36,09

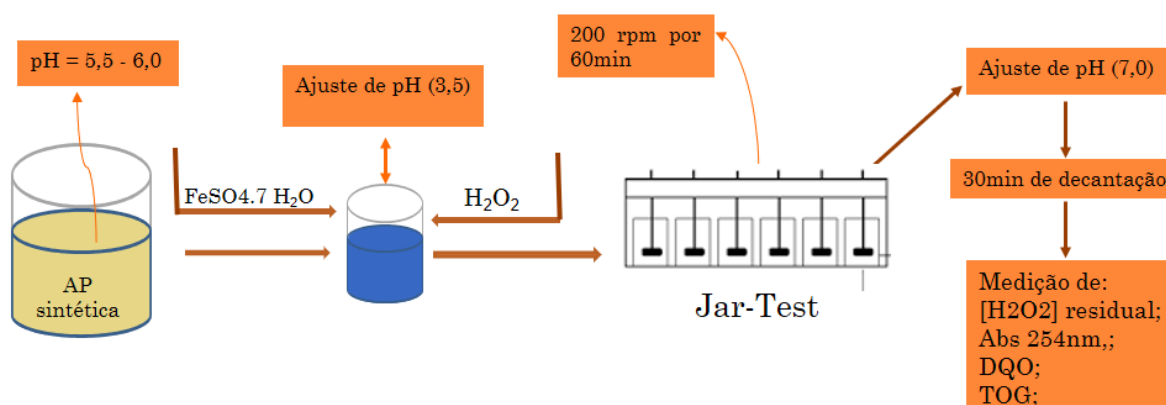
4.4.4 PROCESSO FENTON

O processo Fenton foi realizado em um reator de 1L, contendo 300ml de água produzida sintética, sob agitação e à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), durante 60 minutos.

Adicionou-se peróxido de hidrogênio na concentração de 1020 mg/L (relação 1:1 com a DQO da AP). Em seguida adicionou-se sulfato ferroso como fonte de íons ferrosos (Fe^{2+}) nas proporções de 1:5 e 1:10 em relação ao Peróxido de Hidrogênio e o pH reacional foi ajustado 3,5.

A Figura 10 a seguir mostra os ensaios de Fenton após a adição de Fe^{2+} na AP sintética.

Figura 10: Procedimento experimental para realização do Processo Fenton.



Ao final da reação o pH foi ajustado para 7,0 para finalizar reação e o sistema ficou decantando por 30 minutos. Após esse tempo, alíquotas foram retiradas para medir Absorbância (254nm), TOG, DQO e H_2O_2 residual.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos no presente trabalho. Primeiramente, será apresentado a caracterização da Água Produzida bruta utilizada neste estudo. Em seguida, serão apresentados os resultados e a avaliação realizada para os Processos Oxidativos Avançados (POA) utilizados no tratamento da AP e da emulsão AO.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA REAL

Antes da realização dos ensaios a AP foi caracterizada. Medidas de cloreto, condutividade, ferro, pH, teor de óleos e graxas (TOG), demanda química de oxigênio (DQO), turbidez e absorvância em 254 nm foram feitas na amostra real de água produzida proveniente da unidade de Riacho da Forquilha – Mossoró/RN. Os resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Caracterização da AP Bruta oriunda de Riacho da Forquilha – Mossoró/RN.

AP Bruta: Caracterização	
Absorbância 254 nm	0,2095
Cloreto (julho 2015)	43.430,57 mg/L
Cloreto (setembro 2015)	35.256,61 mg/L
Condutividade	1mS/cm
DQO	268 mg/L
Fe ⁽⁺²⁾	4,25 mg/L
Fe Total	4,80 mg/L
pH	5,49
TOG (julho 2015)	77,50 mg/L
TOG (setembro 2015)	109,83 mg/L
SDI	17,72
MFI	0,004
Turbidez	25,6 NTU

Os Valore de TOG e Coreto (Julho e Setembro de 2015) são referentes a duas bombonas diferentes da mesma amostra real utilizadas neste trabalho.

5.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

5.2.1 H₂O₂/UV

a. *Peróxido residual e remoção de O&G na AP real*

Inicialmente, neste projeto, foram realizados testes utilizando a oxidação avançada com H₂O₂/UV para amostra de água produzida real. Para avaliar a decomposição do peróxido de hidrogênio durante a reação, foram realizadas medidas de peróxido residual em todas as condições experimentais testadas. A Tabela 11 apresenta os resultados análise de peróxido de hidrogênio residual para os ensaios com a AP real.

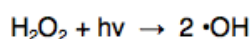
Tabela 11: Análise de Peróxido de Hidrogênio Residual para testes do processo H₂O₂/UV com amostra de AP real em diferentes condições experimentais.

Experimento			
Proporção DQO:H ₂ O ₂	Tempo de reação (h)	H ₂ O ₂ inicial (mg/L)	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
Sistema de Baixa Pressão			
1:1	1	268	86,7
	2	268	10
	3	268	0
1:2	1	536	230
	2	536	115
	3	536	16,7
1:3	1	804	460
	2	804	213
	3	804	20
Sistema de Média Pressão			
1:2	0,08	536	70
	0,42	536	0

Observa-se que o tempo de reação é diretamente proporcional ao percentual de redução de peróxido de hidrogênio na reação, sendo mais eficientes os ensaios com maior tempo de duração, indicando que este reagente está sendo consumido e/ou degradado pelo contato com UV.

O ensaio realizado no reator de média pressão apresenta uma redução completa do peróxido de hidrogênio em um período de tempo consideravelmente menor que o sistema de baixa pressão.

Verifica-se na Tabela 9 que houve a decomposição do peróxido de hidrogênio em todos os experimentos realizados, indicando assim a possibilidade de geração de radicais hidroxilas reativos. Com estas observações, pode-se estimar que esteja ocorrendo a formação do radical hidroxila, conforme reação:



A fim de verificar se a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais HO• promove a decomposição do óleo presente na água produzida, foram realizadas análises de TOG das amostras tratadas por H₂O₂/UV. Os resultados de TOG final e de remoção de TOG são apresentados na Tabela 12.

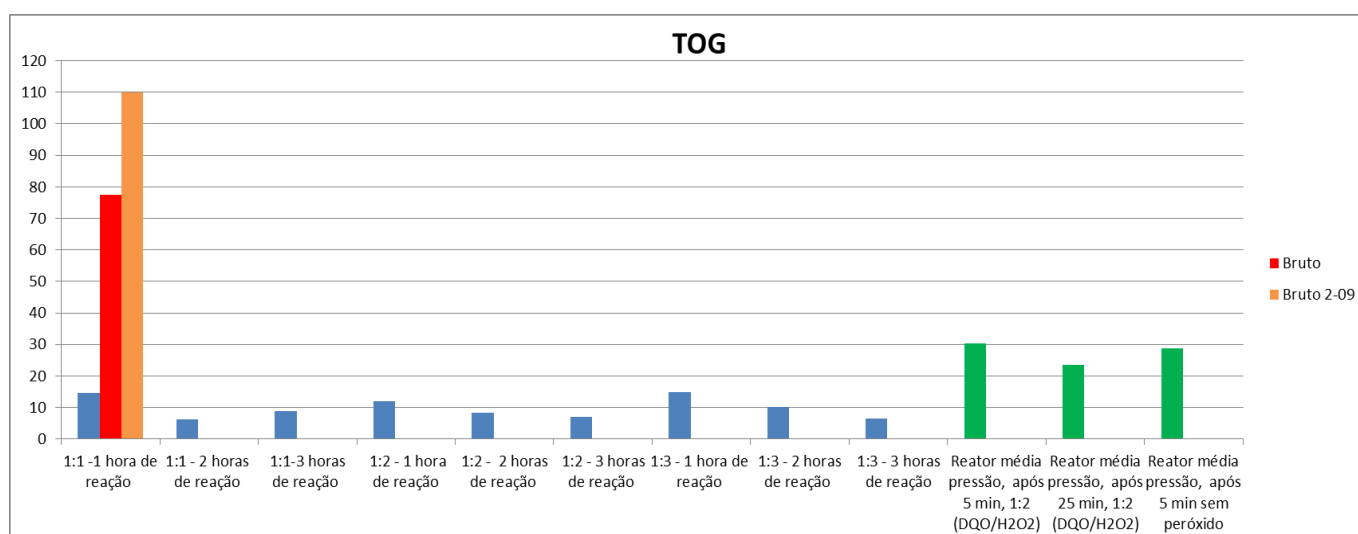
Utilizou-se o valor bruto de referência de TOG =77,50 mg/L para os sistemas de baixa pressão e o valor de TOG=109,83 mg/L para os sistemas de média pressão, visto que as amostras eram provenientes de diferentes bombonas.

Tabela 12: Resultados de remoção e TOG da Água Produzida Real antes e após tratamento por H₂O₂/UV em diferentes condições experimentais.

Experimento			
Proporção DQO:H ₂ O ₂	Tempo (h)	TOG (mg/L)	Remoção (%)
Sistema de Baixa Pressão			
1:1	1	14,54	81,2
	2	6,33	91,8
	3	8,98	88,4
1:2	1	12,08	84,4
	2	8,33	89,2
	3	7,08	90,9
1:3	1	15,00	80,7
	2	10,25	86,8
	3	6,50	91,6
Sistema de Média Pressão			
1:2	0,08	30,37	72,3
	0,42	23,41	78,7
-	0,08	28,67	73,9

A partir dos dados da tabela 12 foi confeccionado o gráfico da Figura 11 abaixo para melhor visualização e comparação dos resultados.

Figura 11: Resultados de TOG das amostras brutas e tratadas por processo H₂O₂/UV em diferentes condições operacionais.



Assim como na análise de peróxido residual (Tabela 11), observa-se que quanto maior o tempo de reação, maior é a remoção de TOG da água produzida nos testes com POA. Verificou-se ainda que os sistemas de baixa pressão apresentaram maiores valores de remoção em comparação ao sistema de média pressão.

b. Peróxido residual e remoção de O&G - Emulsão sintética

Os resultados da análise de peróxido de hidrogênio residual e de remoção de O&G para a água produzida sintética preparada no Turrax e tratadas por H₂O₂/UV estão apresentados nas Tabelas 13 e 14 e na Figura 12, respectivamente.

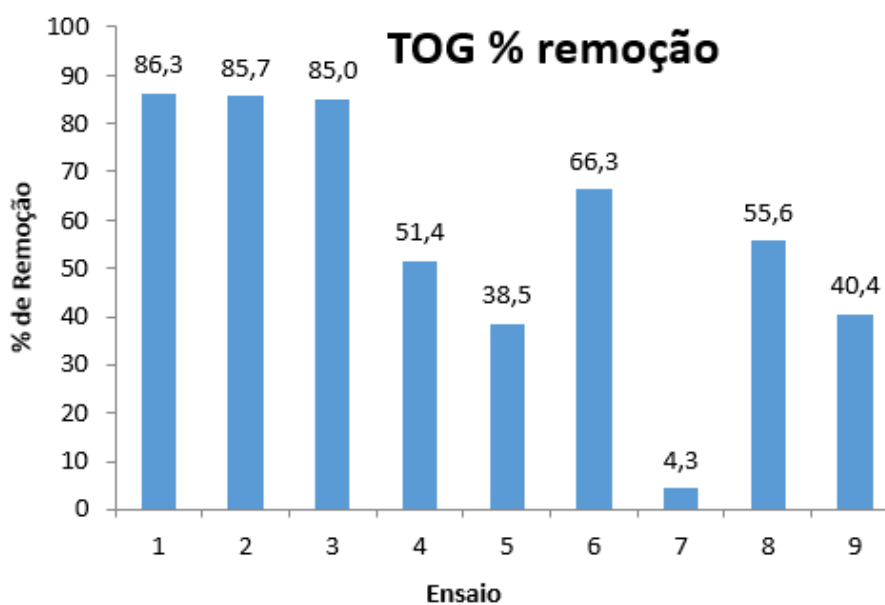
Tabela 13: Análise de peróxido residual para testes com processo H₂O₂/UV com emulsão sintética.

Ensaio	Proporção DQO/H ₂ O ₂	Tempo de Reação (h)	H ₂ O ₂ Residual (mg/L)
1	1:1	1	60
2		2	50
3		3	10
4	1:2	1	215
5		2	95
6		3	5
7	1:3	1	11
8		2	20
9		3	45

Tabela 14: Valores de TOG final e de remoção de TOG para testes oxidativos com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.

Ensaio	Proporção (DQO:H ₂ O ₂)	Tempo (horas)	TOG _f (mg/L)	Remoção de TOG (%)
1	1:1	1	9,17	86,3
2	1:1	2	3,25	85,7
3	1:1	3	9,30	85,0
4	1:2	1	51,00	51,4
5	1:2	2	43,3	38,5
6	1:2	3	21,91	66,3
7	1:3	1	22,00	4,3
8	1:3	2	50,24	55,6
9	1:3	3	53,58	40,4

Figura 12: Resultados de remoção de TOG para testes oxidativos com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.



Verifica-se que, assim como na amostra de AP real, há a degradação do peróxido de hidrogênio e remoção de O&G para água sintética tratada por POA em diferentes condições de reação. Maiores valores de remoção de O&G foram obtidos quando os testes foram realizados na relação mássica DQO:H₂O₂ de 1:1.

Maiores concentrações de oxidante não favorecem a reação. Uma razão para isto é a ocorrência de reações competitivas de “captura” radicais HO•, que podem ocorrer devido ao excesso de H₂O₂ ($H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow HO_2\bullet + H_2O$). A ocorrência dessa competição não foi observada nas amostras com AP real devido ao fato da mesma ser composta de uma grande variedade de substâncias que podem ter consumido o peróxido de Hidrogênio em excesso.

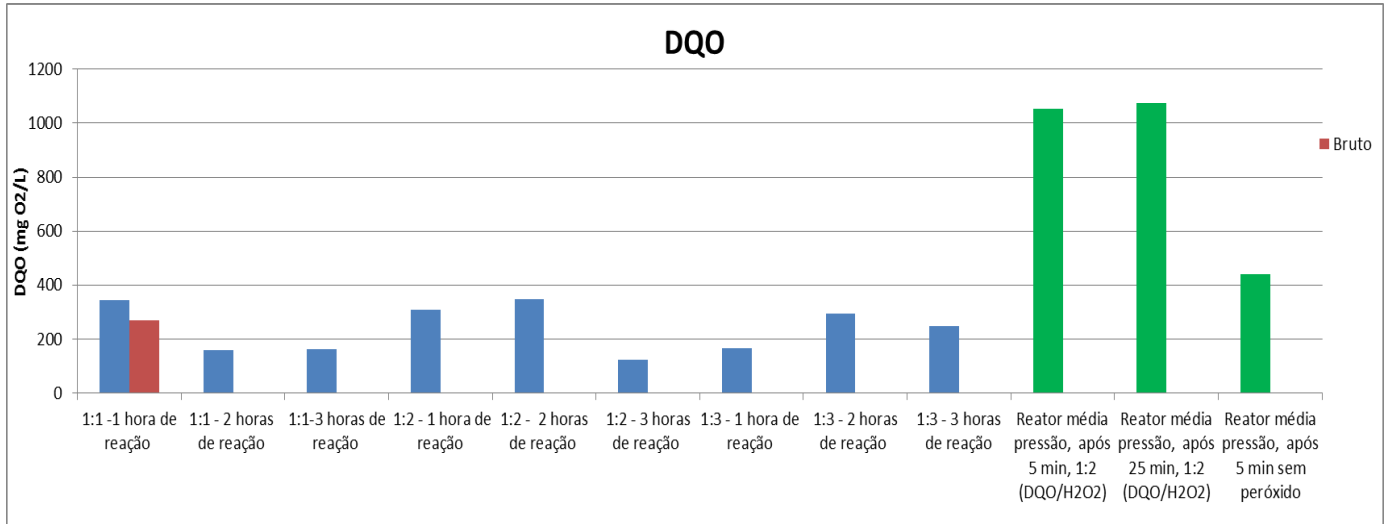
c. Demanda Química De Oxigênio (DQO)

Os valores de DQO do bruto e após cada análise são mostrados na tabela 15 e na Figura 13 a seguir.

Tabela 15: Resultados DQO para testes com H₂O₂/UV em diferentes condições experimentais.

Amostra	DQO
Bruto	267,9
Reator baixa pressão - 1:1 - 1 hora de reação	345,07
Reator baixa pressão - 1:1 - 2 horas de reação	157,2
Reator baixa pressão - 1:1- 3 horas de reação	162,9
Reator baixa pressão - 1:2 -1 hora de reação	308,93
Reator baixa pressão - 1:2 - 2 horas de reação	347,9
Reator baixa pressão - 1:2 - 3 horas de reação	124,44
Reator baixa pressão - 1:3 - 1 hora de reação	165,01
Reator baixa pressão - 1:3 - 2 horas de reação	292,64
Reator baixa pressão - 1:3 - 3 horas de reação	246,59
Reator média pressão, após 5 min, 1:2	1054,08
Reator média pressão, após 25 min, 1:2	1075,2
Reator média pressão, após 5 min sem peróxido	440,3

Figura 13: Resultados de remoção de TOG para testes oxidativos com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.



Verifica-se um aumento na DQO das amostras tratadas por POA, tal fato está associado a presença de peróxido de hidrogênio residual que interfere na análise de DQO e inviabiliza a comparação e discussão dos resultados. Uma outra forma de avaliar a eficiência do processo na degradação da matéria orgânica e através das análises de ABS em 254nm, que mede o comprimento de onda relacionados à presença de aromáticos na amostra. A seguir esses resultados serão apresentados.

d. Absorbância (254 nm)

A Absorbância a 254 nm foi medida na emulsão antes e depois dos testes no reator de UV de baixa pressão.

Tabela 16: Valores de Absorbância para testes com H₂O₂/UV com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.

Ensaio	Proporção DQO:H ₂ O ₂	tempo(h)	Abs antes do UV(254nm)	Abs depois do UV(254nm)
1	1:1	1	0,623	0,372
2		2	0,623	0,029
3		3	1,650	0,101
4	1:2	1	0,161	0,163
5		2	0,960	0,675
6		3	1,630	0,69
7	1:3	1	0,221	0,176
8		2	0,407	0,397
9		3	0,651	0,470

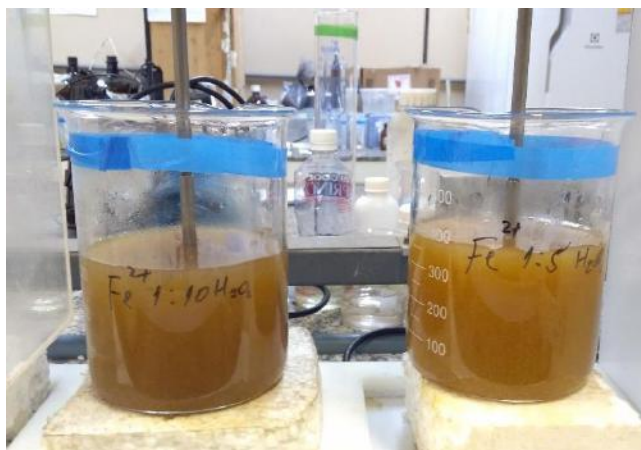
Verifica-se que em praticamente todas as condições testadas houve uma redução na medida de ABS_{254nm} indicando a degradação de compostos aromáticos e consequente redução de compostos orgânicos presentes na solução, sendo o ensaio com proporção DQO: H_2O_2 1:1 com 2h reação o que obteve melhor percentual de remoção.

5.2.2 PROCESSO FENTON

Todos os experimentos foram feitos com reagente nas proporções de 1:5 e 1:10 em relação ao peróxido, que por sua vez foi utilizado na proporção de 1:1 com relação a DQO da emulsão AO utilizada. Para fins de comparação também foram feitos ensaios apenas com peróxido na proporção de 1:2 em relação a DQO da amostra, porém sem adição de Fe^{2+} .

A Figura 14 mostra os ensaios de Fenton nas concentrações utilizadas no início do experimento.

Figura 14: Ensaios de Fenton nas concentrações 1:10 e 1:5, respectivamente.

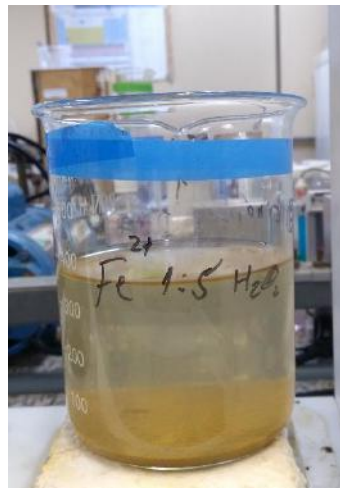


As figuras 15 e 16 a seguir mostram os ensaios de Fenton nas proporções de Fe^{2+} 1:10 e 1:5 em reação ao Peróxido de Hidrogênio, após os 30 minutos de decantação.

Figura 15: Fenton 1:10, pós decantação.



Figura 16: Fenton 1:5, pós decantação.



i. Peróxido Residual - Emulsão sintética

Nesta etapa foram realizados testes utilizando a oxidação avançada com reagente Fenton para amostra de água produzida sintética. Para avaliar a decomposição do peróxido de hidrogênio durante a reação, foram realizadas medidas de peróxido residual nas condições experimentais testadas. A Tabela 17 apresenta os resultados análise de peróxido de hidrogênio residual para os ensaios com a AP sintética.

Tabela 17: Valores de H_2O_2 Residual para testes de Fenton com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.

Condições	H_2O_2 Residual (mg/L)
Bruto	-
DQO : H_2O_2 1:2	149,86
Fe^{2+} : H_2O_2 1:5	0
Fe^{2+} : H_2O_2 1:10	0

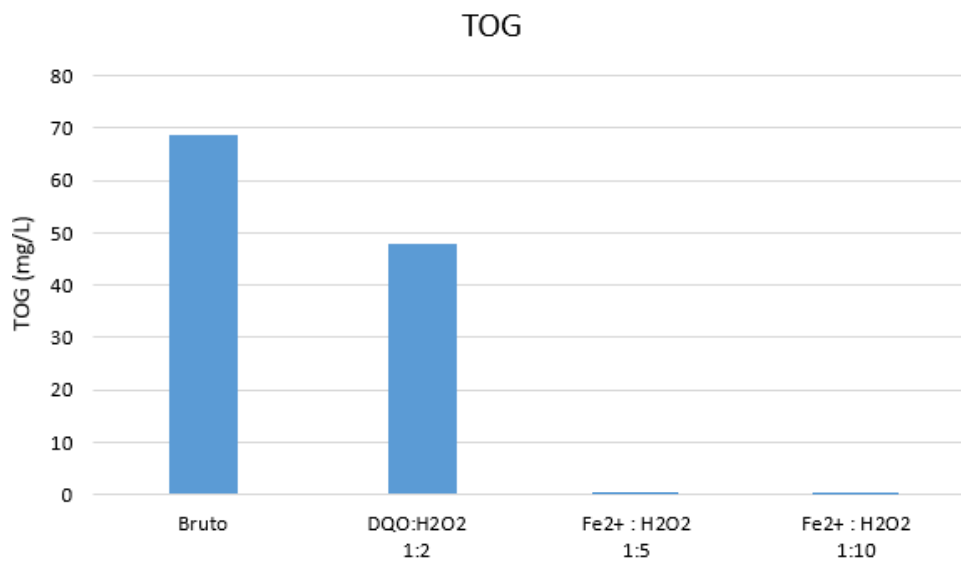
De acordo com a Tabela 17, podemos ver que houve a redução completa do peróxido de hidrogênio em todos os experimentos realizados com Fenton. Verificou-se também que este processo é mais eficiente do que a utilização do peróxido de hidrogênio na proporção 1:2 com relação a DQO.

ii. *Remoção de O&G - Emulsão sintética*

Tabela 18: Análise de TOG para testes do processo Fenton com amostra de AP sintética em diferentes condições experimentais.

Condições	TOG (mg/L)
Bruto	68,63
DQO : H ₂ O ₂ 1:2	47,95
Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ 1:5	0
Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ 1:10	0

Figura 17: Resultados de remoção de TOG para testes de Fenton com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.



Verifica-se que, assim como no processo com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, há a remoção de O&G para água sintética tratada por Fenton em diferentes condições de reação, tendo o processo Fenton uma eficiência de 100% na remoção de O&G da emulsão sintética AO utilizada.

iii. DQO

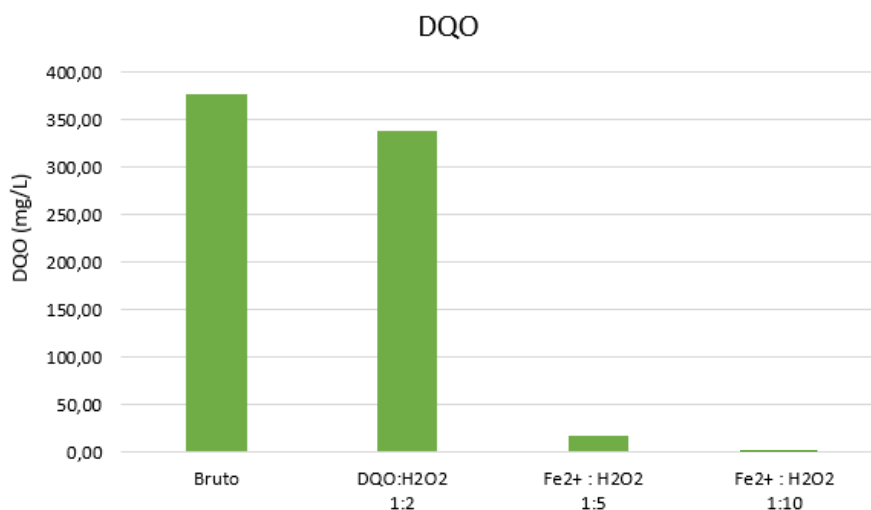
Os valores de DQO do bruto e após cada análise são mostrados na tabela 19 e na Figura 18 a seguir.

Em todas as análises foi descontada a interferência do peróxido residual.

Tabela 19: Resultados DQO para testes com Fenton da AP sintética em diferentes condições experimentais.

Condições	DQO (mg/L)
Bruto	376,00
DQO : H_2O_2 1:2	338,02
Fe^{2+} : H_2O_2 1:5	18,00
Fe^{2+} : H_2O_2 1:10	0,00

Figura 18: Resultados de DQO para testes de Fenton com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.



Observa-se uma diminuição considerável na DQO das amostras tratadas com Fenton em relação a emulsão AO bruta, chegando a zero nas condições Fe^{2+} 1:10 H_2O_2 , mostrando assim a eficiência do processo na degradação da matéria orgânica.

iv. Absorbância (254nm)

Tabela 20: Valores de Absorbância para testes com Fenton com emulsão sintética tratadas por diferentes condições experimentais.

Condições	Abs (254nm)
Bruto	0,8420
DQO : H ₂ O ₂ 1:2	0,8356
Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ 1:5	0,4820
Fe ²⁺ : H ₂ O ₂ 1:10	0,3689

Nota-se que em todas as condições testadas houve uma redução na medida de ABS_{254nm} indicando a degradação de compostos aromáticos e conseqüente redução de compostos orgânicos presentes na solução, sendo a proporção Fe²⁺ : H₂O₂ 1:10 a que obteve melhor resultado. É possível notar também a grande diferença de eficiência do processo Fenton quando comparado ao tratamento realizado com H₂O₂ na proporção 2:1 em relação a DQO.

6. CONCLUSÕES

Nas condições do presente estudo, pode-se concluir que o processo oxidativo avançado H_2O_2/UV mostrou-se efetivo para degradar/remover O&G na AP real e sintética. Foram otimizadas as condições operacionais do processo e verificou-se que, sem a necessidade de ajuste do pH, a decomposição do peróxido de hidrogênio em radicais hidroxilas ocorre tanto em sistemas de baixa quanto média pressão. A dosagem ótima de H_2O_2 foi estipulada pela relação mássica direta com a DQO da amostra (1:1). O excesso de oxidante não favoreceu a remoção de O&G. Para os testes com a amostra de AP sintética foi possível obter uma emulsão estável com o Turrax.

Os resultados obtidos nos experimentos com reagente Fenton mostraram que o tratamento também foi efetivo para remover/degradar O&G na AP sintética. Verificou-se que assim como no POA com H_2O_2/UV houve grande eficiência na remoção de TOG e peróxido residual, atingindo 100% de remoção. A dosagem ótima de Fe^{2+} recomendada é estipulada pela relação mássica direta com o H_2O_2 adicionado a amostra (1:10), utilizando a menor quantidade de Fe^{2+} , e conseqüentemente diminuindo os custos do processo.

Com isso, podemos concluir que o processo Fenton seria mais indicado em relação ao processo H_2O_2/UV , já que se apresenta como uma solução de custo menos elevado devido a sua simplicidade de aplicação, uma vez que a reação ocorre em temperatura e pressão ambientes, podendo ser mais facilmente aplicado ao tratamento da água produzida na indústria de petróleo e gás.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRIGUEZ, J. Mecanismo e Aplicações da Reação de Fenton Assistida por Compostos Fenólicos Redutores de Ferro. *Química Nova*, 2007.

AHMADUNA, F., PENDASHTEH, A., ABDULLAH, L.C., BIAK, D.R.A, MADAENI, S.S., ABIDIN, Z.Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials* 170, 530–551, 2009.

ALMEIDA, Flávia Bartira Pedro da Silva. Estudo do tratamento de água de produção de petróleo utilizando unidade de separação por biosorção. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2014.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI R.; GAYDECZKA B.; GRANATO A. C.; MALPASS G. R. P. “Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais”. *Revista Ambiente & Água* vol. 11, n. 2, p.387-401. 2016.

CAMPOS, J. C.; BORGES, R. M. H.; OLIVEIRA FILHO, A. M.; NOBREGA, R. SANT’ANNA, G. L - Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, v.36, 95-104, 2002.

CAMPOS, J.C., Processos combinados aplicados ao tratamento de água de produção de petróleo. Tese de Doutorado. Programa de Engenharia Química. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2000

CONAMA, 2007. *Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente*, CONAMA nº 393.

CONAMA, 2008. *Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente*, CONAMA nº 396.

CONAMA, 2011. *Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente*, CONAMA nº 430.

DEZOTTI, M. (Coord.). Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Rio de Janeiro: E-papers, 2008.

FREITAS, Jessica Isabelle de Souza. Tratamento de água produzida utilizando técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido com mistura de polieletrólitos e

moringa olífera. 2016. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

GOMES, Emiliano Almeida. Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo Fenton. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.

GUERRA, R.G. “Estudo do lodo gerado em reator biológico, pelo tratamento da água de produção do petróleo, no terminal marítimo Almirante Barroso, município de São Sebastião, SP. visando sua disposição final”. Tese de Doutorado UNESP, Rio Claro – SP, 2009.

JUCÁ, T. D. A. Comparação de Metodologias para Análises de Teor de Óleos e Graxas (TOG) em águas de produção. DEQ/ UFRN. Natal, 2007.

JULIO, M.; NEVES, E. F. A.; TROFINO, J. C.; BERNARDO, L. Emprego do Reagente de Fenton como Agente Coagulante na Remoção de Substâncias Húmicas de Água por Meio da Flotação por Ar Dissolvido e Filtração. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 11, n. 3, p. 260-268, 2006.

MOTTA, A.R.P., BORGES, C.P., KIPERSTOK, A., ESQUERRE, K.P., ARAUJO, P.M., BRANCO, L.P.N., “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.

NOGUEIRA R.F.P., OLIVEIRA M.C., PATERLINI W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. *Talanta*, 2005, 66, 86.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, R. C. G. **Estudos de Variáveis Operacionais e Interfaciais na Flotação de Óleo por Gás Dissolvido**. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, p. 1-84, 2006. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380500326564>

POLEZI, MAURÍCIO. Aplicação de processo oxidativo avançado (H₂O₂/UV) no efluente de uma ete para fins de reuso. 2003. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Campinas –SP. 2003.

ROSA, J. J. Desenvolvimento de um Novo Processo de Tratamento de Águas Oleosas – Processo FF. *XIX Prêmio Jovem Cientista*, 2003.

RUAS, D. B. Aplicação do processo oxidativo avançado H₂O₂/UV como pós-tratamento de reator anaeróbio em efluente de indústrias de celulose *kraft* branqueada. 2008. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

SHIN, S.; YOON, H.; JANG, J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 178-182, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2008.08.027>

SPE (Society of Petroleum Engineers). <http://www.spe.org/industry/challenges-in-reusing-produced-water.php>, acessado em 29/09/2015

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

TELLEZ, G. T., KHANDAN, N., A Biological Field Treatment Process for Removing Hydrocarbons from Oilfield Produced Waters, In *The Ninth International Symposium of Gas, Oil and Environmental Biotechnology*, pp 1-14, Rio de Janeiro, 1996.

WESCHENFELDER, SILVIO EDEGAR. Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo. 2015. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.