



Avaliação de Processo Oxidativo Avançado para
Redução de Ecotoxicidade de Aditivos Presentes
na Água Produzida de Petróleo Utilizando o
Organismo *Vibrio fischeri*

Beatriz Tsuruta Gomes

Projeto de Final de Curso

Orientadoras

Profa. Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Alyne Moraes Costa, D. Sc.

Novembro de 2021

***Avaliação de Processo Oxidativo Avançado para Redução de
Ecotoxicidade de Aditivos Presentes na Água Produzida de Petróleo
Utilizando o Organismo Vibrio fischeri***

Beatriz Tsuruta Gomes

Projeto de Final de Curso submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química.

Aprovado por:

Marcelo Mendes Viana, D.Sc.

Sarah Dario Alves Daflon, D.Sc.

Orientado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.

Alyne Moraes Costa, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Novembro, 2021

CIP - Catalogação na Publicação

G633a Gomes, Beatriz Tsuruta
Avaliação de Processo Oxidativo Avançado para
redução de ecotoxicidade de aditivos presentes na
água produzida de petróleo utilizando o organismo
Vibrio fischeri / Beatriz Tsuruta Gomes. -- Rio de
Janeiro, 2021.
88 f.

Orientador: Juacyara Carbonelli Campos.

Coorientador: Alyne Moraes Costa.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2021.

1. Água Produzida. 2. Processo Oxidativo
Avançado. 3. Aditivo Químico. 4. Ecotoxicidade. 5.
Petróleo. I. Campos, Juacyara Carbonelli , orient.
II. Costa, Alyne Moraes , coorient. III. Título.

Eu dedico esse trabalho aos meus pais, Silvia e Mauricio, e ao meu namorado, Tauan, por todo o amor, apoio e por acreditarem que sou capaz.

“Levanto os meus olhos para os montes
e pergunto:
De onde me vem o socorro?
O meu socorro vem do Senhor,
que fez os céus e a terra.”

Salmos 121

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, a quem entrego minha vida e que, com toda sua bondade e misericórdia, me guia e me abençoa em cada passo.

À minha mãe, Silvia, por ser peça-chave na minha educação, por sempre ter sido exemplo, pela sua incansável dedicação e incentivo. Muito obrigada por me confortar nos momentos mais difíceis, por me mostrar que existe jeito para tudo e, sem medir esforços, me ajudar a encontrar a melhor solução.

Ao meu pai, Mauricio, pelas conversas e pelo colo que eu precisei em tantas noites viradas de estudo. Obrigada, especialmente, pelas orações que fez comigo e por mim. E por sempre me lembrar de ser forte e corajosa.

À Juju que, por vezes, de maneira muito especial, me acolheu com as mais doces palavras de conforto.

Ao Tauan que, com muito amor e muita paciência, me acompanhou, me ensinou e me incentivou a fazer o meu melhor. Obrigada por estar sempre por perto. Assim, tudo ficou mais fácil, mais leve. E obrigada por sonhar esse sonho junto comigo.

À minha querida avó Bete pelas orações sem as quais eu sequer entrava nas salas de prova. A mansidão que eu senti quando precisei, com certeza, veio delas.

Aos meus melhores amigos de toda a vida, Brenda, Douglas, Gabriel, Gabriela e Mari, agradeço por todo amor, amizade e companheirismo. Obrigada pela compreensão nos meus momentos de ausência e pela companhia nos altos e baixos dessa jornada.

Aos meus queridos amigos, nosso intitulado “bonde do fundão”, por todos os momentos que compartilhamos ao longo desses anos. Pelas incontáveis horas de estudos e momentos de desespero, mas principalmente por toda a diversão, pelas melhores risadas, os cafés no Betão, os necessários momentos de descontração e o convívio diário.

Às minhas orientadoras: professora Juacyara, pelo apoio, oportunidade, paciência, solicitude e direcionamentos, e Alyne, por todo o apoio do início ao fim deste trabalho, pela disponibilidade em estar presencialmente no laboratório comigo, por toda a ajuda, contribuição e pelos conhecimentos e vivências compartilhados.

Aos professores que fizeram grande diferença em minha vida, em especial à professora Raquel Massad que, entre outros ensinamentos, me mostrou uma forma mais gentil de olhar para essa experiência que é a graduação.

À Banca Examinadora, pelo interesse e disponibilidade para avaliação deste trabalho.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau de Engenharia Química.

AVALIAÇÃO DE PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO PARA REDUÇÃO DE ECOTOXICIDADE DE ADITIVOS PRESENTES NA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO UTILIZANDO O ORGANISMO *VIBRIO FISCHERI*

Beatriz Tsuruta Gomes

Novembro, 2021

Orientadoras:

Profa. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc. (EQ-UFRJ)

Alyne Moraes Costa, D.Sc.

A indústria petrolífera gera como principal efluente a água produzida, que se trata da combinação da água de formação, água de injeção, água de condensação e de aditivos químicos adicionados durante as atividades de exploração e produção do petróleo e gás. O descarte de tal efluente sem o tratamento adequado pode provocar uma série de alterações na qualidade da água do mar, desencadeando diversos danos ao ecossistema aquático. Por meio de ensaios ecotoxicológicos agudos com a bactéria marinha *Vibrio fischeri*, foi investigado o efeito tóxico do aditivo químico inibidor de corrosão, amplamente utilizado pela indústria petrolífera com a função de evitar e/ou minimizar o aparecimento e o desenvolvimento de processos corrosivos. A amostra salina sintética dosada com o inibidor de corrosão apresentou elevado potencial tóxico agudo a bactéria *Vibrio fischeri*, com valor de CE50_{30min} igual a 11,41% e CE20_{30min} igual a 5,59%. A partir deste fato, foi proposto reduzir ou remover a ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*, considerando as limitações de espaço, peso e deslocamento existente em instalações *offshore* (que são maioria no país), conduzindo ensaios de tratabilidade para amostra salina sintética dosada com o aditivo, com a oxidação avançada utilizando H₂O₂/UV. Com a adição escalonada do oxidante, ou seja, adicionando volumes do oxidante ao longo do processo, tendo como referência a concentração de carbono orgânico na amostra bruta e utilizando-se a razão COT:H₂O₂ de 1:4, foi realizada a adição de peróxido de hidrogênio a cada 5 horas, em um período total de 20 horas de reação, e foi aplicada dose de UV de, aproximadamente, 3360 kJ/m². Desta forma, foi possível alcançar o valor de CE50_{30min} acima de 100% e CE20_{30min} igual a 41,26%, reduzindo significativamente a ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* e, portanto, evidenciando a eficiência deste processo.

ÍNDICE

| | | |
|---------|--|----|
| 1. | Introdução..... | 10 |
| 2. | Objetivos | 13 |
| 2.1 | Objetivo geral | 13 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 13 |
| 3. | Revisão bibliográfica..... | 14 |
| 3.1 | Petróleo no Brasil e no mundo: breve histórico..... | 14 |
| 3.2 | Processos de extração e produção de petróleo | 15 |
| 3.3 | Água produzida..... | 17 |
| 3.3.1 | Origem da água produzida..... | 17 |
| 3.3.2 | Composição química da água produzida | 18 |
| 3.3.3 | Aditivos químicos..... | 20 |
| 3.3.3.1 | Tensoativo..... | 21 |
| 3.3.3.2 | Sequestrante de H ₂ S..... | 22 |
| 3.3.3.3 | Biocida | 23 |
| 3.3.3.4 | Inibidor de corrosão | 24 |
| 3.3.4 | Impactos ambientais da água produzida..... | 26 |
| 3.4 | Ecotoxicologia aquática e ensaios ecotoxicológicos | 28 |
| 3.4.1 | Avaliação da ecotoxicidade da água produzida nos organismos aquáticos..... | 30 |
| 3.4.1.1 | Uso da bactéria marinha luminescente <i>Vibrio fischeri</i> como organismo-teste | 31 |
| 3.5 | Requisitos legais para descarte da água produzida de petróleo | 32 |
| 3.6 | Processos de tratamento da água produzida..... | 33 |
| 3.6.1 | Processos oxidativos avançados e sua aplicabilidade..... | 35 |
| 3.6.1.1 | Peróxido/UV | 38 |
| 4. | Materiais e métodos | 41 |
| 4.1 | Etapas do estudo | 41 |
| 4.2 | Aditivos químicos | 41 |
| 4.3 | Preparo e preservação das amostras salinas sintéticas..... | 42 |
| 4.4 | Ensaio de tratabilidade com Peróxido/UV | 43 |
| 4.4.1 | Adição escalonada do oxidante | 45 |
| 4.5 | Dosagem de H ₂ O ₂ | 47 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.5.1 | Solução de permanganato de potássio 0,02 mol/L | 47 |
| 4.5.2 | Solução de oxalato de sódio 0,05 mol/L..... | 48 |
| 4.5.3 | Solução de ácido sulfúrico 20% | 48 |
| 4.5.4 | Padronização da solução de permanganato de potássio 0,02 mol/L..... | 48 |
| 4.5.5 | Padronização da solução de peróxido de hidrogênio | 49 |
| 4.5.6 | Solução de metavanadato de amônio 62 mmol/L..... | 50 |
| 4.5.7 | Curva padrão de peróxido de hidrogênio | 50 |
| 4.6 | Caracterização físico-química das amostras salinas sintéticas | 51 |
| 4.7 | Ensaio de ecotoxicidade aguda com a bactéria <i>Vibrio fischeri</i> | 51 |
| 4.8 | Avaliação da eficiência dos ensaios de tratabilidade com Peróxido/UV..... | 53 |
| 5. | Resultados e discussão | 55 |
| 5.1. | Caracterização físico-química e avaliação da ecotoxicidade aguda das amostras sem tratamento | 55 |
| 5.2 | Caracterização físico-química e avaliação da ecotoxicidade aguda das amostras tratadas com Peróxido/UV | 57 |
| 5.3 | Ensaio específico de tratabilidade com adição escalonada do oxidante..... | 61 |
| 5.3.1 | Caracterização físico-química e avaliação da ecotoxicidade aguda da amostra de inibidor de corrosão tratada com Peróxido/UV..... | 62 |
| 6. | Conclusão | 67 |
| 7. | Referências bibliográficas | 68 |
| | APÊNDICE A – Curva de calibração para determinação de H ₂ O ₂ residual | 85 |
| | APÊNDICE B – Carta-controle da bactéria <i>Vibrio fischeri</i> em relação ao ZnSO ₄ .7H ₂ O..... | 86 |
| | APÊNDICE C – Resultados de caracterização físico-química das amostras tratadas com Peróxido/UV | 87 |

1. Introdução

No final do século XIX, a partir da invenção dos motores a gasolina e a diesel, foi retomado o interesse econômico pelo petróleo (DEBEIER, 1993), antes utilizado apenas para obtenção do querosene e usado em lampiões como substituto do óleo destilado do carvão mineral e do óleo de baleia (NASCIMENTO *et al.*, 2011).

Com esta nova aplicação, o petróleo tornou-se a principal fonte de energia e receita em todo o mundo (BP GLOBAL, 2019) e originou uma das mais ricas indústrias do planeta (ORTIZ NETO *et al.*, 2007), que passou a desenvolver atividades de exploração e produção deste óleo cada vez em maiores escalas.

Apesar de, atualmente, haver investimentos em fontes alternativas, o petróleo e o gás natural mantêm expressivas contribuições na matriz de produção de energia primária nacional, representando 57,8% do total produzido, segundo balanço energético de 2020, divulgado pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE (2020).

O petróleo e o gás natural são fontes não renováveis de energia, oriundos da decomposição natural de matérias orgânicas ao longo de milhares de anos (PIMENTEL, 2010). Para obtenção destes, as atividades de exploração e produção de petróleo e gás são divididas entre duas modalidades: *onshore* e *offshore*, sendo as atividades em ambiente terrestre ou área localizada em terra denominadas de *onshore* e as atividades em ambiente marinho, zona de transição terra-mar ou área localizada no mar, *offshore*, conforme definição no Decreto Federal nº 8.437 de 22 de abril de 2015. De acordo com dados da Agência Nacional de Petróleo – ANP (2020), a produção marítima corresponde, em média, a 97% do total do petróleo obtido, comparado a apenas 3% proveniente da produção em terra.

Dada a complexidade das atividades de extração e produção e o grande impacto que é gerado ao meio ambiente, é necessária atenção ao potencial poluidor de tais atividades, sobretudo no que diz respeito a expressiva geração de resíduos, sendo a água produzida um dos principais resíduos gerados (BRETAS, 2011). A corrente de efluentes líquidos de maior volume associada à produção de petróleo e gás corresponde a água produzida (AMINI *et al.*, 2012).

A mistura de água de formação, água de injeção, água de condensação (no caso de poços de gás natural) e de aditivos químicos é conhecida como água produzida ou água de produção (AP) (JACOBS, 1992). Compostos orgânicos e inorgânicos e diversas substâncias químicas estão presentes na água produzida e, por isso, seu descarte pode causar grandes danos ambientais. Diante disso, como forma de proteção ao ecossistema aquático, os padrões de

lançamento de efluentes em corpos hídricos receptores são estipulados pela legislação ambiental vigente através da Resolução CONAMA 393/2007 (BRASIL, 2007).

Os aditivos químicos presentes na AP são adicionados durante as atividades de exploração e produção do petróleo. Estes aditivos apresentam uma ampla variedade de impactos ao meio ambiente, a depender do tipo de químico e de sua concentração (REIS, 1996).

Segundo Ko & Day (2004) e Fraser & Ellis (2009), o descarte de água produzida pode ser a causa das alterações observadas na qualidade da água do mar. Tais alterações são consequência do aumento da concentração de poluentes na coluna d'água e da contaminação do sedimento marinho, o que pode estar causando danos à comunidade bentônica e seu habitat, em virtude da tendência dos bentos a acumular altas concentrações de hidrocarbonetos em seus tecidos e, desta forma, contribuem para a contaminação de toda a cadeia trófica.

No ano de 2020, 1,1 bilhão de metros cúbicos de água produzida foram gerados nas unidades de produção marítima nacionais, segundo Dados de Exploração e Produção divulgados pelo Ministério de Minas e Energia no portal eletrônico do Governo Federal (BRASIL, 2021).

Diante deste contexto e, principalmente, motivada pelas constantes ocorrências de compostos orgânicos - e de seus efeitos tóxicos - no ambiente marinho, se tornou crescente a preocupação com a contaminação deste ecossistema (BENOLIEL, 1986). Em busca de dirimir os impactos causados pelo descarte de água produzida, que contribuem com cerca de 2 a 5% da poluição do ambiente marinho (CHANDRASEKARAN, 2016) e com a finalidade de atender às regulamentações ambientais de descarte, o estudo por tecnologias de gerenciamento e tratamento desse efluente torna-se fundamental. Especialmente considerando a crescente demanda por energia em todo o mundo e a conjectura de aumento da produção de petróleo ao longo dos próximos anos.

Hansen & Davies (1994) estudaram diversas tecnologias para o tratamento da água produzida oriunda dos reservatórios de óleo e gás, como: adsorção em zeólitas sintéticas e em carvão ativado, filtração em membrana, arraste de ar (por gás ou vapor), troca iônica para remoção de metais pesados e tratamento biológico para remoção de matéria orgânica, entretanto, nenhum dos sistemas avaliados se mostrou eficiente em remover os poluentes em sua totalidade.

Por outro lado, a eficiência na degradação de poluentes presentes em água residuais e efluentes industriais foi evidenciada por Araújo *et al.* (2016) em levantamento bibliográfico acerca dos processos oxidativos avançados (POA). Segundo o estudo, os POAs foram classificados como processos estratégicos, dos pontos de vista técnico, econômico e ambiental

para a degradação de tais poluentes. Nas últimas décadas, foi reconhecida e validada a importância das reações envolvendo o radical hidroxila no meio ambiente, em sistemas biológicos e processos químicos, incluindo o tratamento de resíduos (PIGNATELLO *et al.*, 2006). E no estudo de Araújo *et al.* (2016), os POAs fotoquímicos foram apontados como capazes de degradar ou destruir a mais alta porcentagem de poluentes, devido à associação da irradiação UV com agentes oxidantes fortes.

Segundo afirma Zheng (2016), diferentemente de instalações *onshore*, as limitações de espaço, peso e deslocamento que existe em instalações *offshore* precisam ser consideradas na escolha pela tecnologia que será empregada no tratamento da água produzida, limitando e aumentando, portanto, a complexidade deste processo.

Nessa perspectiva, os processos oxidativos avançados, sendo uma tecnologia versátil e eficiente, leve e compacta, com simples condições operacionais, destacam-se como uma promissora alternativa aos métodos tradicionais de tratamento de água produzida em instalações marítimas.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência de ensaios de tratabilidade com o processo oxidativo avançado H_2O_2/UV na redução ou remoção da ecotoxicidade aguda de amostras salinas sintéticas dosadas com aditivos químicos, utilizando a bactéria *Vibrio fischeri* como organismo-teste.

2.2 Objetivos específicos

- I. Caracterizar, por meio de ensaios físico-químicos, os principais aditivos químicos utilizados nas atividades de exploração e produção de petróleo, tais como: tensoativo, sequestrante de H_2S , biocida e inibidor de corrosão, dosados em amostras salinas sintéticas;
- II. Investigar a ecotoxicidade aguda dos principais aditivos químicos utilizados nas atividades de exploração e produção de petróleo, tais como: tensoativo, sequestrante de H_2S , biocida e inibidor de corrosão, dosados em amostras salinas sintéticas, utilizando a bactéria marinha *Vibrio fischeri*;
- III. Avaliar a tratabilidade com H_2O_2/UV das amostras salinas sintéticas dosadas com os aditivos químicos, tendo como meta a redução ou remoção da ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*;
- IV. Avaliar as melhores condições de ensaios de tratabilidade com H_2O_2/UV para a amostra salina sintética dosada com o aditivo químico que apresenta maior potencial tóxico agudo para a bactéria *Vibrio fischeri*.

3. Revisão bibliográfica

3.1 Petróleo no Brasil e no mundo: breve histórico

A exploração comercial do petróleo foi iniciada em 1859, na Pensilvânia, nos Estados Unidos. Descoberto pelo Coronel Edwin Drake, o primeiro reservatório de petróleo era próximo a superfície e foi perfurado com um sistema de percussão movido a vapor. Esse episódio deu início à busca pelo óleo e à descoberta de diversos reservatórios no mundo (THOMAS, 2001; MORAIS, 2013).

O método de percussão era o único método de perfuração conhecido e utilizado até que, mais tarde, foi desenvolvido o método rotativo de perfuração. Este foi utilizado pela primeira vez em 1900, no Texas (EUA), o que caracterizou um grande marco na história do petróleo (THOMAS, 2001).

No Brasil, 30 anos depois, foi encontrado o primeiro reservatório de petróleo no país, pelo engenheiro agrônomo Manoel Inácio de Basto em Salvador, Bahia. A partir dessa descoberta, inúmeras medidas institucionais sobre as atividades de exploração foram instauradas até que, em 1953, foi oficializado o monopólio estatal sobre a atividade petrolífera, junto da criação da Petrobras (GURGEL *et al.*, 2013).

Conforme afirmado por Ortiz Neto (2007), a indústria do petróleo, concomitantemente a indústria química, foram as primeiras indústrias a utilizar a ciência como instrumento de crescimento econômico. Os Estados Unidos foram pioneiros no processo de aprendizagem científica na indústria de petróleo (FREEMAN E SOETE, 1997), logo, foram cientistas americanos os que primeiro obtiveram os fundamentos científicos necessários ao uso e exploração do petróleo. Entretanto, tais fundamentos e todo o avanço científico não foram suficientes para viabilizar a produção de petróleo no Brasil. Isso porque, no Brasil, a grande maioria das reservas petrolíferas são localizadas em mar, e não em terra, como ocorre nos Estados Unidos. Diante disso, no final da década de 1960, a Petrobras passou a desenvolver projetos de extração iniciando a exploração de petróleo em águas profundas (GURGEL *et al.*, 2013). Com as tecnologias desenvolvidas ao longo dos anos seguintes, o Brasil tornou-se líder mundial na exploração e produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas e, com isso, importantes campos foram descobertos, fazendo o território brasileiro autossuficiente em petróleo, ou seja, capaz de suprir a demanda interna de petróleo e derivados (MORAIS, 2013).

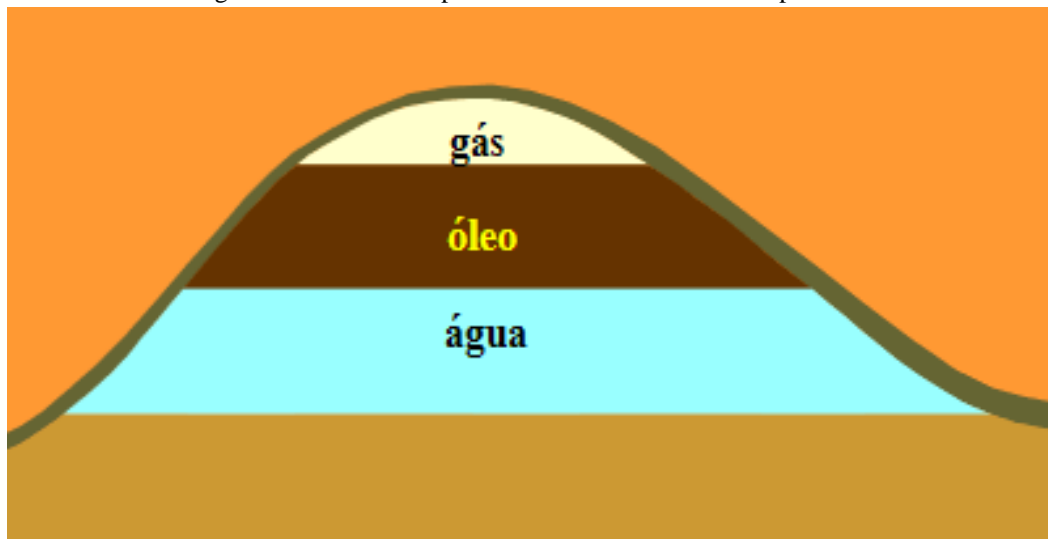
3.2 Processos de extração e produção de petróleo

O petróleo é encontrado na natureza no interior de pequenos poros de rochas sedimentares. Essas rochas foram formadas, durante milhões de anos, pela acumulação e desagregação de sedimentos e pela decomposição de restos de vegetais, micro-organismos, algas e animais (MORAIS, 2013). Originalmente, o petróleo é formado em rochas-fonte que, eventualmente, passam por processos de compactação ou de micro-fraturamento, fazendo com que o óleo migre através dos poros das chamadas rochas-reservatório, até ser contido em rochas selantes (THOMAS, 2004). Assim, é formado o reservatório de petróleo e é a partir dele que o petróleo é extraído, caso as condições de porosidade da rocha e a quantidade acumulada de material configure uma jazida comercial (SILVA *et al.*, 2007).

Não somente petróleo é encontrado quando um reservatório é explorado. Conforme constatado por Silva *et al.* (2007), a depender da localização e da pressão em tal reservatório, encontram-se, juntamente ao petróleo, o gás natural e água salgada.

Quanto à disposição destes três fluidos: o gás natural, comumente, ocupa as zonas mais altas do interior do reservatório, o petróleo ocupa a zona intermediária e a água, em consequência da diferença de densidade e do fato de água e óleo não serem miscíveis entre si, ocupa as zonas mais baixas (SILVA *et al.*, 2007), conforme esquematizado na Figura 1.

Figura 1- Estrutura simplificada de um reservatório de petróleo



Fonte: Silva *et al.*, 2007

Devido à necessidade de grandes investimentos, de estudos e de tecnologias sofisticadas, a atividade de exploração de petróleo é considerada essencialmente arriscada e de custo elevado, sendo a produção *offshore* mais complexa quando comparada a *onshore* (KIMURA, 2005). Dentre todas as fases exploratórias de petróleo, a mais custosa é exatamente

a fase de perfuração de poços (PAIVA, 2013). Segundo Almeida (2003), de 40% a 80% dos custos de exploração e desenvolvimento de um campo de petróleo corresponde unicamente aos custos de perfuração, variando de acordo com a região explorada. Esse trabalho exige boa coordenação entre as atividades e precisa ser realizado ininterruptamente.

Segundo Gurgel *et al.* (2013), os poços são canais pelos quais fluem os fluidos presentes nas formações para a superfície. E para que seja possível manter e controlar o fluxo desses fluidos, são necessários diversos métodos e equipamentos. Atualmente, são variadas as opções de mecanismos que podem ser usados para auxiliar no escoamento dos fluidos até a superfície. Os poços são classificados de acordo com sua finalidade. De acordo com Sacramento (2012), os poços de exploração são aqueles responsáveis por extrair o petróleo dos reservatórios; os poços de exploração destinam-se a coleta de dados para estudos geológicos que viabilizam descobertas de novos campos de petróleo e os poços ditos especiais são todos os outros tipos de poços, ou seja, aqueles que não têm finalidade de buscar tampouco de extrair petróleo. Como exemplo de poços especiais tem-se os usados para injeção de água.

Uma premissa para que ocorra a produção de um poço é que o espaço poroso, anteriormente ocupado pelo óleo ou gás, seja preenchido por algum outro material, porque, assim, a extração ocorre a partir da descompressão dos fluidos no reservatório e deslocamento do mesmo por esse outro fluido, além de não afetar estruturalmente a área explorada (PAIVA, 2013). Ou seja, inicialmente, o petróleo escoou pelo poço por diferença de pressão, mas, conforme ele é extraído, a diferença de pressão diminui, de modo que se torna necessário um procedimento para empurrar o óleo restante. Muitas vezes, em plataformas *offshore*, esse procedimento é a injeção da própria água do mar ou da água produzida previamente tratada.

Após a etapa de perfuração, há a possibilidade de haver ou não a etapa de completação final do poço. Trata-se do conjunto de etapas realizadas no poço perfurado a fim de transformá-lo em uma unidade produtora. Segundo Paiva (2013), esse conjunto de etapas compreende, sobretudo, os serviços de revestimento do poço com a coluna de produção, cimentação, canhoneio e instalação de equipamentos de superfície de controle.

Os campos petrolíferos não necessariamente são localizados próximos dos terminais e refinarias de petróleo e gás, sendo necessário transportá-lo (CURBELO, 2002). No entanto, o petróleo recém-extraído possui diversas impurezas, água e sais agregados a ele, o que pode dificultar e comprometer seu transporte até a refinaria, devido a possibilidade de formar incrustações e corrosões nas tubulações. Segundo Paiva (2013), com a finalidade de prevenir isso, é realizado um tratamento primário composto por decantação simples e desidratação do petróleo a partir da adição de desemulsificante. Após tais procedimentos, o petróleo é enviado

às refinarias para ser transformado nos produtos conhecidos: nafta, diesel, querosene de aviação, gasolina, gás liquefeito de petróleo, lubrificantes, entre outras substâncias que serão matéria-prima de diversos outros produtos.

3.3 Água produzida

3.3.1 Origem da água produzida

Durante o processo de produção do petróleo e do gás natural no interior das rochas, há também a formação da água produzida (AP) ou água de produção de petróleo, que são termos sinônimos. Trata-se de água presa nas formações subterrâneas e que é trazida à superfície juntamente com o petróleo e o gás natural (VEIL, 2004).

Antes de ser iniciado o processo de exploração e produção no reservatório, ou seja, antes dos fluidos serem trazidos à superfície, tem-se a chamada água de formação ou água conata, que corresponde a parte da água que constitui a água produzida, sendo inclusive a parcela mais significativa (GOMES, 2014). Já a outra parte é proveniente da reinjeção nos poços de produção para recuperação de pressão no momento da exploração do petróleo (BRETAS, 2011).

Conforme afirma Al-Ghouti *et al.* (2019), a água produzida pode ser classificada como água produzida a partir de gás natural, a partir de campo petrolífero ou a partir de gás de leito de carvão, a depender de sua origem. Além dessas possibilidades, a água produzida pode ter sua origem em aquíferos, que são acumulações de água localizados ao lado das formações portadoras de petróleo (THOMAS, 2004).

Para Silva *et al.* (2007), devido à distribuição de fases no interior de um reservatório de petróleo e das condições necessárias para exploração, não é possível extrair somente o óleo ou somente o gás, sempre serão juntamente extraídos água e sedimentos, em quantidades variadas, além de outros compostos, tais como os contaminantes CO₂ e H₂S, que podem estar presentes em fase gasosa ou mesmo dissolvido na fase líquida.

A quantidade de água produzida associada ao petróleo em um poço, segundo afirma Thomas (2001), pode variar bastante, indo de 50% a 100%, no caso de poços no final de sua vida econômica. Isso porque, ao passo que o poço se aproxima do final de sua vida econômica, se torna maior a quantidade de água produzida contida nele.

Além do volume de água produzida presente no poço, o que também pode variar consideravelmente é sua composição ou qualidade (MOTTA *et al.*, 2013). Segundo Fakhru'l-razi *et al.* (2009), as propriedades físicas e químicas da água produzida são afetadas por alguns

fatores, como: a localização geológica do poço, sua formação geológica, o tempo de vida desse reservatório e o tipo do hidrocarboneto produzido por ele.

3.3.2 Composição química da água produzida

A água produzida é comumente composta por diversos íons, como: ferro, cloreto, bicarbonato, sulfato; por compostos orgânicos dissolvidos e dispersos, como: hidrocarbonetos, ácidos orgânicos e fenóis; por gases dissolvidos, como: dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, oxigênio e, também, contém microrganismos, altos teores de sólidos, óleos e produtos químicos residuais da produção, como: coagulantes, floculantes, inibidores de incrustação e corrosão, biocidas e quebradores de emulsão e de espuma, que interferem em sua qualidade e lhe conferem certa corrosividade (CURBELO, 2002; MOTTA *et al.*, 2013; GOMES, 2014). Segundo afirmam Farag & Harper (2014), a água produzida apresenta salinidade quatro vezes superior à da água do mar, além de conter certa quantidade de poluentes, metais pesados e radioatividade, a depender do reservatório da qual foi retirada. O Quadro 1 apresenta, de forma compilada, os principais componentes constituintes da água produzida.

Quadro 1 – Principais componentes da AP

| Componentes | Observações | Referência |
|-------------------------------|--|---------------------------|
| Óleos dissolvidos e dispersos | Mistura de vários compostos, como: BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), NFD (naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos), HPA (hidrocarbonetos poliaromáticos) e fenóis, podendo estar presente na água sob a forma de óleo livre (gotas de grande diâmetro, acima de 100 µm), óleo emulsionado (gotas de pequeno diâmetro, entre 100 e 20 µm) e óleo solúvel (menos insolúveis em água). | Bader (2007) |
| Ácidos orgânicos | Os ácidos orgânicos na AP são ácidos mono- e di-carboxílicos (-COOH) de hidrocarbonetos saturados (alifáticos) e aromáticos. O mais abundante é, geralmente, o ácido fórmico ou acético. | Neff <i>et al.</i> (2011) |
| Gases dissolvidos | Os gases comumente presentes na AP são: gás natural (metano, etano, propano e butano), CO ₂ , O ₂ e H ₂ S. Com exceção do O ₂ , estes gases são naturalmente formados pela atividade de bactérias ou por reações químicas. Já o O ₂ é incorporado na composição da AP quando esta é trazida à superfície. | Stewart & Arnold (2011) |

Continuação do Quadro 1 – Principais componentes da AP

| Componentes | Observações | Referência |
|-----------------------------|---|------------------------------------|
| Minerais dissolvidos | Geralmente presente em ampla gama de íons (cátions e ânions), metais pesados e materiais radioativos. Cátions como: Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Fe ²⁺ e ânions como: Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ afetam a química da AP em termos de capacidade tampão, salinidade e potencial de incrustação. A AP contém, também, traços de vários metais pesados, como: cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco. E materiais radioativos de ocorrência natural (NORM), sendo o ²²⁶ Ra e o ²²⁸ Ra os mais abundantes na AP. | Fakhru'l-Razi <i>et al.</i> (2009) |
| Produtos químicos residuais | Produtos químicos são usualmente adicionados durante o a produção de óleo e gás com o objetivo tanto de corrigir problemas operacionais, quanto de facilitar o processo de extração e o processo de separação entre óleo, gás e água. A necessidade de tais produtos químicos é avaliada para cada processo e exemplos destes são: desemulsificantes, dispersantes, biocidas, inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, floculantes, antiespumantes, coagulantes, entre outros. | Al-Ghouti <i>et al.</i> (2019) |
| Microrganismos | Em virtude da elevada presença de compostos tóxicos na AP, poucos microrganismos sobrevivem, entre eles estão as bactérias redutoras de sulfato (BRS) e bactérias anaeróbias. | Fakhru'l-Razi <i>et al.</i> (2009) |

Carvalho (2011) realizou um estudo de caracterização da água produzida na indústria de petróleo e, conforme os componentes principais extraídos da análise estatística realizada, constatou que as características gerais desse efluente são: presença de cloretos, o que configura sua alta condutividade e salinidade, presença de matéria orgânica e de compostos nitrogenados, presença de óleos e graxas e valor de pH neutro a alcalino. Constatou, ainda, que a água produzida estudada se apresentou variável ao longo dos meses em que foi analisada, o que confirma sua variabilidade e complexidade.

A Tabela 1 apresenta as concentrações da gama de constituintes presentes na AP proveniente de campos petrolíferos localizados nos Estados Unidos.

Tabela 1 – Concentração dos principais constituintes da AP

| Constituintes | Concentração (mg/L) |
|------------------------------------|----------------------------|
| Parâmetros principais | |
| pH | 5,18–8,9 |
| Condutividade ($\mu\text{S/cm}$) | 838–1469 |
| Alcalinidade | 300–380 |
| Óleos e graxas | ND ¹ –92 |
| ²²⁶ Ra (Bq/L) | 0,1–9,7 |
| Metais | |
| Al | ND ¹ –0,06 |
| As | 0,17–0,857 |
| Ba | 0,07–7,4 |
| Ca | 4–52920 |
| Cd | 0,03–0,2 |
| Cl | 36–238534 |
| Cr | 0,1–1 |
| Cu | 0,33–2,68 |
| Fe | 0,1–0,5 |
| K | 1,6–42,6 |
| Mg | 2–5096 |
| Mn | 1,4–8,1 |
| Na | 405–126755 |
| Ni | 2,7–9,5 |
| Sr | 0,05–2,2 |
| Zn | 6,3–17,4 |
| Outros íons | |
| NO ₃ ⁻ | 1–2 |
| SO ₄ ²⁻ | 8–13686 |
| HCO ₃ ⁻ | 15–3501 |

Fonte: Adaptado de Alley *et. al.* (2011)

¹ ND – Não detectado.

3.3.3 Aditivos químicos

De acordo com Kelland (2004), durante a atividade de exploração e produção de petróleo é extraída dos reservatórios uma mistura composta por: hidrocarboneto líquido (óleo ou condensado), hidrocarboneto gasoso (gás natural bruto) e água. Essa mistura é, então, transportada desde o reservatório até a planta de processamento através de colunas tubulares, cabeça de poço e tubulações. Neste transporte, os três fluidos que compõem a mistura supracitada passam por significativas mudanças químicas e físicas, e as fases são separadas.

Depois de separadas, o óleo será exportado para a refinaria, o gás será processado e a água seguirá para tratamento a fim de remover impurezas. Todos esses processos podem levar a complicações, causando problemas químicos de produção que, ainda segundo Kelland (2004), podem ser separados em quatro grupos, sendo eles: problemas oriundos de incrustações, que corresponde a qualquer deposição indesejada de matéria (escamas, produtos de corrosão, ceras, asfaltenos, naftenos, bioincrustação e hidratos de gases); problemas decorrentes das propriedades físicas do fluido (alta viscosidade, formação indesejada de espumas e de emulsões), problemas relacionados à corrosão (comprometimento da integridade estrutural das instalações e, conseqüentemente, comprometimento da segurança dos trabalhadores envolvidos); e problemas ambientais e econômicos, decorrentes por exemplo do descarte inadequado de água oleosa contendo compostos tóxicos.

É neste contexto que se tem os aditivos químicos como alternativa para modificar ou minimizar esses cenários problemáticos, uma vez que os aditivos são responsáveis por alterações das propriedades dos fluidos, proporcionando condições mais ideais para que o processo de produção seja mais atrativo economicamente e seguro ambientalmente.

A seguir, serão detalhadas as funções e características dos aditivos químicos estudados.

3.3.3.1 Tensoativo

Baixas recuperações de petróleo durante o processo de produção utilizando a convencional técnica de injeção de fluidos podem ser decorrentes de uma elevada tensão interfacial entre o fluido injetado e o óleo. Isso porque, em casos de altas tensões interfaciais, a capacidade do fluido em expulsar o óleo do reservatório é bruscamente reduzida, reduzindo também a eficiência do processo. Em casos como este, o tensoativo é aplicado com a finalidade de se adsorver na interface de forma apropriada e, assim, reduzir a tensão interfacial (CURBELO, 2006).

Essa adsorção é possível em virtude da natureza anfifílica dos tensoativos, ou seja, são moléculas que apresentam característica hidrofílica e hidrofóbica, simultaneamente. Tais moléculas apresentam uma parte apolar ligada à uma parte polar, portanto, a primeira parte é solúvel em hidrocarbonetos, óleos e gorduras, enquanto a segunda, solúvel em água (SHENG, 2013).

Segundo Curbelo (2006), dependendo dos conceitos envolvidos e da área de aplicação, os tensoativos serão ditos surfactantes, dispersantes, detergentes, lubrificantes, emolientes, antiestáticos, entre outros, e em todas essas denominações, o objetivo principal dessa substância

é agir como conciliador entre compostos sem afinidade, através da conveniente alteração da tensão interfacial.

Conforme mostra a Figura 2, a parte apolar (também denominada cauda) geralmente trata-se de uma cadeia carbônica, já a parte polar (também denominada cabeça) trata-se de grupos iônicos (aniônicos ou catiônicos), não-iônicos e anfóteros (BAIN & COMPANY, 2014). É a natureza da parte polar que irá conferir aos tensoativos sua classificação (CURBELO, 2006).

Figura 2 – Representação da molécula de tensoativo



Fonte: Vale, 2009

3.3.3.2 Sequestrante de H₂S

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás incolor, extremamente tóxico, bastante inflamável e de odor desagradável característico, forte e penetrante (MAINIER & ROCHA, 2003). Consideravelmente solúvel em água, este gás em meio aquoso se comporta como ácido fraco e, em virtude disso, é corrosivo, reagindo com o aço nos poços, dutos e tubulações, causando corrosão do tipo pite, quebra por tensão e depósito de sulfeto de ferro, ocasionando problemas na indústria de petróleo e gás tanto *upstream*, quanto *downstream* (KELLAND, 2014).

Existem vários processos naturais que podem gerar H₂S e demais compostos sulfurados nos reservatórios como, por exemplo, mecanismo bacteriano, mecanismo termoquímico associado à oxidação de hidrocarbonetos, mecanismo termoquímico relativo ao craqueamento térmico de matéria orgânica rica em compostos que contém enxofre (MAINIER & RODRIGUEZ, 1994). Além do mecanismo de recuperação secundária de poços, onde é feita a reinjeção de água produzida, sendo esta rica em nutrientes e micro-organismos, provocando a saturação do gás sulfídrico nos campos petrolíferos (PORTELA, 2011). Segundo Portela (2011), os volumes de H₂S gerados por estes mecanismos dependem da disponibilidade da fonte e das condições geológicas prevaletentes.

O contato entre o H₂S e materiais e equipamentos industriais resulta em deteriorações e fraturas de materiais ferrosos com trágicas consequências. Levando em conta os problemas causados pela presença de H₂S no óleo cru, as companhias de petróleo vêm utilizando vários

métodos de remoção desse gás (PORTELA, 2011). Do ponto de vista de Nagl (1997), a escolha do processo que será utilizado na remoção do H₂S dependerá de alguns fatores, como: a composição da corrente gasosa, o teor de H₂S presente na corrente, o custo de energia envolvido no processo, a natureza dos contaminantes e a quantidade absoluta do H₂S que pode ser efetivamente removida.

Os métodos de remoção de H₂S são de crucial importância para a indústria petrolífera e os processos comercialmente aplicados são: a absorção com uso de diversos tipos de aminas e com regeneração, a absorção com uso de soluções alcalinas e sem regeneração, a oxidação com uso de agentes oxidantes, entre outros (CABRAL, 2015). A injeção de aditivos químicos sequestrantes de H₂S é uma das mais atuais alternativas e é a técnica mais apropriada para campos de petróleo (SOUZA, 2012). Segundo alegam Eylander *et al.* (2001) em seu estudo, o método de injeção direta de sequestrante líquido é o processo de menor custo, com o menor impacto ambiental e maior eficiência.

Garret *et al.* (1979) afirmam que o sequestrante de H₂S é um produto químico que reage favoravelmente com um ou mais espécies contendo sulfeto gerando produtos inertes e menos tóxicos. Bons sequestrantes proporcionam reações de sequestro completas, rápidas e previsíveis, dando origem a produtos que permanecem inertes sob todas as condições necessárias. Além disso, o sequestro deve acontecer em qualquer meio químico e físico (em diferentes valores de pH, temperaturas e pressões diversas, existência ou não de reações competitivas, presença ou não de outras substâncias químicas ativas). Também é imprescindível que nem o sequestrante, tampouco o produto da reação seja corrosivo para metais e os demais materiais que tenha contato. Além disso, o uso desse sequestrante não pode, sob hipótese nenhuma, conferir risco ambiental e/ou risco a saúde e segurança dos trabalhadores envolvidos.

Por fim, um bom sequestrante deve ser amplamente disponível e economicamente viável, apresentando baixo custo unitário e alta eficiência sob todas as condições de uso.

3.3.3.3 Biocida

A presença de microrganismos em sistemas de transporte e em estoques de produtos armazenados trata-se de um fenômeno desfavorável e difícil de contornar. Para tal fenômeno ocorrer em um determinado ambiente, basta ter disponível água e uma fonte de carbono, ocorrendo comumente em tanques de combustível, dutos, em armazenamentos de gás, em sistemas de abastecimento de gás, entre outros, o que representa grande problema para a indústria petrolífera, uma vez que promove a degradação dos hidrocarbonetos do petróleo,

levando ao aumento da densidade do óleo, do teor de enxofre e da viscosidade (TURKIEWICZ *et al.*, 2013). As mudanças citadas interferem diretamente na extração e processamento do petróleo, trazendo significantes perdas econômicas.

Somado a isso, Turkiewicz *et al.* (2013) atentam sobre a corrosão das instalações de transporte (oleodutos e gasodutos) causada pela atividade adversa de micro-organismos e a produção de substâncias indesejáveis ao processo, que afetam o desempenho e a qualidade do óleo e do gás.

A fim de eliminar os micro-organismos envolvidos nessa série de problemas e danos, o uso de produtos químicos com propriedades biocidas é a técnica mais popular e eficaz a ser aplicada (TURKIEWICZ *et al.*, 2013). Os biocidas, também denominados bactericidas ou antimicrobianos, são usados na produção de petróleo e gás principalmente para reduzir a produção biogênica de sulfeto, a chamada corrosão induzida microbiologicamente (MIC – sigla em inglês) e a incrustação biológica relacionada a isso, tendo a função de eliminar os micro-organismos ou interferir negativamente na atividade destes (KELLAND, 2014). Segundo Campbell (2017), os biocidas são classificados a partir de seu mecanismo de ação como: oxidantes (inorgânicos) e não-oxidantes (orgânicos). A escolha pelo apropriado leva em consideração fatores que afetam a eficiência do processo em questão (TURKIEWICZ *et al.*, 2013).

3.3.3.4 Inibidor de corrosão

Corrosão é definida por Gentil (2003) como o processo de deterioração pelo qual um material metálico passa, dado por ação química e eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. A corrosão é, em geral, um processo espontâneo e se não forem atribuídos mecanismos protetores, tem-se a destruição completa dos materiais metálicos, já que as reações químicas e eletroquímicas envolvidas no processo de corrosão obedecem a princípios bastante estabelecidos e afetam as mais diversas indústrias, como é o caso da indústria petroquímica e a indústria de petróleo (GENTIL, 1996).

Ademais, de acordo com Arora & Pandey (2012), 8% de todo o metal produzido no mundo é consumido pela indústria de petróleo e casos de corrosão estão presentes em todos os estágios, seja na produção, no transporte ou processamento do óleo. E as perdas decorrentes desse fenômeno se referem não apenas à perda de massa dos materiais, como também à piora das propriedades funcionais dos equipamentos, a incêndios, explosões, desastres ambientais devido a vazamentos de óleo e gás, danos aos reservatórios, tubulações, rupturas de veículos e

estruturas de superfície e subterrâneas, entre outras, sendo portanto extremamente fundamental a aplicação de métodos adequados para evitar e/ou minimizar o aparecimento e o desenvolvimento da corrosão (ARORA & PANDEY, 2012).

O uso de aditivos químicos, tais como os inibidores de corrosão, é a uma alternativa eficaz e econômica de proteger o metal contra efeitos de corrosão, já amplamente utilizado em muitas indústrias (KUANG *et al.*, 2009).

Segundo Sanyal (1981), a escolha do inibidor mais apropriado pondera fatores, como: a natureza, quantidade e local da corrosão, o diagrama de fluxo do sistema, o material de construção aplicado, a composição e propriedades físicas do fluido corrosivo, as partículas sólidas ou gasosas, a temperatura, a duração e ciclos de operação, a composição e solubilidade dos produtos de corrosão, os possíveis problemas associados, o tipo de fluxo, o tipo de operação (contínua ou intermitente), a presença ou não de trocadores de calor, o uso ou não de outros inibidores ou outros aditivos, entre outros fatores que afetam a efetividade do inibidor. Somado a isso, ainda segundo Sanyal (1981), no momento da escolha também é necessário ponderar os custos, a solubilidade do inibidor em diferentes temperaturas, o esgotamento por redução, hidrólise, decomposição ou precipitação, viscosidade, ponto de fluidez, densidade, tolerância à água, propriedades emulsificantes ou desemulsificantes, tendência a formar espumas, descartabilidade em efluentes devido à toxicidade, efeito de ser adsorvido nas etapas de acabamento do metal ou nas de transferência de calor, efeitos prejudiciais a catalisadores, eficácia em condições de escoamento de eletrólitos, compatibilidade com biocidas, fungicidas, floculantes, dispersantes, perigo de corrosão localizada (pites) e a tendência em facilitar o desprendimento de produtos de corrosão pré-existent.

A ação dos inibidores de corrosão pode se dar por meio da formação de um fino filme protetor (seja pela adsorção química do inibidor na superfície do metal ou pela combinação do inibidor com íons metálicos de superfície) ou através da formação de um filme de óxido protetor na base metálica ou, ainda, pela reação com um componente de potencial corrosivo presente em meio aquoso, dando origem a um complexo estável. O inibidor de corrosão pode agir por um dos mecanismos apresentados ou mais (VESPA, 2017). De maneira geral, na indústria de petróleo e gás, os inibidores mais amplamente utilizados são os que se adsorvem na superfície do metal, formando um filme protetor, com intuito de fisicamente impedir a penetração na superfície do metal de produtos químicos corrosivos (KELLAND, 2014).

3.3.4 Impactos ambientais da água produzida

No mundo moderno, diante da crescente demanda de energia, observa-se um considerável aumento dos processos que transpassam a indústria petrolífera. Este fato reflete um notável crescimento dos problemas ambientais associados à busca incessável por recursos naturais provenientes da exploração, em diferentes profundidades e direções, dos poços de petróleo localizados em diferentes regiões (com características geológicas distintas), capaz de comprometer irreversivelmente a qualidade do solo, do ar e das águas, além de causar danos irreparáveis a flora e fauna (DE ASSUNÇÃO *et al.*, 2018).

Um desses graves problemas é a geração de quantidades excessivas de água produzida, juntamente com a produção do próprio petróleo. De acordo com Abdulredha *et al.* (2018), a proporção de água para óleo é, em média, de 3:1, ou seja, a cada barril de petróleo que é produzido, também se produz três barris de água produzida. De acordo com os estudos de Clark & Veil (2009), a quantidade de água produzida gerada mundialmente tem aumentado desde a década passada e continua em uma tendência de crescimento, já que é evidente o gradativo aumento da produção de água em campos de petróleo, conforme estes se tornam mais maduros (GOMES, 2009). Isto se deve à crescente demanda por petróleo concomitante ao amadurecimento dos reservatórios. Portanto, o manejo adequado deste efluente representa um grande desafio de natureza estratégica para as empresas do setor, já que necessita tecnologias capazes de destinar esse efluente, de modo que proporcione uma maior sustentabilidade econômica e ambiental (SILVA *et al.*, 2007).

Os impactos da água produzida vão desde problemas ao meio ambiente até complicações na operação dos campos (VIEIRA, 2011). Tais impactos podem ser exemplificados no Quadro 2.

Quadro 2 – Impactos ambientais e operacionais relacionados com características da AP

| Aspectos | Impactos ambientais | Impactos operacionais |
|---|---|--|
| Grandes volumes | N/A ¹ | Necessidade de redimensionamento de estruturas |
| Presença de cálcio, magnésio, elevada dureza total, alcalinidade, cloreto, sílica e elevada condutividade | Salinização de solos, de água superficiais e subterrâneas, podendo causar danos e mortandade da fauna e flora terrestre e aquática. | Possível precipitação de sais, podendo causar incrustações nas linhas e, em casos de reinjeção, causa o tamponamento de poços. |

Continuação do Quadro 2 – Impactos ambientais e operacionais relacionados com características da AP

| Aspectos | Impactos ambientais | Impactos operacionais |
|---|---|--|
| Presença de ferro (total, dissolvido e em suspensão) | Contaminação de corpos d'água e do solo, podendo causar danos e mortandade da fauna e flora terrestre e aquática. | Possível precipitação como hidróxido de ferro (em meio alcalino), ocasionando corrosão em linhas e, em casos de reinjeção, provoca o tamponamento do reservatório. |
| Presença de óleo em água | Óleo é um dos principais contaminantes da água. Contaminação também do solo, com possível diminuição de sua fertilidade. Causa de danos e mortandade à fauna e flora, terrestre e aquática. | Fornecer uma ideia da eficiência ou não do processo |
| Presença de insolúveis em água, de sólidos dispersos e em suspensão e de elevada turbidez | Diminui a permeabilidade do reservatório, agente de tamponamento de poços | A presença de sólidos pode ocasionar a formação de depósitos e incrustações |
| Presença de oxigênio dissolvido | N/A | Pode provocar a ação de bactérias aeróbicas nos poços injetores ou produtores |
| Presença de sulfetos | N/A | Fornecer uma ideia da atividade de bactérias redutoras de sulfato em reservatórios, que podem causar corrosão |
| Presença de sulfito residual | N/A | Deve ser baixo para evitar a ação de bactérias anaeróbicas |
| Densidade | N/A | O peso da água que vai ser injetada em uma zona de produção |

Fonte: Adaptado de Vieira (2011) e Vieira (2016)

¹ N/A – Não aplicável.

Ademais, os componentes da AP proveniente da indústria *offshore* contribuem quimicamente em diferentes mecanismos de toxicidade. E, até mesmo após o tratamento, a água

produzida pode conter produtos químicos que representem ameaça ao ecossistema aquático (FARMEN, 2010).

3.4 Ecotoxicologia aquática e ensaios ecotoxicológicos

A crescente expansão dos centros urbanos e da produção industrial aponta um também crescente aporte de rejeitos líquidos, afetando a qualidade da água e de vida dos organismos nela presentes (DA SILVA *et al.*, 2015). Neste contexto, faz-se necessária a implantação de sistemas de tratamento eficientes na remoção de substâncias potencialmente tóxicas de tais rejeitos, a níveis aceitáveis para manutenção da vida aquática (ZAGATTO & GOLDSTEIN, 1991).

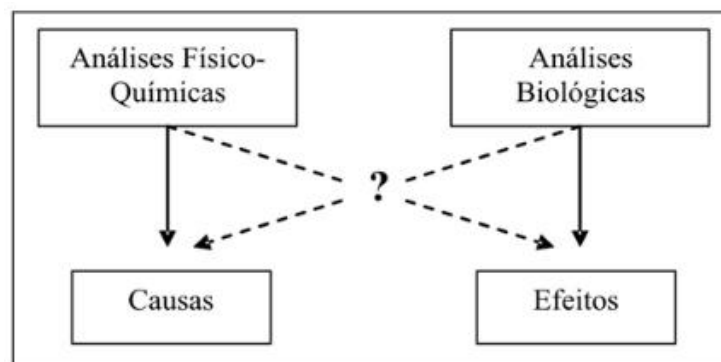
Com finalidade de ser uma ferramenta para auxiliar no enfrentamento da contaminação dos corpos d'água por compostos tóxicos, surgiu a ecotoxicologia aquática que, por meio de seus instrumentos de análise, é capaz tanto de obter respostas preditivas à toxicidade de compostos químicos, quanto detectar a ecotoxicidade em ambientes já impactados (MAGALHÃES *et al.*, 2008). O termo ecotoxicologia é derivado das palavras ecologia e toxicologia, e expressa a preocupação sobre como compostos químicos afetam as espécies, além do homem (WALKER *et al.*, 2006). Ou seja, a ecotoxicologia é área especializada da toxicologia ambiental que tem como centro de seus estudos os efeitos que agentes químicos e físicos causam sobre a dinâmica de populações e comunidades integrantes de ecossistemas definidos e, portanto, a ecotoxicologia aquática estuda tais efeitos sobre organismos do ecossistema aquático (COSTA *et al.*, 2008).

Por definição, toxicidade é uma característica que representa a capacidade de uma substância em causar um efeito danoso a um organismo vivo (COSTA *et al.*, 2008). Avaliar ou prever a toxicidade de um efluente através apenas de análises físico-químicas, segundo Costa *et al.* (2008), é uma atividade insuficiente, uma vez que tais análises não fazem distinção entre as substâncias que afetam os sistemas biológicos e as que são inertes no ambiente. Da Silva *et al.* (2015) reforçam que os resultados obtidos unicamente por meio de análises químicas não retratam o impacto ambiental causado pelos poluentes, uma vez que estes não demonstram os efeitos sobre o ecossistema. No intuito de que os resultados de análises físico-químicas pudessem ser satisfatórios na identificação precisa do problema, Buss *et al.* (2008) alegam ser necessário alto investimento em um grande número de análises, o que tornaria inviável um monitoramento temporal eficiente. Neste contexto, os testes de toxicidade apresentaram gradativo avanço, nos últimos anos, como forma eficaz de avaliação de risco ambiental

(ABBAS *et al.*, 2018) e, tradicionalmente, são utilizados os ensaios de toxicidade aquática com o objetivo de medir os efeitos tóxicos de substâncias particulares e de águas contaminadas (COSTA *et al.*, 2008).

Apesar disso, ainda segundo Costa *et al.* (2008), os testes de toxicidade não substituem as análises químicas tradicionais, e sim as complementam. Enquanto as análises químicas identificam e quantificam as concentrações das substâncias tóxicas, os testes de toxicidade avaliam o efeito dessas substâncias sobre sistemas biológicos (COSTA *et al.*, 2008). Na Figura 3, Buss *et al.* (2008) reforçam a necessidade de integrar os dois métodos, alegando que o monitoramento através dos métodos físico-químicos aborda o tipo e a intensidade de fatores, inferindo apenas indiretamente sobre os efeitos nos organismos, enquanto o biomonitoramento oferece informações sobre os efeitos de estressores no sistema biológico, eventualmente inferindo sobre a qualidade e quantidade do distúrbio. Sendo ideal, portanto, atuar com ambas as ferramentas, de forma integrada.

Figura 3- Inter-relação entre as análises físico-químicas e as biológicas no monitoramento dos efeitos de substâncias tóxicas sobre o ecossistema



Fonte: Buss *et al.*, 2008

A avaliação da toxicidade de agentes químicos no meio hídrico é realizada através de ensaios ecotoxicológicos, utilizando organismos indicadores representativos da coluna d'água ou dos sedimentos de ambientes de água doce, estuarinos ou marinho (HAMADA, 2008). Tais ensaios são classificados em agudos ou crônicos, a depender da duração e das respostas finais que são medidas e são recorrentemente utilizados, uma vez que os ambientes aquáticos constituem os principais receptáculos de contaminantes, tanto os lançados indiscriminadamente nos corpos d'água de maneira direta (por meio de descargas e envios), quanto os emitidos no ar ou depositados no solo (COSTA *et al.*, 2008). Normalmente, os resultados dos ensaios de toxicidade são apresentados como CL, CE, CI, CENO e CEO, que são, respectivamente,

concentração letal, concentração efetiva, concentração inibitória, concentração de efeito não observado e concentração de efeito observado (HAMADA, 2008).

3.4.1 Avaliação da ecotoxicidade da água produzida nos organismos aquáticos

Segundo Leite & Morita (1999), em casos em que a composição química do efluente é conhecida, é possível previamente avaliar os efeitos que o seu lançamento poderá desencadear no corpo receptor. Isto é realizado a partir de métodos de estimativa de toxicidade que utilizam como base a estrutura molecular das substâncias químicas presentes no efluente. Entretanto, no caso em questão, esta avaliação se torna indevida tanto em razão do desconhecimento da composição exata da água produzida, quanto da complexidade das relações entre essas substâncias e a biota.

Embora amplamente discutido na literatura, é difícil estabelecer um perfil de toxicidade para a água produzida, em virtude de sua composição bastante variada (THOMAS, 2001). Por esse motivo, a avaliação do efeito biológico e a caracterização da toxicidade da água produzida são de grande relevância (FARMEN *et al.*, 2010).

Os riscos ambientais provenientes do descarte de água produzida têm reduzido diante da elaboração de regulamentações baseadas em risco, da utilização de produtos químicos mais ecológicos e da aplicação de sistemas de tratamento mais aprimorados. Ainda assim, a água produzida representa a maior fonte operacional de poluição marítima, através da indústria de produção *offshore* de petróleo (BEYER *et al.*, 2020).

Segundo afirmam Brendehaug *et al.* (1992), a água produzida de petróleo contém hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), alquifenóis, metais pesados, entre outros compostos potencialmente tóxicos. O conhecimento acerca de fatores como composição, biodegradação, bioacumulação e efeitos biológicos são indispensáveis para a avaliação do risco ambiental de tais compostos, sendo alguns de ocorrência natural na água produzida e alguns relacionados aos produtos químicos adicionados nas diferentes etapas de produção do petróleo (VEIL *et al.*, 2004).

De acordo com Neff *et al.* (2011), a maioria das composições de água produzida existentes apresenta toxicidade baixa a moderada. E, embora os volumes dos descartes de água produzida provenientes da produção de petróleo sejam muito maiores que os volumes dos descartes provenientes da produção de gás, de acordo com Al Gouthi *et al.* (2019), a toxicidade do segundo é dez vezes maior.

3.4.1.1 Uso da bactéria marinha luminescente *Vibrio fischeri* como organismo-teste

A fim de monitorar toxicidade aguda de efluentes, é bastante comum utilizar o ensaio de inibição da bioluminescência com a bactéria marinha *Vibrio fischeri* (ABBAS *et al.*, 2018). A luminescência dessa bactéria está relacionada ao metabolismo microbiano que, por ser sensível à ação de substâncias tóxicas, reduz a emissão de luz quando em contato com estas. A alteração no nível de emissão de luz pelas bactérias é o que fundamenta este bioensaio (RIZZO, 2011). Quanto mais tóxica for a amostra, maior será a perda da luminescência (DA ROSA *et al.*, 2016).

A diminuição da emissão de luz pela *Vibrio fischeri* ocorre porque, segundo Wadhia & Thompson (2007), na presença de oxigênio e uma fonte de energia, uma enzima chamada luciferase oxida o substrato e obtém luz como um dos produtos finais da reação, conforme indica a Equação 1. Logo, quando essa reação não ocorre, há uma diminuição na emissão de luz pelas bactérias.



Em uma bateria de bioensaios, o ensaio com *Vibrio fischeri* é comumente escolhido como o primeiro, quando são levados em consideração a velocidade e o custo do estudo (KAHRU *et al.*, 1996).

Sua ampla aplicação está relacionada às múltiplas vantagens que este bioensaio apresenta, dentre elas: rápida resposta, alta sensibilidade, boa relação custo-benefício, facilidade de execução, além de necessitar de pequenos volumes de amostras para proceder com o ensaio (ABBAS *et al.*, 2018). Somado a isso, essa espécie bacteriana é de fácil conservação e armazenamento e cabe destacar que se trata de um bioensaio que possui a facilidade de ser igualmente aplicável no monitoramento de toxicidade para diversas matrizes, como: compostos orgânicos, compostos inorgânicos, metais, águas de rio, residuais, lodo, lixiviado de aterros, herbicidas, águas residuais tratadas, água produzida, entre outras (UMBUZEIRO & RODRIGUES, 2004). E pesquisas indicam o ensaio de bioluminescência com a bactéria *Vibrio fischeri* como o mais sensível a uma ampla gama de produtos químicos, quando comparado a outros ensaios bacterianos (PARVEZ *et al.*, 2006).

Os resultados obtidos por meio dos ensaios com a bactéria *Vibrio fischeri* podem ser apresentados de maneira qualitativa - sendo tóxico ou não tóxico - ou quantificando um efeito agudo causado por agentes tóxicos. A quantificação é dada pela concentração efetiva inicial,

sendo CE_{50} a concentração de uma substância capaz de inibir 50% da bioluminescência pelo micro-organismo e CE_{20} a concentração de uma substância capaz de inibir 20% dessa bioluminescência. Sendo assim, a amostra apresentará maior toxicidade quando menores forem os valores de CE_{50} ou CE_{20} obtidos nos ensaios (RODRIGUES, 2010).

3.5 Requisitos legais para descarte da água produzida de petróleo

Desde o final dos anos 90, segundo afirma Curbelo (2002), os órgãos que cuidam da preservação do meio ambiente passaram a se manifestar contra o livre descarte da água produzida e passaram a estabelecer critérios rígidos para tal descarte, controlando principalmente o teor de óleo e a presença de metais pesados e de certos produtos químicos.

Portanto, visando a remediação dos potenciais impactos ocasionados pelo descarte de água produzida nos corpos d'água, houve o desenvolvimento de uma série de regulamentações, leis e diretrizes. No Brasil, os instrumentos de regulação do tipo comando e controle são os principais e mais utilizados, ou seja, são condutas, quotas, padrões ou limitações descritas pelo Poder Público e que devem ser atendidas (GOMES, 2014). Tais parâmetros foram baseados em estudos científicos, em exemplos previamente aplicados em outros países, em condições naturais locais ou fatores socioeconômicos e ambientais (FRASER *et al.*, 2012).

Criada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a Resolução CONAMA nº 393/2007 dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, estabelece padrão de descarte de óleos e graxas, define parâmetros de monitoramento, e dá outras providências (BRASIL, 2007). Segundo essa Resolução, o descarte de água produzida deve obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L, a ser determinada pelo método gravimétrico ou outras metodologias de análise que apresentem correlação estatisticamente significativa com o método gravimétrico. A Resolução nº 393/2007 também veda o descarte de água produzida em um raio inferior a dez quilômetros de unidades de conservação e a cinco quilômetros de áreas ecologicamente sensíveis. Ademais, estabelece um monitoramento semestral da água produzida a ser descartada das plataformas, com finalidade de identificar a presença e concentração de compostos inorgânicos (arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio e zinco), radioisótopos (rádio-226 e rádio-228), compostos orgânicos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, fenóis), toxicidade crônica por meio de ensaio ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos e parâmetros complementares,

como: carbono orgânico total, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total. Concomitantemente, é realizada amostragem para determinação do teor de óleos e graxas.

Quando se trata da água produzida proveniente de plataformas *onshore*, seu descarte deve atender à Resolução CONAMA nº 430/2011, que dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores e estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento (BRASIL, 2011).

Já em termos internacionais, segundo Gabardo (2007), diversos países comumente se baseiam em acordos definidos em convenções internacionais (cujo principal objetivo é a proteção ambiental de ecossistemas) para a elaboração de suas próprias regulamentações sobre o gerenciamento da água produzida.

3.6 Processos de tratamento da água produzida

No decorrer dos anos, como consequência direta do desenvolvimento tecnológico e das grandes evoluções nos processos industriais, é observado o aumento (em quantidade e em variedade) de substâncias lançadas ao ambiente, acarretando o aumento da contaminação ambiental (MARTINEZ *et al.*, 2015). Gerando, sobretudo, maiores contribuições de efluentes líquidos com composições cada vez mais complexas e demandando novas e mais eficientes alternativas para tratamento destes (FIOREZE *et al.*, 2014).

Os contaminantes industriais presentes em um efluente variam a depender do segmento da indústria que os originam e dos processos utilizados. Portanto, cada efluente possui características específicas e possuem, também, uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos (FIOREZE *et al.*, 2014). Dentre estes, segundo Mokrini *et al.* (1997), os compostos orgânicos aromáticos são os que apresentam maior toxicidade e menor degradabilidade por tratamentos convencionais.

Técnicas como oxidação química, extração líquido-líquida, adsorção, osmose, ultrafiltração e biodegradação são aplicadas com a finalidade de remoção dos compostos orgânicos e a escolha entre elas é feita, geralmente, levando em consideração o custo do processo e a concentração e volume do efluente em questão (VIEIRA, 2006).

O tratamento da água produzida se faz necessário, uma vez que se trata de um efluente, ou seja, possui uma série de características que apresentam riscos ao uso e ao descarte antes do seu devido tratamento, sendo as principais: alta salinidade, sólidos suspensos, presença de

metais pesados, presença de orgânicos insolúveis, presença de orgânicos solúveis, presença de produtos químicos e radioatividade (THOMAS, 2001)

Portanto, a água produzida precisa ser, primeiramente, tratada para que depois possa ser destinada, seja ao descarte, ao reúso em reinjeção ou quaisquer outras utilizações, como por exemplo, na geração de vapor ou até irrigação (UNIVERSIDADE PETROBRÁS, 2007). A preocupação em atender a legislação vigente é de extrema importância no desenvolvimento de novas técnicas para o tratamento desse rejeito da indústria do petróleo, enquadrando as concentrações dos contaminantes presentes na água produzida (BRAGA, 2008).

A composição complexa que a água produzida apresenta faz jus ao processo criterioso que existe no gerenciamento e na escolha de sua adequada destinação final. Para Motta *et al.* (2013) é necessário levar em consideração diversos fatores no momento dessa escolha, tais como: a localização da base de produção, a legislação local, viabilidade técnica, os custos e, ainda, a disponibilidade de infraestrutura e equipamentos, o que torna a decisão desafiadora e, geralmente, o método de menor custo é o preferido. Este custo depende principalmente da qualidade do afluente, da capacidade da planta e da qualidade pretendida do efluente (AL-GHOUTI *et al.*, 2019).

Existe, atualmente, uma variedade de tratamentos sendo aplicados na indústria de petróleo com a finalidade de adequar este efluente, principalmente em relação à quantidade de óleo e graxas associada à água, o que é considerado um dos principais parâmetros para disposição final da água produzida (CAMPOS *et al.*, 2012). A água produzida pode ser tratada por meio de diversos métodos, tanto físicos quanto biológicos (AL-GHOUTI *et al.*, 2019). Dentre essa variedade de tratamento aplicado, é possível destacar: flotação, filtração, hidrociclones, adsorção, eletroquímico, entre outros (CAMPOS *et al.*, 2012).

Al-Ghouti *et al.* (2019) afirmam que o processo de tratamento da água produzida geralmente é composto por três etapas principais: o pré-tratamento, tratamento principal e tratamento de polimento final. Ainda segundo Al-Ghouti *et al.* (2019), a etapa de pré-tratamento tem o objetivo de reduzir os contaminantes dispersos, removendo as partículas grosseiras, gotas grandes de óleo e bolhas de gás. A etapa de tratamento principal engloba o tratamento primário (que, com o uso de separadores de placas, irá remover as pequenas gotas de óleo e as pequenas partículas) e o secundário (removendo partículas e gotículas de óleo muito menores, utilizando flotação de gás, hidrociclones e centrífugas). Já a etapa de polimento final, geralmente, só é empregada quando se faz necessária a remoção de partículas e gotículas ultrapequenas e hidrocarbonetos dispersos de concentração inferior a 10 mg/L, e conta com técnicas como: filtros de mídia dupla, filtros de cartucho e membranas.

Em unidades *offshore* é comum o uso de hidrociclones seguido de flotor e/ou vaso degaseificador para tratamento da água produzida (UNIVERSIDADE PETROBRÁS, 2007). Em alguns casos, apenas a passagem pela bateria de hidrociclones é suficiente para o enquadramento do efluente para seu descarte (BRAGA, 2008).

O processo que apresenta menor custo e, ainda assim, eficiência satisfatória é a flotação, sendo um dos processos mais utilizados para a recuperação de óleo na água produzida através da separação gravitacional que ocorre devido ao diferencial de densidade entre as fases (CAMPOS *et al.*, 2012).

A destinação final desse efluente tem extrema importância, pois se trata do maior volume de efluente (ou subproduto) associado à produção de petróleo e gás (VEIL, 2004). As possibilidades conhecidas como mais sustentáveis para o manejo da água produzida são o descarte responsável e a reinjeção nos processos de produção de petróleo e gás (ASSUNÇÃO *et al.*, 2018).

3.6.1 Processos oxidativos avançados e sua aplicabilidade

Atualmente, as reações de oxidação química envolvendo radicais hidroxila têm se apresentado como uma solução eficiente na destruição de compostos orgânicos (MARTINEZ *et al.*, 2015). Os processos oxidativos avançados, comumente denominados POA, são os processos de tratamento onde ocorrem essas reações de oxidação química, geralmente combinando uma variedade de agentes oxidantes (como H_2O_2 e O_3), radiação ultravioleta (UV) e catalisadores, para promover a geração dos radicais hidroxila, que são radicais altamente oxidantes, instáveis, reativos e pouco seletivos, desencadeando uma série de reações que promovem a total mineralização de uma grande variedade de classes de compostos, e formam, como produtos, espécies inócuas, por exemplo: CO_2 e água (NOGUEIRA & JARDIM, 1998). A aplicação dos POAs ocorre, principalmente, para tratar efluentes com elevada toxicidade e presença de compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade (SUBTIL *et al.*, 2009). Os sistemas que utilizam ozônio, peróxido de hidrogênio, a fotocatalise heterogênea e o reagente de Fenton se destacam (FREIRE *et al.*, 2000).

Nogueira e Jardim (1998) dividiram os processos oxidativos avançados em grupos, sendo: sistemas homogêneos ou sistemas heterogêneos, onde os radicais hidroxila são formados com ou sem irradiação ultravioleta, como indicado na Tabela 2.

Os POAs são processos de tratamento de grande interesse especialmente devido à não seletividade em relação à oxidação dos contaminantes e por sua capacidade de oxidação total

ou parcial dos poluentes, ou seja, reduzindo ou até mesmo eliminando completamente o conteúdo orgânico do efluente, melhorando a biodegradabilidade deste e gerando, portanto, resultados muito satisfatórios (VIEIRA, 2006). Além de serem processos mais sustentáveis a longo prazo (NOGUEIRA & JARDIM, 1998).

Tabela 2 – Processos oxidativos avançados em destaque

| | Processo com irradiação | Processo sem irradiação |
|-------------------------------|--|---|
| Processos Homogêneos | H ₂ O ₂ /UV | Reativo de Fenton O ₃ /H ₂ O ₂ O ₃ /HO ⁻ |
| | O ₃ /H ₂ O ₂ /UV | |
| | Foto-Fenton | |
| | O ₃ /UV | |
| Processos Heterogêneos | Fotocatálise Heterogênea (TiO ₂ /O ₂ /UV) | O ₃ /Catalisador |

Fonte: adaptado de FIOREZE *et al.*, 2013

O radical hidroxila, quando comparado com as demais espécies oxidantes, apresenta potencial padrão de redução (E°) superior, como indica a Tabela 3, sendo assim o mais eficiente na degradação de uma ampla faixa de espécies orgânicas presentes em efluentes (ARAÚJO *et al.*, 2016).

Tabela 3 – Valores do potencial padrão de redução (E°) de diversas espécies

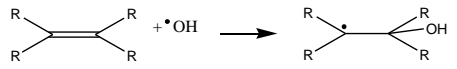
| Espécie | E° (V) |
|---|--------|
| Flúor (F ₂) | +3,06 |
| Radical hidroxila (\cdot OH) | +2,80 |
| Ozônio (O ₃) | +2,07 |
| Peróxido de Hidrogênio (H ₂ O ₂) | +1,77 |
| Hipoclorito (ClO ⁻) | +1,43 |
| Radical Peridroxil (HO ₂ \cdot) | +1,42 |
| Cloro (Cl ₂) | +1,36 |
| Oxigênio (O ₂) | +1,23 |

Fonte: Adaptado de Araújo *et al.*, 2016

Diferentes reações envolvendo o radical hidroxila podem ocorrer, a depender da estrutura do contaminante orgânico em questão. A predominância de uma ou outra reação é

ditada por fatores, como: a presença e concentração do substrato orgânico e sua recalcitrância (NOGUEIRA *et al.*, 2007). O Quadro 3 indica as principais reações.

Quando 3: Principais reações envolvendo radical hidroxila e seus mecanismos reacionais

| Reação | Considerações | Mecanismo reacional |
|----------------------------------|---|--|
| Abstração de átomo de hidrogênio | A reação se dá pela abstração do átomo de hidrogênio a partir dos radicais hidroxila (indicada pela Equação 1) Em seguida, ocorre a adição do oxigênio molecular (indicada pela Equação 2), desencadeando reações térmicas que originam CO ₂ e H ₂ O. | $\cdot\text{OH} + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O} \quad (2)$ $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{RO}_2\cdot \quad (3)$ |
| Adição eletrofílica | Os radicais orgânicos são formados a partir da reação entre os radicais hidroxila e os compostos que possuam ligações π , ilustrada na Equação 3. |  $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{R}_2\dot{\text{C}}-\text{CR}_2\text{OH} \quad (4)$ |
| Transferência eletrônica | Ocorre quando as reações de abstração de hidrogênio e de adição eletrofílica são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados, demonstrada pela Equação 4. | $\cdot\text{OH} + \text{RX} \rightarrow \text{RX}\cdot^+ + \text{OH}^- \quad (5)$ |

Fonte: Brito & Silva (2012); Nogueira *et al.* (2007)

Podem também ocorrer reações indesejáveis que consomem os radicais hidroxila, diminuindo, portanto, a concentração destes no meio, não corroborando às reações de degradação dos compostos orgânicos. São conhecidas como reações radical-radical, demonstradas nas Equações 6 e 7 (BRITO & SILVA, 2012).



Segundo Al-Ghouti *et al.* (2019), quando a água produzida é o efluente a ser tratado, os POAs são empregados visando a remoção de DQO (demanda química de oxigênio), DBO (demanda bioquímica de oxigênio), odor, cor, orgânicos e alguns inorgânicos. No entanto, Igunnu & Chen (2014) advertem sobre a existência de importantes parâmetros que podem afetar a eficiência dessa tecnologia de tratamento, como: o oxidante escolhido, a qualidade do efluente e o tempo de contato entre o efluente e o oxidante usado.

3.6.1.1 Peróxido/UV

Segundo Vieira (2006), o peróxido de hidrogênio é o agente oxidante comumente escolhido entre os demais possíveis agentes oxidantes, como: flúor, cloro, ozônio, devido ao seu alto poder oxidante associado ao seu baixo custo, a facilidade no seu manuseio, o fato de não gerar subprodutos e a sua alta reatividade. Ele é, portanto, muito utilizado em processos de degradação de compostos recalcitrantes (BRITO & SILVA, 2012).

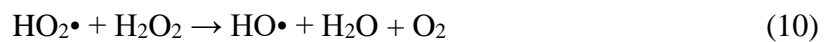
Entretanto, de acordo com Munter (2001), a oxidação convencional utilizando peróxido de hidrogênio, de uma forma geral, não oxida completamente os compostos orgânicos a CO₂ e água e, muitas vezes, os produtos intermediários provenientes da oxidação e que sobram no meio podem ser tão tóxicos quanto o composto inicial, ou até mais. Ainda segundo Munter (2001), uma possível alternativa para se obter a reação de oxidação completa e a destruição total dos compostos indesejados é a inclusão da radiação ultravioleta à reação, otimizando o processo.

Aplicar H₂O₂/UV em sistemas de tratamento de efluentes é vantajoso principalmente pelo fato da radiação UV atuar como desinfetante, inativando micro-organismos, e, simultaneamente, promover a fotólise do peróxido de hidrogênio (AMETA & AMETA, 2018). É o processo mais antigo dentre os vários POA's (LITTER, 2005). O princípio da aplicabilidade do peróxido combinado com a radiação ultravioleta se dá, portanto, pela capacidade dessa radiação em promover a cisão homolítica da molécula de peróxido de hidrogênio, resultado de uma quebra da ligação sigma de alta energia, obtendo dois radicais hidroxila, como mostra a Equação 8 (DE MORAIS & ZAMORA, 2005).



A fim de se obter uma velocidade adequada e desejável na reação de fotólise do peróxido de hidrogênio, é importante buscar a melhor dose desse oxidante e o melhor tempo de exposição

aos raios UV (COVINICH *et al.*, 2014). A eficiência do processo de tratamento é, também, dependente desses fatores. A degradação dos compostos orgânicos ocorre de maneira mais efetiva até uma concentração ótima do oxidante e, para concentrações maiores que esta, decai. Isso é explicado pela recombinação dos radicais hidroxila, regenerando o H₂O₂ no meio (BRITO & SILVA, 2012). Ou devido ao H₂O₂ que, quando em excesso, age como um interceptador dos radicais hidroxila e gera o radical peróxido, que apresenta potencial de oxidação inferior, como indicado nas Equações 9 a 12 (LITTER, 2005).



Nas equações 9 e 12, o radical hidroxila está sendo consumido, o que diminui a concentração deste no meio, diminuindo assim a probabilidade de ocorrerem as reações de oxidação, ainda que sejam produzidos radicais peróxido, uma vez que estes são menos reativos que os radicais hidroxila (LITTER, 2005).

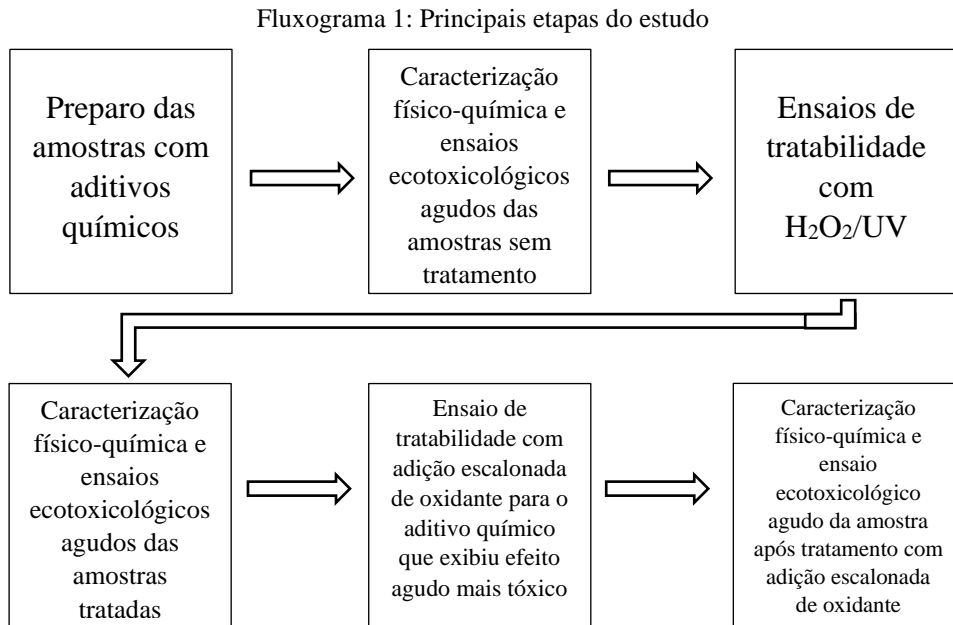
A escolha da lâmpada UV também é uma variável importante a ser avaliada. Cavicchioli & Gutz (2003) afirmam haver três tipos de fontes comercialmente disponíveis, são elas: lâmpadas de vapor de mercúrio, de deutério e de xenônio, sendo a primeira a mais utilizada em laboratórios e indústrias, devido a apresentar boa eficiência energética e espectral associadas a um relativo baixo custo e facilidade de funcionamento. Ainda segundo Cavicchioli & Gutz (2003), as lâmpadas de vapor de mercúrio de alta e média pressão apresentam, em seus espectros de emissão, várias bandas alargadas na região UV, com picos mais intensos em 365 nm (média pressão) e na faixa entre 436 e 546 nm (alta pressão), enquanto as lâmpadas de baixa pressão são essencialmente monocromáticas com comprimento de onda igual a 254 nm, com maior conversão da potência elétrica consumida em radiação UV, se comparado as lâmpadas de alta e média pressão, que convertem em luz somente cerca de 30% da potência elétrica consumida. Em fase aquosa, é no comprimento de onda de 200 nm a ocorrência da absorção máxima de radiação UV pelo H₂O₂, que decai conforme o comprimento de onda aumenta (RAJESHWAR & IBANEZ, 1997), assim entende-se que o tipo de lâmpada mais apropriado é a de baixa pressão. Associado a isso, Litter (2005) afirma que, se utilizada lâmpada de mercúrio de baixa pressão, se faz necessária alta concentração do peróxido de hidrogênio no meio, a fim de se obter radicais hidroxilas em quantidade suficiente.

A aplicação dos POAs apresenta importantes vantagens como a mineralização do poluente ao invés de simplesmente transferi-lo de fase; menor consumo de energia e, conseqüentemente, menores custos; além de possuir uma cinética relativamente rápida de reação (VIEIRA, 2006).

4. Materiais e métodos

4.1 Etapas do estudo

As etapas contempladas no presente estudo foram representadas no Fluxograma 1:



Todas as análises e os ensaios foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare) da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ-UFRJ).

4.2 Aditivos químicos

Foram selecionados quatro aditivos químicos entre aqueles de uso mais comum nos campos de exploração e produção de petróleo, e que foram classificados como os mais tóxicos para a bactéria marinha *Vibrio fischeri* nos estudos realizados por Bento & Campos (2019), em um grupo composto por nove aditivos químicos no total. São eles: tensoativo, sequestrante de H₂S, biocida e inibidor de corrosão.

O tensoativo estudado no presente trabalho foi o brometo de n-dodeciltrimetilamônio, que, por apresentar carga positiva em sua parte polar, é classificado como tensoativo catiônico (CURBELO, 2016). O sequestrante de H₂S utilizado foi um derivado de glicol que, segundo Kelland (2014), trata-se de um sequestrante regenerativo. O biocida utilizado no presente trabalho é à base de 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida (DBNPA) e derivados de glicol. Trata-

se de um biocida não-oxidante (CAMPBELL, 2017). E o inibidor de corrosão estudado apresenta, em sua composição, compostos nitrogenados e compostos de enxofre.

A Tabela 4 mostra a composição química dos aditivos estudados.

Tabela 4 – Composição química dos aditivos químicos estudados

| Aditivo químico | Componentes | Concentração |
|----------------------------------|--|---------------------------|
| Tensoativo | Brometo de n-dodeciltrimetilamônio | Informação não disponível |
| Sequestrante de H ₂ S | Derivado de glicol em solventes orgânicos (etanol) | Informação não disponível |
| Biocida | Dietileno glicol | 40-60% |
| | 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida | 10-20% |
| | Etileno glicol | 0,1-1% |
| Inibidor de corrosão | Derivado de amina | 20-30% |
| | Etileno glicol | 10-20% |
| | Composto de enxofre | 10-20% |
| | Sal de éster orgânico | 5-10% |
| | Composto quaternário de amônio | 1-5% |
| | Morfolina | 1-5% |
| | Álcool isopropílico | 1-5% |

Fonte: Adaptado de Bento & Campos (2019)

4.3 Preparo e preservação das amostras salinas sintéticas

Cinco amostras salinas sintéticas foram preparadas a partir dos quatro aditivos químicos mencionados no item 4.2, sendo: uma amostra de cada um dos aditivos químicos e uma mistura contendo todos os aditivos químicos.

As amostras salinas sintéticas consistem em: diluente dosado com o(s) aditivo(s) químico(s). O diluente, por sua vez, consiste em uma solução contendo 2% de cloreto de sódio (NaCl) e água deionizada. A água deionizada utilizada foi produzida pelo destilador de água do tipo Pilsen, modelo Q341-25, da marca Quimis. É usado meio salino tendo em vista a composição característica da água produzida. As amostras foram mantidas resfriadas para fim de preservação.

As concentrações médias dos aditivos químicos com as quais as amostras foram dosadas constam na Tabela 5.

Tabela 5 – Dosagem média dos aditivos químicos

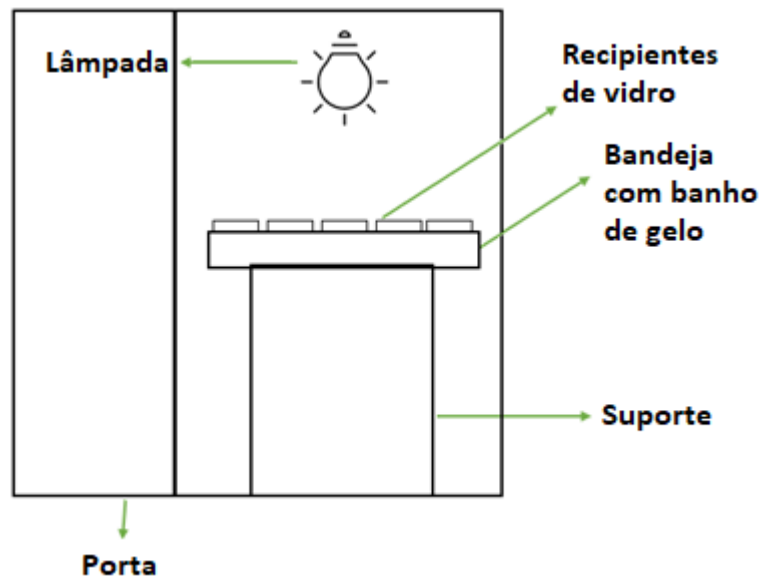
| Aditivo químico | Concentração (mg/L) |
|----------------------------------|----------------------------|
| Tensoativo | 300 |
| Sequestrante de H ₂ S | 200 |
| Biocida | 200 |
| Inibidor de corrosão | 55 |

Fonte: Adaptado de Bento & Campos (2019)

4.4 Ensaios de tratabilidade com Peróxido/UV

Os ensaios de tratabilidade com H₂O₂/UV foram realizados, simultaneamente, com as cinco amostras estudadas. Foi utilizado um sistema fechado, composto por uma caixa de madeira de 55 cm de altura, 32 cm de largura e 35,5 cm de profundidade, com porta e paredes revestidas com papel alumínio. Na parte superior da caixa, foi colocada uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão do fabricante Philips, modelo TUV, de 6 W. Esse sistema foi representado na Figura 4.

Figura 4 – Ilustração representativa do reator fotoquímico



Fonte: Elaboração própria

Durante os ensaios, a lâmpada emitiu uma intensidade da radiação UV de, em média, 46,67 W/m². Esta informação foi obtida por meio do radiômetro, modelo UV512C da marca General®.

Para esse estudo, o pH das amostras foi previamente ajustado para pH neutro (pH = 7) com o uso de solução de hidróxido de sódio 0,01 mol/L.

O volume de 50 mL de cada uma das amostras foi dosado em pequenos recipientes de vidro e estes, por sua vez, foram dispostos em um recipiente maior, onde foi colocado um banho de gelo a fim de promover a manutenção da temperatura. A temperatura foi monitorada, com o uso de um termo-higrômetro, e mantida próxima a temperatura ambiente (25 °C). Quando necessário, foi adicionado gelo ao banho de gelo.

Deu-se início ao ensaio com a adição de um volume adequado do peróxido de hidrogênio às amostras e, em seguida, a exposição destas amostras à radiação UV, pelo período de 5 horas. A solução comercial de peróxido de hidrogênio utilizada foi fornecida pela empresa Sumatex Produtos Químicos Ltda e a dosagem adequada foi determinada por meio de metodologia analítica. A partir dos resultados da análise de teor de carbono orgânico total das amostras sem tratamento, foi determinada a concentração de peróxido de hidrogênio a ser dosado em cada uma das amostras, a fim de degradar os compostos presentes nelas. Essa concentração foi determinada, portanto, relacionando-o com a quantidade de matéria orgânica presente na amostra pela razão COT: H₂O₂ de 1:2.

A dose média total de UV recebida no ensaio foi calculada com base na Equação 13 (AMETA & AMETA, 2018):

$$D = I \times t \quad (13)$$

Sendo D igual a dose de radiação UV em kJ/m²; I igual a intensidade média da radiação UV emitida pela lâmpada utilizada, em W/m²; e t igual ao tempo total de exposição à luz, em segundos. Dessa forma, nas condições operacionais desse ensaio, a dose de UV recebida foi de, aproximadamente, 840060 J/m².

Ao final da reação, a quantidade residual de peróxido de hidrogênio foi avaliada através de método espectrofotométrico, utilizando o espectrofotômetro Hach modelo DR 2800 e com leitura no comprimento de onda de 450 nm, baseado na formação do cátion provanádio após a reação, em meio ácido, com metavanadato de amônio (NOGUEIRA *et al.*, 2005).

Dado o efeito inibitório que o peróxido de oxigênio promove à bactéria *Vibrio fischeri*, o residual deste oxidante precisa ser consumido do meio, ao final da reação, para que a amostra tratada possa, então, ser submetida aos ensaios de ecotoxicidade. Segundo estudos de Olmez-Hanci *et al.* (2014), a enzima catalase pode ser usada com sucesso para esse objetivo. Sendo

assim, 10 μL de catalase foram dosados aos 50 mL de cada amostra após as análises de quantificação do peróxido residual.

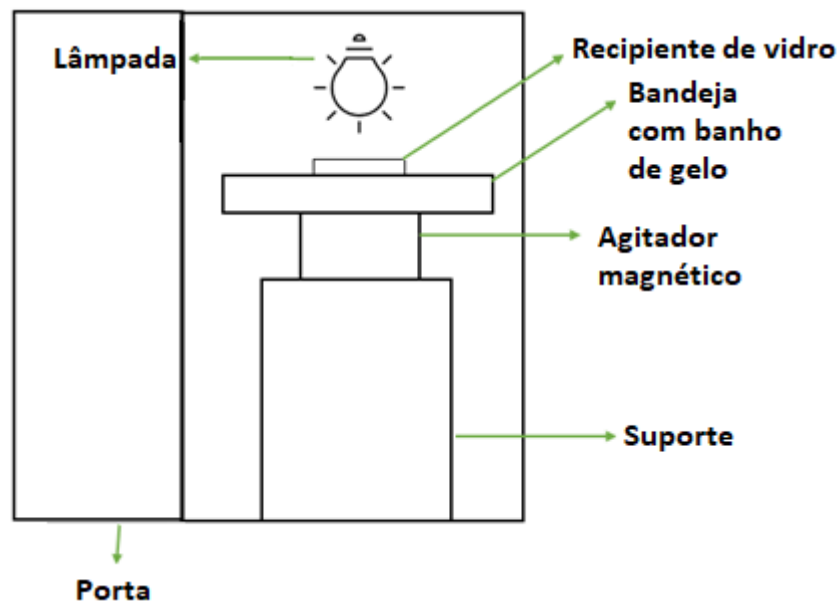
4.4.1 Adição escalonada do oxidante

A partir dos resultados obtidos nas análises das amostras dosada individualmente com cada aditivo, foi identificado o aditivo que apresentou maior efeito tóxico para a bactéria marinha *Vibrio fischeri* e, em seguida, este foi detalhado por meio de ensaios específicos.

Para isso, partindo de 400 mL da amostra bruta (dilúente dosado com o aditivo químico em questão) disposto em recipiente de vidro, deu-se início a uma sequência de ensaios de tratabilidade com oxidação avançada utilizando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, nas mesmas condições operacionais utilizadas anteriormente, mas com adição escalonada do oxidante, ou seja, acrescentando incrementos de volumes de peróxido de hidrogênio a cada ensaio desta sequência.

Conforme mencionado, mantiveram-se as condições operacionais anteriores, logo, foi empregado basicamente o mesmo sistema representado na Figura 4, sendo incluída apenas uma placa de agitação magnética e, no recipiente contendo a amostra, foi colocada uma barra magnética, o que permitiu manter o sistema em agitação contínua. Dessa forma, o arranjo atualizado do sistema foi ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Ilustração representativa do reator fotoquímico com agitação contínua



Fonte: Elaboração própria

Na sequência de ensaios foi, também, aplicada a mesma dose de UV média a cada etapa realizada (totalizando dose de UV média = 3360240 J/m²) e a temperatura também foi monitorada de modo a mantê-la próxima a temperatura ambiente.

Para o primeiro ensaio, o pH inicial foi ajustado para neutro pela adição de solução de hidróxido de sódio e foi adicionado à amostra o mesmo volume de peróxido de hidrogênio utilizado anteriormente, considerando a quantidade de matéria orgânica presente na amostra bruta e a razão COT: H₂O₂ de 1:2. O tempo de exposição à luz UV foi, também, 5 horas. Após esse tempo, foi retirada uma alíquota para determinação da quantidade residual de peróxido de hidrogênio e para realização das análises físico-químicas. Ao volume restante, foi adicionado 10 µL de catalase e foi reservada uma nova alíquota para, posteriormente, ser realizado ensaio de ecotoxicidade aguda desta amostra.

Para o segundo ensaio, a amostra remanescente do ensaio anterior foi disposta em recipiente de vidro, seu valor de pH foi ajustado para pH neutro e, em seguida, o recipiente foi colocado no interior do sistema ilustrado pela Figura 5 e exposto à luz UV, sem adição de oxidante, pelo período de 5 horas. Mantido em temperatura ambiente e sob agitação constante. Após 5 horas, foi retirada uma alíquota para determinação da quantidade residual de peróxido de hidrogênio e para as demais análises físico-químicas. Em seguida, 10 µL de catalase foi adicionado ao volume remanescente e foi reservada uma nova alíquota para, posteriormente, ser realizado ensaio de ecotoxicidade aguda desta amostra.

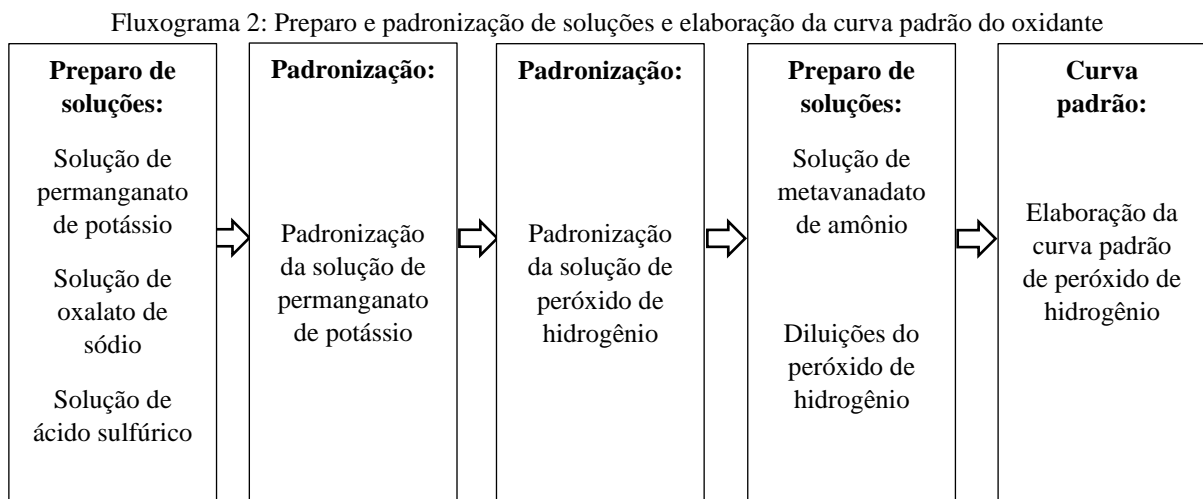
O terceiro ensaio foi conduzido dispondo a amostra que sobrou no ensaio anterior em recipiente de vidro e adicionando um novo volume de oxidante, calculado através da razão COT: H₂O₂ de 1:1, levando em consideração a quantidade de matéria orgânica presente na amostra bruta. Não foi necessário ajuste do valor de pH. O recipiente foi colocado no interior do sistema ilustrado pela Figura 5 e exposto à luz UV também pelo período de 5 horas, em temperatura ambiente e sob agitação constante. Uma alíquota desta amostra foi retirada, ao final do tempo de reação e foi utilizada para determinação da quantidade residual de peróxido de hidrogênio e, também, para as demais análises físico-químicas. Foram adicionados 10 µL de catalase ao volume que sobrou e, paralelamente, reservou-se uma nova alíquota para a posterior realização do ensaio de ecotoxicidade aguda desta amostra.

O quarto e último ensaio foi bastante similar ao anterior. O valor de pH da amostra remanescente não precisou ser ajustado. Essa amostra foi disposta em recipiente de vidro e colocado no interior do mesmo sistema. O mesmo volume de oxidante foi adicionado, atingindo, portanto, a condição final igual a razão COT: H₂O₂ de 1:4. A exposição à luz UV ocorreu pelo período de 5 horas, em temperatura ambiente e sob agitação constante. Ao final

do tempo de reação, foi retirada uma alíquota para determinação da quantidade residual de peróxido de hidrogênio e para as demais análises físico-químicas. E, por fim, 10 µL de catalase foi adicionado ao volume remanescente para posterior ensaio de ecotoxicidade aguda desta amostra. Portanto, o tempo total de exposição à irradiação UV foi de 20 horas.

4.5 Dosagem de H₂O₂

O Fluxograma 2 apresenta as etapas realizadas com o objetivo de determinar a dosagem de H₂O₂ a ser empregada nos ensaios de tratabilidade. Para o preparo e a padronização das soluções necessárias aos ensaios, foram utilizados reagentes de grau analítico com alta pureza.



4.5.1 Solução de permanganato de potássio 0,02 mol/L

Esta solução foi utilizada como solução-titulante na padronização do peróxido de hidrogênio empregado na reação de oxidação avançada. Foi preparada por meio da solubilização de 3,2 g do sal, pesado em balança analítica, em cerca de 500 mL de água deionizada em um balão volumétrico de 1000 mL. Para melhor e mais rápida solubilização, foi utilizado um agitador magnético e uma barra magnética. O agitador magnético utilizado é, também, uma placa de aquecimento, o que permitiu aquecer a solução e mantê-la em uma faixa de temperatura entre 60 e 70 °C pelo período de 2 horas. Após, a barra magnética foi removida e o balão foi avolumado com água deionizada. Quando já pronta, a solução foi homogeneizada e armazenada em um frasco âmbar.

4.5.2 Solução de oxalato de sódio 0,05 mol/L

Esta solução foi empregada na padronização do permanganato de potássio. Seu preparo consistiu na solubilização, em 300 mL de água deionizada, de 3,35 g do sal pesado em balança analítica, este foi previamente secado em estufa a 110 °C, por 2 horas, para garantir que não haveria umidade (água) contida no sal. O sal foi solubilizado com auxílio de um agitador e barra magnética. Após completa solubilização, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL e avolumou-se o balão. Por fim, a solução foi armazenada em um frasco âmbar.

4.5.3 Solução de ácido sulfúrico 20%

Esta solução também foi empregada padronização do permanganato de potássio. Para o seu preparo, em um balão volumétrico de 250 mL contendo aproximadamente 100 mL de água deionizada, foram adicionados 25,7 mL de ácido sulfúrico P.A., com o uso de uma proveta. A solução ficou aclimatando durante alguns minutos, até que retornasse à temperatura ambiente. Em seguida, o balão volumétrico foi avolumado e a solução, homogeneizada e armazenada em frasco âmbar.

4.5.4 Padronização da solução de permanganato de potássio 0,02 mol/L

A solução de permanganato de potássio foi colocada em uma bureta de 25 mL até o “zero” de sua marcação. A análise foi feita em triplicata, logo, em cada um dos três erlenmeyeres foram adicionados: 5 mL da solução padrão primário de oxalato de sódio, 50 mL de água deionizada e 5 mL de solução de ácido sulfúrico 20%, já previamente preparadas. Essa mistura foi aquecida em placa de aquecimento até, aproximadamente, 80 °C. Uma vez atingida esta temperatura, deu-se início a titulação, sendo adicionados incrementos de volume de permanganato de potássio até que a solução no erlenmeyer tenha a coloração roxa persistente. Foi tomado nota do volume de titulante utilizado em cada titulação e, também, do volume usado na titulação de um branco (onde, no lugar da solução de oxalato de sódio, foram adicionados 5 mL de água deionizada a mais). Com os volumes obtidos, foi possível calcular a concentração real da solução de permanganato de potássio por meio da Equação 14, onde C' é a concentração da solução de permanganato de potássio que se deseja determinar (em mol/L), C_{na} é a concentração da solução de oxalato de sódio (em mol/L), V_{na} é o volume da solução de oxalato de sódio adicionado ao erlenmeyer (em mL), A' é a média dos volumes de solução de

permanganato de potássio adicionados à solução de oxalato de sódio no ensaio em triplicata (em mL) e B' é o volume permanganato de potássio adicionado ao branco no ensaio (em mL).

$$C' = \left(\frac{2}{5}\right) * \left(\frac{Cna * Vna}{A' - B'}\right) \quad (14)$$

4.5.5 Padronização da solução de peróxido de hidrogênio

Foi realizada a padronização da solução comercial supramencionada, com o objetivo de determinar a concentração exata desta e poder dosar corretamente a quantidade demandada nos ensaios. Para esta padronização, primeiramente, realizou-se uma diluição de 40 vezes a partir da solução comercial. Ou seja, para o preparo de 100 mL da solução diluída, utilizou-se 2,5 mL da solução comercial de peróxido de hidrogênio.

A solução de permanganato de potássio previamente padronizada foi utilizada como solução titulante para a padronização da solução de peróxido de hidrogênio.

Esta análise foi feita em triplicata, logo, em cada um dos três erlenmeyeres foram adicionados: 1 mL da solução previamente diluída do peróxido de hidrogênio, 20 mL de água deionizada e 20 mL da solução de ácido sulfúrico 20%. Realizaram-se as titulações com a adição da solução de permanganato de potássio através da bureta. Observou-se o ponto final da titulação quando a solução no erlenmeyer passou de incolor para rosa claro, e tomou-se nota dos volumes de titulante utilizados. Tomou-se nota, também, do volume utilizado para a titulação de um branco, onde no lugar de solução de peróxido de hidrogênio foi adicionado 1 mL de água deionizada a mais. Com os volumes obtidos, foi possível calcular a concentração real da solução de peróxido de hidrogênio por meio da Equação 15, onde C'' é a concentração da solução de peróxido de hidrogênio que se deseja determinar (em mol/L), C' é a concentração da solução de permanganato de potássio determinada anteriormente (em mol/L), V_h é o volume da solução de peróxido de hidrogênio adicionado ao erlenmeyer (em mL), A'' é a média dos volumes de solução de permanganato de potássio adicionados à solução de peróxido de hidrogênio no ensaio em triplicata (em mL) e B'' é o volume permanganato de potássio adicionado ao branco nesse ensaio (em mL). A diluição realizada foi de 40x.

$$C'' = \left[\left(\frac{5}{2}\right) * \left(\frac{C' * (A'' - B'')}{V_h}\right) * dil \right] * 34,0147 \quad (15)$$

4.5.6 Solução de metavanadato de amônio 62 mmol/L

A solução de metavanadato de amônio foi utilizada posteriormente no preparo da curva padrão de peróxido hidrogênio e, também, nas análises para a determinação do H_2O_2 residual, por meio do método espectrofotométrico estudado por Nogueira *et al.* (2005).

Para o preparo desta solução, em um béquer, foram adicionados cerca de 40 mL de água deionizada. Em seguida, acrescentaram-se 3,2 mL de ácido sulfúrico P.A. e esta mistura foi levada ao agitador magnético. Paralelamente, em um papel de filtro, foi pesado 0,725 g do sal metavanadato de amônio, em balança analítica. O sal foi adicionado ao béquer e essa mistura foi, então, mantida em agitação e sob brando aquecimento até completa solubilização do sal. Em seguida, foi quantitativamente transferida a um balão volumétrico de 100 mL e avolumado. A solução foi homogeneizada e armazenada em frasco âmbar.

4.5.7 Curva padrão de peróxido de hidrogênio

Primeiramente, foi preparada uma solução de peróxido de hidrogênio diluída 1000 vezes, ou seja, 1 mL da solução comercial de peróxido de hidrogênio diluído em 1 L de água deionizada. Esta foi intitulada “solução-mãe”.

Para a elaboração da curva padrão de peróxido de hidrogênio, foram realizadas diluições sucessivas dessa solução-mãe, sendo diluições de 1 vez, 2 vezes, 4 vezes, 8 vezes, 10 vezes e 50 vezes, em balões volumétricos de 50 mL cada, que correspondem a soluções de concentrações entre 7,10 e 355,11 mg/L, aproximadamente. Em seguida, em cubetas de vidro, cada diluição foi feita em triplicata, sendo: 4 mL da solução diluída, 5 mL de água deionizada e 1 mL da solução de metavanadato de amônio 62 mmol/L. A mistura foi homogeneizada e, logo em seguida, foi realizada sua leitura no espectrofotômetro modelo DR 2800, da marca Hach, no comprimento de onda igual a 450 nm. Foi também realizada triplicata do branco, onde são misturados apenas 9 mL de água deionizada e 1 mL da solução de metavanadato de amônio 62 mmol/L e é usada para “zerar” o equipamento, antes de iniciar as leituras das amostras.

A partir dos valores anotados e com auxílio de um software que permita a construção de equações lineares, no caso, o Excel, foi construída a curva padrão utilizando as médias entre os valores das leituras das triplicatas realizadas. O Apêndice A apresenta a curva de calibração obtida.

Por meio dessa curva, foram determinadas as concentrações de H_2O_2 residual nas amostras tratadas. Para isso, 4 mL da amostra da qual se deseja saber a concentração de H_2O_2

residual foi adicionado a uma cubeta de vidro, junto a 5 mL de água deionizada e 1 mL da solução de metavanadato de amônio 62 mmol/L. Homogeneizou-se e, em seguida, foi feita a leitura no espectrofotômetro, no comprimento de onda igual a 450 nm, previamente zerado com um branco. Os valores obtidos foram inseridos à curva, permitindo determinar a concentração de H₂O₂ residual das amostras, pela interpolação linear.

4.6 Caracterização físico-química das amostras salinas sintéticas

A fim de realizar a caracterização físico-química das amostras, foram avaliados quatro parâmetros: valor de pH, absorvância em luz ultravioleta a 254 nm, teor de carbono orgânico total (COT) e condutividade, através dos equipamentos listados na Tabela 6. Os ensaios foram realizados utilizando-se as metodologias previstas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Tabela 6 – Equipamentos utilizados

| Parâmetro | Equipamento |
|----------------------|-------------------------------------|
| pH | pHmetro mPA 210 (MS Tecnocon) |
| Absorvância a 254 nm | UV-1800 (Shimadzu) |
| COT | TOC-L (Shimadzu) |
| Condutividade | Condutivímetro mCA150 (MS Tecnocon) |

4.7 Ensaios de ecotoxicidade aguda com a bactéria *Vibrio fischeri*

Os bioensaios com a bactéria marinha *Vibrio fischeri* foram realizados de acordo com a metodologia descrita na NBR 15411-3:2012 (ABNT, 2012). Para tal, foi utilizado o Sistema Microtox[®], da marca Modern Water, modelo M500 Analyser, apresentado na Figura 6.

Vibrio fischeri é uma bactéria gram-negativa e anaeróbia facultativa, suas células possuem formato de bastão e, em ambientes favoráveis com concentração de oxigênio superior a 0,5 mg/L, essa bactéria emite sua luz natural, que é azul-esverdeada (DA ROSA *et al.*, 2016). As cepas utilizadas foram da Biolux[®], estas são comercializadas liofilizadas em embalagens que, até que sejam abertas para o uso, devem ser armazenadas congeladas. Após abertas, foi realizada a reconstituição das bactérias por meio da adição de solução de reconstituição, mantida na temperatura de $5,5 \pm 1$ °C (BLAISE & FÉRARD, 2005). No estudo em questão,

foi adotada a solução de sulfato de zinco heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como substância de referência, com a finalidade de verificar a sensibilidade das cepas a serem utilizadas e uma solução de NaCl 2% foi utilizada como o diluente. O Apêndice B apresenta a carta-controle da bactéria *Vibrio fischeri* em relação ao $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Figura 6 - Sistema Microtox®



Fonte: Elaboração própria

A primeira providência para a realização deste bioensaio foi medir o valor de pH, as concentrações de salinidade e de oxigênio dissolvido das amostras. Os valores de pH, caso necessário, devem ser ajustados para estarem na faixa entre 6,0 e 8,5, utilizando soluções de hidróxido de sódio ou de ácido clorídrico, a depender do valor de pH de origem. As concentrações destas soluções de ácido e base devem ser selecionadas de maneira a controlar o volume adicionado às amostras, para que não representem mais que 5% do volume total (ABNT, 2012).

O equipamento consiste em um fotômetro com temperatura controlada e todo o procedimento foi realizado à temperatura de $15\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$. Foram utilizadas cubetas de material quimicamente inertes apropriadas para o equipamento (ABNT, 2012). Na cubeta, foi preparada a suspensão bacteriana a partir da suspensão-estoque, conforme descrito na NBR 15411-3:2012 para a Variante A (ABNT, 2012). A luminescência I_0 da suspensão bacteriana foi medida após o período de estabilização. Logo após, a cubeta foi recolocada na câmara de incubação e foi repetido o mesmo procedimento para todas as cubetas. As intensidades da luminescência após 5, 15 e 30 minutos são, também, registradas (I_5 , I_{15} e I_{30}). A partir disso, o *software* comparou a intensidade de emissão de luz do controle e das amostras, a fim de calcular o efeito tóxico

agudo. Os resultados foram apresentados em porcentagem de CE₅₀, ou seja, a concentração que causou efeito deletério para 50% da bioluminescência no tempo de exposição de 30 minutos (MISTURA, 2019).

4.8 Avaliação da eficiência dos ensaios de tratabilidade com Peróxido/UV

Para verificar a eficácia dos ensaios de tratabilidade para redução ou eliminação da toxicidade aguda das amostras para a bactéria *Vibrio fischeri*, foram avaliados os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade das amostras sem tratamento e das tratadas e feita uma comparação entre eles.

Com a finalidade de simplificar essa avaliação, procedeu-se com a conversão dos valores de CE₅₀ resultantes das análises de toxicidade aguda em unidades tóxicas (UT), obtendo valores diretamente relacionados à essa toxicidade. A conversão foi obtida pela Equação 16 (ROMANELLI, 2004).

$$UT = \frac{100}{CE_{50}} \quad (16)$$

Sendo UT igual a unidade tóxica, um parâmetro adimensional; e CE₅₀ igual a concentração efetiva que causa 50% de efeitos adversos ao organismo-teste, expresso em %.

A eficiência de redução da ecotoxicidade aguda (RT) para a bactéria *Vibrio fischeri* foram calculados a partir dos valores de UTs encontrados nessa etapa, através da Equação 17 (BENTO & CAMPOS, 2019):

$$RT = \frac{UT \text{ bruta} - UT \text{ tratada}}{UT \text{ bruta}} \times 100\% \quad (17)$$

Sendo RT igual a redução da ecotoxicidade, em %; e UT bruta e UT tratada iguais as unidades tóxicas das amostras antes e depois dos ensaios

Também com a finalidade de comparação dos resultados antes e após os ensaios de tratabilidade, foi calculado o fato de toxicidade (FT), que corresponde à maior concentração da amostra na qual não se observa efeito deletério agudo ao organismo-teste, ou que são observados apenas efeitos mínimos, que não excedam a variabilidade específica do ensaio. Ou seja, para a bactéria *Vibrio fischeri*, corresponde à primeira diluição na qual a porcentagem de

inibição da bioluminescência é inferior à 20%. O FT é expresso em números inteiros e é calculado pela Equação 18 (ABNT, 2012).

$$FT = \frac{100}{CE_{20}} \quad (18)$$

FT é um parâmetro adimensional; e CE_{20} é igual a concentração efetiva que causa 20% de efeitos adversos ao organismo-teste, expresso em %.

No Brasil, as legislações federais de descarte citam os resultados de ensaios ecotoxicológicos e os parâmetros estabelecidos como fator de toxicidade (AMARAL, 2012).

5. Resultados e discussão

5.1 Caracterização físico-química e avaliação da ecotoxicidade aguda das amostras sem tratamento

Os parâmetros pH, absorvância a 254 nm, condutividade e carbono orgânico total foram avaliados, através análises físico-químicas, para caracterização de cinco amostras salinas sintéticas, sendo quatro amostras dosadas cada uma com um dos quatro aditivos separadamente e uma amostra dosada com os quatro aditivos juntos. Essas amostras foram, também, submetidas a ensaios de ecotoxicidade aguda para a bactéria marinha *Vibrio fischeri*.

Essas análises foram realizadas com a finalidade de se obter um valor referencial para cada um dos parâmetros físico-químico e para a ecotoxicidade aguda das amostras antes de serem realizados os ensaios de tratabilidade. Também objetivava-se identificar o aditivo químico que apresenta maior resposta de ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*.

Na Tabela 7, encontra-se a caracterização físico-química destas amostras.

Tabela 7 – Caracterização físico-química das amostras salinas sintéticas dosadas com aditivos químicos

| Solução salina dosada com aditivo químico | pH | Abs₂₅₄ | Condutividade (mS/cm) | COT (mg/L) |
|--|-----------|--------------------------|------------------------------|-------------------|
| Tensoativo (300 mg/L) | 3,69 | 0,01 | 29,79 | 25,21 |
| Sequestrante de H ₂ S (200 mg/L) | 6,38 | 0,01 | 30,54 | 114,4 |
| Biocida (200 mg/L) | 4,72 | 0,05 | 29,83 | 71,54 |
| Inibidor de corrosão (55 mg/L) | 7,68 | 0,12 | 27,80 | 49,98 |
| Todos os aditivos (755 mg/L) | 3,88 | 0,20 | 29,85 | 185,5 |

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, os valores de pH das amostras salinas sintéticas encontram-se entre 3,0-8,0. Quanto ao teor de carbônico orgânico total, pode-se observar o menor e maior valor correspondendo, respectivamente, à amostra de tensoativo (25 mg/L) e à mistura contendo todos os aditivos (185 mg/L). Os maiores valores de absorvância a 254 nm (Abs₂₅₄) observados na amostra dosada com inibidor de corrosão e na mistura de todos os aditivos indicam a presença de compostos aromáticos nestas amostras. Os valores de condutividade foram bastante similares em todas as amostras, haja vista a concentração da solução diluente (NaCl 2%), idêntica em todas elas.

Os resultados dos ensaios ecotoxicológicos das amostras salinas dosadas com os aditivos químicos são apresentados na Tabela 8, bem como os números de unidades tóxicas (UT), que foram calculados conforme o item 4.8.

Tabela 8 – Valores de CE50_{30min} e número de unidades tóxicas para as amostras salinas dosadas com aditivos

| Solução salina dosada com aditivo químico | CE50_{30min} (%) | UT |
|--|---------------------------------|------------|
| Branco (diluyente) | Não tóxica | Não tóxica |
| Tensoativo | >100 | <1 |
| Sequestrante de H ₂ S | 47,78 (2,269 – 10,06) | 2,09 |
| Biocida | 54,09 (36,19 – 73,50) | 1,85 |
| Inibidor de corrosão | 11,41 (7,79 – 16,70) | 8,76 |
| Todos os aditivos | 5,082 (1,849 – 13,97) | 19,68 |

Das quatro amostras dosadas com um único aditivo, três exibiram efeito tóxico agudo para a bactéria marinha *Vibrio fischeri*, sendo a amostra de inibidor de corrosão aquela que apresentou o mais elevado potencial tóxico agudo individual, com CE50_{30min} igual a 11,41%. Por outro lado, a amostra de tensoativo não apresentou ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*. A mistura contendo todos os aditivos estudados apresentou elevada toxicidade aguda para a bactéria marinha *Vibrio fischeri*, com valor de CE50_{30min} em torno de 5%, como mostrado na Tabela 8.

Em seu estudo, Bento & Campos (2019) observaram ecotoxicidade aguda em todas as amostras salinas sintéticas dosadas com estes quatro aditivos químico, inclusive para a amostra com o aditivo químico tensoativo, que apresentou CE50_{30min} igual à 0,24%.

Para a amostra dosada com o aditivo químico inibidor de corrosão, Bento & Campos (2019) obtiveram um valor de ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* similar ao obtido no presente trabalho, que foi CE50_{30min} igual à 13,31%.

Já as amostras dosadas com os aditivos químicos sequestrante de H₂S, biocida e a mistura de aditivos, no trabalho de Bento & Campos (2019), apresentaram ecotoxicidades

agudas mais elevadas para a bactéria *Vibrio fischeri*, se comparado às obtidas neste trabalho, com $CE50_{30min}$ iguais à 15,85%, 2,83% e 0,31%, respectivamente.

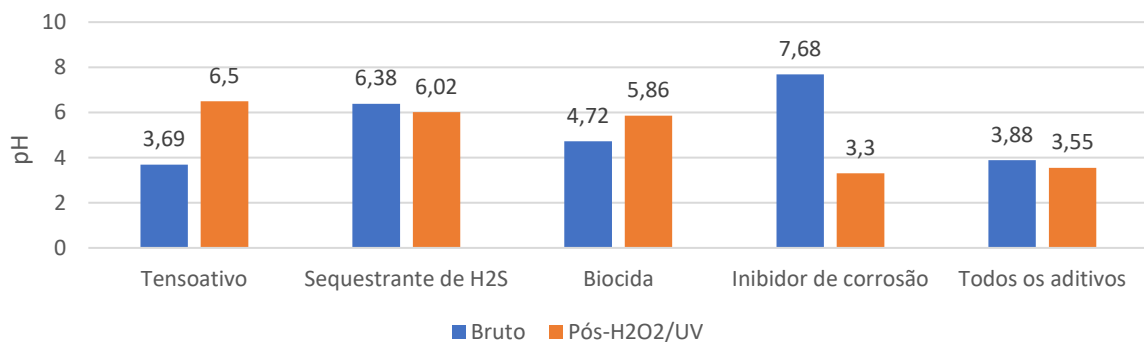
5.2 Caracterização físico-química e avaliação da ecotoxicidade aguda das amostras tratadas com Peróxido/UV

Após conduzir os ensaios de tratabilidade, novas análises físico-químicas foram realizadas, a fim de caracterizar as amostras tratadas (Tabela 15 – Apêndice C).

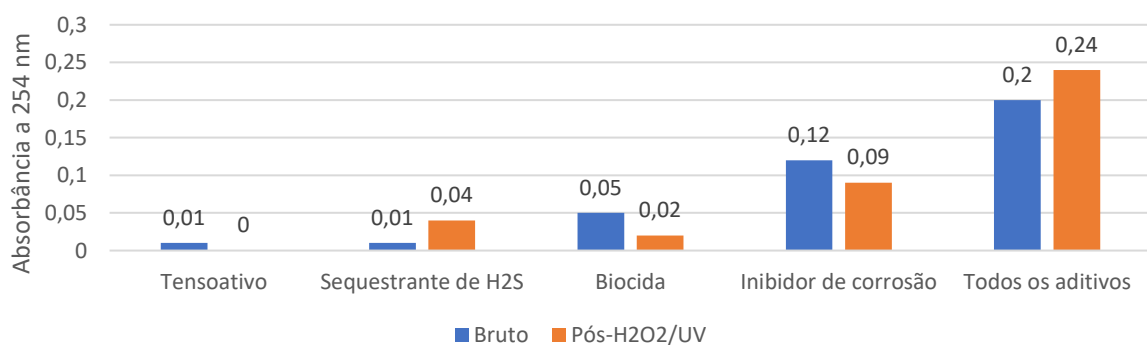
Na Figura 7 (a-d), são ilustrados os resultados obtidos nas caracterizações físico-químicas realizadas antes e após os ensaios de tratabilidade com H_2O_2/UV . Para desconsiderar qualquer possível interferência da enzima catalase residual na obtenção desses resultados, uma vez que esta havia sido adicionada em todas as amostras, foram analisados os mesmos parâmetros de uma solução contendo apenas a enzima catalase (branco) e esses valores foram subtraídos dos resultados apresentados (exceto para o valor de pH).

Figura 7 (a-d) – Resultados das análises físico-químicas das amostras antes e após o ensaio de tratabilidade com H_2O_2/UV . Condições operacionais: temperatura e pressão ambientes; volume de amostras = 50 mL; pH inicial = 7; dose de UV = 840 kJ/m²; tempo de exposição = 5 h; COT:H₂O₂ = 1:2.

(a) pH; (b) absorvância a 254 nm; (c) carbono orgânico total; e (d) condutividade



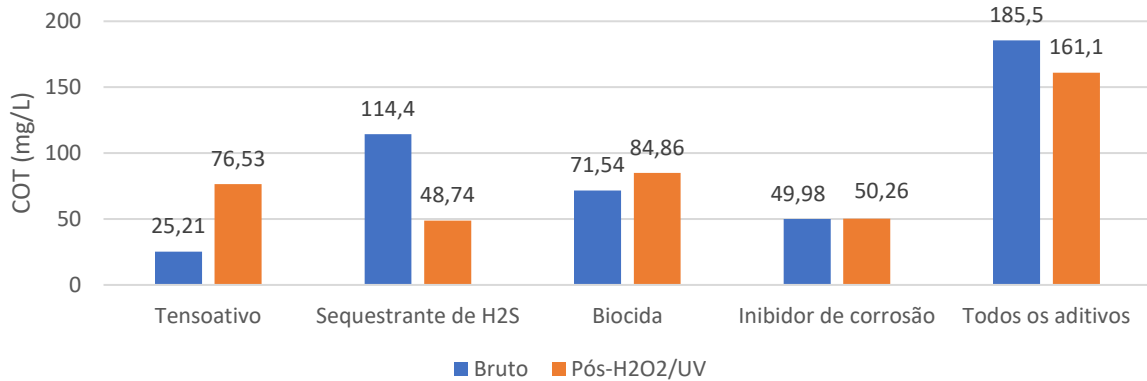
(a)



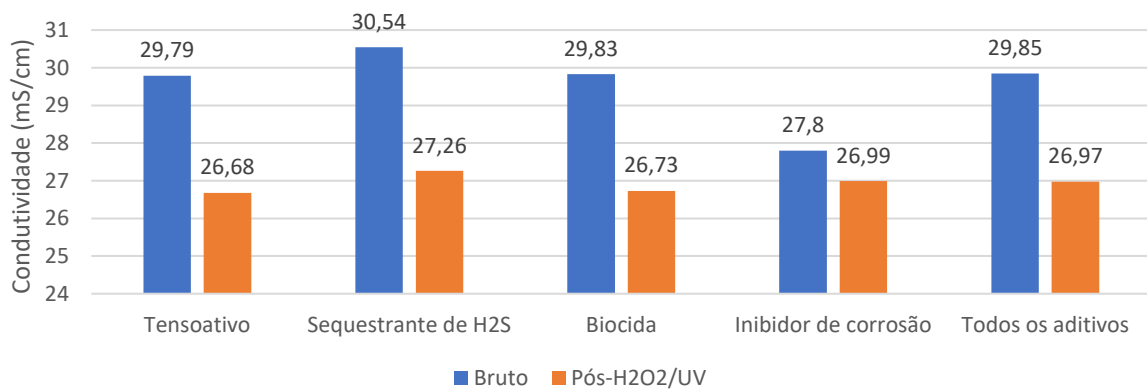
(b)

Continuação da Figura 7 (a-d) – Resultados das análises físico-químicas das amostras antes e após o ensaio de tratabilidade com H_2O_2/UV . Condições operacionais: temperatura e pressão ambientes; volume de amostras = 50 mL; pH inicial = 7; dose de UV = 840 kJ/m²; tempo de exposição = 5 h; COT:H₂O₂ = 1:2.

(a) pH; (b) absorvância a 254 nm; (c) carbono orgânico total; e (d) condutividade



(c)



(d)

Um importante parâmetro para avaliar a eficiência da oxidação avançada com H_2O_2/UV na tratabilidade dessas amostras é a quantidade de matéria orgânica após o tratamento, aqui mensurada pelo teor de carbono orgânico total (COT). Após o tratamento, a maior redução no teor de COT observada entre as amostras analisadas neste estudo corresponde a amostra de sequestrante de H₂S. A redução no teor de COT para a amostra contendo todos os aditivos não foi expressiva e, nas demais, foi observado o aumento desse teor. Isso é oriundo da formação de espécies intermediárias durante o processo de oxidação (AGUSTINA *et al.*, 2005). Somado a isso, o equipamento utilizado emprega um método de medição baseado na oxidação catalítica de combustão em elevada temperatura e, originalmente, subtrai o aquecimento da amostra em seguida. Essa dinâmica, segundo Nelson & Sommers (1982), pode comprometer a exatidão dos resultados.

Sendo a condutividade um parâmetro capaz de indicar a quantidade de íons dissolvidos presentes nas amostras (FERREIRA, 2015), a diminuição do valor de condutividade observada para as amostras após tratamento indica uma menor quantidade de íons dissolvidos remanescentes após o tratamento.

Outro parâmetro avaliado foi a absorvância a 254 nm. Os aditivos químicos que contribuem mais efetivamente para resultados mais elevados de absorvância a 254 nm são aqueles que possuem, em sua composição, compostos aromáticos. O que justifica o aditivo químico inibidor de corrosão ter apresentado o valor mais elevado de absorvância a 254 nm, tendo em vista sua composição química (Tabela 4). Os resultados para absorvância dos demais aditivos químicos, que são valores inferiores, sugerem que o inibidor de corrosão foi o aditivo que mais contribuiu para o valor de absorvância a 254 nm observado na amostra contendo todos os aditivos químicos. Os aditivos que apresentaram aumento do valor de absorvância a 254 nm após ensaio de tratabilidade tiveram influência do H₂O₂ residual na absorvância, devido a elevada absorvância desse oxidante.

Durante seus ensaios de tratabilidade, Femia *et al.* (2014) trabalharam com o valor de pH real das soluções, que era originalmente 6, e observaram uma diminuição inicial desse valor de pH de 6 para 3,5. Logo após, com o avanço da reação de oxidação, ocorreu leve aumento nos valores de pH. Femia *et al.* (2014) associaram essa primeira variação no valor de pH (de 6 a 3,5) à formação de ácidos orgânicos a partir da degradação dos compostos iniciais, e, a variação que ocorreu em seguida, à degradação dos ácidos orgânicos sendo concluída, originando os produtos: CO₂ e ácidos inorgânicos. Tendo isso em vista e avaliando os resultados dos valores de pH antes e após o ensaio de tratabilidade para os aditivos químicos estudados nesse trabalho, pode-se inferir que as amostras em que o valor final de pH está na faixa ácida, como é o caso da amostra de inibidor de corrosão, as condições operacionais aplicadas não foram suficientes para se obter a mineralização completa dos compostos iniciais.

A Tabela 9 apresenta a concentração de H₂O₂ residual em cada uma das amostras, determinadas através da curva padrão de peróxido de hidrogênio e, também, os percentuais aproximados do consumo de oxidante durante os ensaios de tratabilidade, considerando a concentração inicial do oxidante em cada amostra. A determinação das concentrações de H₂O₂ residual nas amostras foi realizada antes da adição da enzima catalase.

O elevado consumo observado (exceto para a amostra contendo todos os aditivos) pode sugerir que a concentração de oxidante utilizada não foi a suficiente para a completa mineralização dos compostos nessas amostras.

Tabela 9 – Concentração de H₂O₂ residual nas amostras e o consumo de H₂O₂. Condições operacionais: temperatura e pressão ambientes; volume de amostras = 50 mL; pH inicial = 7; dose de UV = 3360 kJ/m²; tempo de exposição = 5 h; COT:H₂O₂ = 1:2.

| Solução salina dosada com aditivo químico | H₂O₂ inicial (mg/L) | H₂O₂ residual (mg/L) | Consumo de H₂O₂ (%) |
|--|--|---|--|
| Tensoativo | 50,42 | 23,98 | 52 |
| Sequestrante de H ₂ S | 228,8 | 23,01 | 90 |
| Biocida | 143,08 | 31,48 | 78 |
| Inibidor de corrosão | 99,96 | 12,59 | 87 |
| Todos os aditivos | 371,0 | 245,34 | 34 |

A Tabela 10 apresenta os resultados dos ensaios ecotoxicológicos agudos para a bactéria marinha *Vibrio fischeri* das amostras após a oxidação avançada com H₂O₂/UV. Os números de unidades tóxicas (UT) para esses resultados foram calculados conforme o item 4.8 e são, também, exibidos na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores de CE50_{30min} e número de unidades tóxicas para as amostras tratadas

| Amostra | CE50_{30min} (%) | UT |
|----------------------------------|---------------------------------|-----------|
| Sequestrante de H ₂ S | 11,07 (9,045 – 13,55) | 9,03 |
| Biocida | 22,00 (13,18 – 26,72) | 4,55 |
| Inibidor de corrosão | 21,50 (16,13 – 28,66) | 4,65 |
| Todos os aditivos | 6,245 (3,798 – 10,27) | 16,0 |

Os valores de RT (redução da ecotoxicidade obtida com o ensaio de tratabilidade) foram determinados através do cálculo indicado no item 4.8, comparando os resultados de antes e após o ensaio de tratabilidade estudado, e estão indicados na Tabela 11.

Tabela 11 – Eficiência na redução da ecotoxicidade aguda para a *Vibrio fischeri*

| Amostra | RT (%) |
|----------------------------------|---------------|
| Sequestrante de H ₂ S | 0 |
| Biocida | 0 |
| Inibidor de corrosão | 46,9 |
| Todos os aditivos | 20,2 |

Não foi observada significativa redução na ecotoxicidade aguda para a bactéria marinha *Vibrio fischeri*, o que sugere a baixa eficiência na degradação dos poluentes presentes nas amostras dos aditivos químicos avaliados, nas condições operacionais nas quais foram realizados os ensaios de tratabilidade neste estudo.

Exceto o aditivo químico tensoativo, que sua amostra bruta já não apresentou resposta à toxicidade aguda para a *Vibrio fischeri*, os demais aditivos avaliados possuem, em suas composições, etileno glicol (conforme Tabela 4). Ao contrário deste estudo, McGinnis *et al.* (2001) relataram conseguir oxidar etileno glicol em solução aquosa, utilizando reagente de Fenton e H₂O₂/UV, pela conversão do etileno glicol em ácido oxálico e ácido fórmico e alcançaram a posterior mineralização destes, obtendo redução do teor de carbono orgânico total (COT) a menos de 25% do teor original. Para tal, trabalharam com concentrações de H₂O₂ variando de 100 a 1000 mg/L, em uma faixa de valores de pH de 2,5 a 9,0. Santos *et al.* (2009) também obtiveram resultados satisfatórios com a oxidação avançada de polietileno glicóis de baixa massa molecular (como é o caso do etileno glicol e do dietileno glicol, presentes nos aditivos químicos aqui avaliados). O estudo de Santos *et al.* (2009) demonstrou que a fotólise do H₂O₂ nas condições de operação utilizadas (não detalhadas no trabalho) foi uma boa fonte de radicais hidroxila para promover a degradação dos polietileno glicóis em ácidos carboxílicos, que, em seguida, foram novamente submetidos a irradiação com o oxidante, sendo mineralizados e gerando apenas CO₂ e H₂O. Estes estudos sugerem serem necessárias mais de uma etapa de tratamento para obtenção de resultados satisfatórios quanto a mineralização de derivados de glicol por oxidação avançada com H₂O₂/UV.

5.3 Ensaios específicos de tratabilidade com adição escalonada do oxidante

Com base nos resultados de toxicidade para a bactéria marinha *Vibrio fischeri* obtidos no item 5.1, foi possível identificar que o aditivo químico inibidor de corrosão, entre os estudados, apresenta melhor tratabilidade com H₂O₂/UV, tendo como resposta a toxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri*. Dada esta característica, por meio de ensaios específicos, o aditivo químico inibidor de corrosão foi detalhado. Cada ensaio realizado representou uma etapa do estudo. Foram, no total, quatro etapas, sendo a primeira já relatada anteriormente, no item 5.2.

5.3.1 Caracterização físico-química e avaliação da ecotoxicidade aguda da amostra de inibidor de corrosão tratada com Peróxido/UV

Após cada uma das etapas do estudo detalhado realizado com o inibidor de corrosão, relatadas no item 4.4.1, realizaram-se as análises físico-químicas para caracterização das amostras tratadas (Tabela 16 – Apêndice C).

Na Figura 8 (a-d), estão compilados esses resultados, junto aos resultados de caracterização da amostra bruta desse aditivo, obtidos no início do trabalho. Foram descontados os valores referentes à solução de catalase (branco), exceto para o valor de pH.

A concentração de H₂O₂ residual e o consumo deste oxidante após cada etapa do tratamento da amostra de inibidor de corrosão, obtido pela comparação entre esta concentração inicial e a residual, estão compilados na Tabela 12. A determinação das concentrações de H₂O₂ residual nas amostras foi realizada antes da adição da enzima catalase.

Tabela 12 – Concentração de H₂O₂ residual nas amostras de inibidor de corrosão após cada etapa de tratamento e o consumo de H₂O₂

| Etapa | H ₂ O ₂ residual (mg/L) | Consumo de H ₂ O ₂ (%) |
|-----------------|---|--|
| Primeiro ensaio | 12,59 | 87 |
| Segundo ensaio | 1,57 | 87,5 |
| Terceiro ensaio | 7,99 | 95 |
| Quarto ensaio | 3,39 | 98 |

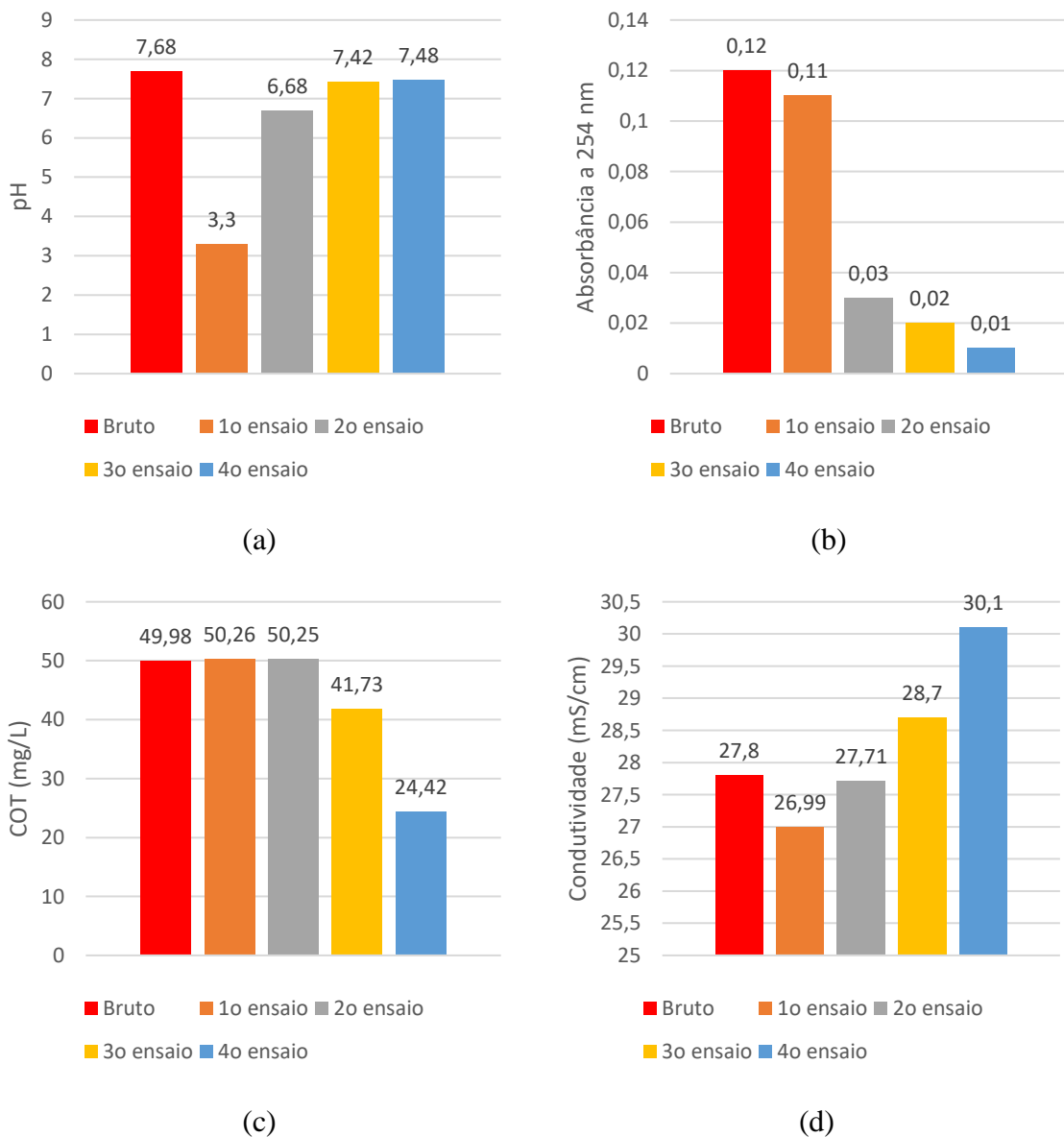
Conforme ilustra a Figura 8 (a-d), foi observada a redução de 51% do teor de carbono orgânico total entre a amostra bruta e a amostra após todas as etapas de tratamento com H₂O₂/UV. Entre estas amostras também houve redução de 92% do valor de absorvância a 254 nm e o aumento do valor da condutividade em torno 8%. Ao analisar a Tabela 12, nota-se o elevado consumo do oxidante no decorrer dos ensaios, o que indica a formação e uso do radical hidroxila nas reações e o que, por fim, sugere elevada eficiência.

Os resultados da determinação do teor de COT das amostras antes e após cada ensaio não demonstraram variações significativas. Somente após o último ensaio, ou seja, com a maior concentração de oxidante e maior tempo de exposição a irradiação. Segundo DUARTE *et al.* (2004), embora haja decomposição dos compostos orgânicos presentes em uma amostra, esta só apresenta significativa redução na concentração de COT quando toda a molécula orgânica

se decompõe até CO_2 e H_2O , isto é, somente quando se tem a mineralização total. A depender do caso, em especial ao se tratar de estudos sobre tratamento de efluentes, esta mineralização total não é mandatória, sendo o objetivo principal a decomposição em moléculas menores, menos tóxicas e mais biodegradáveis (DUARTE *et al.*, 2004). Com isso, grandes variações no teor de COT não são sempre observadas. Ao observar a diminuição nos valores de absorvância a 254 nm, é possível concluir que as moléculas foram quebradas, mas não mineralizadas.

Figura 8 (a-d) – Resultados das análises físico-químicas das amostras estudadas após cada ensaio de tratabilidade com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Condições operacionais: temperatura e pressão ambientes; volume de amostra no 1º ensaio = 400 mL; 2º ensaio = 300 mL; 3º ensaio = 200 mL; 4º ensaio = 100 mL; pH inicial = 7; dose de UV = 3360 kJ/m^2 ; tempo de exposição no 1º ensaio = 5 h; 2º ensaio = 10 h; 3º ensaio = 15 h; 4º ensaio = 20 h; COT: H_2O_2 nos 1º e 2º ensaios = 1:2; 3º ensaio = 1:3; 4º ensaio = 1:4.

(a) pH; (b) absorvância a 254 nm; (c) carbono orgânico total; e (d) condutividade



Jerônimo (2012), por outro lado, obteve em seus estudos uma elevada eficiência de remoção de matéria orgânica, na ordem de 80%, de um efluente da indústria têxtil, com alta concentração de aminas, a partir também de ensaios de tratabilidade com oxidação avançada utilizando H_2O_2/UV , sendo utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio de meia pressão isenta do bulbo. O derivado de amina está presente, em uma concentração relativamente elevada (20-30%), na composição do inibidor de corrosão aqui estudado (conforme Tabela 4).

Outro componente presente em elevada concentração na composição do aditivo químico inibidor de corrosão é o etileno glicol (10-20%, conforme Tabela 4). No item 5.2 deste trabalho foi discutido o possível benefício em proceder com mais de uma etapa de tratamento, quando se pretende mineralizar etileno glicol por oxidação avançada com H_2O_2/UV , uma vez que este composto apresenta um processo sequencial de degradação, segundo Santos *et al.* (2009) que, em seu trabalho, observou a presença de polietileno glicóis de cadeias menores e ácidos carboxílicos, conforme ocorria o consumo do polietileno glicol original (de cadeia maior) na reação de degradação. Santos *et al.* (2009) também constataram que a degradação de etileno glicol origina os ácidos glicólico, oxálico e fórmico quando submetido à irradiação na presença de H_2O_2 .

Adams & Kuzhikannil (2000) também observaram resultados favoráveis na redução do teor de carbono orgânico para soluções de compostos quartenários de amônio, substância que compõe 1-5% do inibidor de corrosão aqui estudado. Para isso, Adams & Kuzhikannil (2000) empregaram a oxidação avançada com H_2O_2/UV , utilizando concentração inicial de oxidante igual a 1000 mg/L e valor de pH igual a 8, usando uma lâmpada UV de baixa pressão. Os autores justificaram a concentração de oxidante utilizada, que foi relativamente alta, pela esperada formação de diferentes compostos intermediários ao longo do processo de oxidação.

É possível interpretar o decaimento do valor de pH no primeiro ensaio de tratabilidade como a formação de espécies ácidas após a primeira etapa de degradação dos componentes da amostra de inibidor de corrosão. Durante a mineralização que ocorre nos processos oxidativos avançados, é usual ocorrerem mudanças nos valores de pH que, a fim de não afetar negativamente o processo, precisam ser consideradas durante os experimentos (LITTER, 2014).

A Tabela 13 apresenta os resultados obtidos nos ensaios ecotoxicológicos agudos para a bactéria marinha *Vibrio fischeri* após cada ensaio de oxidação avançada por H_2O_2/UV e após a adição de enzima catalase para neutralização do H_2O_2 residual. A Tabela 13 mostra, também, os valores de fator de toxicidade (FT), calculados conforme descrito no item 4.8, para as amostras após cada um dos ensaios detalhados nesse estudo.

O processo de tratamento com H₂O₂/UV reduziu significativamente a ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri*, obtendo, ao final de todos os ensaios, uma amostra tratada com valor de CE₅₀ acima de 100% e de CE₂₀ igual a 41,26%.

Tabela 13 – Valores de CE₅₀_{30min}, CE₂₀_{30min} e fatores de toxicidade para as amostras de inibidor de corrosão após cada etapa de tratamento

| Amostra | CE₅₀_{30min} (%) | CE₂₀_{30min} (%) | FT |
|-----------------|--|--|-----------|
| Bruta | 11,41 (7,79 – 16,70) | 5,594% (3,414 – 9,167) | 18 |
| Primeiro ensaio | 21,50 (16,13 – 28,66) | 6,153 (4,298 – 8,08) | 16 |
| Segundo ensaio | 29,63 (20,70 – 42,42) | 7,121 (4,160 – 12,19) | 14 |
| Terceiro ensaio | 58,09 (41,58 – 81,17) | 11,98 (7,78 – 18,44) | 8 |
| Quarto ensaio | > 100 | 41,26 (26,89 – 63,31) | 2 |

Tendo em vista o valor de referência que consta na Norma Operacional Padrão estadual de descarte NOP-INEA-08 que, até 2022, proíbe o lançamento de efluentes que apresentem fator de toxicidade superior a oito, ou seja, FT > 8 (INEA, 2018), e avaliando o fator de toxicidade obtido na amostra tratada após o terceiro ensaio, esta amostra apresenta FT igual a 8, evidenciando, portando, que os três primeiros ensaios de tratabilidade, nas condições operacionais aplicadas, mostram-se eficientes na redução da ecotoxicidade aguda da amostra para a bactéria *Vibrio fischeri*, enquadrando esse efluente aos limites para lançamento presentes na NOP-INEA-08 até o ano de 2022.

A partir de 2022, a NOP-INEA-08 definirá como limite o FT > 4 (INEA, 2018). Neste contexto, o tratamento realizado pelos quarto ensaios de oxidação avançada com H₂O₂/UV, nas condições operacionais propostas no presente trabalho, permitem enquadrar esse efluente ao limite que passará a ser adotado nos anos a partir de 2022.

Por fim, a Tabela 14 apresenta os valores calculados de UT e a eficiência na redução da ecotoxicidade aguda para cada etapa do estudo, indicadas por meio do valor de RT (redução da ecotoxicidade alcançada pelo ensaio de tratabilidade), calculado conforme item 4.8, considerando como amostra bruta a amostra inicial, sem nenhum tratamento.

Avaliando a eficiência de redução da ecotoxicidade aguda da amostra bruta, ou seja, da amostra sem ter passado por nenhuma etapa do tratamento com H₂O₂/UV, e a amostra após todas as etapas de tratamento, esse processo atingiu elevada eficiência de remoção, igual a 92%.

Tabela 14 – Valores de CE50_{30min} e número de unidades tóxicas para as amostras de inibidor de corrosão após cada etapa de tratamento

| Amostra | UT | RT (%) |
|-----------------|-----------|---------------|
| Bruta | 8,76 | - |
| Primeiro ensaio | 4,65 | 47 |
| Segundo ensaio | 3,37 | 61 |
| Terceiro ensaio | 1,72 | 80 |
| Quarto ensaio | 0,68 | 92 |

Uma eficiente remoção da ecotoxicidade (cerca de 98%) também foi observada por Bento & Campos (2019) ao tratar uma amostra sintética de água produzida dosada com os mesmos quatro aditivos químicos estudados no presente trabalho, inclusive o aditivo inibidor de corrosão, conduzindo ensaio de tratabilidade com a oxidação avançada pela adição de 1000 mg/L de H₂O₂ e a aplicação de uma dose de UV de 161 kJ/m², pelo período de seis horas.

Ressaltando que, no presente estudo, não foi utilizada água produzida sintética. Foi utilizado somente diluente dosado com os aditivos químicos. Isso porque a proposta deste estudo era observar a ação unicamente dos aditivos químicos que são comumente utilizados nas atividades de exploração e produção do petróleo e gás.

6. Conclusão

Neste trabalho, foi avaliada a eficiência de ensaios de tratabilidade com a oxidação avançada utilizando H_2O_2/UV , para degradação de alguns dos principais aditivos químicos utilizados nas atividades de exploração e produção de petróleo.

Esta avaliação foi realizada a partir de amostras salinas sintéticas preparadas com quatro diferentes aditivos químicos (tensoativo, sequestrante de H_2S , biocida e inibidor de corrosão). Análises físico-químicas e ensaios ecotoxicológicos prévios caracterizaram as amostras brutas e indicaram o aditivo químico inibidor de corrosão como aquele que apresenta maior resposta de ecotoxicidade para a bactéria *Vibrio fischeri*, com valor de $CE_{50_{30min}}$ igual a 11,41% e $CE_{20_{30min}}$ igual a 5,59%.

Os ensaios de tratabilidade com H_2O_2/UV realizados com a adição gradual do oxidante até a condição final de concentração dada pela razão $COT:H_2O_2$ igual a 1:4 e prolongando a exposição a irradiação UV pelo período total de 20 horas, foi possível reduzir significativamente a ecotoxicidade aguda do inibidor de corrosão para a bactéria *Vibrio fischeri*, alcançando valor de $CE_{50_{30min}}$ acima de 100%.

A escolha do método de tratamento mostrou-se assertiva e promissora para a eliminação da ecotoxicidade aguda desse aditivo químico comumente presentes na água produzida de petróleo, tendo em vista a elevada eficiência de remoção dos poluentes tóxicos obtida (92%) e, especialmente, ao levar em conta a falta de espaço adequado e a incapacidade de suportar pesos elevados características de plataformas *offshore*.

O resultado aqui apresentado enfatiza a importância do adequado tratamento da água produzida de petróleo, de modo a possibilitar o descarte seguro, sem prejudicar o ecossistema marinho. Além disso, também ratifica a existência de diferentes possibilidades para as condições operacionais a serem empregadas na realização de ensaios de oxidação avançada com H_2O_2/UV e a relevância da otimização de parâmetros como: a dosagem de H_2O_2 e o tempo de exposição à irradiação UV, a depender da potência da lâmpada usada.

Para futuras pesquisas acerca do tema, sugere-se trabalhar com uma maior potência de irradiação UV, podendo, assim, propiciar ensaios com tempos de duração reduzidos.

7. Referências bibliográficas

ABBAS, Mazhar et al. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: a review. *Science of the Total Environment*, v. 626, p. 1295-1309, 2018.

ABDULREDHA, Murtada Mohammed; ASLINA, Hussain Siti; LUQMAN, Chuah Abdullah. Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 1, p. 3403-3428, 2018.

ABNT - Associação Brasileira De Normas Técnicas. NBR 15411: Ecotoxicologia aquática - Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *VibrioFischeri* (ensaio de bactéria luminescente). 2006.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15411-3: Ecotoxicologia aquática - Determinação do efeito inibitório de amostras aquosas sobre a emissão da bioluminescência de *VibrioFischeri* (ensaio de bactéria luminescente) Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas. 2012.

ADAMS, Craig D.; KUZHIKANNIL, J. J. Effects of UV/H₂O₂ preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. *Water Research*, v. 34, n. 2, p. 668-672, 2000.

AGUSTINA, Tuty Emilia; ANG, Ha Ming; VAREEK, Vishnu K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 6, n. 4, p. 264-273, 2005.

AL-GHOUTI, M. A., AL-KAABI, M. A., ASHFAQ, M. Y., & DA'NA, D. A. (2019). Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 28, 222–239. doi:10.1016/j.jwpe.2019.02.001

ALLEY, B., BEEBE, A., RODGERS, J., & CASTLE, J. W. (2011). Chemical and physical characterization of produced waters from conventional and unconventional fossil fuel resources. *Chemosphere*, 85(1), 74–82. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.05.043

ALMEIDA, Edmar. “Fundamentos de Economia da Energia – Petróleo”. Rio de Janeiro, COPPEAD / UFRJ. IE, 2003.

AMARAL, Karina Guedes Cubas do. Correlação entre fator de toxicidade e parâmetros físico-químicos para efluentes domésticos tratados. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

AMETA, Suresh; AMETA, Rakshit (Ed.). Advanced oxidation processes for wastewater treatment: emerging green chemical technology. Academic press, 2018.

AMINI, Sina et al. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil–water separation (DOWS). Chemical Engineering Research and Design, v. 90, n. 12, p. 2186-2195, 2012.

AMOS, M. K.; MOHAMMED, I. A.; YARO, S. A. Sulphide scavengers in oil and gas industry—a review. Nafta, v. 61, n. 2, p. 85-98, 2010.

ANP - Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. Painel Dinâmico de Produção de Petróleo e Gás Natural: 2020. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiNzVmNzI1MzQtNTY1NC00ZGVhLTk5N2ItNzBkMDNhY2IxZTIxIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTExNGFmY2FkYzIxMyJ9>. Acesso em 13 de maio de 2021.

APHA. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21ª Edição. EUA: APHA, 2005, 1274 p.

ARAÚJO, Karla Santos de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. Revista Ambiente & Água, v. 11, p. 387-401, 2016.

ARAÚJO, Karla Santos de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. Revista Ambiente & Água, v. 11, p. 387-401, 2016.

ARORA, Anshul; PANDEY, Siddharth Kumar. Review on materials for corrosion prevention in oil industry. In: SPE International Conference & Workshop on Oilfield Corrosion. OnePetro, 2012.

AUSTAD, T., MATRE, B., MILTER, J., SÆVAREID, A., & ØYNO, L. (1998). Chemical flooding of oil reservoirs 8. Spontaneous oil expulsion from oil- and water-wet low permeable chalk material by imbibition of aqueous surfactant solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137(1-3), 117–129. doi:10.1016/s0927-7757(97)00378

BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. *Desalination*, v. 208, n. 1-3, p. 159-168, 2007.

BAIN & COMPANY. Potencial de diversificação da indústria química Brasileira - Relatório 4 - Tensoativos. 1ª Edição, 2014, 52 p. Disponível em: https://www.bndes.gov.br/arquivos/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relat4_tensoativos.pdf. Acesso em: 20 de julho de 2021.

BEN. BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL. Relatório 2020. Ano Base 2019. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-479/topico-528/BEN2020_sp.pdf. Acesso em 13 de maio de 2021.

BENOLIEL, M. J. Pesticidas organoclorados e policlorobifenis em mexilhão na Costa Portuguesa—“Mussel Watch”. *Anais do Instituto Hidrográfico*, v. 7, p. 75-77, 1986.

BENTO, Maria Isabel Figueira Coelho; CAMPOS, Juacyara Carbonelli. 74-EFEITOS ECOTOXICOLÓGICOS DO DESCARTE DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO NO AMBIENTE MARINHO. 1ª. EDIÇÃO, p. 922.

BEYER, Jonny et al. Environmental effects of offshore produced water discharges: A review focused on the Norwegian continental shelf. *Marine environmental research*, p. 105155, 2020.

BLAISE, Christian; FÉRARD, Jean-François (2005). *Small-scale Freshwater Toxicity Investigations // Solid-Phase Test for Sediment Toxicity Using the Luminescent Bacterium, Vibrio Fischeri.* , 10.1007/1-4020-3120-3(Chapter 3), 107–136.

BP GLOBAL. BP Statistical Review of World Energy. 68.ed. Londres: BP Global, 2019

BRAGA, Renata Martins. Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo. 2008. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 393, de 08 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 9 de agosto de 2007.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 de maio de 2011.

BRENDEHAUG, J., JOHNSEN, S., BRYNE, K. H., GJØSE, A. L., EIDE, T. H., & AAMOT, E. (1992). *Toxicity Testing and Chemical Characterization of Produced Water — A Preliminary Study*. *Produced Water*, 245–256. doi:10.1007/978-1-4615-2902-6_20

BRETAS, Eduardo. Avaliação toxicológica da água produzida de uma plataforma offshore de gás natural. *Revista Ceciliana*, v. 3, n. 1, p. 50-53, 2011.

BRITO, Núbia Natália; SILVA, Victor Borges Marinho. Processo oxidativo avançado e sua aplicação ambiental. *REEC-Revista Eletrônica de Engenharia Civil*, v. 3, n. 1, 2011.

BUSS, D. F. et al. Monitoramento biológico de ecossistemas aquáticos continentais. *Oecol. Bras.*, v. 12, n. 3, p. 339-345, 2008.

CAMPBELL, Cameron. Advances in testing and monitoring of biocides in oil and gas. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, p. 489-511, 2017.

CAMPOS, Wendell Klismann Santana et al. Estudo sobre as principais tecnologias para tratamento da água produzida. *Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT-SERGIPE*, v. 1, n. 1, p. 141-152, 2012.

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araújo Puglia de. Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água. 2011. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

CAVICCHIOLI, Andrea; GUTZ, Ivano Gebhardt Rolf. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. *Química Nova*, v. 26, p. 913-921, 2003.

CHANDRASEKARAN, S. Health, safety, and environmental management in offshore and petroleum engineering. 1ª Edição. John Wiley & Sons, Ltd., 2016, p. 68-82

CLARK, C.E., VEIL, J.A., 2009. Produced Water Volumes and Management Practices in the United States. Environmental Science Division, Argonne National Laboratory ANL/EVS/R-09/1. (<http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2009/07/64622.pdf>)

COSTA, C. R., OLIVI, P., BOTTA, C. M. R., & ESPINDOLA, E. L. G. (2008). *A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação*. *Química Nova*, 31(7), 1820–1830. doi:10.1590/s0100-4042200800070

COVINICH, Laura G. et al. Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: a review. *American Journal of Environmental Engineering*, v. 4, n. 3, p. 56-70, 2014.

CURBELO, F.D.S. Estudo da Remoção de Óleo em Águas Produzidas na Indústria de Petróleo, por Adsorção em Coluna Utilizando a Vermiculita Expandida e Hidrofobizada. Natal, 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2002.

CURBELO, FD da S. Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos. Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2006.

DA ROSA, Danielle Silva; DA SILVA, Luiz Alessandro; WALTRICK, Sandra Ap Müller. VIBRIO FISCHERI: Uma abordagem prática através da Biotecnologia. *Maiêutica-Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente*, v. 4, n. 1, 2016.

DA SILVA, Daniel Clemente Vieira Rêgo; POMPÊO, Marcelo; DE PAIVA, Teresa Cristina Brazil. A ecotoxicologia no contexto atual no Brasil. Ecologia de reservatórios e interfaces. Instituto de Biociência da USP, cap, v. 22, 2015.

Dados de Exploração e Produção divulgados pelo Ministério de Minas e Energia no portal eletrônico do Governo Federal. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/gestao-de-contratos-de-e-p/dados-de-e-p/dados-de-exploracao-e-producao>. Acesso em: 15 de agosto de 2021.

DAWSON, J. L. Chemical Treating in Oil and Gas Production. In: COTTIS, B., GRAHAM, M., LINDSAY, R., LYON, S., RICHARDSON, T., SCANTLEBURY, D., STOTT, H. Shreir's Corrosion. 1ª Edição. Elsevier Science, v. 4, 2010, p. 2900-2929.

DE ASSUNÇÃO, Marcus Vinicius Dantas; VIEIRA, Marcela Marques; DE ALMEIDA, Mariana Rodrigues. Fatores influenciadores na produção indesejada da água produzida de petróleo: um estudo na bacia Potiguar/Brasil. HOLOS, v. 2, p. 146-160, 2018.

DE MORAIS, Josmaria Lopes; ZAMORA, Patricio Peralta. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. Journal of hazardous materials, v. 123, n. 1-3, p. 181-186, 2005.

DEBEIR, JC. *et. al.* A Expansão do Sistema Energético Capitalista, Uma História da Energia. Ed. da UnB, Brasília. p. 169-206, 1993.

DUARTE, Celina Lopes et al. Tratamento de óleo de corte pelo processo de oxidação avançada por radiação ionizante. 2004.

EYLANDER, J. G. R. et al. The development of low-sour gas reserves utilizing direct-injection liquid hydrogen sulphide scavengers. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. OnePetro, 2001.

FAKHRU'L-RAZI, Ahmadun et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. Journal of hazardous materials, v. 170, n. 2-3, p. 530-551, 2009.

FARAG, A.M. & HARPER, D.D. 2014. A review of environmental impacts of salts from produced water on aquatic resources. *International Journal of Coal Geology*, 126: pp. 157-161.

FARMEN, E., HARMAN, C., HYLLAND, K., & TOLLEFSEN, K.-E. (2010). *Produced water extracts from North Sea oil production platforms result in cellular oxidative stress in a rainbow trout in vitro bioassay*. *Marine Pollution Bulletin*, 60(7), 1092–1098. doi:10.1016/j.marpolbul.2010.01.015

FEMIA, Joana et al. Decontamination of commercial chlorpyrifos in water using the UV/H₂O₂ process. *Advanced Oxidation Technologies-Sustainable Solutions for Environmental Treatments*, p. 149-161, 2014.

FERREIRA, Suenni Pires. Processos oxidativos avançados para degradação da matéria orgânica do efluente da descontaminação da madeira tratada com arseniato de cobre cromatado. 2015.

FIGUEIREDO, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, v. 18, n. 1, p. 79-91, 2014.

FRASER, R.T.D.; VIEIRA, V.M.; FERREIRA, D.F. 2012. Considerações acerca de um modelo regulatório para o gerenciamento ambiental da água produzida resultante da extração de petróleo no estado do Bahia. Instituto Brasil.

FRASER, Gail S.; ELLIS, Joanne. The Canada-Newfoundland Atlantic Accord Implementation Act: Transparency of the environmental management of the offshore oil and gas industry. *Marine Policy*, v. 33, n. 2, p. 312-316, 2009.

FREEMAN, C. & SOETE, L. The economics of industrial innovation, volume 3. MIT press edition, 3 edition. p.85-105; 265-285, 1997.

FREIRE, Renato Sanches et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química nova*, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GABARDO, I. T. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. Natal: UFRN, 2007. 250p. Tese Doutorado.

GARRETT, R. L. et al. Chemical scavengers for sulfides in water-base drilling fluids. *Journal of Petroleum Technology*, v. 31, n. 06, p. 787-796, 1979.

GENTIL, 1996, Corrosão. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 8 p.

GENTIL, V. Corrosão. 4ª Edição. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2003, 346 p.

GOMES, Ana Paula Pereira. Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais. Rio de Janeiro: COPPE, 2014.

GOMES, Emiliano Almeida. Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processos fenton. 2009.

GURGEL, C. A. V.; de QUEIROZ, G. B.; dos SANTOS, E. L. S. C.; GALVÃO, M. L. M. IMPACTOS DE EXTRAÇÃO DO PETRÓLEO (ÓLEO E GÁS) NO RIO GRANDE DONORTE, NA REGIÃO DO ALTO DO RODRIGUES/RNHOLOS, vol. 3, 2013, pp. 130-147

HAMADA, Natália. Ensaio de toxicidade empregados na avaliação de efeitos no sistema de tratamento de esgotos e efluentes, ETE Suzano, e seu entorno, utilizando organismos aquáticos. 2008. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear–Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, SP, 68p.

HANSEN, B. R.; DAVIES, S. R. Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. *Chemical engineering research & design*, v. 72, n. 2, p. 176-188, 1994.

HOLMBERG, Krister et al. *Polymers in Aqueous Solution*. Wiley-Blackwell, 2002.

IBANEZ, Jorge G.; RAJESHWAR, K. Environmental Electrochemistry. Academic Press, 1997.

IGUNNU, Ebenezer T.; CHEN, George Z. Produced water treatment technologies. International Journal of Low-Carbon Technologies, v. 9, n. 3, p. 157-177, 2014.

INEA - Secretaria De Estado Do Ambiente Conselho Estadual De Meio Ambiente Do Rio De Janeiro. NOP-INEA-008: Critérios E Padrões Para Controle Da Ecotoxicidade Aguda Em Efluentes Líquidos. 2018.

JACOBS, R. P. W. M., GRANT, R. O. H., KWANT, J., MARQUENIE, J. M., MENTZER, E. The Composition of Produced Water from Shell Operated Oil and Gas Production in the North Sea. In: RAY, J. P., ENGELHART, F. R. Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions. Environmental Science Research, v. 46, Boston: Springer, 1992, p. 13-21.

JERÔNIMO, Carlos Enrique. Uso de técnicas combinadas para o tratamento de efluentes têxteis: separação físico-química e fotodegradação UV-H₂O₂. Revista eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 8, n. 8, p. 1626-16438, 2012.

KAHRU, A. et al. Study of toxicity of pesticides using luminescent bacteria *Photobacterium phosphoreum*. Water Science and Technology, v. 33, n. 6, p. 147-154, 1996.

KELLAND, M. A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. 2ª Edição. CRC Press, 2014, 454 p.

KIMURA, R. M. Industria brasileira de petróleo: uma análise da cadeia de valor agregado. 2005. 104 f. Monografia (Bacharelado em Economia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

KO, Jae-Young; DAY, John W. A review of ecological impacts of oil and gas development on coastal ecosystems in the Mississippi Delta. Ocean & Coastal Management, v. 47, n. 11-12, p. 597-623, 2004.

KUANG, F., SHI, T., WANG, J., & JIA, F. (2009). *Microencapsulation technology for thiourea corrosion inhibitor. Journal of Solid State Electrochemistry*, 13(11), 1729–1735. doi:10.1007/s10008-009-0803-8

LEITE, J.; MORITA, D. Testes de Toxicidade para Avaliação do Impacto de Despejos Industriais em Sistemas Biológicos de Tratamento de Esgotos. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 4, p. 142-151, 1999.

LITTER, Marta I. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In: *Environmental photochemistry part II*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005. p. 325-366.

LITTER, Marta I.; CANDAL, Roberto J.; MEICHTRY, J. Martin (Ed.). *Advanced oxidation technologies: sustainable solutions for environmental treatments*. CRC Press, 2014.

MAGALHÃES, Danielly de Paiva et al. *A ecotoxicologia como ferramenta no biomonitoramento de ecossistemas aquáticos*. 2008.

MAINIER, F. B.; ROCHA, A. de O., H₂S: Novas Rotas de Remoção Química e Recuperação de Enxofre. In: *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás*, 2003.

MAINIER, F. B.; RODRIGUEZ, M. R. H₂S: um problema de corrosão, segurança, meio ambiente ou uma fonte de enxofre de alta pureza. In: *Anais: 5º Congresso Brasileiro de Petróleo*, Instituto Brasileiro de Petróleo. 1994.

MARTINEZ, Maristela Silva; QUEIROZ, SC do N.; PIRES, Janaina. Degradação fotooxidativa de 17-B-estradiol presente em efluente sintético de indústria de medicamentos hormonais veterinários por processo H₂O₂/UV. *Embrapa Meio Ambiente-Artigo em periódico indexado (ALICE)*, 2015.

MCGINNIS, B. Dietrick; ADAMS, V. Dean; MIDDLEBROOKS, E. Joe. Degradation of ethylene glycol using Fenton's reagent and UV. *Chemosphere*, v. 45, n. 1, p. 101-108, 2001.

MISTURA, Clóvia Marozzin. *Catálise enzimática e nanopartículas magnéticas aplicadas ao tratamento de efluentes da indústria de tingimento de ágatas com corantes orgânicos*. 2019.

MOKRINI, A.; OUSSE, D.; ESPLUGAS, S. Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 95-102, 1997.

MORAIS, J. M. Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore. Brasília: IPEA; p. 424. Petrobras, 2013.

MORITA, T., ASSUMPCÃO, R. M. Manual de soluções, reagentes e solventes - padronização, preparação e purificação, 2ª edição, São Paulo, Editora BLUCHER, 1968. 724 p.

MOTTA, Albérico Ricardo Passos 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, p. 15-26, 2013.

MUNTER, Rein. Advanced oxidation processes—current status and prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, v. 50, n. 2, p. 59-80, 2001.

NAGL, G. J. Controlling H₂S emissions. *Chemical Engineering*, v. 104, n. 3, 1997.

NASCIMENTO, Claudio Augusto Oller; MORO, Lincoln Fernando Lautenschlager. Petróleo: energia do presente, matéria-prima do futuro?. *Revista USP*, n. 89, p. 90-97, 2011.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. *Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais*. 2017.

NEFF, J., LEE, K., DEBLOIS, E. M. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. In: LEE, K., NEFF, J. *Produced Water - Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies*. New York: Springer, 2011, p. 3-54.

NELSON, Darrell W.; SOMMERS, Lee E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, v. 5, p. 961-1010, 1996.

NETO, J. Benedito Ortiz; COSTA, Armando J. Dalla. A Petrobrás e a Exploração de Petróleo Offshore no Brasil: Um Approach Revolucionário. Rev. Bras. Econ. vol.61 no.1 Rio de Janeiro, 2007.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. Química nova, v. 30, p. 400-408, 2007.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo; OLIVEIRA, Mirela C.; PATERLINI, Willian C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. Talanta, v. 66, n. 1, p. 86-91, 2005.

NOGUEIRA, Raquel FP; JARDIM, Wilson F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. Química Nova, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

OLMEZ-HANCI, Tugba; ARSLAN-ALATON, Idil; DURSUN, Duygu. Investigation of the toxicity of common oxidants used in advanced oxidation processes and their quenching agents. Journal of hazardous materials, v. 278, p. 330-335, 2014.

PAIVA, V. S. C. Estudo da Cadeia Petrolífera no Brasil: uma Contextualização das Tendências da Indústria Nacional e das Relevâncias do PRH48. Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – UNESP. Guaratinguetá, 2013.

PARVEZ, Shahid; VENKATARAMAN, Chandra; MUKHERJI, Suparna. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. Environment international, v. 32, n. 2, p. 265-268, 2006.

PHILIPPOPOULOS, C. J.; POULOPOULOS, S. G. Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide. Journal of hazardous materials, v. 98, n. 1-3, p. 201-210, 2003.

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical reviews in environmental science and technology, v. 36, n. 1, p. 1-84, 2006.

PORTELA, Natália De Aquino. ESTUDO DE SEQUESTRANTES DE H₂S EM PETRÓLEO DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO (2011).

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA. Decreto nº 8437, de 22 de abril de 2015. Regulamenta o disposto no art. 7º, caput, inciso XIV, alínea “h”, e parágrafo único, da Lei Complementar nº 140, de 8 de dezembro de 2011, para estabelecer as tipologias de empreendimentos e atividades cujo licenciamento ambiental será de competência da União. Brasília, Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2015/decreto/d8437.htm. Acesso em: 13 de maio de 2021.

REIS, J. C. Environmental Control in Petroleum Engineering. 1ª Edição. Gulf Professional Publishing, 1996, 400 p.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. Water Research, v. 45, p. 4311-4340, 2011.

RODRIGUES, Eleni Stark. Gestão ambiental nos terminais de armazenagem de produtos químicos líquidos a granel no Porto de Santos. 2010. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

ROMANELLI, MARIA F. Avaliação da toxicidade aguda e crônica dos surfactantes DSS e LAS submetidos à irradiação com feixes de elétrons. 2004.

SACRAMENTO, Cléber Magno do. Fundamentos da indústria de petróleo e gás. 1.ed. Brasília: SENAI/DN, 2012.

SANTOS, Laís C. et al. The UV/H₂O₂-photodegradation of poly (ethyleneglycol) and model compounds. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 20, p. 1467-1472, 2009.

SANYAL, B. Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments—a review. Progress in Organic Coatings, v. 9, n. 2, p. 165-236, 1981.

SHENG, James J. (Ed.). Enhanced oil recovery field case studies. Gulf Professional Publishing, 2013.

SILVA, A. L. F., SOUZA FILHO, J. E., RAMALHO, J. B. V. S., MELO, M. V., LEITE, M. M., BRASIL, N. I., PEREIRA JUNIOR, O. A., OLIVEIRA, R. C. G., COSTA, R. F. D., ALVES, R. P., KUNERT, R., & GOMES, W. (2007). *Processamento primário de petróleo*. Universidade Petrobrás: Rio de Janeiro.

SOUZA, V. M. *Estudo de sequestrantes de H₂S para sistemas de produção de óleo e gás*. 2012. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2012.

STEWART, Maurice; ARNOLD, Ken. *Produced water treatment field manual*. Gulf Professional Publishing, 2011.

SUBTIL, Eduardo Lucas; MIERZWA, José Carlos; HESPANHOL, Ivanildo. Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo. *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, v. 4, n. 3, p. 169-180, 2009.

THOMAS, J. E. et al. *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Rio de Janeiro: ed. Interciência, 2004.

THOMAS, José Eduardo. *Fundamentos de engenharia do petróleo*. 1.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

TUNG, Nguyen Phuong et al. Study of corrosion control effect of H₂S scavengers in multiphase systems. In: *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. OnePetro, 2001.

TURKIEWICZ, Anna; BRZESZCZ, Joanna; KAPUSTA, Piotr. The application of biocides in the oil and gas industry. *Nafta-Gaz*, v. 69, n. 2, p. 103-11, 2013.

UMBUZEIRO, Gisela de Aragão; RODRIGUES, Paulo Fernando. O teste de toxicidade com bactérias luminescentes e o controle da poluição das águas. *Mundo saúde (Impr.)*, p. 444-449, 2004.

VALE, Túlio Ytérbio Fernandes. Desenvolvimento de tensoativos e sistemas microemulsionados para recuperação de petróleo. 2009.

VEIL, J. A., PUDER, M. G., ELCOCK, D., REDWEIK JR., R. J. A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane. Argonne National Laboratory/US Department of Energy, 2004, 87 p. Disponível em: <https://publications.anl.gov/anlpubs/2004/02/49109.pdf>. Acesso em: 13 de maio de 2021.

VESPA, Alfredo Sahade. (2017). Avaliação de inibidores de corrosão em meios agressivos que simulam os de produção de petróleo. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

VIANA, Taís Suelen. Avaliação da ecotoxicidade da água produzida de petróleo antes e após diferentes tratamentos em organismos aquáticos (*Danio rerio*, *Vibrio fischeri*, *Daphnia similis*, *Daphnia magna*, *Chironomus riparius* e *Dugesia tigrina*). Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

VIEIRA, Ana Júlia Rêgo. Aplicação de processos oxidativos avançados em resíduos contendo hidroquinona. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

VIEIRA, V.M. Água produzida no Segmento *onshore* de petróleo—caracterização de cenários na Bahia e prospecção de soluções para gerenciamento. Salvador, 2011. Dissertação (Mestrado em Geofísica e Geologia) - Universidade Federal da Bahia, 2011.

VIEIRA, Victor Menezes. Modelo de Avaliação do Gerenciamento da Água Produzida em Operações de Produção de Petróleo e Gás Natural em Bacias Terrestres Brasileiras. Salvador, 2016 - Universidade Federal da Bahia, 2016.

WADHIA, K.; THOMPSON, K. Clive. Low-cost ecotoxicity testing of environmental samples using microbiotests for potential implementation of the Water Framework Directive. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 26, n. 4, p. 300-307, 2007.

WALKER, C. H. et al. *Principles of ecotoxicology*. 3. ed. New York: CRC Press, 2006

WARNE, M. St J. A Review of the Ecotoxicity of Mixtures, Approaches to, and Recommendations for, their Management. In: National Workshop on the Assessment of Site

Contamination, 5., 2003, Adelaide. Anais... Adelaide: NEPC, 2003, p. 253-276.

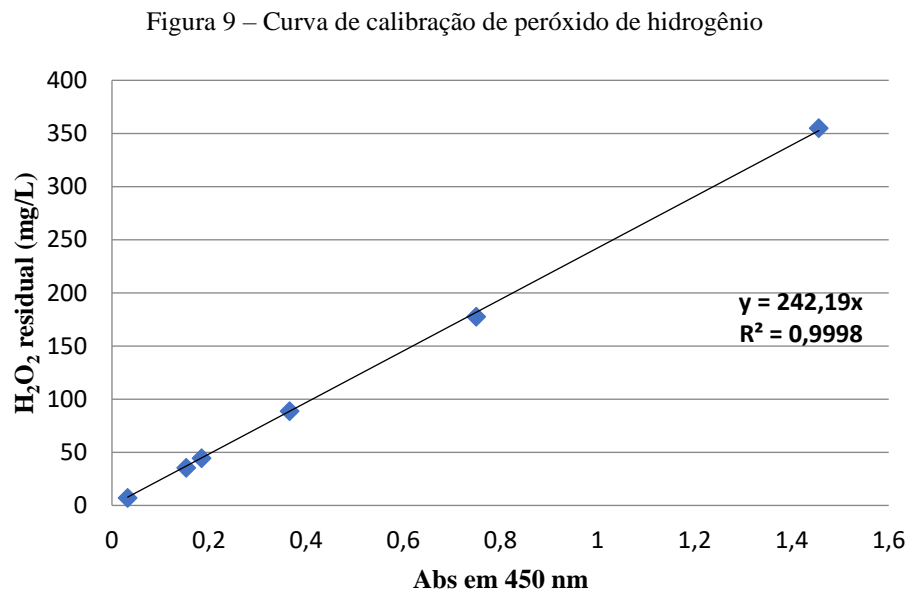
ZAGATTO, P. A.; GOLDSTEIN, E. G. Toxicidade em águas do Estado de São Paulo. Revista CETESB de Tecnologia: Ambiente, v. 5, 1991.

ZHENG, J., CHEN, B., THANYAMANTA, W., HAWBOLDT, K., ZHANG, B., LIU, B. Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. Marine Pollution Bulletin, v. 104, p. 7-19, 2016.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Curva de calibração para determinação de H₂O₂ residual

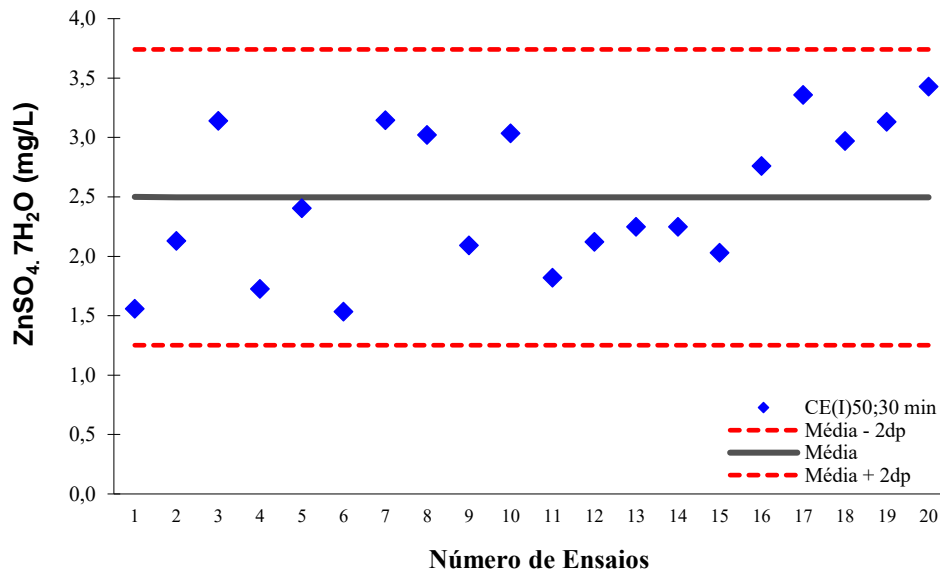
No presente trabalho, o acompanhamento do consumo de H₂O₂ no decorrer dos ensaios de oxidação avançada e a determinação da concentração de H₂O₂ residual foram realizados pelo método espectrofotométrico, adaptado de Nogueira e colaboradores (2005), e baseado na reação entre H₂O₂ e metavanadato de amônio, em meio ácido, que origina o cátion peroxivanadato, de cor vermelho-alaranjado, com absorvância máxima no comprimento de onda de 450 nm. A solução de metavanadato de amônio foi preparada de acordo com o descrito no item 4.3.6 e a curva de calibração foi obtida para concentrações entre 7,10 e 355,11 mg/L de H₂O₂, considerando suas respectivas absorvâncias (Figura 9), determinadas utilizando o espectrofotômetro modelo DR 2800, da marca Hach, conforme detalhado no item 4.4.3.



APÊNDICE B – Carta-control de la bactéria *Vibrio fischeri* em relação ao $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$

A partir dos resultados de 20 ensaios ecotoxicológicos agudos com $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (substância de referência) foi elaborada a carta-control de la bactéria marinha *Vibrio fischeri*, que é apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Carta control para o organismo-teste *V. fischeri* referente ao $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$.
 $CE_{50_{30min}}$: 2,50 mg/L \pm 0,62 e Coeficiente de variação: 22,9%



APÊNDICE C – Resultados de caracterização físico-química das amostras tratadas com Peróxido/UV

Os parâmetros físico-químicos analisados após ensaios de tratabilidade com oxidação avançada, utilizando H₂O₂/UV, para caracterização de todas as amostras tratadas (varredura) e das amostras com o aditivo químico inibidor de corrosão (ensaio detalhado) são apresentados, respectivamente, nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15 – Caracterização físico-química das amostras salinas sintéticas tratadas. Condições operacionais: temperatura e pressão ambientes; volume de amostras = 50 mL; pH inicial = 7; dose de UV = 3360 kJ/m²; tempo de exposição = 5 h; COT:H₂O₂ = 1:2.

| Amostra | pH | Abs₂₅₄ | Condutividade (mS/cm) | COT (mg/L) |
|----------------------------------|-----------|--------------------------|----------------------------------|-------------------|
| Tensoativo | 6,50 | 0,00 | 26,68 | 76,53 |
| Sequestrante de H ₂ S | 6,02 | 0,04 | 27,26 | 48,74 |
| Biocida | 5,86 | 0,02 | 26,73 | 84,86 |
| Inibidor de corrosão | 3,30 | 0,11 | 26,99 | 50,26 |
| Todos os aditivos | 3,55 | 0,24 | 26,97 | 161,10 |

Tabela 16 – Caracterização físico-química das amostras de inibidor de corrosão após cada etapa de tratamento. Condições operacionais comuns à todas as etapas: T e P ambientes; pH inicial = 7; dose de UV = 3360 kJ/m²

| Etapa | pH | Abs₂₅₄ | Condutividade (mS/cm) | COT (mg/L) |
|--|-----------|--------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| Amostra bruta | 7,68 | 0,12 | 27,80 | 49,98 |
| Primeiro ensaio (volume de amostra = 400 mL; tempo de exposição = 5 h; COT:H ₂ O ₂ = 1:2) | 3,30 | 0,11 | 26,99 | 50,26 |
| Segundo ensaio (volume de amostra = 300 mL; tempo de exposição = 10 h; COT:H ₂ O ₂ = 1:2) | 6,68 | 0,03 | 27,71 | 50,25 |

Continuação da Tabela 16 – Caracterização físico-química das amostras de inibidor de corrosão após cada etapa de tratamento. Condições operacionais comuns à todas as etapas: T e P ambientes; pH inicial = 7; dose de UV = 3360 kJ/m²

| Etapa | pH | Abs₂₅₄ | Condutividade (mS/cm) | COT (mg/L) |
|---|-----------|--------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| Terceiro ensaio (volume de amostra = 200 mL; tempo de exposição = 15 h; COT:H ₂ O ₂ = 1:3) | 7,42 | 0,02 | 28,70 | 41,73 |
| Quarto ensaio (volume de amostra = 100 mL; tempo de exposição = 20 h; COT:H ₂ O ₂ = 1:4) | 7,48 | 0,01 | 30,10 | 24,42 |