



**Avaliação do desempenho e da
modelagem e simulação do processo
Fenton na redução do teor de óleos e
graxas de água de produção de petróleo**

Felipe Pereira da Silva

Projeto de Final de Curso

Orientadores

**Prof^a. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.
Prof. Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M.Sc.**

Dezembro de 2020

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E DA MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO FENTON NA REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Felipe Pereira da Silva

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Marcelo Mendes Viana, D.Sc.

Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

Orientado por:

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ -Brasil
Dezembro de 2020

CIP - Catalogação na Publicação

P586a Pereira da Silva, Felipe
Avaliação do desempenho e da modelagem e simulação do processo Fenton na redução do teor de óleos e graxas de água de produção de petróleo / Felipe Pereira da Silva. -- Rio de Janeiro, 2020.
93 f.

Orientador: Fabiana Valéria da Fonseca.
Coorientador: Marcellus Guedes Fernandes de Moraes.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2020.

1. Tratamento de efluentes. 2. Processos Oxidativos Avançados. 3. Fenton. 4. Água de produção de petróleo. 5. Modelagem e Simulação. I. Valéria da Fonseca, Fabiana, orient. II. Guedes Fernandes de Moraes, Marcellus, coorient. III. Título.

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.”

Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pela oportunidade de estar concluindo mais uma etapa. Aos meus pais, Luciene Pereira e João Mario, irmãos, Fabricia e Fabiano Pereira, madrinha, tias e primas, principalmente, Elizangela Mario e Lucimar Pereira, Adriana e Vera Nascimento, Thamires Martins, Roberta e Bia Chagas. Em especial, à minha mãe, por ter me acompanhado ao longo de toda essa jornada, dando o suporte necessário sempre que possível e me incentivando, apesar de todas as dificuldades encontradas.

Agradeço aos velhos amigos que encontrei ao longo, sobretudo a Johnny Mourão, Jonatha Soares, Mayara Louzada, Larissa Carreiro, Iago Mesquita, Michael Lopes, Thalles Couto, Mayara Martins, Gabriella Pinho, Felipe Valle, Marcella Santos, Rodolpho Estevam, e tantos outros pelas brigas, conselhos, risadas, saídas e, até mesmo, pela paciência (ou não) nas vezes em que eu deixei de confirmar alguma saída por conta do cansaço ou uma prova/evento importante na semana posterior.

Aos meus orientadores, conjuntamente, pela orientação, paciência, exemplo, confiança e amizade. Individualmente, à Prof^a. Fabiana pelas oportunidades que me deu ao longo dos anos, e também pela disponibilidade sempre que eu precisava de uma "aprovação" ou sugestão. Ao Prof. Marcellus, pela parceria na conclusão desse projeto e, principalmente, por todo auxílio sempre que surgia uma dúvida ou na discussão dos temas pertinentes.

Aos amigos do GRUSBIO, Thaís Petizero, Aline Cantuares e Fagner Moura, e LABTARE, Fabrício Presciliano, Déborah Bispo, Viviane Sá, Ariadne Minto, Andrea Heringer, Everton Gripa, Leandro Matosinhos, Sarah Dario, Alyne Moraes, Bianca Valverde, Kleby Soares, entre outros, pelos momentos de descontração nestes ambientes tão importantes para mim e todas as conversas sobre algum conteúdo importante na análise ou da vida mesmo.

Aos meus companheiros de congresso Diogo Pimentel, Loice Meira e Alef Tenório por todo apoio nas apresentações, apoio que foi essencial para a minha trajetória nos últimos anos. Agradeço também aos colegas (e amigos) que sempre estiveram ali me auxiliando quando possível nas disciplinas mais complicadas do curso, entre os quais, destaco Taís Matos, Chrislaine Vieira, Bruna Martins, João Victor e Michel Serra.

Agradeço também à Prof^a. Raquel Massad e ao Prof. Marcelo Mendes, na figura de banca, pelo aceite ao convite, disponibilidade e interesse no meu trabalho e suas contribuições, bem como a todos os professores que tive o prazer de conhecer/ter aula na Escola de Química, em especial, às Prof^{as}. Valéria Castro, Juacyara Campos, a Prof^a. Érika e o Prof. Armando Cunha, por quem tenho grande admiração.

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

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO E DA MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO FENTON NA REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Felipe Pereira da Silva

Dezembro, 2020

Orientadores: Prof^a. Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.
Prof. Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M.Sc.

A água de produção (AP) é, atualmente, um grande desafio para a indústria de petróleo. Sua composição complexa faz com que seu gerenciamento seja difícil, sendo seus principais destinos o descarte, o reúso ou a reinjeção, muitas vezes necessitando de um tratamento para que seus constituintes se adequem aos limites exigidos pela legislação. Em geral, o maior problema associado a AP é o teor de óleos e graxas (TOG), um parâmetro fundamental e regulado pelas resoluções CONAMA 393/2007 e CONAMA 430/2011, que atribuem concentrações máximas para seus descartes em plataformas marítimas e em proximidades do litoral, respectivamente. No presente trabalho foi avaliado o desempenho do Processo Oxidativo Avançado (POA) conhecido como Fenton na remoção do TOG em AP em variadas condições, bem como foi feita a modelagem e simulação do processo. Os experimentos foram conduzidos em Jar-Test (velocidade de 200 rpm), empregando-se várias razões mássicas $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{inicial}}$ na degradação de amostras de AP com TOG e concentração de cloreto de sódio (NaCl) de 100 ± 5 e 100000 mg.L^{-1} , respectivamente, avaliando-se tanto o TOG quanto o H_2O_2 residual ao longo do tempo e os teores de sólidos gerados no processo. Verificou-se que em pH 3,0, a degradação de TOG foi maior entre os pHs testados. Em 2h de experimento, todas as razões mássicas $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{inicial}}$ foram especialmente eficientes para enquadrar as amostras em padrão de descarte no mar e, excetuando-se as de 1:1 e 1:10, em proximidades do litoral também. O estudo da produção de lodo a partir do Índice Volumétrico de Lodo (IVL) mostrou que os lodos são de boa qualidade, apresentando ótima sedimentabilidade. Quanto à modelagem cinética, coincidentemente tanto a reação quanto a degradação do TOG foram melhor ajustadas por modelo de pseudo-segunda ordem. No caso da dinâmica, em especial, as respostas para os degraus na vazão retornaram respostas mais rápidas que os degraus na concentração de H_2O_2 para todas as variáveis. Porém, as respostas dos $\bullet\text{OH}$ e do TOG foram mais lentas e amortecidas que a da concentração de H_2O_2 quando aplicados degraus na concentração inicial de H_2O_2 . A comparação entre os resultados para as respostas mostrou que o modelo linear retornou resultados com pequeno desvio para o não linear, o que sugere boa adequabilidade. A investigação de possíveis estratégias de controle para esse processo, bem como a otimização do mesmo são interessantes em ocasião futura.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS.....	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1 A INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS.....	13
3.1.1 Origem do óleo e gás.....	13
3.1.2 Histórico.....	14
3.1.2.1 No mundo.....	14
3.1.2.2 No Brasil.....	16
3.1.3 Cenário atual.....	18
3.1.3.1 No mundo.....	18
3.1.3.2 No Brasil.....	19
3.1.4 Cadeia de óleo e gás.....	20
3.2. ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.....	21
3.2.1 Origem.....	21
3.2.2 Características.....	22
3.2.3 Potenciais impactos ambientais do descarte da AP não tratada.....	25
3.3 GERENCIAMENTO E TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA.....	27
3.3.1 Legislação.....	27
3.3.2 Tecnologias empregadas no tratamento da AP.....	29
3.3.3 Destinação final da AP.....	32
3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	34
3.4.1 Fundamentos.....	34
3.4.2 O processo Fenton.....	37
3.4.2.1 Princípios.....	37
3.4.2.2 Principais parâmetros do processo.....	39
3.5 MODELAGEM E SIMULAÇÃO.....	41
3.5.1 Balanços materiais em reatores.....	41
3.5.2 Modelagem cinética.....	43
3.5.3 Modelagem dinâmica.....	44
4. METODOLOGIA.....	46
4.1 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO PROCESSO.....	46
4.1.1 O efluente.....	46

4.1.2 Oxidação avançada por Fenton	47
4.1.2.1 Condução dos experimentos.....	47
4.1.2.2 Avaliação do efeito do pH.....	48
4.1.2.2 Avaliação do efeito da concentração inicial de íons ferro ferrosos ($\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}$).....	48
4.1.2.3 Avaliação do efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_{2\text{inicial}}$).....	49
4.1.2.4 Cinética da reação e da degradação do TOG.....	49
4.1.2.5 Produção de lodo.....	49
4.1.3 Métodos analíticos	49
4.2 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO.....	51
4.2.1 O processo e o estado estacionário inicial	51
4.2.2 Modelagem cinética	52
4.2.3 Modelo dinâmico não linear e linearizado via espaço de estados	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO PROCESSO.....	54
5.1.1 Efeito do pH.....	54
5.1.2 Efeito da concentração inicial de ferro ferroso ($\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}$) na remoção do TOG.....	55
5.1.3 Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_{2\text{inicial}}$) na remoção do TOG.....	57
5.1.4 Cinética da reação e da degradação do TOG.....	58
5.1.5 Produção de lodo.....	59
5.2 MODELAGEM DO PROCESSO.....	62
5.2.1 Modelagem cinética.....	62
5.2.2 Simulação estacionária.....	63
5.2.3 Simulação dinâmica do processo.....	65
6. CONCLUSÕES	77
REFERÊNCIAS	78
ANEXO I - CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO UTILIZADO	88
APÊNDICE A - CURVAS ANALÍTICAS UTILIZADAS	89
APÊNDICE B – AJUSTES DE CURVAS CINÉTICAS	90
APÊNDICE C – SIMPLIFICAÇÃO UTILIZADA PARA O DESACOPLAMENTO DE $C_{(-OH)}$ DAS EXPRESSÕES CINÉTICAS	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura simplificada de uma reserva de petróleo.....	14
Figura 2. Consumo de cada energia primária no mundo em 2018.....	18
Figura 3. Histórico das reservas provadas e produção mundial de petróleo entre os anos de 2008 e 2018.....	20
Figura 4. Sistema convencional de tratamento de água produzida em unidades <i>offshore</i> de produção de petróleo.....	30
Figura 5. Jar test utilizado para a condução dos experimentos. Na imagem, efluente simulado bruto.....	48
Figura 6. Experimentos com oxidação avançada por Fenton em CSTR. Fonte: Adaptado de Esteves et al., 2018.....	51
Figura 7. Remoção do TOG (%) em função do pH. Condições: razão $Fe^{2+}_{inicial}:H_2O_{2inicial}$ de 1:4, 1h de ensaio.....	55
Figura 8. Remoção do TOG (%) em função do tempo para variadas razões $Fe^{2+}_{inicial}:H_2O_{2inicial}$. Condições: pH=3,0, $H_2O_{2inicial}=1424,37\text{ mg.L}^{-1}$, 2h de ensaio....	56
Figura 9. Remoção do TOG (%) em função do tempo para variadas razões $Fe^{2+}_{inicial}:H_2O_{2inicial}$. Condições: pH=3,0, $Fe^{2+}_{inicial}=284,87\text{ mg.L}^{-1}$, 2h de ensaio.....	57
Figura 10. Perfil da concentração de H_2O_2 ao longo do tempo para variadas razões $Fe^{2+}_{inicial}:H_2O_{2inicial}$. Condições: pH=3,0, $Fe^{2+}_{inicial}=284,87\text{ mg.L}^{-1}$, 2h de ensaio.....	58
Figura 11. Perfil do TOG ao longo do tempo para variadas razões $Fe^{2+}_{inicial}:H_2O_{2inicial}$. Condições: pH=3,0, 2h de ensaio.....	58
Figura 12. Sólidos suspensos totais para os ensaios realizados com variação do pH. Condições: razão $(Fe^{2+}:H_2O_2)_{inicial}$ de 1:4.....	60
Figura 13. Sólidos suspensos totais para os ensaios realizados com variação do $Fe^{2+}_{inicial}$. Condições: pH=3,0, $H_2O_{2inicial}=1424,37\text{ mg.L}^{-1}$	60
Figura 14. Sólidos suspensos totais para os ensaios realizados com variação do $H_2O_{2inicial}$. Condições: pH=3,0, $Fe^{2+}_{inicial}=284,87\text{ mg.L}^{-1}$	61
Figura 15. Estados estacionários iniciais: a) com variação da concentração de H_2O_2 na entrada e b) com variação de vazão na entrada. As plotagens foram realizadas com duplo eixo y duplo para melhor visualização.....	64
Figura 16. Resposta da concentração de H_2O_2 frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).....	69
Figura 17. Resposta da concentração de $\bullet OH$ frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).....	70
Figura 18. Resposta da concentração de TOG frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).....	71
Figura 19. Comparação entre modelo linear (linha contínua) e não linear (pontos) para as respostas da concentração de H_2O frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto	

4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).....	74
Figura 20. Comparação entre modelo linear (linha contínua) e não linear (pontos) para as respostas da concentração de $\bullet\text{OH}$ frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).....	75
Figura 21. Comparação entre modelo linear (linha contínua) e não linear (pontos) para as respostas da concentração de TOG frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).....	76
Figura A.1. Curva analítica utilizada para a obtenção do H_2O_2 residual.....	89
Figura A.2. Curva analítica utilizada para a obtenção do TOG.....	89
Figura B.1. Ajuste da degradação de TOG para modelo de pseudo-primeira ordem.....	90
Figura B.2. Ajuste da degradação de TOG para modelo de pseudosegunda ordem.....	90
Figura B.3. Ajuste do H_2O_2 residual para modelo de pseudo-primeira ordem.....	91
Figura B.4. Ajuste do H_2O_2 residual para modelo de pseudo-segunda ordem.....	91
Figura C.1. Gráfico usando para obtenção de $k_{ap,2}'$. Ele é o coeficiente angular da reta.....	92

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

•OH	Radicais hidroxila
Abs	Absorbância
AP	Água de produção, Água produzida ou Água de processo
BE	Balanço de Energia
BM	Balanço Material
BTEX	Benzeno, tolueno e xilenos
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CSTR	Reator contínuo perfeitamente agitados (do inglês <i>continuous stirred-tank reactor</i>)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E	Energia de ativação
Fe ²⁺	íons ferrosos
FT	Função de Transferência
GN	Gás Natural
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
IVL	Índice Volumétrico de Lodo
k _{ap}	constante de velocidade aparente
MARPOL	Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição Causada por Navios
Petrobras	Petróleo Brasileiro S.A.
POAs	Processos Oxidativos Avançados
R•	Radical orgânico
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
Ssed	Sólidos Sedimentáveis
SST	Sólidos Suspensos Totais
ST	Sólidos Totais
TOG	Teor de Óleos e Graxas

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia e receita em todo o mundo (BP, 2019). Em um campo petrolífero, sua ocorrência se dá de forma associada a gás e água (REYNOLDS, 2003), sendo a água formadora de um efluente conhecido como água de produção, água produzida ou água de processo (AP).

A AP é o efluente que consiste na mistura da água de formação do poço produtor, bem como nas águas de injeção, a usada para dessalinização do petróleo produzido e emulsões geradas em outras etapas, alcançando a superfície juntamente com o material extraído do reservatório (AL-GHOUTI et al., 2019; SINGH, 2010; FAKHRU'L-RAZI et al, 2009; VEIL et al, 2004).

A AP possui composição complexa, contendo íons ferro, cloreto, sulfeto de hidrogênio, sulfato, além de bactérias, sólidos, óleo e produtos químicos como desemulsificantes, biocidas, antiespumas, antiincrustantes, entre outros (CURBELO, 2002). Seu gerenciamento é difícil e sua destinação final é passível de ocorrer tanto por descarte, como por reúso e até mesmo reinjeção (MOTTA et al., 2013).

Em geral, o maior problema associado à AP é o teor de óleos e graxas (TOG), parâmetro regulado pela Resolução CONAMA 393/2007 (BRASIL, 2007), que atribui concentração média máxima de 29 mg.L^{-1} , com valor máximo de 42 mg.L^{-1} para descarte em plataformas marítimas, e a CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), que atribui máximo de 20 mg.L^{-1} para óleos minerais em casos de proximidades do litoral.

Para adequação aos limites da legislação, vários são os tratamentos a que ela pode ser submetida como, por exemplo, separação gravitacional, flotação, hidrociclones, processos adsortivos, coagulação, processos biológicos, membranas, entre outros (CAPPS et al., 1993; BENSADOK et al. 2007; FERNANDES JUNIOR, 2006; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; RICHER, 2009; MOTTA et al., 2013).

Radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) são uma opção para a degradação de matéria orgânica (PIGNATELLO et al., 2006) como a que compõe a AP. Nesse sentido, dentre os Processos Oxidativos Avançados (POAs), como são chamados, o processo Fenton ganha destaque, e é baseado na geração de $\bullet\text{OH}$ catalisada por íons ferrosos (Fe^{2+}) (BRILLAS et al., 2009).

Uma vez que o processo Fenton é baseado em reações, não só sua eficiência, mas estabelecer uma expressão para a taxa dele é de fundamental importância para

o desenho de um reator, tornando viável a operação em escala industrial (MENEZES, 2018). Além disso, a necessidade de projetar plantas com maior produtividade, segurança e sistemas de controle adequados (VALDMAN et al., 2008) motivam a modelagem dinâmica, fatos que justificam o presente estudo.

Com relação à modelagem e simulação de processos, sabe-se que a de um sistema por espaços de estados mostra-se adequada para sistemas de múltiplas entradas e saídas, como é o caso do reator *CSTR* onde se realiza um processo Fenton contínuo, trazendo informações relevantes sobre as respostas de cada variável frente a perturbações em variáveis de entrada adequadamente escolhidas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivos gerais a avaliação da eficiência do processo Fenton na degradação do TOG presente em amostras de AP simuladas, bem como a modelagem cinética e obtenção da dinâmica por espaço de estados para um reator que desenvolva este processo em operação contínua.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Quanto aos objetivos específicos:

- Avaliar a influência do pH da reação de Fenton na remoção do TOG das amostras de AP simuladas;
- Avaliar a influência da concentração inicial de íons ferro ferrosos (Fe^{2+}) na remoção do TOG das amostras de AP simuladas;
- Avaliar a influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na remoção do TOG das amostras de AP simuladas;
- Obter a cinética da reação e de remoção do TOG;
- Avaliar a produção de lodo ao final do processo em condições de pH e concentração inicial de Fe^{2+} e H_2O_2 no Fenton;
- Obter a modelagem cinética do processo;

- Obter a modelagem e simulação estacionária e dinâmica para um processo Fenton contínuo para tratar este efluente em reator CSTR.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A INDÚSTRIA DE ÓLEO E GÁS

3.1.1 Origem do óleo e gás

A palavra petróleo deriva do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo). Quando no estado líquido é um combustível fóssil de aspecto oleoso, inflamável, possui cheiro característico e normalmente é menos denso que água, características estas que variam em cada reservatório (THOMAS, 2004; SZKLO, 2005).

Embora sua composição varie, em sua essência, é formado de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos, e quantidades pequenas de compostos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, bem como metais (THOMAS, 2004). Na Tabela 1 pode-se observar a composição elementar do óleo cru típico.

Tabela 1 - Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)

Elemento	%
Carbono	83,0 – 87,0
Hidrogênio	11,0 – 14,0
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2,0
Enxofre	0,6 – 8,0
Metais	até 0,3

Fonte: Thomas, 2004.

É originado da decomposição da matéria orgânica depositada junto a sedimentos que sofreram transformações ao longo de milhões de anos, em que as camadas de sedimentos gerados pelos movimentos naturais se acumularam, aumentando pressão, temperatura e compactação, acabando por formar as bacias sedimentares (rochas geradoras) (SOUSA, 2013; SACRAMENTO, 2012; SILVA FILHO, 2013). A intensidade do processo térmico a que foi submetida a matéria orgânica determinará se o hidrocarboneto gerado será óleo ou gás (THOMAS, 2004).

Sua acumulação ocorre em rochas reservatório que apresentam porosidade, o que lhes confere permeabilidade (THOMAS, 2004). Fundamentalmente, uma rocha com baixa permeabilidade, dita selante ou capeadora, forma uma “barreira” que impede a passagem do petróleo no processo de migração, envolvendo-o em formato de armadilha geológica (trapa) (THOMAS, 2004; SACRAMENTO, 2012).

A presença de uma rocha selante e de uma trapa é importante para que ocorra a acumulação e continuação de fluxo do óleo rumo a áreas de menor pressão, sua falta poderia provocar a afloração do petróleo na superfície, formando lagos de óleo (exsudação), evitando-se assim a formação de uma jazida (SACRAMENTO, 2012; THOMAS, 2004). Na Figura 1 é possível observar a estrutura simplificada de uma reserva de petróleo.



Figura 1. Estrutura simplificada de uma reserva de petróleo. Fonte: Taioli, 2000.

3.1.2 Histórico

3.1.2.1 No mundo

A participação do petróleo na vida humana remonta dos tempos bíblicos, tendo aplicações no assentamento de tijolos e calafetação de embarcações ainda na antiga Babilônia e na pavimentação de estradas, embalsamamento dos mortos e construção de pirâmides pelos egípcios, enquanto gregos e romanos o utilizavam para fins bélicos (THOMAS, 2004).

O início da produção sistemática de petróleo data de 27 de agosto de 1859, quando o primeiro poço foi perfurado na Pensilvânia, Estados Unidos (EUA), em Pittsburg, por Edwin Drake (THOMAS, 2004; LUCCHESI, 1998). Posteriormente,

petróleo foi de maneira rápida encontrado em outros lugares dos EUA, tais como West Virginia (1860), Colorado (1862), Texas (1866) e Califórnia (1875), sendo fundada em 1870 a primeira grande empresa de petróleo, a *Standard Oil* (SACRAMENTO, 2012).

O desenvolvimento do setor automobilístico ao longo do século XIX levou à invenção de motores à gasolina e diesel, fato culminante no aumento da produção de petróleo. Os lucros tornaram-se expressivos, navios passaram a se locomover com o dobro da velocidade, motores à gasolina levaram ao desenvolvimento de aeronaves (DEVOLD, 2013; SACRAMENTO, 2012; THOMAS, 2004).

Em 1900, no Texas, o processo rotativo de perfuração começa a ser utilizado por Anthony Lucas, que encontrou óleo a 354 m de profundidade, tecnologia esta que se desenvolveu e, progressivamente, substituiu a tecnologia de perfuração pelo método de percussão (THOMAS, 2004). A descoberta de grandes jazidas no Texas levou a formação de novas indústrias petrolíferas (SACRAMENTO, 2012).

A British Petroleum iniciou suas atividades de exploração em 1909, sob concessão obtida no sul do Irã. Em 1920, o petróleo já representava 15% da energia mundial, surgindo no período entre 1920 e 1930 um grupo conhecido como “as sete irmãs” composto pela *Standard Oil*, a Chevron, a Mobil, a Texaco, a Gulf, a *British Petroleum* e a Shell (SACRAMENTO, 2012).

Por volta de 1940, o petróleo representava 30% da energia mundial, e sua busca levou a descobertas na Venezuela, Trinidad, Argentina, Borneu e Oriente Médio, além dos EUA, maior produtor até 1945 (SACRAMENTO, 2012; THOMAS, 2004). Com o fim da Segunda Guerra Mundial, um novo pólo produtor potencialmente mais poderoso surge no hemisfério oriental (THOMAS, 2004).

A década de 60 registra abundância do petróleo disponível no mundo o que, aliado aos preços baixos, estimula o consumo desenfreado (THOMAS, 2004). Para unificar as políticas dos países-membros responsáveis por regular o mercado global, a OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) é criada (SACRAMENTO, 2012).

Os anos 70 são marcados pelo controle dos preços do petróleo pela OPEP, brutais elevações no preço do petróleo que levaram a crises em 1973 e 1979 e esgotamento das reservas de petróleo dos EUA, levando-os a aprimorar métodos de pesquisa que as de menor porte e de revelação mais discretas (SACRAMENTO, 2012; THOMAS, 2004).

Décadas de 80 e 90 são marcadas por avanços tecnológicos que reduzem os custos de exploração e produção, sendo as reservas provadas em 1996 um número 60% maior que em 1980, com custos médios de prospecção caindo nesta mesma magnitude (THOMAS, 2004).

Com o advento da petroquímica, responsável por uma gama de derivados do petróleo, centenas de compostos são produzidos, inclusive com utilização diária, colocando o petróleo como uma matéria-prima de grande destaque para a indústria moderna até os dias atuais.

3.1.2.2 No Brasil

Data de 1858 o início da história do petróleo no Brasil, a partir do Decreto nº 2266 que concedia a José Barros Pimentel o direito de extrair o mineral betuminoso para fabricar querosene. Apesar disso, as primeiras notícias de pesquisas relacionadas ao petróleo ocorrem só em 1891 em Alagoas, com o primeiro poço sendo perfurado apenas em 1897 por Eugênio Ferreira de Camargo, em Bofete, São Paulo, com 488 m de profundidade e produção de 0,5 m³ de óleo (THOMAS, 2004).

Devido a incapacidade técnica e financeira do país nas atividades de exploração de petróleo, o governo atribui a responsabilidade de novas pesquisas ao Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil, fundado em 1919, que perfura sem sucesso 63 poços no estado do Pará, Alagoas, Bahia, São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul até 1920 (SACRAMENTO, 2012; THOMAS, 2004).

Em 1939 é descoberto óleo em Lobato, na Bahia. O poço foi perfurado com sonda rotativa encontrando petróleo a 210 m e, apesar de considerado antieconômico, os conhecimentos adquiridos foram relevantes para o desenvolvimento no país, com 80 poços perfurados até final de 1939 e o primeiro campo comercial em 1941 em Candeias, Bahia (THOMAS, 2004; SACRAMENTO, 2012).

Getúlio Vargas, então presidente da República, assina em 3 de outubro de 1953, a Lei nº 2004, criando a Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras) (SACRAMENTO, 2012; MORAIS, 2013). Objetivando reduzir importações, a Petrobras precisava expandir atividades de exploração, criar novas refinarias e uma rede de oleodutos, investindo em infraestrutura de estocagem e distribuição (montar MORAIS, 2013).

Desde sua criação, a Petrobras descobriu petróleo nos estados do Amazonas, Pará, Maranhão, Ceará, Rio Grande do Norte, Alagoas, Sergipe, Bahia, Espírito

Santo, Rio de Janeiro, Paraná, São Paulo e Santa Catarina porém, até os anos 50, a tecnologia disponível para exploração no mar estava em fase inicial, o que começa a mudar na década de 60 (THOMAS, 2004; SACRAMENTO, 2012).

Os esforços da Petrobras levaram-na a aumentar sua produção de 172 milhões de barris em 1953, para 563 milhões em 1960, tendo a criação do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguel de Mello (Cenpes) em 1963, responsável pelo apoio em atividades como análise química, engenharia metalúrgica e de materiais, de equipamentos e de plataformas marítimas desde 1966 (SACRAMENTO, 2012).

A década de 70 é marcada pelo aumento das atividades marítimas. Estimulados pelo crescimento do preço do petróleo em 1973, avanços foram feitos em geologia e geoquímica (GEBARDO, 2007), fazendo com que o campo de Guaricema entrasse em produção (SACRAMENTO, 2012) e a Bacia de Campos, Rio de Janeiro, fosse descoberta através do campo Garoupa (THOMAS, 2004; LUCCHESI, 1998).

Nos anos seguintes, várias descobertas foram feitas, ainda assim, as atenções e investimentos continuaram para a Bacia de Campos (SACRAMENTO, 2012). Na década de 80, descobriu-se petróleo em Morróró, Rio Grande do Norte que, em pouco tempo, passou a ser a segunda melhor área produtora no país (THOMAS, 2004).

Os anos 90 foram marcados pelo ganho do prêmio máximo de tecnologia como a empresa que mais contribuiu para o desenvolvimento tecnológico da indústria *offshore* (1992) e a criação Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e a Agência Nacional do Petróleo (ANP), colocando sob a responsabilidade da ANP as concessões de exploração de petróleo (1997) (SACRAMENTO, 2012).

A produção de petróleo no Brasil até o final dos anos 90 cresceu de maneira expressiva graças ao contínuo avanço tecnológico de perfuração e perfuração na plataforma continental (THOMAS, 2004), o que permitiu a descoberta de reservatórios gigantes no pré-sal das bacias de campos e Santos, a partir de 2006, atingindo autossuficiência sustentável no mesmo ano (MORAIS, 2013; SACRAMENTO, 2012).

Os anos 2000 são marcados pelo desenvolvimento de estudos para a implantação do Complexo Petroquímico (COMPERJ) de Itaboraí, no Rio de Janeiro, em 2007, visando aumentar a produção de produtos petroquímicos, com o processamento de cerca de 150000 barris/dia de óleo pesado nacional, que não saiu do papel, bem como a extração do primeiro óleo da camada pré-sal, na Bacia de Campos em 2008 (SACRAMENTO, 2012).

3.1.3 Cenário atual

3.1.3.1 No mundo

O petróleo é, na sociedade moderna, uma das matérias-primas mais importantes e negociadas a nível mundial, sagrando-se como a principal fonte de energia e de receita para muitos países e um dos principais agentes influenciadores da economia (SANTOS e NASCIMENTO, 2016; CASSELA et al., 2005). Na Figura 2 é possível observar o consumo de cada energia primária no mundo em 2018.

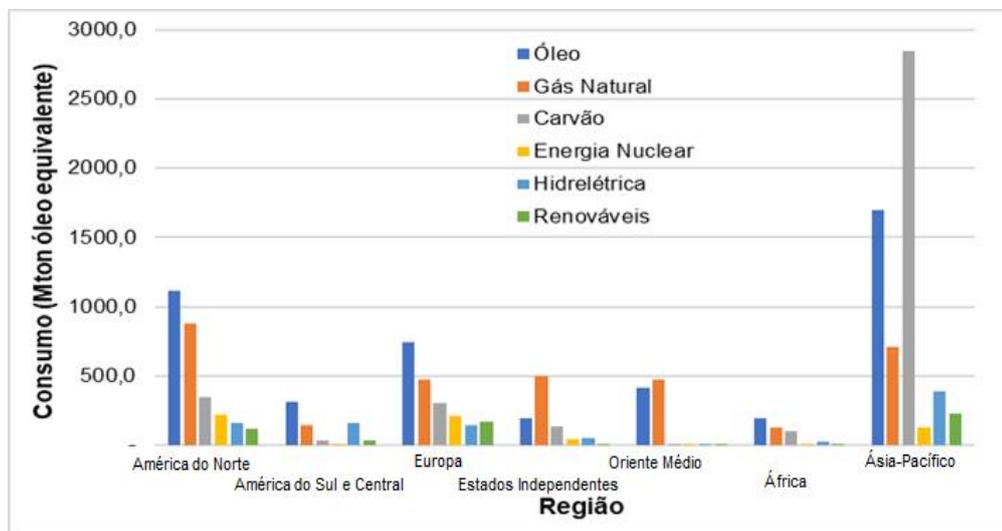


Figura 2. Consumo de cada energia primária no mundo em 2018. Fonte: Adaptado de BP, 2019.

Na Figura 2 é possível observar que o óleo é a energia primária mais consumida na maioria das regiões estudadas, com exceção dos países que compõem os Estados Independentes e o Oriente Médio, que possuem como principal fonte o gás natural (GN). A justificativa reside no fato de que a Rússia, principal representante do grupo de Estados Independentes, o Irã e Qatar, principais representantes do Oriente Médio, possuem reservas expressivas de GN (BP, 2019).

Um fato curioso é que a fonte de energia majoritária da região da Ásia-Pacífico, representada principalmente pela China, possui como principal fonte o carvão. Historicamente, toda a economia da China esteve baseada nele, embora nos últimos anos ela esteja estudando uma mudança na sua matriz para o GN, principalmente pelos problemas ambientais oferecidos pelo carvão (JIANHONG, 2018).

No cenário atual, os maiores produtores de petróleo são a Rússia, a Arábia Saudita e os Estados Unidos, detendo 39,3% da produção global (IBP, 2019). Além disso, as reservas mundiais cresceram de 1,14 para 1,73 trilhão de barris em 2018, com destaque para a Venezuela, que detém 17,0% destas (BP, 2019).

Um parâmetro bastante utilizado pelo BP (2019) para estimar o período de tempo em que as reservas restantes durariam se a produção continuasse no ritmo em que está naquele ano é o que calcula a relação reservas por produção (razão R/P). Este mostra que as reservas de petróleo em 2018 representaram 50 anos de produção atual. Regionalmente, as América do Sul e Central tem a maior relação R/P (136 anos), enquanto a Europa tem a menor (11 anos) (BP, 2019).

Com relação ao consumo de petróleo, o maior consumidor são os EUA, com demanda de mais de 20% da demanda global em 2018 (20,5 milhões de barris/dia), seguido da China (13,5 milhões barris/dia) e da Índia (5 milhões barris/dia) (ANP, 2019; BP, 2019). Além disso, as Américas Central e do Sul registraram pequeno crescimento com relação a 2017, atingindo consumo de 5,1%.

3.1.3.2 No Brasil

O Brasil possui posição de destaque no cenário atual dos mercados de energia. De acordo com Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro (FIRJAN) (2019), o país foi o décimo maior produtor de petróleo do mundo, o segundo maior produtor de biocombustíveis, o segundo maior produtor de energia hidrelétrica depois da China e o sétimo maior país em termos de geração de energia renovável.

A região sudeste é a principal produtora do petróleo brasileiro. Isso se deve ao fato de possuir as reservas das bacias de Campos e Santos, que geram *royalties* para os estados do Rio de Janeiro, São Paulo e Espírito Santo. Na Figura 3 é possível observar o histórico das reservas provadas e produção mundial de petróleo entre 2008 e 2018.

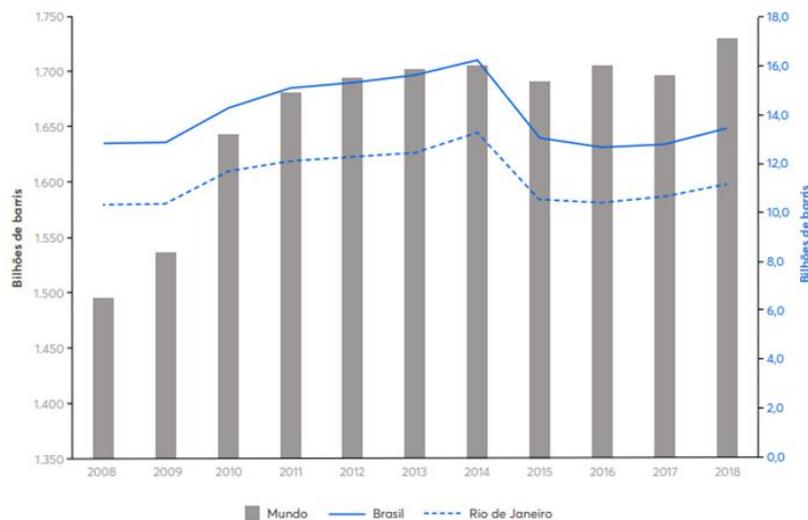


Figura 3. Histórico das reservas provadas e produção mundial de petróleo entre os anos de 2008 e 2018. Fonte: BP, 2019; ANP, 2019; FIRJAN, 2019.

Como é possível observar na Figura 3, o Rio de Janeiro tem destaque na produção nacional. Porém, de acordo com o BP (2019), ele vem perdendo participação na produção nacional, em uma escala percentual, em detrimento de um crescimento da participação do estado de São Paulo no setor.

No que diz respeito ao consumo de petróleo, o Brasil vem de uma crescente desde 2005, tendo aumentado de 209,8 milhões de toneladas de óleo equivalente para 297,6 em 2018, cerca de 3% em toda a série histórica (BP, 2019), representando maior acréscimo que os demais países da América do Sul e Central.

3.1.4 Cadeia de óleo e gás

Para o bom funcionamento da indústria de óleo e gás é necessária uma grande quantidade de informações, máquinas e equipamentos especiais. De forma geral, as atividades podem ser divididas em dois grandes grupos, sendo o *upstream* o responsável por atividades relacionadas à exploração e produção do óleo propriamente dito e o *downstream* ligado a transporte, refino, distribuição e comércio.

No que se refere a *upstream*, a exploração e produção de petróleo começa com uma etapa de prospecção, responsável por definir se um poço é ou não economicamente viável (SACRAMENTO, 2012). Com o avanço da tecnologia, ela começou a ser iniciada com informações produzidas por satélite e envolve análises sísmicas passivas, reflexivas e magnéticas (DEVOLD, 2013; SACRAMENTO, 2012).

Posterior à prospecção, a perfuração de um poço pioneiro ocorre, e pode custar cerca de 80% dos custos dessa fase (SACRAMENTO, 2012), o que pode variar de 10 a 100 milhões de dólares em alto mar, com custos diários de arrendamento de equipamento ficando entre 200 e 700 milhões de dólares (DEVOLD, 2013). A perfuração demanda a utilização desde equipamentos da sonda, a colunas, brocas e, inclusive, fluidos de perfuração (THOMAS, 2004; SACRAMENTO, 2012).

Os poços podem ser classificados como poços de produção, exploração e especiais, a depender da finalidade. No que diz respeito aos de produção, estes são responsáveis por extrair o petróleo da jazida, enquanto que os de exploração visam a coleta de dados para estudos geológicos e os especiais são aqueles que não têm finalidade de achar ou produzir petróleo, como é o caso do usado para injeção de água (SACRAMENTO, 2012).

No que se refere ao *downstream*, após a produção e separação, o óleo e gás é transportado para as refinarias, geralmente por oleodutos ou gasodutos. Dentre os processos de refino existentes, é possível agrupá-los em quatro grupos, a depender da função: separação, conversão, tratamento e auxiliares (PEREIRA et al., 2014).

Quanto aos processos, os de separação são aqueles que não mudam a natureza molecular dos compostos (destilação, extração de aromáticos, adsorção, etc.), já os de conversão dizem respeito aos processos em que se geram novos produtos (craqueamento, reformação, coqueamento, etc.), os de tratamento removem impurezas (dessalgação eletrostática, tratamento cáustico, hidrotreatamento, etc.) e os auxiliares fornecem insumos como hidrogênio, vapor e energia para utilização na refinaria (PEREIRA et al., 2014; SACRAMENTO, 2012).

3.2. ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

3.2.1 Origem

Em um campo petrolífero, a produção de óleo e gás se dá associada à de água (REYNOLDS, 2003). A depender da idade, características do campo e as condições em que ela se encontra no meio poroso, a quantidade de água gerada pode existir em maior ou menor volume (NEFF et al, 2011; THOMAS, 2004).

No interior do reservatório, as fases água, óleo e gás encontram-se separadas, porém é formada uma emulsão, devido a agitação causada no processo de elevação

e pela despressurização (PEREIRA et al., 2014). No início da produção de um reservatório, o percentual de água no petróleo produzido é normalmente zero podendo chegar a sua totalidade (SILVA et al., 2007).

Água produzida, água de processo ou água de produção de petróleo (AP) é o efluente que consiste na mistura da água de formação do poço produtor, com as águas de injeção, a usada para dessalinizar o petróleo produzido e emulsões geradas em outras etapas, alcançando a superfície com o material extraído do reservatório (AL-GHOUTI et al., 2019; SINGH, 2010; FAKHRU'L-RAZI et al, 2009; VEIL et al, 2004).

Água de formação do poço produtor é a água encontrada nos reservatórios, geralmente abaixo da camada do óleo, por ser mais densa que ele (THOMAS, 2004). Num geral os campos mais maduros são responsáveis por um maior quantitativo desta água (NEFF et al, 2011).

Quanto à água de injeção, essa se refere a água que é adicionada a partir dos poços especiais utilizados na etapa de produção de petróleo para melhorar as características do poço, dentre elas o ajuste da pressão, de modo a favorecer a recuperação do petróleo (SACRAMENTO, 2012; IGUNNU e CHEN, 2012). Pode ser advinda da água do mar tratada ou da própria AP recuperada (RIBEIRO et al., 2013).

A AP também pode ter origem em aquíferos, definidos como acumulações de água dispostas de forma adjacente às formações portadoras de óleo ou pode ser devida a água injetada em projetos que visam aumentar a recuperação do óleo (THOMAS, 2004).

Aliado ao aumento da demanda por petróleo, a geração de AP acaba sendo um dos principais problemas do processamento do petróleo, encontrado tanto em sistemas de produção como em refinarias (SACRAMENTO, 2012). Os volumes de AP tendem a ser os maiores dentre todos os resíduos gerados por esta indústria (PEREIRA et al., 2014; SACRAMENTO, 2012).

3.2.2 Características

A AP possui características diferentes das águas de rio ou mar. Quanto a fração correspondente a água de formação, isso ocorre em geral devido ao fato que no período que passam no poço, acumulam sais e outros íons que estiveram em contato (FIGUEIREDO et al., 2014). Quanto à de injeção, por causa dos vários aditivos

químicos, tais como desemulsificantes, tensoativos, biocidas, inibidores de corrosão e de incrustação (SACRAMENTO, 2012; MONTENEGRO JR., 2011).

Além do volume, a composição e qualidade da AP podem variar de maneira considerável (MOTTA et al., 2013). Fatores como a formação geológica e localização geográfica do reservatório influenciam sobremaneira nas características físicas, químicas e biológicas da AP (STEWART e ARNOLD, 2011).

A qualidade da AP irá depender da composição do petróleo (MOTTA et al., 2013). Dentre os componentes principais, é possível citarmos óleo (livre, emulsionado e solúvel), minerais dissolvidos (sólidos dissolvidos, metais pesados), compostos químicos residuais, gases dissolvidos, ácidos orgânicos e microrganismos (MOTTA et al., 2013; AL-GHOUTI et al., 2019). O Quadro 1 apresenta os componentes principais da AP e a Tabela 2 a concentração dos principais componentes na AP.

Quadro 1 - Principais componentes da AP

Componente	Algumas considerações	Referência
Óleos	Principais componentes. Pode conter uma mistura de benzeno, tolueno, xileno, hidrocarbonetos poliaromáticos, entre outros, sendo classificados como livre (gotas de diâmetro grande, 100µm), emulsionado (pequenas gotículas, 100 e 20 µm) e solúvel (menores ainda).	Bader (2007)
Minerais dissolvidos	Geralmente presentes em concentração elevada, podendo alterar de maneira significativa as propriedades da AP, principalmente no que diz respeito ao potencial de incrustação.	Guerra et al. (2011)
Compostos químicos residuais	São os compostos adicionados para tratar ou prevenir problemas operacionais durante a produção de petróleo. Exemplos: desemulsificantes, dispersantes, biocidas, inibidores de incrustação de corrosão.	Sacramento (2012), Montenegro Jr. (2011);
Gases dissolvidos	Os principais são o gás natural, sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono são formados naturalmente por reações químicas ou atividade de bactérias, e suas presenças pode ocasionar problemas de corrosão e formação de precipitados, devido à natureza destes.	Stewart e Arnold (2011)
Ácidos orgânicos	Os principais são os ácidos fórmico, hexanóico, butanóico, acético, propanóico e pentanóico.	Al-Ghouti et al. (2019)
Microorganismos	Pode ocorrer a presença de bactérias redutoras de sulfato e anaeróbias, apesar da elevada presença de tóxicos na AP. Atividade bacteriana gera gases dissolvidos.	Fakhru'l-Razi et al. (2009)

Fonte: Bader, 2007; Guerra et al., 2011; Sacramento, 2012; Montenegro Jr., 2011; Stewart e Arnold, 2011; Al-Ghouti et al., 2019; Fakhru'l-Razi et al., 2009.

Tabela 2 - Principais componentes e concentração encontrada na AP

Parâmetro	Concentração (mg·L ⁻¹)	Parâmetro	Concentração (mg·L ⁻¹)
<i>Parâmetros principais</i>		<i>Metais</i>	
COD	1220-2600	Na	0-150.000
SST	1,2-1000	Sr	0-6250
TOC	0-1500	Zn	0,01-35
SDT	100-400.000	Li	0,038-64
Ácidos orgânicos totais	0,001-10000	Al	0,4-410
<i>Produtos químicos para tratamento</i>		As	0,002-11
Glicol	7,7-2000	Ba	0-850
Inibidor de corrosão	0,3-10	Cr	0,002-1,1
Inibidor de escala	0,2-30	Fe	0,1-1100
BTEX		Mn	0,004-175
Benzeno	0,032-778,51	K	24-4300
Etilbenzeno	0,026-399,84	Pd	0,008-0,88
Tolueno	0,058-5,86	Ti	0,01-0,7
Xileno	0,01-1,29	<i>Outros íons</i>	
Total BTEX	0,73-24,1	B	5-95
<i>Outros poluentes</i>		Ca ²⁺	0-74.000
Hidrocarbonetos saturados	17-30	SO ₄ ²⁻	0-15.000
Óleos e graxas totais	2-560	Mg ²⁺	0,9-6000
Fenol	0,001-10.000	HCO ₃ ⁻	0,15,000
		Cl ⁻	0-270.000

Fonte: Adaptado de Al-Ghouti et al., 2019

Dentre os principais parâmetros, o Teor de óleos e graxas (TOG) é um dos que merecem maior atenção (MOTTA *et al.*, 2013). Em especial, porque os contaminantes orgânicos referentes ao TOG são estáveis a luz, ao calor e muitas vezes não sofrem degradação biológica, dificultando sua remoção (GABARDO, 2007).

Ainda sobre o TOG, sua quantidade na AP pode ser influenciada em geral pela composição do óleo, a razão óleo/água, pH, temperatura e o tipo e a quantidade de aditivos químicos adicionados durante o processo de produção (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000).

A estabilidade da emulsão formada entre o óleo e a água na AP é outro ponto que deve ser chamado a atenção. Partículas sólidas como sulfetos ou óxido de ferro

e aditivos químicos residuais, quando existentes, migram para a superfície destas gotículas do óleo com uma velocidade mais lenta (FERNANDES, 2001). A demora no tratamento pode permitir que a interface aumente sua rigidez, efeito que pode ser pronunciado a depender do diâmetro das partículas.

3.2.3 Potenciais impactos ambientais do descarte da AP não tratada

A geração de resíduos sólidos, líquidos e emissões gasosas é inerente aos processos que integram a cadeia do petróleo (PEREIRA et al., 2014). Frente a uma sociedade sempre mais preocupada com o meio ambiente (ALONSO e COSTA, 2002), torna-se necessário levantar os impactos do descarte da AP não tratada.

A Resolução CONAMA n. 001/1986 define como impacto ambiental (BRASIL, 1986)

qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: a saúde, a segurança e o bem-estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota; as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente; a qualidade dos recursos ambientais.

O conceito de impacto ambiental estabelecido pela CONAMA 0001/1986 (BRASIL, 1986) tem explícita relação com os efeitos da atividade humana sobre o meio ambiente. O potencial de contaminação, devido a sua composição, acaba por ser um dos principais impactos ambientais da interação do petróleo com a água e solo.

Dentre as características dos resíduos perigosos gerados em toda a cadeia de óleo e gás, se destacam a inflamabilidade, toxicidade, reatividade e, muitas vezes, a corrosividade e patogenicidade. As etapas da fase *upstream* são as que mais geram, tanto nas operações *onshore* quanto *offshore*, tornando ocorridos nesta fase mais relevantes (O'ROUKE e CONNOLLY, 2003).

É preciso chamar atenção para o fato de que, em caso de instalações em terra, é proibido o descarte de AP em cursos de água superficiais, exceto para casos em que a sua salinidade é baixa. A alta salinidade de um efluente descartado nestas condições pode matar os peixes e a vegetação (STEWART e ARNOLD, 2011).

Em humanos, o contato superficial com a AP pode vir a acarretar doenças de pele, irritações e até mesmo intoxicações graves caso ingerida, enquanto que, em

animais, os efeitos são similares, sendo a ingestão o mais comum e levando até a morte (VIEIRA, 2011).

A toxicidade dos constituintes das substâncias que compõem a AP é a principal característica utilizada para a análise dos impactos ambientais (BRAZ, 2014), os efeitos dos compostos que permanecem na sua forma solúvel após descarte são considerados os mais nocivos (VALENÇA, 2012).

Efeitos da diluição e dispersão da AP são relevantes no caso do descarte. Se no mar, os constituintes da AP podem rapidamente ir da forma dissolvida para a de partículas e sedimentar no fundo, contaminando-o. Na superfície, a AP pode formar manchas que prejudicam a alimentação de aves marinhas dependentes da visão para localizar de suas presas e a transferência de oxigênio (FRASER e ELLIS, 2009).

Os impactos ambientais dos descartes podem ser considerados permanentes e irreversíveis se realizados continuamente, principalmente em campos *onshore* (SACRAMENTO, 2012). Apesar disso, a ocorrência de grande volume destes pode acarretar na adaptação de microrganismos (GOMES, 2014), sendo os componentes solúveis do óleo destruídos pelas bactérias existentes na água do mar, bem como as forças existentes ali responsáveis por degradar o óleo a longo prazo (THOMAS, 2004).

De acordo com a Associação Internacional de Produtores de Petróleo e Gás (IOGP), em 2014, 0,6 toneladas de água produzida foram descartadas. Como o volume de AP a partir de um reservatório específico não permanece constante, e seu volume aumenta com a idade do reservatório, a gestão deste tipo de águas residuais é agora uma necessidade (OGP, 2014 apud AL-GHOUTI, 2019).

3.3 GERENCIAMENTO E TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

3.3.1 Legislação

No que se refere ao Brasil, tem sido observado um amadurecimento maior quanto a questão da gestão hídrica. Em 1997, o governo assinou a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), lei nº 9433, visando assegurar a disponibilidade de

água com padrão de qualidade adequados, conscientizar quanto ao uso racional e prevenir contra eventos hidrológicos críticos (BRASIL, 1997).

Antigamente, o gerenciamento da AP era realizado da maneira menos custosa e mais conveniente para a indústria de óleo e gás (GOMES, 2014). Contudo, problemas como a corrosão associada a AP pode levar à perda de equipamentos (RIBEIRO, 2013), motivo que leva as empresas a investirem na gestão desta água, apesar dos custos (CLARK e VEIL, 2009).

Aliada a preocupação com o descarte de efluentes complexos, a legislação atual tende a ser rigorosa com os oriundos da indústria de óleo, principalmente em casos de descarte no mar. O Quadro 2 resume a legislação aplicável quanto ao descarte de efluentes como a AP.

Quadro 2 - Legislação aplicável ao descarte de efluentes como a AP

Lei/Resolução	Finalidade
MARPOL 73/78	Estabelecimento de regras para a completa eliminação da poluição intencional do meio ambiente por óleo e outras substâncias danosas oriundas de navios, bem como a minimização da descarga acidental daquelas substâncias no ar e no meio ambiente marinho.
Lei nº9966 de 28 de abril de 2000	Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências.
Resolução CONAMA n. 357 de 17 de março de 2005	Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes, e dá outras providências.

Resolução CONAMA n. 393 de 8 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.
Resolução CONAMA n. 430 de 13 de maio de 2011	Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução CONAMA Nº357, de 17 de março de 2005.

Fonte: Marinha do Brasil, 2019; Brasil, 2000; Brasil, 2005; Brasil, 2007; Brasil, 2011.

Em geral, o maior problema associado à AP é o TOG, parâmetro regulado pela Resolução CONAMA 393/2007 (BRASIL, 2007), que atribui concentração média máxima de 29 mg.L⁻¹, com valor máximo de 42 mg.L⁻¹ para descarte em plataformas marítimas, e a CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), que atribui máximo de 20 mg.L⁻¹ para óleos minerais em casos de proximidades do litoral. Gomes (2014) fez um levantamento acerca do limite para o valor de TOG no descarte de AP em diferentes países. A Tabela 3 resume seus resultados.

Tabela 3 – Limite para o valor de TOG do descarte de AP no mundo

País	Parâmetro	Valor de TOG (mg.L ⁻¹)	País	Parâmetro	Valor de TOG (mg.L ⁻¹)
Argentina	Média	15	Convenção de Barcelona	Média	40
Austrália	Média	30		Máxima	100
	Máxima	50	Estados Unidos	Média	29
China	Média	30 a 50		Máxima	42
	Máxima	75	Itália	Média	40
Colômbia	Remoção de 80% do óleo		México	Média	40
Canadá	Média	30		Máxima	100
	Máxima	44	Nigéria	Média	40
Convenção HELCOM	Média	15		Máxima	72

	Alternativa	40	Tailândia	Máxima	100
Convenção Kuwait	Média	40	Trindade	Máxima	40
	Máxima	100	Venezuela	Média	20
Convenção OSPAR	Média	30	Vietnã	Média	40

Fonte: Adaptado de Gomes, 2014.

Da Tabela 3 é possível percebermos que os valores de TOG na AP para descarte variam bastante. Talvez uma das iniciativas mais interessantes dos últimos anos têm sido da Comissão Oslo-Paris que regula a legislação aplicável ao Nordeste Atlântico e limitou a descarga para $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de óleo ao mar, com meta de reduzir os descartes de substâncias perigosas por meio desta a zero até 2020 (OSPAR, 2017).

OSPAR atua desde 1992 e é formada por Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Islândia, Irlanda, Luxemburgo, Holanda, Noruega, Portugal, Espanha, Suécia, Suíça e Reino Unido (OSPAR, 2012).

3.3.2 Tecnologias empregadas no tratamento da AP

A AP não possui volume específico e constante no mundo (Tabela 4), depende da localização e tecnologia utilizada para a extração, podendo representar 98% de todos os efluentes gerados na perfuração e produção (AL-GHOUTI et al., 2019; SACRAMENTO, 2012), sendo parte considerável desta oriunda do processamento primário de fluidos, antes de o óleo ser refinado, o que geralmente possui uma etapa de separação que ocorre em um separador trifásico (SACRAMENTO, 2012).

Tabela 4 - Volume de AP gerada em diferentes países

País	Água produzida (barris/ano)
EUA	21×10^9
Austrália	207570000
China	45917000
Colorado	92274300
Iraque	105853190
Omã	$1,84 \times 10^9$

A tecnologia empregada para o tratamento da AP depende dos compostos que se deseja remover (MOTTA et al., 2013). Dessa forma, o tratamento da AP pode ser feito para remover óleo sob forma dispersa, compostos orgânicos solúveis, sólidos suspensos, turbidez, areia, bactérias e algas e até mesmo sais e gases dissolvidos.

Uma vasta opção de processos pode ser utilizada, entre físicos, químicos e biológicos. Ganham destaque a salinidade e o teor de óleo presentes nas APs como fatores determinantes para a escolha do processo ou combinação destes no tratamento e do local de descarte do efluente tratado (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000).

Tipicamente, em unidades *offshore*, maiores responsáveis pelos descartes de AP, o tratamento convencional visa à separação da fração de óleos e graxas dispersos na corrente aquosa por meio da desestabilização das emulsões, com o emprego de processos físicos e químicos (WESCHENFELDER et al., 2015). Na Figura 4 é possível observar um esquema do processo convencional de tratamento da AP.

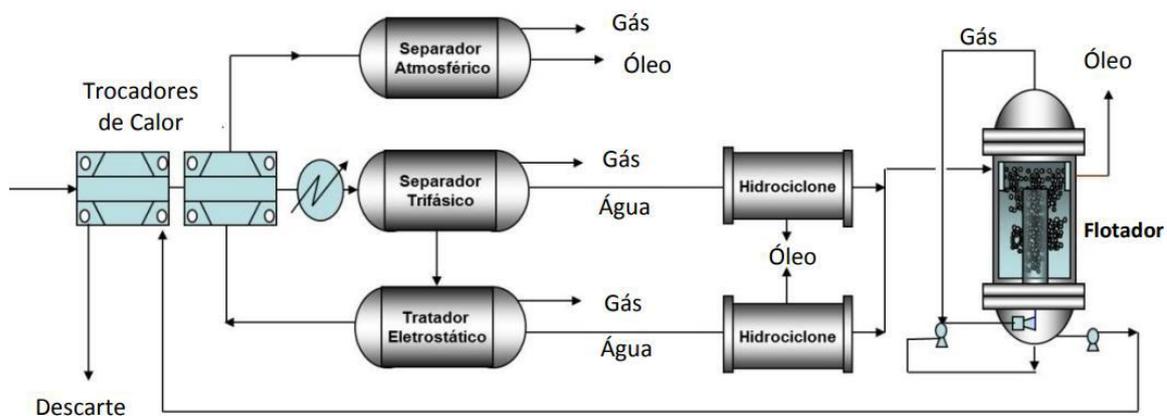


Figura 4. Sistema convencional de tratamento de água produzida em unidades *offshore* de produção de petróleo. Fonte: Weschenfelder et al., 2015.

Quanto ao processo apresentado na Figura 4, os separadores trifásicos separam as frações gás/líquido e água associadas ao petróleo. Ao se chocar com dispositivos defletores, líquido se desloca para o fundo do separador por gravidade, se separando do gás, gotículas de óleo por decantação e gotículas de líquido que possam ser arrastadas pela corrente gasosas por meios porosos (SILVA et al., 2007).

A fração aquosa que sai do separador trifásico e do tratador eletrostático, passa através de uma bateria de hidrociclones que separa por diferença de densidades,

devido à formação de campo centrífugo no interior do equipamento provocados pelo campo em espiral (PEÇANHA, 2014).

Na flotação, bolhas de ar são introduzidas na mistura óleo/água, fazendo com que as partículas sejam aderidas às superfícies das bolhas, formando espuma que pode ser removida da solução, grande parte dos óleos e graxas emulsionados no efluente são removidos, obtendo-se um TOG entre 20-30 mg·L⁻¹ (SILVA et al., 2007).

Entretanto, o alto tempo de residência requerido, uso de produtos químicos caros, resíduos sólidos gerados e baixas eficiências, principalmente para o caso em que as gotas forem bem pequenas, são algumas desvantagens do processo (MOTTA, 2014). Nesse sentido, são apresentadas no Quadro 3 outras tecnologias empregadas no tratamento da AP disponíveis na literatura e os principais resultados obtidos.

Quadro 3 - Tecnologias empregadas no tratamento da AP

Tecnologia	Principais resultados	Referência
Sistema de lodos ativados	Remoção de hidrocarbonetos totais de 98–99% em um tempo de retenção de sólidos de 20 dias	Tellez et al., 2002
Precipitação química com cal	Eficiência > 95% para maioria dos metais	Houcine, 2002
Adsorção em copolímeros de divinilbenzeno	Remoção de 89,1% de hidrocarbonetos	Carvalho et al., 2002
Membrana de UF-PVDF modificada por partículas de alumina	Retenções da demanda química de oxigênio (DQO) e do carbono orgânico total (COT) superiores a 90% e 98%, respectivamente, TOG e teor de sólidos em suspensão ficaram abaixo de 1 mg·L ⁻¹	Li et al., 2006
Processo eletroquímico	Remoção de DQO e de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em mais de 90% em 6 minutos, sólidos em suspensão em 99%, taxa de corrosão em 98% e bactérias redutoras de sulfato em 99% em 3 minutos	Ma e Wang, 2006
Tecnologia Reedbed	Remoção significativa de contaminantes orgânicos e inorgânicos, concentração de metais diminuiu 78% para alumínio, bário, cromo, cobre e zinco, e redução de uma média de 96% dos hidrocarbonetos totais	Mahruki et al., 2006
Fotocatálise de semicondutores	Redução de 90% dos hidrocarbonetos em 10 minutos	Adams et al., 2008

Microfiltração usando membranas cerâmicas	TOG de 4 mg·L ⁻¹ e remoção de COT superior a 95%	Abadi et al., 2011
-------------------------------------------	-------------------------------------------------------------	--------------------

Fonte: Adaptado de Al-Ghouti, 2019, Fakhru'l-Razi, 2009; Adams et al, 2008.

3.3.3 Destinação final da AP

Além de fatores como a localização da base de produção, legislação, custos e disponibilidade de infraestrutura e equipamentos, a destinação final que se deseja dar à AP tratada tem fundamental importância para a escolha do processo que será utilizado para a remoção dos compostos presentes (MOTTA et al., 2013).

Os principais destinos para a AP são o descarte, a reinjeção ou o reúso. Nos campos *offshore*, para evitar-se descartes elevados no mar, a opção viável acaba sendo a reinjeção, uma vez que o processo clássico de tratamento costuma ser suficiente para enquadrá-la nos padrões exigidos pela legislação (JUDD et al., 2014).

Reinjetar a água tem como principal finalidade a repressurização do reservatório e traz como benefício o incremento da taxa de recuperação de petróleo, removendo total ou parcialmente o resíduo gerado e, nos casos de recuperação secundária, transforma-o em insumo para o processo, gerando ganhos econômicos e ambientais para a atividade produtiva (NEFF et al, 2011; MOTTA et al., 2013).

Ao ser reinjetada, é necessário que a AP seja o mais inerte possível. Tais cuidados se devem ao fato de que injetar água com salinidade abaixo da original pode levar a perda da injetividade local, além disso, a existência de impurezas pode levar a obstrução mecânica e águas com características mais corrosivas que o ideal podem levar a perda de equipamentos, comprometendo todo o processo (SILVA, 2000).

Sobre os requisitos para a reinjeção, em se tratando da quantidade do TOG convencionalmente permitido, ganha destaque a permeabilidade do reservatório. Curbelo (2002) explica que, quanto maior ela for e menor a polaridade, menos rigor deve ser exigido à quantidade de óleo presente na água a injetar no poço. Em geral, as Unidades adotam o valor de até 5 mg·L⁻¹ de TOG.

Além do uso para reinjeção, Furtado (2007) destaca o reúso dessa água como água de irrigação, para geração de vapor e uso industrial geral. Veil et al. (2004) fala sobre a possibilidade de reúso para suprir necessidades de animais e aquicultura.

O reúso como água de irrigação costuma ocorrer em regiões áridas e semiáridas no mundo (VEIL et al, 2004). A aplicação na geração de vapor é destaque em alguns campos produtores *onshore* no Brasil (FIDELIX, 2017), tendo gerado economia de até dois milhões de m³ de água por ano na Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) da Petrobras em 2013 (SENA, 2014).

Motta (2013) fala sobre a utilização da AP para fins industriais em processos de perfuração na exploração e produção de petróleo, no fraturamento hidráulico, na preparação de fluidos de perfuração, bem como no fraturamento da rocha reservatório e para aumentar a permeabilidade. De qualquer forma, para qualquer que seja o destino, a AP precisa respeitar requisitos. A Tabela 5 apresenta alguns deles em função do destino.

Tabela 5 - Requisitos de qualidade da AP em função do seu destino

Destino	Materiais em suspensão (C_{SS}T) ou TOG (mg.L⁻¹)	Compostos dissolvidos (mg.L⁻¹)	Principais preocupações
Descarte no mar	TOG < 29	Sem limitação	Impactos ambientais. Danos na formação.
Reinjeção	TOG < 5 C _{SS} T < 1	Sem limitação	
Irrigação	TOG = 0	500-2.000	Salinidade, elementos químicos, resíduos de cloro e nutrientes.
Água de resfriamento	-	< 2700	Corrosão, crescimento biológico e incrustação.
Processos químicos	-	< 1000	Baixa turbidez, sólidos suspensos e sílica.

Fonte: Adaptado de Santos, 2017.

Com relação às estatísticas de APs descartadas, reinjetadas e seu reúso a partir de operações *offshores* em 2014, a Associação Internacional de Produtores de Petróleo e Gás (IOGP), declarou que 0,6 toneladas foram descartadas, 1,2 toneladas de hidrocarbonetos foram reinjetadas e 92% da AP foi gerada a partir de operações *offshores* (OGP, 2014 apud AL-GHOUTI, 2019).

3.4 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

3.4.1 Fundamentos

Comumente, os POAs podem ser entendidos como processos baseados na geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que, em condições ótimas, podem ser usados para a mineralização completa dos mais diversos contaminantes presentes no solo e efluentes à água, dióxido de carbono e íons inorgânicos em tempos relativamente curtos (MALATO et al., 2002; RIBEIRO, 2012).

O conceito de POA foi estabelecido em 1987 (GLAZE et al., 1987). Entre outras, sua utilização pode representar a solução para efluentes complexos, devido ao alto poder oxidante dos $\bullet\text{OH}$, extrema reatividade e baixa seletividade (MALATO et al., 2002), destruindo os poluentes ao invés de transferi-los de fase (HASSEMER, 2006).

Legrini et al. (1993) apontam que os $\bullet\text{OH}$ ($E_0 = 2,8 \text{ V}$) tem potencial de oxidação inferior apenas ao flúor (F) ($E_0 = 3,03 \text{ V}$) (Tabela 6). É geralmente formado em reações resultantes da combinação de oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores (NOGUEIRA et al., 2007).

Tabela 6 - Potencial de oxidação de diferentes oxidantes

Agente oxidante	Potencial de oxidação (V)
Flúor (F)	3,03
Radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$)	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio (O_3)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)	1,78
Radical hidroperoxila ($\bullet\text{HO}_2$)	1,70

Fonte: adaptado de Legrini et al., 1993.

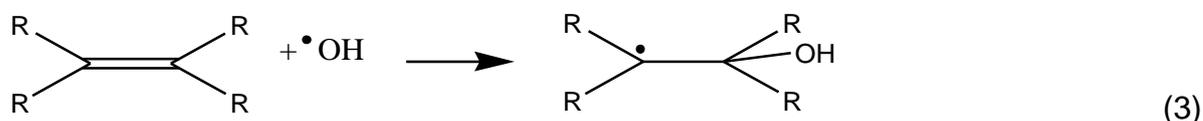
A reação dos $\bullet\text{OH}$ com os compostos orgânicos vai depender da estrutura do contaminante, concentração do substrato ou mesmo a recalcitrância (BRITO e SILVA, 2012). Abstração de hidrogênio, adição eletrofílica e transferência eletrônica são as principais reações que podem ocorrer. Sobre elas (NOGUEIRA et al., 2007):

- *Abstração de hidrogênio*: geralmente ocorre com hidrocarbonetos alifáticos. Os $\bullet\text{OH}$ formados oxidam compostos orgânicos por retirada de hidrogênio (Equação 1). Os radicais orgânicos formados ($\text{R}\bullet$) sofrem adição de oxigênio molecular, formando

radicais peróxido (Equação 2), intermediários que iniciam reações térmicas em cadeia levando à degradação do contaminante.



• *Adição eletrofílica*: geralmente ocorre em hidrocarbonetos insaturados ou aromáticos. Os $\bullet OH$ formados são adicionados à estrutura do poluente (Equação 3), em seguida, os radicais secundários formados podem novamente reagir com outros $\bullet OH$ disponíveis, ou outros compostos, seguindo uma série de reações em cadeia, até cessar os $\bullet OH$ disponíveis no sistema.



• *Transferência eletrônica*: ocorre quando as reações anteriores são desfavorecidas, como no caso de hidrocarbonetos clorados e, num geral, leva os $\bullet OH$ a íons hidróxido (OH^-) (Equação 4).



O menor consumo de energia frente a outras técnicas, a mineralização completa de poluentes ao invés de só mudá-los de fase (HASSEMER, 2006; MORAVIA, 2010) como ocorre em processos adsortivos (HUANG, 1993) e o fato de não adicionarem toxicidade ao efluente, uma vez que os $\bullet OH$ só existem enquanto ocorre o processo de oxidação, indo a íons OH^- , que podem ser combinados com íons H^+ (LIMA, 1998), são as principais vantagens destas tecnologias.

Dentre os sistemas típicos de POAs, existem processos homogêneos e heterogêneos, com e sem o uso de radiação. O Quadro 4 resume os principais existentes. Quanto à classificação, processos homogêneos são caracterizados pela formação de uma única fase, enquanto os heterogêneos formam sistemas polifásicos.

Quadro 4. Sistemas típicos de processos oxidativos avançados

Sistemas Homogêneos	Com irradiação
	O_3/UV

	H ₂ O ₂ /UV
	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV (Foto-Fenton)
	Feixe de elétrons
	Sem irradiação
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (reação de Fenton) ou Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ (Fenton-like)
Sistemas Heterogêneos	Com irradiação
	TiO ₂ /O ₂ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Sem irradiação
	Eletro-Fenton

Fonte: adaptado de HUANG et al., 1993.

O emprego de POAs pode ser realizado de maneira isolada ou em combinação com outras tecnologias, diminuindo o custo total. O primeiro caso é adequado para efluentes com carga orgânica baixa ou cujo tratamento convencional seja difícil (TEIXEIRA, 2002). Já o segundo quando os efluentes possuem alto ou complexo grau de poluição, visando apenas uma oxidação parcial para que as substâncias possam ser eliminadas por processos biológicos ou físico-químicos convencionais (KUNS et al., 2002).

Um POA que tem ganhado bastante destaque é o baseado na geração de •OH auxiliados por um catalisador de Fe²⁺, a reação de Fenton. Este pode ser desenvolvido tanto de maneira homogênea quanto heterogênea, em regimes de operação batelada (FAVERO et al., 2018; MACIEL et al., 2004), semicontínua (WANG et al, 2011) ou

contínua (PARIENTE et al., 2014; ESTEVES et al., 2018), e tem se mostrado muito útil na remoção dos mais variados poluentes. Sendo o foco do presente estudo, será mais detalhado no tópico a seguir.

3.4.2 O processo Fenton

3.4.2.1 Princípios

Data de 1894 o primeiro registro de uma oxidação catalítica utilizando íons ferrosos e peróxido de hidrogênio desenvolvida por H.J.H. Fenton (HUANG et al., 1993). Tratava-se da oxidação do ácido málico que, 40 anos após, passou a ser conhecida como reação de Fenton, uma reação espontânea que ocorria conforme a Equação 5 (HABER e WEISS, 1934). A partir da década de 60 passou a ser aplicada como um POA para a destruição de orgânicos recalcitrantes (NEYENS e BAEYENS, 2003).



As espécies de ferro em solução aquosa (Fe^{2+} , Fe^{3+}) existem como aquacomplexos. É importante se salientar que a reação ocorre com máxima eficiência em pH ácido, geralmente entre 2,0 e 4,0 (CATRINESCU et al., 2003), e seu mecanismo geral mais aceito consiste em um conjunto de reações em ciclo catalisadas pelas espécies de ferro presentes. Num geral, os $\bullet OH$ gerados agem oxidando os compostos orgânicos conforme a Equação 6, causando a degradação dos mesmos.



Em condições não adequadas para o desenvolvimento da reação, podem ser possíveis outras reações. Entre elas, ganham destaque àquelas em que os íons Fe^{2+} ou o H_2O_2 presentes agem como “sequestrantes” de $\bullet OH$ (Equações 7 e 8), diminuindo a eficiência do processo.



Outras reações passíveis de ocorrência são as que utilizam os íons férricos (Fe^{3+}) com o H_2O_2 presente para a geração de Fe^{2+} (Equações 9 e 10). Estas são

conhecidas como reação Fenton-*like* e ocorrem em menor proporção que a de Fenton devido ao fato de a cinética de redução do Fe^{3+} ser mais lenta que a oxidação do Fe^{2+} (GARCIA-MONTAÑO et al., 2006; PIGNATELLO, 1992), mas são interessantes por promoverem uma continuação da reação de Fenton.



Ainda são característicos do sistema Fenton a existência de reações como a de oxidação dos compostos orgânicos diretamente pelo H_2O_2 gerando produtos (Equação 11) e a em que os íons Fe^{3+} reagem com radicais intermediários gerando mais Fe^{2+} (Equação 12). Porém, é possível que o mecanismo seja bem mais complexo, já vez que outros radicais superiores ao hidroxila podem ser gerados, como é o caso do íon ferril, FeO_2^+ (Fe(IV)), ou mesmo o perferril-oxigênio, FeO^{3+} (Fe(V)) (PARSONS, 2005; SAWYER et al., 1996; BOSSMANN et al., 1998).



A aplicação relativamente fácil, a abundância do ferro na natureza e sua ocorrência em várias espécies minerais, bem como o custo relativamente baixo dos reagentes frente a outras tecnologias são vistos como as principais vantagens do processo (NEYENS e BAEYENS, 2003). A geração de lodo e uso de pHs baixos são, possivelmente, as principais desvantagens para a aplicação industrial do mesmo, uma vez que torna necessário um tratamento para o resíduo e uso de reagentes para aumento do pH antes do descarte, aumentando os custos (MORAVIA et al., 2011).

Nesse sentido, algumas variedades do processo utilizam radiação ultravioleta (UV) combinada com os reagentes de Fenton ou, até mesmo, a luz solar. Este processo é conhecido como foto-Fenton, e é mais eficiente por reduzir a formação de complexos, bem como o aumento de $\bullet OH$, favorecendo a oxidação (NOGUEIRA et al., 2007). Seus custos tendem a ser reduzidos por permitir uso de menor concentração de fontes de ferro e uma luz natural, no segundo caso (GARCIA-MONTAÑO et al., 2006), além de ser ambientalmente amigável.

Outras possibilidades envolvem a utilização do Fenton e foto-Fenton com uma fonte de ferro imobilizada em suportes como membranas, por exemplo, um processo

heterogêneo, bem como o uso de complexos de ferro a fim de usar pHs reacionais mais próximos da neutralidade (NOGUEIRA et al., 2007). No caso do Fenton heterogêneo, este pode ser realizado empregando óxidos minerais como goetita, hematita e magnetita (SANTOS et al., 2017).

É interessante se salientar que existe uma variedade de processos Fenton conhecidos no ramo industrial para remediação de solos e tratamento de efluentes. Entre eles, o IROX® é um dos mais conhecidos, mas existe outros como o CleanOX, o Geo-Cleanse®, o BIOX® e o ISOTECHSM (GUROL e SHU-SUNG, 1998). No caso do primeiro, ele ocorre com a injeção do catalisador no subsolo do ambiente.

3.4.2.2 Principais parâmetros do processo

Por tratar-se de um processo químico, é intuitivo supor que alguns parâmetros são de extrema relevância para que o processo Fenton se desenvolva de maneira eficiente. Entre as variáveis envolvidas, podemos destacar como principais o pH e as concentrações de Fe^{2+} (ou Fe^{3+}) e H_2O_2 . Além delas, também são importantes a temperatura e o tempo de reação (TORRES, 2015; MORAVIA, 2010; MARTINEZ et al., 2003).

A literatura relata que a reação de Fenton ocorre em pH ácido, geralmente entre 2,0 e 4,0 (CATRINESCU et al., 2003). A justificativa para isso reside no fato de que tanto os Fe^{2+} quanto o H_2O_2 apresentam baixa estabilidade em pH alcalino. No caso dos primeiros, a tendência é a oxidação a Fe^{3+} e posterior precipitação como hidróxidos insolúveis (LIN e LO, 1997), enquanto que o H_2O_2 pode ser decomposto de acordo com a reação da Equação 13 (LANGE et al., 2006).



Ainda com relação ao pH, sabe-se que quando seu valor é maior que 4,0 no sistema Fenton, a velocidade de reação tende a ser diminuída tanto pela precipitação de hidróxidos como pela formação de complexos de ferro com a matéria orgânica (LIN e LO, 1997). Abaixo de pH 2,0 a eficiência é reduzida devido à formação de espécies que reagem mais lentamente com o H_2O_2 (DE LAAT e GALLARD, 2000).

Um balanço entre as concentrações de Fe^{2+} e H_2O_2 é de extrema importância. Vale lembrar que tanto Fe^{2+} como o H_2O_2 podem agir como sequestrantes de $\bullet OH$, de acordo com as reações citadas nas Equações 7 e 8, mostradas novamente abaixo. A Equação 7 é prejudicial ao processo por levar a uma oxidação do Fe^{3+} , que deve ser reduzido a Fe^{2+} novamente para prosseguimento da reação. No caso da Equação 8, o motivo principal é o fato de que o radical hidroperoxila ($\bullet HO_2$), que possui potencial de oxidação inferior ao $OH\bullet$ (LEGRINI et al., 1993).



A avaliação de uma dosagem ótima de cada um dos reagentes também é relevante do ponto de vista ambiental, uma vez que a Resolução CONAMA 357/2005 estabelece que a concentração de ferro solúvel seja de, no máximo, 15 mg.L^{-1} para efluentes de descarte no meio ambiente (BRASIL, 2005).

A reação é exotérmica (GRACIANO et al., 2012), sendo recomendada uma temperatura de reação de 20 a 40°C (MORAVIA, 2010). As aplicações do processo nesta faixa de temperatura permitem que a eficiência de degradação não seja perdida. Vale ressaltar que a temperatura é um parâmetro relevante do ponto de vista principalmente cinético e da estabilidade dos reagentes, uma vez que uma temperatura acima de 40 a 50°C ocasiona em uma rápida decomposição do H_2O_2 (ROINE, 2006).

Sobre o tempo de reação sabe-se que ele tem extrema dependência dos demais parâmetros já citados. Porém, a reação de Fenton ocorre em geral em um período de tempo bastante curto com relação a outros POA (MARTINEZ et al., 2003). Sendo sustentada pelo ciclo de reações anteriormente mostradas em que se gera mais Fe^{2+} para catalisar a reação.

3.5 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

3.5.1 Balanços materiais em reatores

O desenvolvimento de uma modelagem cinética e dinâmica de processos, num geral, torna necessário um conhecimento acerca dos fenômenos físicos, químicos e físico-químicos que o regem, as leis fundamentais. No que se refere a reações, estas costumam ocorrer em reatores dos mais variados tipos, sendo estes considerados o “coração” do processo.

Entre os reatores, destacam-se os em batelada, os perfeitamente agitados (CSTR, do inglês *continuous stirred-tank reactor*) e os com escoamento pistonado (PFR, do inglês *plug flow reactor*). Destes, o primeiro apresenta um regime de operação descontínua, diferente dos demais, onde os reagentes são adicionados ao início da reação e o produto retirado ao final, não continuamente.

Convencionalmente, utilizam-se balanços de energia (BE) e balanços materiais (BM) para o estudo de reações. Em estado estacionário, a primeira premissa para um balanço global, é sempre que a taxa de saída será igual à de entrada. No presente trabalho, a abordagem de balanços por componente será feita apenas para o caso material.

Um BM por componente pode ser escrito levando em consideração que a taxa de i que entra no sistema (F_{i_0}), a taxa de i que sai do sistema (F_i), a taxa de geração/consumo de i por reação química (G_i) e a taxa de acúmulo de i dentro do sistema ($\frac{dN_i}{dt}$) são relacionados pela Equação 14 (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1962; SCHMAL, 2011).

$$F_{i_0} - F_i \pm G_i = \frac{dN_i}{dt} \quad (14)$$

Para um experimento conduzido em reator batelada, não há termos de entrada e saída para o componente i , resultando na Equação 15. A taxa de geração/consumo de i (G_i) pode ser escrita conforme a Equação 16 se considerarmos o sistema como uma mistura perfeita e se comporta de forma homogênea (G_i constante em relação ao volume), e que trata-se de um reagente.

$$-G_i = \frac{dN_i}{dt} \quad (15)$$

$$G_i = -\iiint_v r_i dV = -r_i \iiint_v dV = -r_i V \quad (16)$$

Substituindo a Equação 16 na Equação 15, é possível obter o balanço molar para um reator batelada (Equação 17). Sendo $\frac{1}{V}$ constante, obtém-se a expressão da Equação 18. Uma vez que a Equação 19 é verdadeira, substituindo-a na Equação 18, obtemos a Equação 20.

$$-r_i V = \frac{dN_i}{dt} \rightarrow -r_i = \frac{dN_i}{V dt} \quad (17)$$

$$-r_i = \frac{d\left(\frac{N_i}{V}\right)}{dt} \quad (18)$$

$$\frac{N_i}{V} = C_i \quad (19)$$

$$r_i = -\frac{dC_i}{dt} \quad (20)$$

No caso de experimentos realizados em CSTR, em operação contínua, a situação do BM por componente é diferente. Nestes, existe a entrada e saída, assim a Equação 14 pode ser escrita em termos das concentrações do componente i, conforme a Equação 21.

$$C_{i_0} F_{i_0} - C_i F_i \pm G_i = \frac{dC_i V}{dt} \quad (21)$$

Substituindo a Equação 16 em 21, considerando V constante, a expressão para um reagente em uma reação realizada em CSTR é mostrada na Equação 22. Para produtos, caso não haja entrada deles no meio reacional como tradicionalmente acontece, a expressão é mostrada na Equação 23, obtida de forma similar.

$$C_{i_0} \frac{F_{i_0}}{V} - C_i \frac{F_i}{V} - r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (22)$$

$$-C_j \frac{F_j}{V} V + r_j = \frac{dC_j}{dt} \quad (23)$$

3.5.2 Modelagem cinética

Na descrição do comportamento de um sistema, é comum a utilização de um conjunto de equações que descrevam de forma matemática o que é observado. No

que tange a reações, estabelecer uma expressão para a sua taxa é de fundamental importância para o desenho de um reator mais eficiente, tornando viável a operação em escala industrial (MENEZES, 2018).

No desenvolvimento da modelagem cinética, vários são os modelos que podem ser utilizados, a depender do nível de detalhamento que se deseja. Entre eles, ganha destaque modelos simplificados como o de Lei de potências, pela simplicidade, trazendo informações importantes a respeito da ordem de reação e constante de velocidade.

Quanto ao processo Fenton, a cinética pode ser bastante complexa devido à grande quantidade de etapas envolvidas. Apesar disso, tem-se bastante respaldo na literatura o uso de métodos como o integral para auxiliar na aplicação do Lei de potências a fim de modelar a degradação dos compostos orgânicos em tal processo (SUN et al., 2009).

De modo geral, objetivando realizar a modelagem cinética, é possível a utilização vários métodos. Entre eles, existem o método integral de análise cinética, o diferencial, tempo de meia-vida, velocidades iniciais e o de reagente em excesso, sendo o primeiro o mais convencionalmente utilizado.

No método integral, descreve-se tradicionalmente a ordem da reação (n) como mais bem representada por ordens zero, um (pseudo-primeira ordem) e dois (pseudo-segunda ordem), por exemplo. A partir dele, é possível estimar também a constante de velocidade (k).

Com relação à k, sabe-se que ela é quase sempre muito dependente da temperatura e da presença ou não de um catalisador, podendo ser função da pressão total em reações em fase gasosa. A Lei de Arrhenius (Equação 24) sugere a dependência de k com a temperatura (T), numa expressão que possui um fator pré-exponencial (k_0), a energia de ativação (E) e a constante real dos gases (R) (FOGLER, 2009; LEVENSPIEL, 1962; SCHMAL, 2011).

$$k(T) = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (24)$$

A obtenção de E se dá de maneira experimental, medindo-se k em várias temperaturas diferentes. Um gráfico de $\ln(k)$ em função de $\left(\frac{1}{T}\right)$ é plotado (gráfico de

Arrhenius), pede-se a regressão linear dos dados, o valor de E será o produto de R pelo valor do coeficiente angular da reta.

É interessante se salientar que, tanto o modelo Lei de potências quanto o Lei de Arrhenius são os mais tradicionalmente usados. Apesar disso, alguns autores optam pela utilização de modelos de taxa mais complexos em que as expressões de taxa são obtidas a partir de hipóteses adotadas do mecanismo de reação, como é o caso dos modelos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal, usados em cinética heterogênea (MENEZES, 2018).

3.5.3 Modelagem dinâmica

Frente aos interesses econômicos e a necessidade de processos mais seguros na indústria, é realidade uma tendência pela maior integração e otimização de processos, o que pode ser feito mediante uma diversidade de ciclos de massa e de energia (SECCHI, 1995). Nesse cenário, tem ganhado importância a modelagem, simulação e controle de processos (SEBORG e EDGAR, 2004; VALDMAN et al., 2008).

A competitividade da indústria depende sobremaneira de estimativas acerca de como o processo pode responder a determinadas perturbações nas variáveis de entrada, sendo este tipo de análise relevante para muitas plantas, das mais simples às mais complexas.

Com a finalidade de desenvolver e projetar plantas mais eficientes, com maior produtividade, segurança e sistemas de controle adequados, uma melhor compreensão dos comportamentos transientes também é crucial, o que é feito utilizando-se dos modelos de modelagem matemática e simulação de processos (VALDMAN et al., 2008).

Grosso modo, a dinâmica de processos estuda o comportamento após sofrer uma perturbação (VALDMAN et al., 2008). Estes podem ter tanto natureza fenomenológica, quando partem de leis fundamentais da física, química e físico-química, quanto empírica, baseados em observações experimentais com o

monitoramento da resposta a perturbações conhecidas, ou híbridos, um misto entre os dois.

A obtenção da dinâmica do processo a partir de modelos empíricos é bastante utilizada quando não se tem todos os dados para a obtenção do modelo fenomenológico de um processo muito complexo. Sendo assim, uma metodologia de extrema importância do ponto de vista científico e da vida do engenheiro químico.

Os processos analisados em modelagem podem ser classificados por modelos de primeira e segunda ordem com ou sem tempo morto. No domínio de Laplace, a função de transferência (FT) característica para o modelo de primeira ordem relaciona o ganho estático (k), constante de tempo (τ) e pode envolver também o tempo morto ou atraso (θ), conforme é possível observar nas Equações 25 e 26 para um processo primeira ordem sem e com tempo morto, respectivamente. $U(s)$ e $Y(s)$ representam os sinais de entrada e saída no domínio do Laplace, respectivamente, sendo a razão entre eles o $G_p(s)$.

$$\frac{Y(s)}{U(s)} = G_p(s) = \frac{k}{\tau s + 1} \quad (25)$$

$$\frac{Y(s)}{U(s)} = G_p(s) = \frac{k e^{-\theta s}}{\tau s + 1} \quad (26)$$

Vários são os tipos de perturbações que é possível dar a uma variável, tais como degrau, impulso, senoidal e rampa. Para efeitos de ilustração, a Equação 27 mostra a equação que caracteriza o cálculo de k em um processo submetido a uma perturbação degrau de magnitude M .

$$k = \frac{\Delta y}{M} \quad (27)$$

As Equações 28 e 29 representam um processo de segunda ordem sem e com tempo morto, respectivamente. Nelas, é observado um coeficiente de amortecimento (ξ) responsável por classificar um sistema de segunda ordem quanto sua resposta a uma perturbação degrau como um processo sobreamortecido ($\xi > 1$), um processo subamortecido ($0 < \xi < 1$) ou criticamente amortecido ($\xi = 1$).

$$\frac{Y(s)}{U(s)} = G_p(s) = \frac{k}{\tau^2 s^2 + 2 \xi \tau s + 1} \quad (28)$$

$$\frac{Y(s)}{U(s)} = G_p(s) = \frac{k e^{-\theta s}}{\tau^2 s^2 + 2 \xi \tau s + 1} \quad (29)$$

Finalmente, no estudo da dinâmica de um processo, sabe-se que a modelagem por espaço de estados mostra-se adequada para sistemas de múltiplas entradas e saídas (MIMO), justamente o caso de um CSTR onde se esteja realizando o processo Fenton.

4. METODOLOGIA

4.1 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO PROCESSO

4.1.1 O efluente

A AP foi formulada visando a reprodução das características de uma AP oriunda de uma refinaria brasileira caracterizada anteriormente pelo Grupo de Pesquisa (Tabela 7). Todos os reagentes e solventes usados foram, no mínimo, de grau analítico. Já o óleo apresenta as características mostradas na Tabela I.1, no Anexo I. O efluente simulado possuía concentração de cloreto de sódio (NaCl) de 100000 mgL^{-1} e de $100 \pm 5 \text{ mgL}^{-1}$ de óleo, ambos adicionados a água anteriormente aquecida a 80°C com auxílio de uma placa de aquecimento e sob agitação de 15000 rpm com um equipamento ultraturrax por 15 minutos após adição do sal e mais 15 pós adição do óleo.

Tabela 7 - Alguns parâmetros da AP oriunda da refinaria brasileira caracterizada pelo Grupo de Pesquisa

Parâmetro	Valor
Cloreto (mg.L^{-1})	39343,59
DQO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	268,00
Fe^{+2} (mg.L^{-1})	4,25
Fe total (mg.L^{-1})	4,80

pH	5,49
TOG (mg.L ⁻¹)	93,67

4.1.2 Oxidação avançada por Fenton

4.1.2.1 Condução dos experimentos

Os ensaios foram desenvolvidos em bécheres de 600 mL, utilizando um equipamento Jar Test, a uma velocidade de 200 rpm (Figura 5). Em cada bécher era adicionado um volume de 500 mL do efluente simulado, de onde eram retiradas alíquotas de volume igual à soma dos volumes dos demais reagentes que seriam adicionados. Em seguida, o sulfato de ferro heptaidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) eram adicionados sob agitação e o potencial hidrogeniônico (pH) era ajustado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) para valores anteriormente definidos e mantido constante durante todo o experimento. A temperatura do meio reacional era a ambiente. Conforme é possível verificar na Figura 5, geralmente, 4 (quatro) sistemas eram operados com a mesma condição e, a cada tempo de reação escolhido, eram retirados do equipamento e faziam-se as análises necessárias. No início e ao final dos ensaios, o teor de óleos e graxas (TOG) era medido. Já as concentrações de H_2O_2 residual ou os sólidos totais (ST), suspensos totais (SST) e sedimentáveis (SSed) ao final, a depender do objetivo.



Figura 5. Jar test utilizado para a condução dos experimentos. Na imagem, efluente simulado bruto.

Cada condição utilizada será referida no presente trabalho pela razão entre as concentrações mássicas iniciais de íons ferrosos (Fe^{2+}) e H_2O_2 . As concentrações escolhidas levaram em consideração uma demanda química de oxigênio (DQO) teórica de $268 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$, baseada na DQO do efluente de refinaria caracterizado (Tabela 7) e calculadas com relação a ela. Vale lembrar que a relação 1:1 entre DQO e concentração de H_2O_2 é calculada estequiometricamente a partir da reação de degradação do H_2O_2 em água e oxigênio molecular. Assim, uma DQO de 268 significa uma concentração de $569,50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de H_2O_2 , por exemplo.

4.1.2.2 Avaliação do efeito do pH

Foi feita em pHs 3,0, 4,5 e 6,0, mantido constante em todo o ensaio por 2 h. A avaliação se deu em função do TOG removido em 1 h, mantendo fixa uma razão mássica de $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{inicial}}$ de 1:4.

4.1.2.2 Avaliação do efeito da concentração inicial de íons ferro ferrosos ($\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}$)

As concentrações de $\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}$ utilizadas foram de 142,44, 213,66 e 284,87 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que representam entre 0,25 e 0,5 vezes o valor da DQO teórica. O pH reacional foi mantido em 3,0.

4.1.2.3 Avaliação do efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio ($\text{H}_2\text{O}_2_{\text{inicial}}$)

As concentrações de $\text{H}_2\text{O}_2_{\text{inicial}}$ utilizadas foram de 284,87, 854,62, 1424,37 e 1994,17 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que representam entre 0,5 a 3,5 vezes o valor da DQO teórica. O pH reacional foi mantido em 3,0.

4.1.2.4 Cinética da reação e da degradação do TOG

Utilizando $\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}$ fixa de 284,87 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH reacional mantido em 3,0, obteve-se o perfil do H_2O_2 ao longo de 2 h a partir da leitura do H_2O_2 residual em

ensaios com concentrações de H₂O₂ diferentes. Experimentos com as mesmas condições anteriores foram realizados e o TOG ao longo de 2 h foi medido, de modo a obter uma cinética de degradação do poluente.

4.1.2.5 Produção de lodo

A produção de lodo foi avaliada por meio dos sólidos suspensos totais (SST), sólidos sedimentáveis (SSed) e Índice Volumétrico de Lodo (IVL). Estes, foram realizados tanto para condições de variação de pH, quanto para Fe²⁺_{inicial} e H₂O₂_{inicial}.

4.1.3 Métodos analíticos

As análises de monitoramento do processo foram realizadas empregando-se métodos padrão conforme o Quadro 5.

Quadro 5 - Métodos usados para monitoramento e suas referências

Análise/Parâmetro	Método	Equipamento	Referência
H ₂ O ₂ residual	Método espectrofotométrico para determinação de H ₂ O ₂ durante reações de fotodegradação	Espectrofotômetro Hack DR-2800	Nogueira et al. (2005)
Ph	Método eletrométrico (4500-H+ B)	pHmetro MS Tecnonon mPA-210	APHA (2012)
TOG	Método de extração (5520 D) seguido de leitura em espectrofotômetro	Espectrofotômetro UV-1800 Shimadzu UV	APHA (2012); Moraes (2005)
Sólidos totais (ST)	Método gravimétrico (2540)	Mufla, estufa e balança analítica	APHA (2012)

Sólidos suspensos totais (SST)	Método gravimétrico (2540 D)	Mufla, estufa e balança analítica	APHA (2012)
Sólidos sedimentáveis (SSed)	Método volumétrico	Cone de Imhoff	SABESP (1999)
Índice volumétrico de lodo (IVL)	Método gravimétrico (2540 D) e volumétrico	Mufla, estufa, balança analítica e Cone de Imhoff	APHA (2012), SABESP (1999), VON SPEARLING e FRÓES (1999)

Para medir o H₂O₂ residual, ao final do tempo de reação determinado, o pH era elevado para 8,0 ± 0,2 a fim de interromper a reação pela precipitação dos íons de ferro. Em seguida, a amostra era filtrada e o clarificado, então, prosseguia para a averiguação do H₂O₂ residual.

As curvas analíticas (Abs x Concentração (mg.L⁻¹)) utilizadas para a obtenção das concentrações de H₂O₂ residual e TOG estão no Anexo II (Figuras II.1 e II.2, respectivamente). Ambas foram obtidas com, pelo menos 2 (dois) pontos para cada concentração e resultaram nas Equações 30 e 31, a partir da equação da reta de cada curva. Em caso de valores fora da faixa, era realizada a diluição das amostras.

$$TOG = \frac{(Abs - 0,2558)}{0,0176} \quad (30)$$

$$H_2O_2 \text{ residual} = \frac{(Abs - 0,0022)}{0,0046} \quad (31)$$

Com relação ao IVL, este é calculado utilizando os SSed e os SST a partir da Equação 32. Seu resultado sai em unidades de mL.g⁻¹.

$$IVL = \frac{SSed}{SST} \cdot 1000 \quad (32)$$

4.2 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO

4.2.1 O processo e o estado estacionário inicial

Foi utilizado como referência o processo utilizado por Esteves et al. (2018) e ilustrado na Figura 6, devido ao fato de seus experimentos terem sido executados em condições semelhantes aos realizados em laboratório, descritos em 4.1.2, e em regime contínuo, que é mais interessante do ponto de vista industrial.

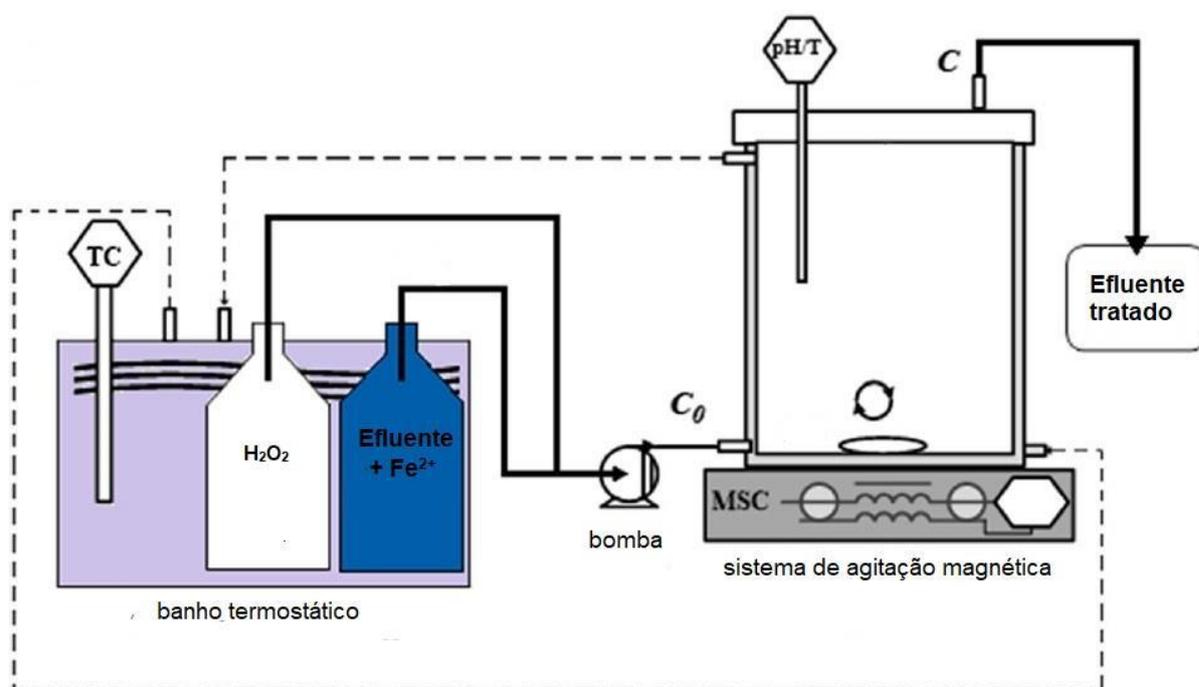


Figura 6. Experimentos com oxidação avançada por Fenton em CSTR. Fonte: Adaptado de Esteves et al., 2018.

Os dados cinéticos utilizados foram os obtidos dos experimentos descritos em 4.1.2.4, e o volume foi fixado em 1,0 L (os trabalhos consultados falam apenas da capacidade dos reatores). Informações sobre vazão do reator foram verificadas em Esteves et al. (2018), Zhang et al. (2006) e Esteves et al. (2016).

Para obtenção do estado estacionário inicial, resolveu-se o sistema algébrico formado pelas equações do balanço de massa dos componentes envolvidos nas reações do processo, quando os termos de acúmulo são nulos. Sua simulação foi realizada utilizando vazões entre $0,0004$ - $0,004$ $L s^{-1}$ e concentrações de H_2O_2 como entradas na faixa utilizada nos experimentos ($284,87$ - $1424,37$ $mg L^{-1}$), visando

observar o comportamento do TOG com tais variações e, posteriormente, escolher um ou mais pontos de operação para o estudo da dinâmica.

4.2.2 Modelagem cinética

A partir dos resultados experimentais obtidos para H₂O₂ residual e TOG ao longo do tempo, foi possível mensurar a constante de velocidade aparente (k_{ap}) e ordem de reação (n). Foi realizada a modelagem cinética tanto da reação, usando os dados de H₂O₂ residual ao longo do tempo, quanto da degradação do TOG, usando os dados de TOG ao longo do tempo. Para isso, utilizou-se o método integral de análise cinética, se valendo da Lei de potências, referida no tópico 3.5.2.

A aplicação do método integral parte de supor preliminarmente uma ordem de reação, substituindo o termo r_i pela equação da taxa correspondente a ela na Equação 20, resolvendo-se por separação de variáveis C_i e t . Assim, integra-se C_i de C_{i0} até $C_{i\text{final}}$ e de $t=0$ até $t=t_{\text{final}}$. As Equações 33, 34 e 35 se referem às resultantes da aplicação do método para ordens zero, um e dois, respectivamente.

$$C_i = C_{i_0} - k t \quad (33)$$

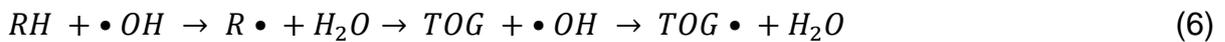
$$\ln(C_i) = \ln(C_{i_0}) - k t \rightarrow \ln\left(\frac{C_i}{C_{i_0}}\right) = -k t \quad (34)$$

$$\frac{1}{C_i} - \frac{1}{C_{i_0}} = k t \rightarrow \frac{1}{C_i} = \frac{1}{C_{i_0}} + k t \quad (35)$$

Finalizando, plota-se um gráfico de C_i (ordem zero), $\ln\left(\frac{C_i}{C_{i_0}}\right)$ (ordem um) ou $\frac{1}{C_i} - \frac{1}{C_{i_0}}$ em função do tempo. Pedindo-se a regressão linear dos dados, obtém-se uma expressão na qual o coeficiente angular se refere à constante de velocidade da reação (k) ou, como também é chamada, a velocidade específica de reação. A ordem de reação será aquela em que o coeficiente de correlação (R^2) do gráfico característico apresentou valor mais próximo do 1.

4.2.3 Modelo dinâmico não linear e linearizado via espaço de estados

Para a obtenção da modelagem dinâmica, utilizou-se como reações principais do processo as descritas nas Equações 5 e 6, repetidas abaixo. Sabendo-se que os $\bullet\text{OH}$ são as principais espécies a degradar a matéria orgânica (TOG, nesse caso), foi considerado que todo o H_2O_2 vai a $\bullet\text{OH}$ como simplificação e, escrevendo-se um BM adequado para o H_2O_2 , os $\bullet\text{OH}$ e o TOG. Como os íons ferrosos (Fe^{2+}) catalisam a reação, não se dispo de todos os dados acerca de suas concentrações até o final da reação, não foi desenvolvido seu BM.



O BM para os componentes do processo consiste em um conjunto de EDOs não lineares, como será detalhado em 5.2.3. Para a modelagem dinâmica, foi feita a linearização do mesmo, o que consiste em considera-lo em variáveis de desvio e na representação da função em uma série de Taylor truncada no segundo termo. Posteriormente, foram comparadas as respostas da aproximação linear e não linear do modelo do processo.

Para a construção do modelo linear para o processo, aplicou-se a metodologia para espaço de estados. São as variáveis de estado do processo $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, $C_{\bullet\text{OH}}$ e C_{TOG} e as variáveis de entrada $C_{\text{H}_2\text{O}_2_0}$ e F .

As Equações (36) e (37) são representações do modelo dinâmico linear na forma matricial via espaço de estados, sendo (38) a equação do estado e (37) a equação da saída.

$$\underline{\dot{x}} = \underline{f}(\underline{x}, \underline{u}) \approx (\bar{\underline{A}}\underline{x} + \bar{\underline{B}}\underline{u}) \quad (36)$$

$$\underline{y} = \underline{f}(\underline{x}, \underline{u}) = (\bar{\underline{C}}\underline{x} + \bar{\underline{D}}\underline{u}) \quad (37)$$

As matrizes $\bar{\underline{A}}$ e $\bar{\underline{B}}$ são matrizes jacobianas, formadas pelas derivadas parciais dos BM de cada componente em relação às variáveis de estado e às variáveis de entrada, respectivamente, avaliadas no estado estacionário inicial (SS). O SS inicial foi determinado resolvendo-se o sistema algébrico resultante das equações de BM

por componente quando os termos de acúmulo são nulos. As variáveis de saída foram definidas como iguais aos estados ($y=x$) e, portanto, \bar{C} é a matriz identidade e \bar{D} é matriz nula.

Com as matrizes definidas, foram obtidas a matriz $\bar{G}(s)$ de funções de transferência (FT), utilizando o *software MATLAB*[®] e estudou-se dinâmica frente a perturbações do tipo degrau em $C_{H_2O_{2o}}$ e F quando aplicadas às saídas do processo. Para a solução do sistema não linear, foi usado o solver *ode45* do *MATLAB*[®]. O *ode45* é um método de integração de equações diferenciais ordinárias, do tipo Runge-Kutta de ordem 4 e 5, clássico para a resolução deste tipo de sistema.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO PROCESSO

Devido ao fato de os resultados apresentados neste tópico terem variado bem pouco entre um valor e outro para a mesma condição e os resultados terem sido bastante volumosos, optou-se por não colocar as barras de erro, apesar de se concordar que poderiam ser interessantes para discussão do ponto de vista de validação do modelo.

5.1.1 Efeito do pH

A fim de se avaliar o pH em que a degradação do TOG na AP era mais facilitada, foram realizados ensaios em pHs 3,0, 4,5 e 6,0, mantidos constante ao longo de todo o tempo de reação. O pH 3,0 foi escolhido por estar na faixa ótima relatada na literatura (CATRINESCU et al., 2003), 6,0 por estar mais próximo do pH do efluente (~5,5-5,8) e 4,5 por ser a média simples entre esses valores. Na Figura 7, é possível observar os resultados obtidos.

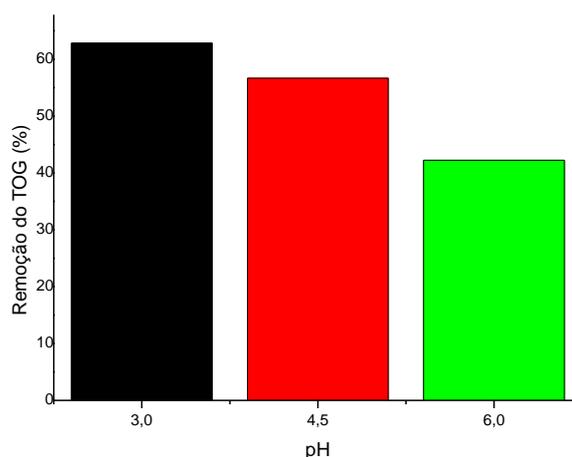


Figura 7. Remoção do TOG (%) em função do pH. Condições: razão $\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}:\text{H}_2\text{O}_{2\text{inicial}}$ de 1:4, 1h de ensaio.

A partir da Figura 7, é possível observar que, entre os pHs estudados, o que apresentou melhor desempenho na redução do TOG em 1h de ensaio foi o pH 3,0. Já era um resultado esperado e, por esse motivo, optou-se pelo uso de pH 3,0 nos ensaios posteriores.

A queda na redução do TOG decorrida do aumento do pH do meio até 6,0 pode ser justificada pela oxidação dos íons ferrosos a férricos (Fe^{3+}) em pHs mais altos (TORRES, 2015), uma vez que Fe^{3+} possui reatividade menor frente ao H_2O_2 (PIGNATELLO, 1992), conseqüentemente diminuindo a velocidade de remoção do TOG.

5.1.2 Efeito da concentração inicial de ferro ferroso ($\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}$) na remoção do TOG

A concentração inicial de ferro ferroso é importante a fim de se evitar reações indesejadas, que diminuem o desempenho do processo. Geralmente, reações indesejadas ocorrem quando a razão $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{inicial}}$ não é a mais indicada para o efluente a ser tratado. Na Figura 8 são mostrados os resultados de remoção de TOG ao longo do tempo para razões mássicas $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{inicial}}$ diferentes, com pH e $\text{H}_2\text{O}_{2\text{inicial}}$ fixos.

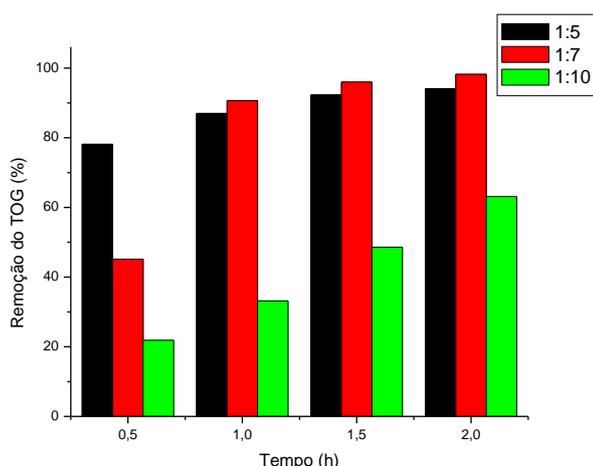


Figura 8. Remoção do TOG (%) em função do tempo para variadas razões $Fe^{2+}_{inicial}:H_2O_{2inicial}$. Condições: $pH=3,0$, $H_2O_{2inicial}=1424,37 \text{ mg.L}^{-1}$, 2h de ensaio.

A partir da Figura 8, verifica-se que tanto as razões mássicas de 1:5 quanto de 1:7 foram efetivas na remoção do TOG no tempo de estudo. As remoções de TOG menores na razão 1:10 podem ser justificadas pelo excesso de H_2O_2 no meio, que pode agir como “sequestrante” de radicais hidroxila ($\bullet OH$) (Equação 8, já mostrada). O radical hidroxiperoxila ($\bullet HO_2$) possui menor poder oxidante que o $\bullet OH$, diminuindo a eficiência da reação (NEYENS e BAYENS, 2003). Efeito semelhante se espera quando no caso de excesso de Fe^{2+} (Equação 7, já mostrada).



Uma vez que o TOG inicial das amostras era de $100 \pm 5 \text{ mg.L}^{-1}$, é possível perceber que as razões de 1:5 e de 1:7 foram bastante eficientes na remoção do TOG pós 1h de ensaio, apresentando valores de TOG abaixo do requerido para descarte dos efluentes tanto em proximidade do litoral, de acordo com a CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), quanto em plataformas marítimas, de acordo com a CONAMA 393/2007 (BRASIL, 2007).

5.1.3 Efeito da concentração inicial de peróxido de hidrogênio ($H_2O_{2\text{inicial}}$) na remoção do TOG

Além da concentração inicial de Fe^{2+} , o uso de uma concentração ótima de H_2O_2 é importante tanto a fim de se evitar reações indesejadas quanto para diminuição dos custos do processo. Novamente, foram testadas razões mássicas $(Fe^{2+}:H_2O_2)_{\text{inicial}}$ diferentes, agora com pH e Fe^{2+}_{inicial} fixos. Na Figura 9 são apresentados os resultados obtidos.

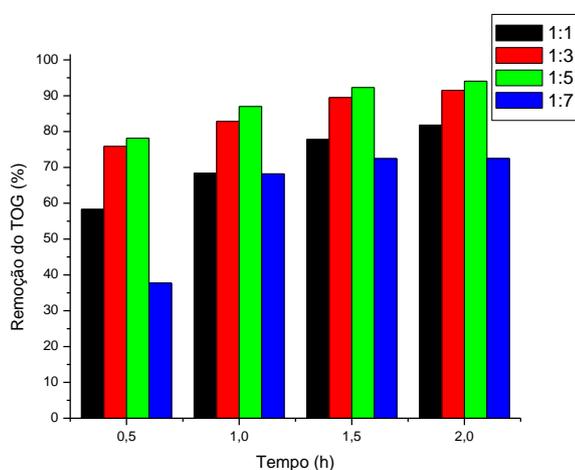


Figura 9. Remoção do TOG (%) em função do tempo para variadas razões $Fe^{2+}_{\text{inicial}}:H_2O_{2\text{inicial}}$. Condições: pH=3,0, $Fe^{2+}_{\text{inicial}}= 284,87 \text{ mg.L}^{-1}$, 2h de ensaio.

Da Figura 9, observa-se um crescimento da remoção do TOG em decorrência do aumento da $H_2O_{2\text{inicial}}$ até uma razão 1:5, sendo essa a considerada ideal. A queda observada na razão de 1:7 também pode ser justificada pelo excesso de H_2O_2 no meio, agindo como “sequestrante” conforme Equação 8 mostrada anteriormente.

As razões de 1:3 e de 1:5 foram bastante eficientes na remoção do TOG pós 1h de ensaio, apresentando valores de TOG abaixo do requerido para descarte dos efluentes tanto em proximidade do litoral (BRASIL, 2011), quanto em plataformas marítimas, de acordo com a CONAMA 393/2007 (BRASIL, 2007). Quanto às demais razões utilizadas, em 2h de ensaio, obtiveram TOG que se enquadra no requisito de descarte em plataformas marítimas.

5.1.4 Cinética da reação e da degradação do TOG

A partir dos dados de H_2O_2 residual monitorados, foi possível montar o perfil do H_2O_2 ao longo do tempo de reação (Figura 10). Devido ao fato de a reação de Fenton ser catalisada pelos íons ferrosos (Fe^{2+}), a cinética foi feita com relação apenas ao H_2O_2 . O perfil de remoção de TOG também foi obtido e é mostrado na Figura 11 para as razões $\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}:\text{H}_2\text{O}_{2\text{inicial}}$ de 1:1, 1:3 e 1:5.

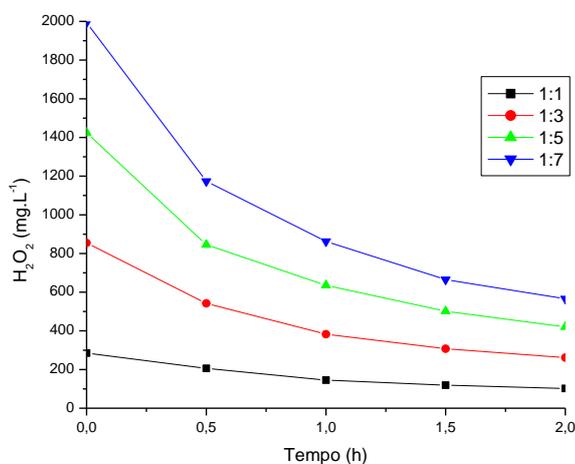


Figura 10. Perfil da concentração de H_2O_2 ao longo do tempo para variadas razões $\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}:\text{H}_2\text{O}_{2\text{inicial}}$. Condições: $\text{pH}=3,0$, $\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}= 284,87 \text{ mg.L}^{-1}$, 2h de ensaio.

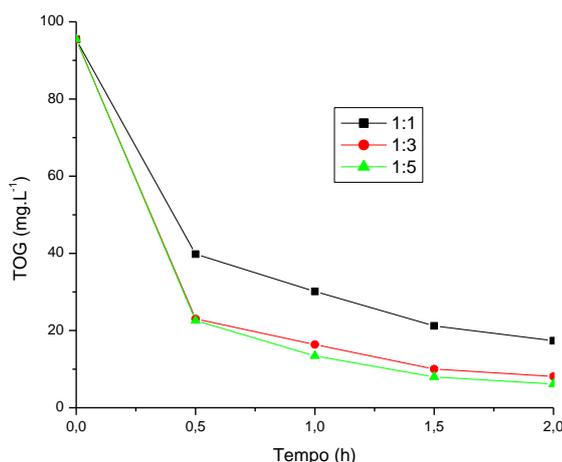


Figura 11. Perfil do TOG ao longo do tempo para variadas razões $\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}:\text{H}_2\text{O}_{2\text{inicial}}$. Condições: $\text{pH}=3,0$, 2h de ensaio.

Na Figura 10 é possível verificar que, para 2 horas de ensaio, todas concentrações de H₂O₂ utilizadas foram excessivas, sugerindo a necessidade de otimização para barateamento dos custos do processo. Apesar disso, da Figura 11 todas as razões estudadas apresentaram TOG dentro do permitido para descarte em plataformas marítimas (BRASIL, 2005).

Quanto a descartes na proximidade do litoral, na Figura 11 é possível verificar que apenas a condição com razão de 1:1 apresentou TOG acima do permitido (BRASIL, 2011). Um Fenton menos eficiente pode ser justificado por um tempo de reação insuficiente ou, no caso em específico, pela reação de “sequestro” dos •OH pelos Fe²⁺ (Equação 7) (SUN et al., 2007).

5.1.5 Produção de lodo

A formação do lodo no processo Fenton homogêneo é um dos pontos de maior preocupação (MORAVIA et al., 2011). Nesse sentido, os SST, bem como os SSed foram levantados para obter uma ideia geral desta produção. Na Tabela 8 são mostrados os resultados de ST, SST, SSed e do IVL calculado para cada condição estudada.

Tabela 8 – ST, SST, SSed e IVL obtidos para cada condição em estudo

Razão (Fe ²⁺ :H ₂ O ₂) _{inicial}	pH	ST (mg.L ⁻¹)	SST (mg.L ⁻¹)	SSed (mL.L ⁻¹)	IVL (mL.g ⁻¹)
1:4	3,0	104245,0±7,1	2935	27,50±3,54	9,37
1:4	4,5	108872,5±314,7	3065	28,75±1,77	9,38
1:4	6,0	105817,5±159,1	2980	31,25±1,77	10,49
1:1	3,0	102580,0±0,0	3380	67,50±3,54	19,97
1:3	3,0	102332,5±17,7	3175	57,50±3,54	18,11
1:5	3,0	101865,0±346,5	2925	45,00±0,00	15,38
1:5	3,0	108755,0±49,5	3060	61,25±1,77	20,02
1:7	3,0	108215,0±7,1	2640	51,25±1,77	19,41
1:10	3,0	106865,0±7,1	2245	28,75±1,77	12,81

Nas Figuras 12, 13 e 14 é possível observar o teor de SST ao final do processo em condições de variação do pH, da concentração Fe²⁺_{inicial} e de H₂O₂_{inicial}, respectivamente.

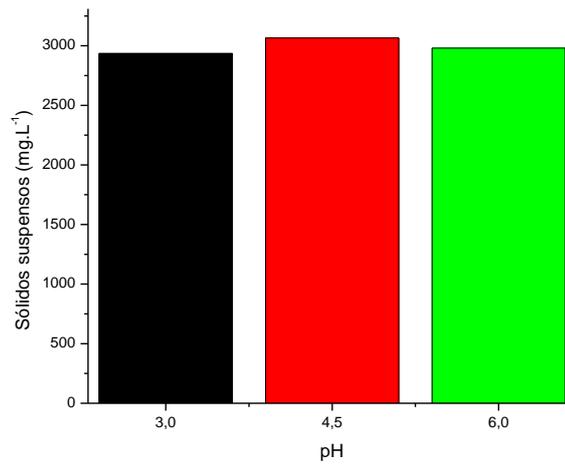


Figura 12. Sólidos suspensos totais para os ensaios realizados com variação do pH. Condições: razão $(\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{inicial}}$ de 1:4.

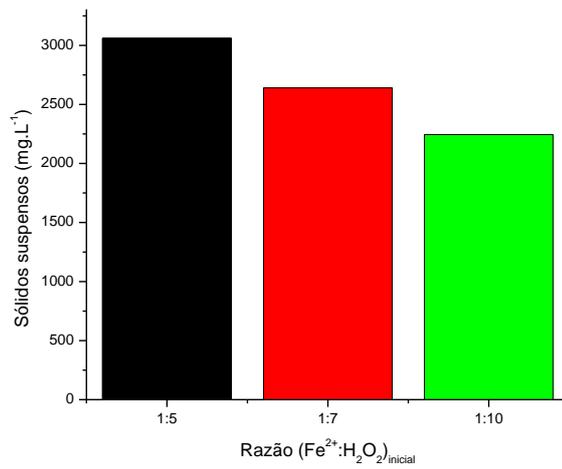


Figura 13. Sólidos suspensos totais para os ensaios realizados com variação do $\text{Fe}^{2+}_{\text{inicial}}$. Condições: pH=3,0, $\text{H}_2\text{O}_{2\text{inicial}}=1424,37 \text{ mg.L}^{-1}$.

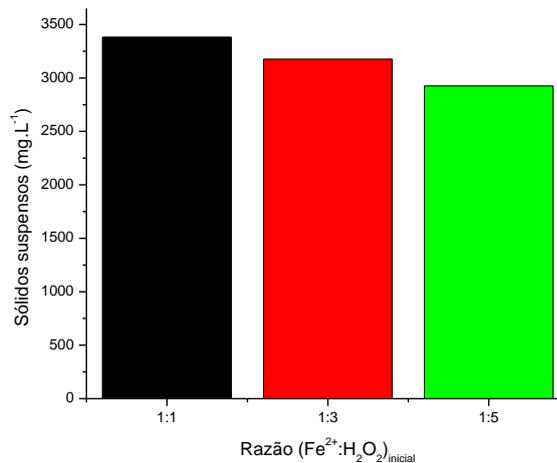


Figura 14. Sólidos suspensos totais para os ensaios realizados com variação do $H_2O_{2\text{inicial}}$. Condições: $pH=3,0$, $Fe^{2+}_{\text{inicial}}=284,87 \text{ mg.L}^{-1}$.

Os resultados obtidos confirmam que a quantidade de lodo gerada é proporcional à Fe^{2+}_{inicial} , uma vez que até mesmo as condições em que se variou o pH da reação mostraram valores similares de SST entre si. Este lodo possui elevada concentração de ferro (complexo hidróxido férrico) o que torna necessária sua separação do efluente tratado (NEYENS e BAYENS, 2003).

Convencionalmente, é necessária uma etapa de neutralização/precipitação para a separação do lodo gerado, onde se exigem, normalmente, tempos elevados em função da baixa sedimentabilidade deste subproduto, incrementando significativamente o tempo do tratamento (MORAVIA et al., 2011).

O teor de SSed, trata-se de um parâmetro muito importante. Seus níveis nos efluentes finais descarregados pelas indústrias são definidos como, no máximo 1 mL.L^{-1} , de acordo com a CONAMA 020/1986, e virtualmente ausentes para descargas em lagos e lagoas (BRASIL, 1986). Nesse caso, percebe-se que nenhuma das condições utilizadas está dentro deste parâmetro de descarte.

Apesar de possuir teores de SST e SSed altos, um outro parâmetro bastante utilizado para avaliar a produção de lodo é o IVL. Ele relaciona estes teores e, de acordo com Von Spearling e Fróes (1999), IVLs entre 0 e 50 mL.g^{-1} significam que o lodo apresenta uma ótima sedimentabilidade. Assim, os lodos gerados em todas as condições de processo estudadas são de boa qualidade.

Moravia et al. (2011) em seus estudos tratou um lixiviado pós-POA/Fenton caracterizando, separadamente, sobrenadante e lodo gerado, em escala de bancada. Porém o lodo gerado possuía um IVL de 321 mL.g⁻¹, indicando ser um lodo de péssima qualidade.

5.2 MODELAGEM DO PROCESSO

5.2.1 Modelagem cinética

Os dados de concentração de H₂O₂ e degradação de TOG utilizados para a plotagem dos gráficos das Figuras 10 e 11 foram tratados utilizando-se o Método Integral de Análise Cinética. Estipulou-se que tanto a reação quanto a degradação do TOG são melhor representadas por cinéticas de ordem dois, devido a reta característica do modelo apresentar coeficiente de correlação (R²) maior com relação aos de ordem zero e um para o conjunto de dados obtidos.

Na Tabela 9 são apresentados os valores de R² das retas e as constantes cinéticas aparentes (k_{aps}) para estas condições. Nas Figuras B.1 e B.2, B.3 e B.4, Apêndice B, são mostrados os gráficos característicos para pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens para reação e degradação do TOG.

Tabela 9 – Coeficiente de correlação (R²) e constante de velocidade (k_{ap}) para reação e degradação do TOG obtidos para um modelo de pseudo-segunda ordem

Razão máss (Fe ²⁺ :H ₂ O ₂) _{ini}	Reação			Degradação do TOG		
	R ²	k _{ap,1} (L.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	k _{ap,1} (L.mg ⁻¹ .s ⁻¹)	R ²	k _{ap,2} (L.mg ⁻¹ .h ⁻¹)	k _{ap,2} (L.mg ⁻¹ .s ⁻¹)
1:1	0,9996	0,0032	8,89 10 ⁻⁷	0,9939	0,0233	6,47 10 ⁻⁶
1:3	0,9973	0,0013	3,61 10 ⁻⁷	0,9904	0,0563	1,56 10 ⁻⁵
1:5	0,9984	0,0008	2,22 10 ⁻⁷	0,9927	0,0776	2,16 10 ⁻⁵
1:7	0,9980	0,0006	1,67 10 ⁻⁷	-	-	-

Como é possível verificar a partir dos R^2 que constam na Tabela 9, o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou bem para os dois casos. Considerando a estequiometria da reação citada na Equação 5, sabemos que a Equação 38 é válida, com $(C_{H_2O_2})$ sendo a concentração mássica de H_2O_2 e $(C_{\bullet OH})$ a de $\bullet OH$.

$$(C_{H_2O_2}) = (C_{\bullet OH}) \quad (38)$$

As equações de taxa para H_2O_2 ($-r_{H_2O_2}$), $\bullet OH$ ($r_{\bullet OH}$) e TOG ($-r_{TOG}$), respectivamente, com $k_{ap,1}$ e $k_{ap,2}$ de acordo com a Tabela 9, são representados pelas Equações 39, 40 e 41.

$$(-r_{H_2O_2}) = k_{ap,1} C_{H_2O_2}^2 \quad (39)$$

$$(r_{\bullet OH}) = k_{ap,1} C_{H_2O_2}^2 - k_{ap,2} C_{TOG}^2 \quad (40)$$

$$(-r_{TOG}) = k_{ap,2} C_{TOG}^2 \quad (41)$$

Da natureza físico-química do processo Fenton, sabe-se que a matéria orgânica (o TOG, nesse caso) será degradada pelos $\bullet OH$. Como a Equação 41 não está em função da $C_{\bullet OH}$, visto que se trata da degradação apenas do poluente e tal parâmetro ficou acoplado ao $k_{ap,2}$, recorreu-se à simplificação descrita no Apêndice C para que obtivesse a dependência explícita a $C_{\bullet OH}$ (assumindo a dependência de primeira ordem) na taxa de reação, permitindo tal sentido. As Equações 40 e 41 passam a ser escritas como em 42 e 43.

$$(r_{\bullet OH}) = k_{ap,1} C_{H_2O_2}^2 - k_{ap,2}' C_{\bullet OH} C_{TOG}^2 \quad (42)$$

$$(-r_{TOG}) = k_{ap,2}' C_{\bullet OH} C_{TOG}^2 \quad (43)$$

O cálculo de $k_{ap,2}'$, utilizando a simplificação aqui citada, é descrita no Apêndice C. Seu valor obtido foi de $7,03 \cdot 10^{-8} \frac{L}{mg \cdot s}$, conforme Figura C.I.

5.2.2 Simulação estacionária

Utilizando os dados contidos na Tabela 10, baseados em faixa de operação representativa para o processo, foram aplicados ao sistema de equações de balanço de massa que representam o sistema, com o termo de acúmulo anulado, foram

encontrados os estados estacionários presentes na Tabela 11, plotados nos gráficos mostrados na Figura 15.

Tabela 10 – Dados utilizados para a obtenção do estado estacionário inicial

Parâmetros	Valor ou faixa
C_{TOG} ($mg L^{-1}$)	100
$C_{H_2O_2}$ ($mg L^{-1}$)	284,87-1424,37
F ($L s^{-1}$)	0,0004-0,004
$k_{ap,1}$ ($L mg^{-1} s^{-1}$)	$3,61 \cdot 10^{-7}$
$k_{ap,2}$ ($L mg^{-1} s^{-1}$)	$7,03 \cdot 10^{-8}$

Tabela 11 – Estados estacionários iniciais obtidos

Condição		Ponto	Concentração ($mg L^{-1}$)		
$C_{H_2O_2}$ ($mg L^{-1}$)	F ($L s^{-1}$)		C_{TOG}	$C_{\cdot OH}$	$C_{H_2O_2}$
584,62	0,0004	1	39,02	227,93	565,71
584,62	0,0013	2	70,24	111,57	713,29
584,62	0,0022	3	82,93	77,70	759,85
584,62	0,0031	4	89,10	60,55	783,17
584,62	0,0040	5	92,50	49,88	797,24
284,87	0,0022	6	97,17	9,38	272,67
569,75	0,0022	7	90,61	35,78	524,58
854,62	0,0022	8	82,93	77,70	759,85
1139,50	0,0022	9	75,59	133,69	981,40
1424,37	0,0022	10	69,13	202,12	1191,39

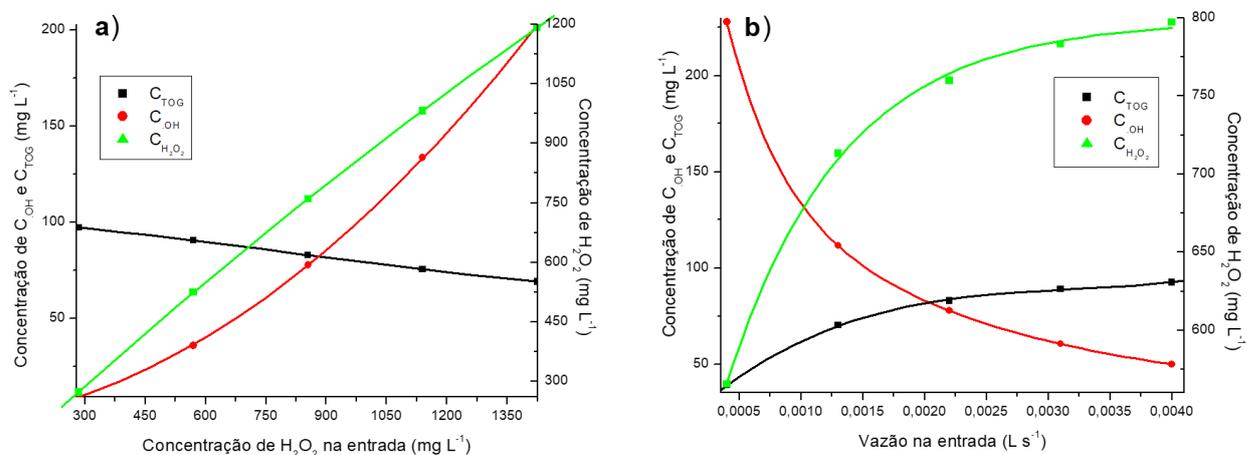


Figura 15. Estados estacionários iniciais: a) com variação da concentração de H_2O_2 na entrada e b) com variação de vazão na entrada. As plotagens foram realizadas com duplo eixo y duplo para melhor visualização.

É possível observar na Figura 15 que o comportamento do TOG é contrário ao das concentrações de $\bullet\text{OH}$ e H_2O_2 , quando ocorre um aumento da concentração de H_2O_2 na entrada, em estado estacionário. Tal fenômeno pode ser explicado pela própria natureza do processo, onde um aumento da concentração de H_2O_2 tende a favorecer o aumento dos $\bullet\text{OH}$, que degradam o TOG presente, favorecendo sua diminuição. Nota-se que o comportamento da redução do TOG é linear nesse caso, diretamente proporcional ao de H_2O_2 .

Com relação ao comportamento do TOG quando há aumento da vazão na entrada em estado estacionário, percebe-se que é similar ao da concentração de H_2O_2 e contrário ao dos $\bullet\text{OH}$. Tal fenômeno pode ser explicado pelo fato de que, com o aumento da vazão, a carga do reator sairá mais rapidamente do processo, não favorecendo a decomposição do H_2O_2 em $\bullet\text{OH}$, responsável pela degradação do TOG. Nesse caso, a relação entre TOG e F é diretamente proporcional.

Como o comportamento do TOG não foi linear no gráfico com variação de vazão na entrada, optou-se por escolher duas condições dele para a simulação dinâmica do processo. As escolhidas foram o ponto onde ocorre a inflexão, ponto 2, que dá a impressão de um ganho maior no início e, depois passa por uma suavização (ganho diminui), e o ponto 4, que é mais para o final. O que difere entre eles é a F, que é de $0,0013 \text{ L s}^{-1}$ (ponto 2) e $0,0031 \text{ L s}^{-1}$ (ponto 4), com $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ de $854,62 \text{ mg L}^{-1}$.

5.2.3 Simulação dinâmica do processo

Para um reator CSTR, logo processo contínuo, o BM para o H_2O_2 , $\bullet\text{OH}$ e TOG, podem ser escritos conforme as Equações 44, 45 e 46, respectivamente, partindo-se das Equações 22 e 23 já apresentadas anteriormente e F/V constante.

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = (C_{\text{H}_2\text{O}_2_0} - C_{\text{H}_2\text{O}_2}) \frac{F}{V} - (-r_{\text{H}_2\text{O}_2}) \quad (44)$$

$$\frac{dC_{\bullet\text{OH}}}{dt} = -(C_{\bullet\text{OH}}) \frac{F}{V} + (r_{\bullet\text{OH}}) \quad (45)$$

$$\frac{dC_{\text{TOG}}}{dt} = \frac{(C_{\text{TOG}_0} - C_{\text{TOG}})F}{V} - (-r_{\text{TOG}}) \quad (46)$$

Substituindo-se 39 em 42, 44 em 43 e 45 em 46, podemos obter as Equações 47, 48 e 49.

$$\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = (C_{H_2O_2_0} - C_{H_2O_2}) \frac{F}{V} - (k_{ap,1} C_{H_2O_2}^2) \quad (47)$$

$$\frac{dC_{\bullet OH}}{dt} = -(C_{\bullet OH}) \frac{F}{V} + (k_{ap,1} C_{H_2O_2}^2 - k_{ap,2}' C_{\bullet OH} C_{TOG}^2) \quad (48)$$

$$\frac{dC_{TOG}}{dt} = (C_{TOG_0} - C_{TOG}) \frac{F}{V} - (k_{ap,2}' C_{\bullet OH} C_{TOG}^2) \quad (49)$$

Adotando-se o BM de H_2O_2 , o BM de $\bullet OH$ e o BM do TOG como, respectivamente f_1 , f_2 e f_3 , \bar{A} e \bar{B} são definidas pelas Equações 50 e 51.

$$\bar{A} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial f_1}{\partial C_{H_2O_2}} \right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_1}{\partial C_{\bullet OH}} \right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_1}{\partial C_{TOG}} \right)_{SS} \\ \left(\frac{\partial f_2}{\partial C_{H_2O_2}} \right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_2}{\partial C_{\bullet OH}} \right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_2}{\partial C_{TOG}} \right)_{SS} \\ \left(\frac{\partial f_3}{\partial C_{H_2O_2}} \right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_3}{\partial C_{\bullet OH}} \right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_3}{\partial C_{TOG}} \right)_{SS} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{F}{V} - 2 k_{ap,1} C_{H_2O_2} & 0 & 0 \\ 2 k_{ap,1} C_{H_2O_2} & -\frac{F}{V} - k_{ap,2}' C_{TOG}^2 & -2 k_{ap,2}' C_{\bullet OH} C_{TOG} \\ 0 & -k_{ap,2}' C_{TOG}^2 & -\frac{F}{V} - 2 k_{ap,2}' C_{\bullet OH} C_{TOG} \end{bmatrix}_{SS} \quad (50)$$

$$\bar{B} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial f_1}{\partial C_{H_2O_2_0}} \right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_1}{\partial F} \right)_{SS} \\ \left(\frac{\partial f_2}{\partial C_{H_2O_2_0}} \right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_2}{\partial F} \right)_{SS} \\ \left(\frac{\partial f_3}{\partial C_{H_2O_2_0}} \right)_{SS} & \left(\frac{\partial f_3}{\partial F} \right)_{SS} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{F}{V} & \frac{C_{H_2O_2_0} - C_{H_2O_2}}{V} \\ 0 & -\frac{C_{\bullet OH}}{V} \\ 0 & \frac{C_{TOG_0} - C_{TOG}}{V} \end{bmatrix}_{SS} \quad (51)$$

O modelo não linear descrito pelas Equações 47, 48 e 49 foi linearizado e, usando os valores no estado estacionário discutidos no tópico anterior, foi possível tal avaliação dos efeitos de perturbações nas concentrações iniciais de H_2O_2 e na F sobre as concentrações de H_2O_2 , $\bullet OH$ e TOG. As funções de transferência (FTs), obtidas através deste espaço de estados no *MATLAB*[®] são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Funções de transferência para perturbações nas concentrações iniciais de H_2O_2 e na F sobre as concentrações de H_2O_2 , $\bullet OH$ e TOG

Ponto	Função de Transferência
2	$G_{11,2}(s) = \frac{\bar{C}_{H_2O_2}}{\bar{C}_{H_2O_2_0}} = \frac{0.0013 s^2 + 5.714 \cdot 10^{-6} s + 5.727 \cdot 10^{-9}}{s^3 + 0.00621 s^2 + 1.238 \cdot 10^{-5} s + 7.997 \cdot 10^{-9}}$
2	$G_{21,2}(s) = \frac{\bar{C}_{\bullet OH}}{\bar{C}_{H_2O_2_0}} = \frac{6.697 \cdot 10^{-7} s + 1.608 \cdot 10^{-9}}{s^3 + 0.00621 s^2 + 1.238 \cdot 10^{-5} s + 7.997 \cdot 10^{-9}}$
2	$G_{31,2}(s) = \frac{\bar{C}_{TOG}}{\bar{C}_{H_2O_2_0}} = \frac{-2.322 \cdot 10^{-10}}{s^3 + 0.00621 s^2 + 1.238 \cdot 10^{-5} s + 7.997 \cdot 10^{-9}}$

2	$G_{12,2}(s) = \frac{\overline{C_{H_2O_2}}}{\overline{F}} = \frac{141.3 s^2 + 0.6211 s + 0.0006226}{s^3 + 0.00621 s^2 + 1.238 \cdot 10^{-5} s + 7.997 \cdot 10^{-9}}$
2	$G_{22,2}(s) = \frac{\overline{C_{\bullet OH}}}{\overline{F}} = \frac{-111.6 s^2 - 0.4304 s + 0.000371}{s^3 + 0.00621 s^2 + 1.238 \cdot 10^{-5} s + 7.997 \cdot 10^{-9}}$
2	$G_{32,2}(s) = \frac{C_{TOG}}{\overline{F}} = \frac{29.76 s^2 + 0.152 s + 0.0001527}{s^3 + 0.00621 s^2 + 1.238 \cdot 10^{-5} s + 7.997 \cdot 10^{-9}}$
4	$G_{11,4}(s) = \frac{\overline{C_{H_2O_2}}}{\overline{C_{H_2O_{20}}}} = \frac{0.0031 s^2 + 2.503 \cdot 10^{-5} s + 4.911 \cdot 10^{-8}}{s^3 + 0.01174 s^2 + 4.544 \cdot 10^{-5} s + 5.808 \cdot 10^{-8}}$
4	$G_{21,4}(s) = \frac{\overline{C_{\bullet OH}}}{\overline{C_{H_2O_{20}}}} = \frac{1.753 \cdot 10^{-6} s + 6.765 \cdot 10^{-9}}{s^3 + 0.01174 s^2 + 4.544 \cdot 10^{-5} s + 5.808 \cdot 10^{-8}}$
4	$G_{31,4}(s) = \frac{\overline{C_{TOG}}}{\overline{C_{H_2O_{20}}}} = \frac{-9.783 \cdot 10^{-10}}{s^3 + 0.01174 s^2 + 4.544 \cdot 10^{-5} s + 5.808 \cdot 10^{-8}}$
4	$G_{12,4}(s) = \frac{\overline{C_{H_2O_2}}}{\overline{F}} = \frac{71.45 s^2 + 0.5769 s + 0.001132}{s^3 + 0.01174 s^2 + 4.544 \cdot 10^{-5} s + 5.808 \cdot 10^{-8}}$
4	$G_{22,4}(s) = \frac{\overline{C_{\bullet OH}}}{\overline{F}} = \frac{-60.55 s^2 + 0.4234 s + 0.0007307}{s^3 + 0.01174 s^2 + 4.544 \cdot 10^{-5} s + 5.808 \cdot 10^{-8}}$
4	$G_{32,4}(s) = \frac{C_{TOG}}{\overline{F}} = \frac{10.9 s^2 + 0.1197 s + 0.0002697}{s^3 + 0.01174 s^2 + 4.544 \cdot 10^{-5} s + 5.808 \cdot 10^{-8}}$

Na Tabela 12, o nome da FT é descrito por G, acompanhado de um subscrito onde o primeiro algarismo se refere ao parâmetro perturbado (1 para H₂O₂, 2 para •OH e 3 para TOG), o segundo algarismo é a perturbação (1 para H₂O₂₀ e 2 para F) e o terceiro algarismo refere-se ao ponto (2 para F=0,0013 L s⁻¹ e 4 para F=0,0031 L s⁻¹).

As FTs podem ser usadas para obter o comportamento dinâmico do processo pós mudanças em variáveis de entrada, assim como foi feito no presente trabalho, tendo papel de bastante relevância no que tange ao projeto e análise de sistemas de controle (SEBORG e EDGAR., 2004), principalmente quanto ao perfil de resposta que, quando bem comportado, permite o uso de estratégias de controle mais simples para o sistema.

Ambos os sistemas estudados, com as FTs mostradas na Tabela 12, apresentam resposta estável para as perturbações avaliadas, isso porquê tanto os pólos para as FTs correspondentes ao ponto 2, quanto as correspondentes ao ponto 4, são negativos (-0,0028, -0.0017 e -0.0016 para o ponto 2 e -0,0047, -0,0036 e -0,0034 para o ponto 4).

As formas das FTs indicam cancelamentos de pólos e zeros em alguns casos. As FTs das respostas do TOG com relação aos degraus nas concentrações iniciais de H_2O_2 , por exemplo, são de terceira ordem de fato, já as de $\cdot\text{OH}$ com relação a estes degraus, são de segunda ordem, devido a um cancelamento pólo e zero. No caso das concentrações de H_2O_2 com relação aos degraus nas concentrações iniciais de H_2O_2 , devido a dois cancelamentos pólo e zero, são de primeira ordem.

A representação do sistema no espaço de estados permitiu a obtenção do comportamento dinâmico da concentração de H_2O_2 , $\cdot\text{OH}$ e TOG frente as perturbações do tipo degrau na faixa de -20% a +20% na concentração inicial de H_2O_2 e na F. Os resultados são mostrados nas Figuras 16, 17 e 18, tanto para o ponto 2 quanto para o 4.

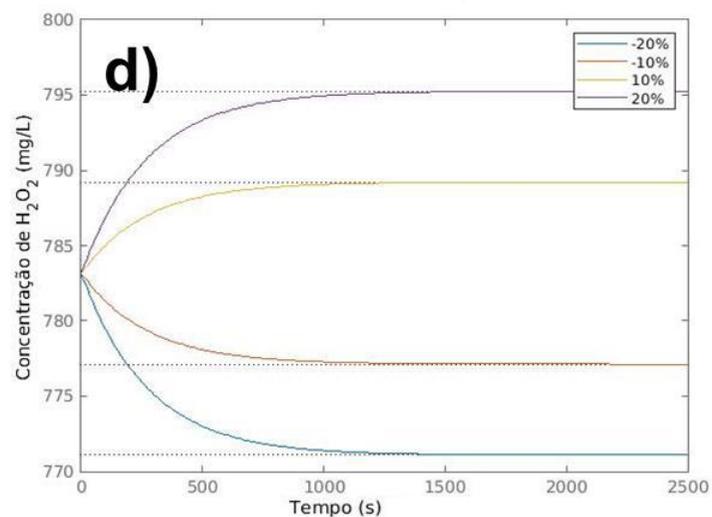
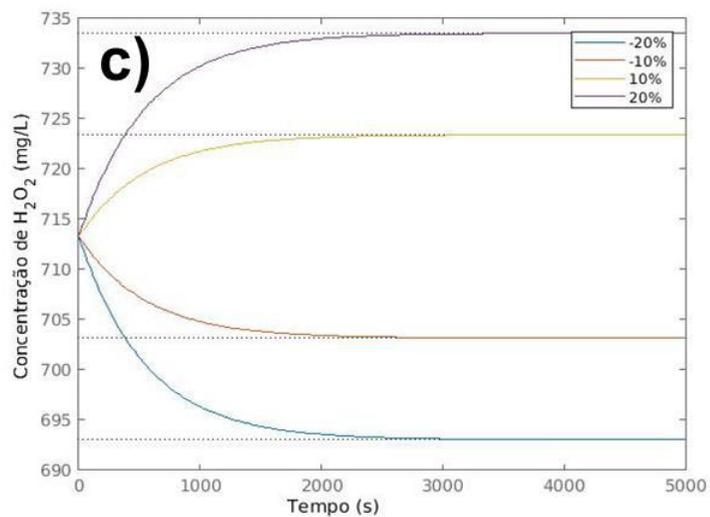
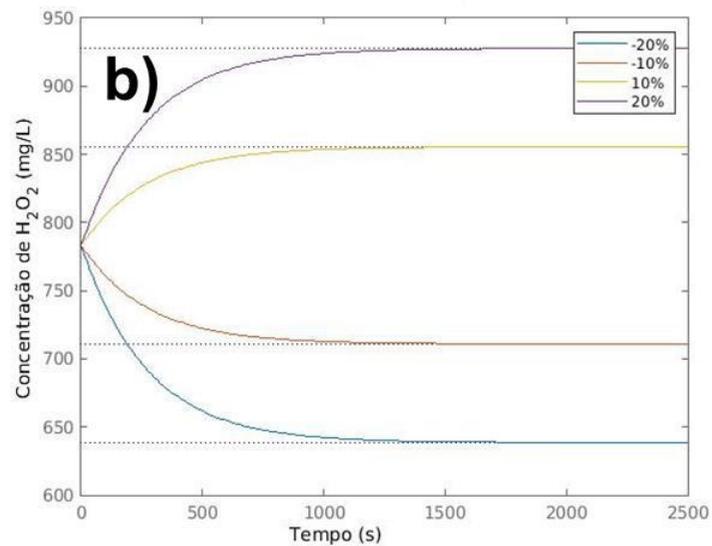
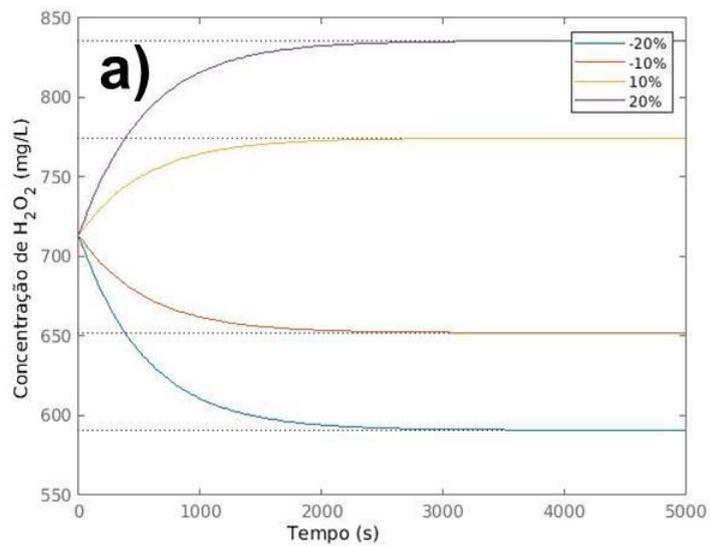


Figura 16. Resposta da concentração de H_2O_2 frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).

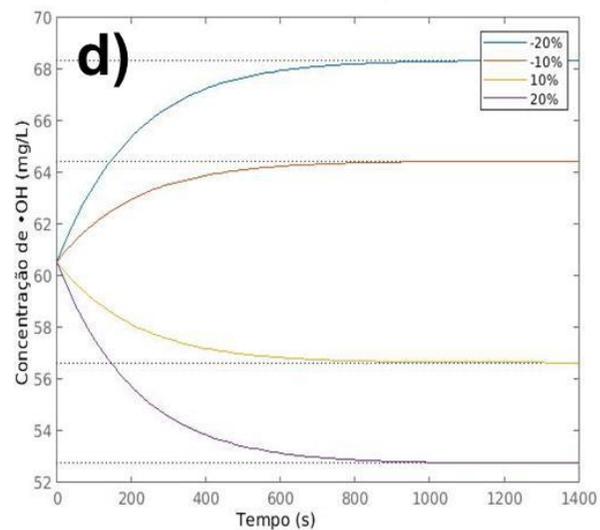
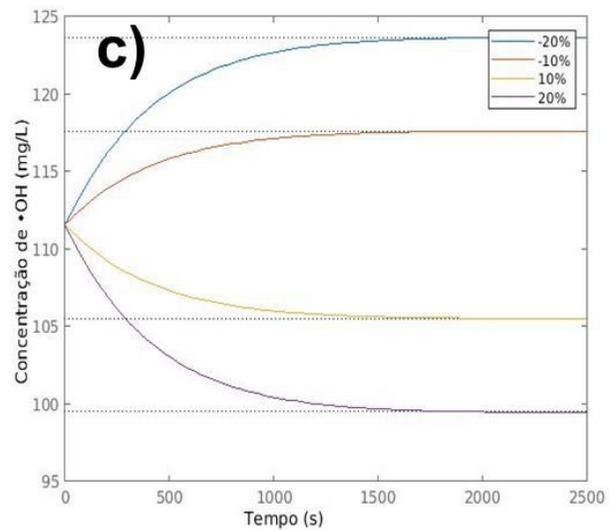
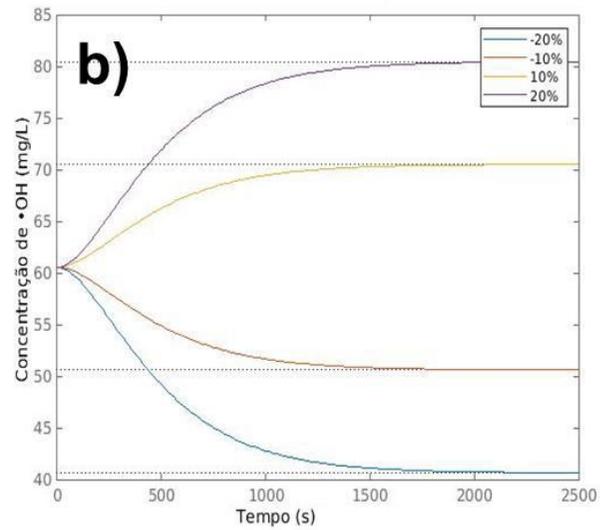
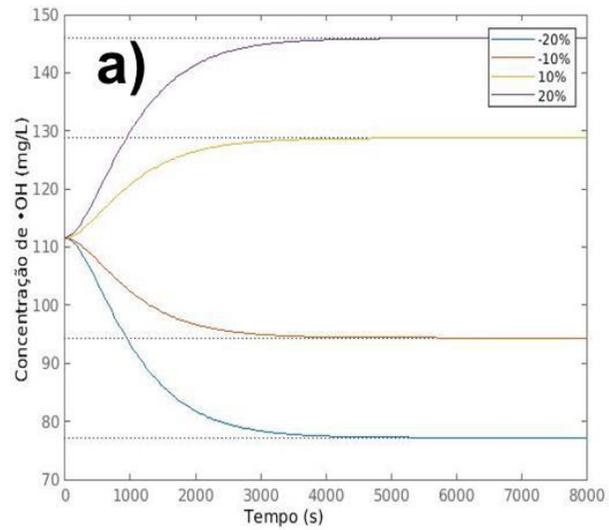


Figura 17. Resposta da concentração de $\bullet\text{OH}$ frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).

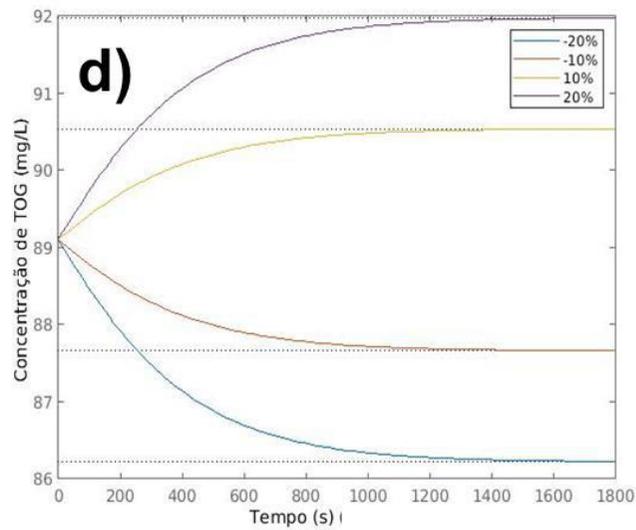
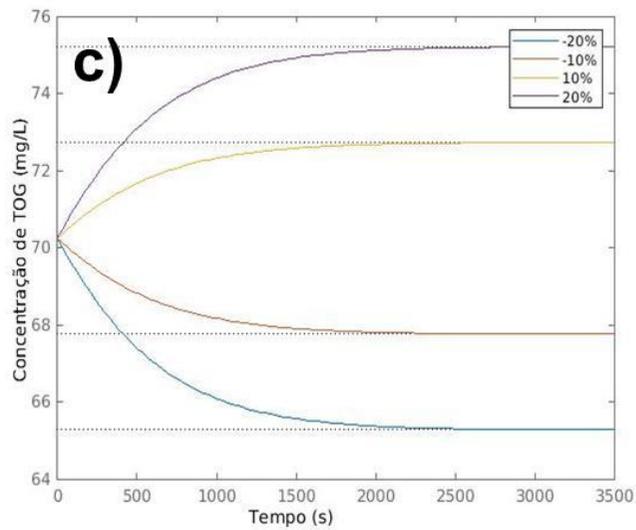
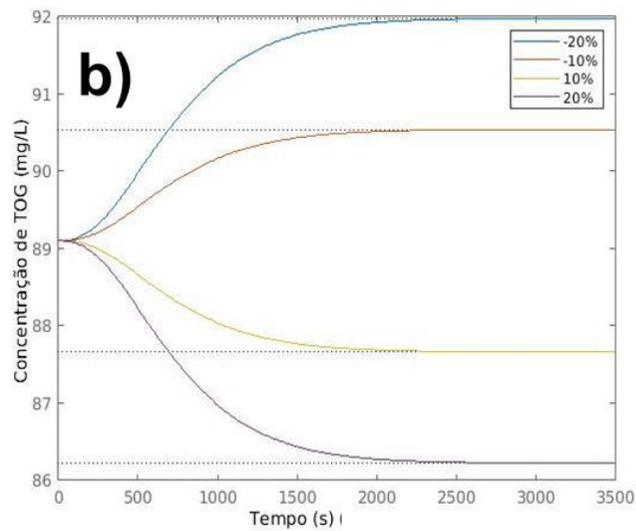
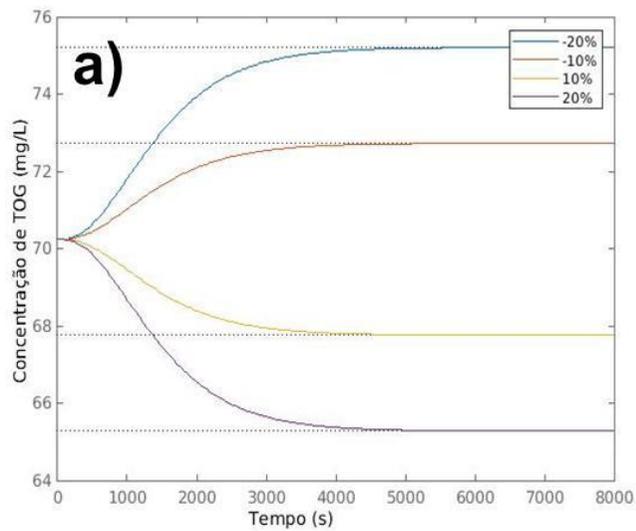


Figura 18. Resposta do TOG frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).

Uma primeira observação se refere ao fato de que todas as respostas aos degraus na concentração de H_2O_2 inicial (casos a) e b) de cada Figura) ou na vazão (casos c) e d) de cada Figura) de entrada em qualquer variável estado resultaram em respostas semelhantes entre si quanto aos pontos 2 e 4, tendo diferenças, num geral, apenas com relação ao tempo até a estabilidade. As respostas aos degraus de -20% e mais +20% são simétricas, assim como as de -10% e +10%.

Um comentário geral é a respeito dos degraus em vazão, que retornaram respostas mais rápidas que os degraus na concentração inicial de H_2O_2 . Isso pode ser explicado pelo fato de que todos os balanços possuem a vazão, porém não possuem a concentração inicial de H_2O_2 .

Com relação a resposta da concentração de H_2O_2 , é interessante se salientar o fato de que, no ponto 4, a dinâmica foi bem mais rápida que no ponto 2 (visualmente, umas 2 vezes mais rápida), tanto com relação a degraus na concentração de H_2O_2 inicial, quanto na vazão. As diferenças entre estes pontos, como já mencionado anteriormente, é apenas na vazão empregada, que é de quase 2,5 vezes maior no ponto 4. Como esperado para esse caso, o aumento da F ocasiona efeito bem menos brusco no aumento da concentração deste oxidante, efeitos semelhantes ao que já ocorre no estado estacionário inicial mostrado no tópico anterior.

A resposta aos degraus em F para a concentração de $\bullet\text{OH}$ apresenta aspecto interessante, uma vez que sua concentração diminui conforme o degrau aumenta. Isso pode ser explicado pela natureza intrínseca do processo, onde o aumento da vazão permite menor tempo para que o H_2O_2 se decomponha em $\bullet\text{OH}$, e a espécie aumente em concentração. Além disso, a concentração dependerá do TOG presente, que é degradado pelos $\bullet\text{OH}$, apesar de que sua produção no processo funcionando adequadamente é constante.

Os degraus positivos na concentração de H_2O_2 inicial resultaram no aumento da concentração de $\bullet\text{OH}$, o que também era esperado. Porém, conforme a Figura 17. a), na vazão menor, os $\bullet\text{OH}$ demoram mais a alcançar uma estabilidade. Isso, provavelmente, pode ter a ver com as reações de sequestro de $\bullet\text{OH}$ que, como já observado pode ocorrer em um sistema Fenton operando em condições de H_2O_2 em quantidades muito grandes.

Por último, as respostas de TOG foram contrárias as obtidas para os $\bullet\text{OH}$ frente aos degraus. Degráus positivos na concentração de H_2O_2 inicial diminuem o TOG,

uma vez que pode induzir a formação de mais $\bullet\text{OH}$ que, como vimos é o que acontece, degradando o TOG, principal objetivo. Os degraus na vazão apresentam efeito contrário ao que ocorre com a concentração dos $\bullet\text{OH}$, o que também é esperado, já que uma vazão maior não vai permitir com que o TOG seja degradado de forma adequada.

Uma outra observação com relação ao TOG é quanto ao fato de que degraus de igual magnitude na concentração inicial de H_2O_2 retornam diminuições/aumentos maiores para o caso em que a vazão é menor (caso a)), o que também é condizente com a natureza do processo por razões semelhantes as já descritas.

As respostas dos $\bullet\text{OH}$ e do TOG mais mais lentas e amortecidas, principalmente nos instantes iniciais, que a da concentração de H_2O_2 quando aplicados degraus na concentração inicial de H_2O_2 se devem a natureza de suas FTs onde, como já mencionado, a do TOG é de terceira e dos $\bullet\text{OH}$ de segunda ordem, enquanto a do H_2O_2 é de primeira, sendo mais rápida.

Os resultados obtidos dos casos anteriores foram comparados com o modelo não linear, o que se faz utilizando o método de Runge-Kutta com passo variável a partir do comando *ode45* do *MATLAB*[®]. Uma comparação entre o modelo linear e o não linear é de extrema relevância a fim de se obter informações acerca da predição da resposta pelo modelo linear, servindo para validação do mesmo. As Figuras 19, 20 e 21 mostram tais comparações.

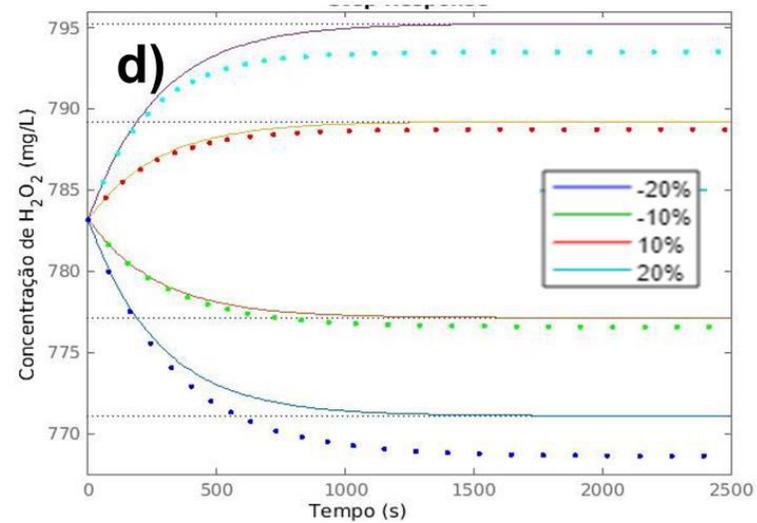
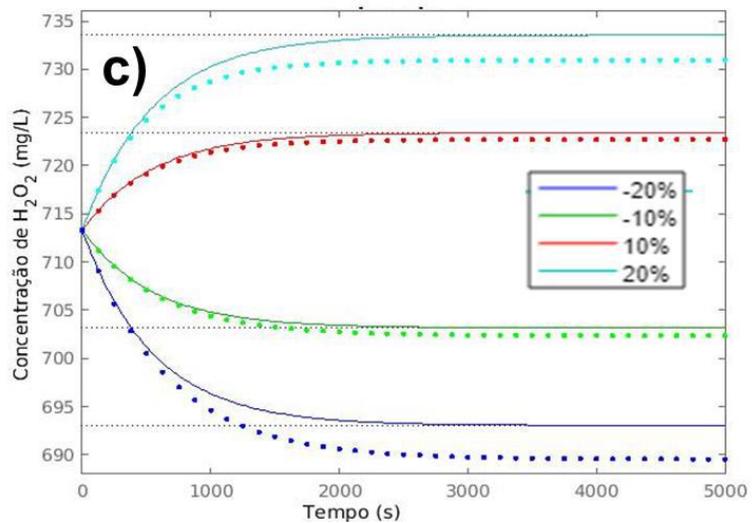
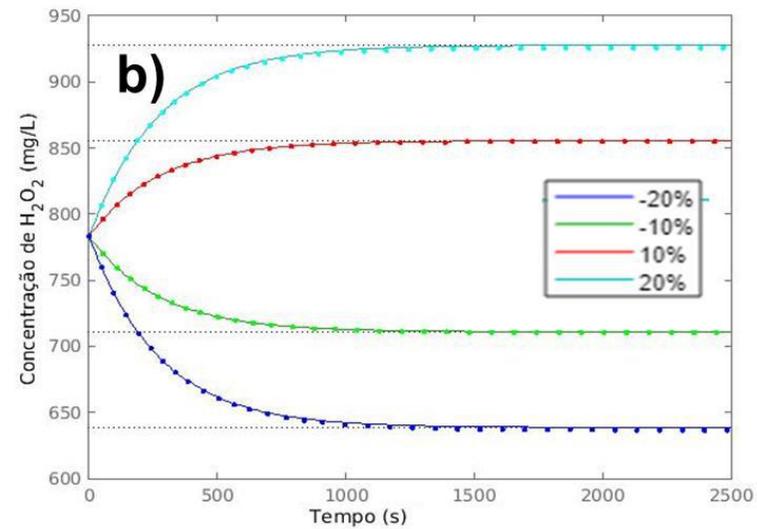
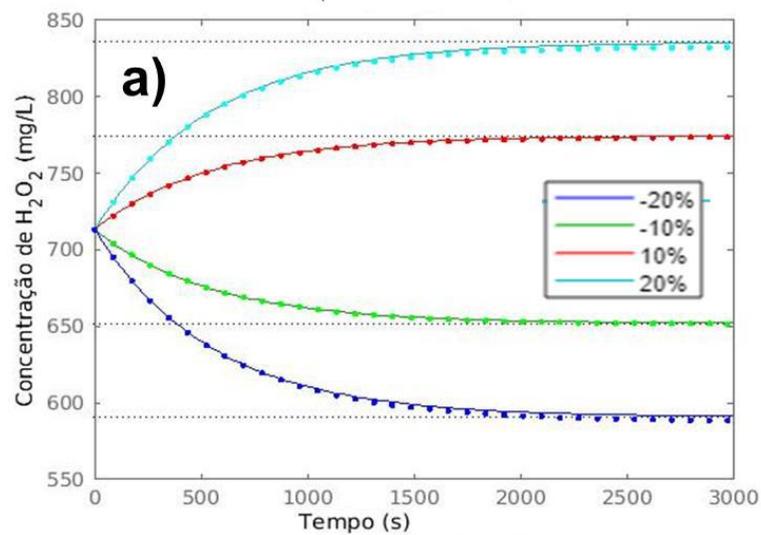


Figura 19. Comparação entre modelo linear (linha contínua) e não linear (pontos) para as respostas da concentração de H_2O_2 frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).

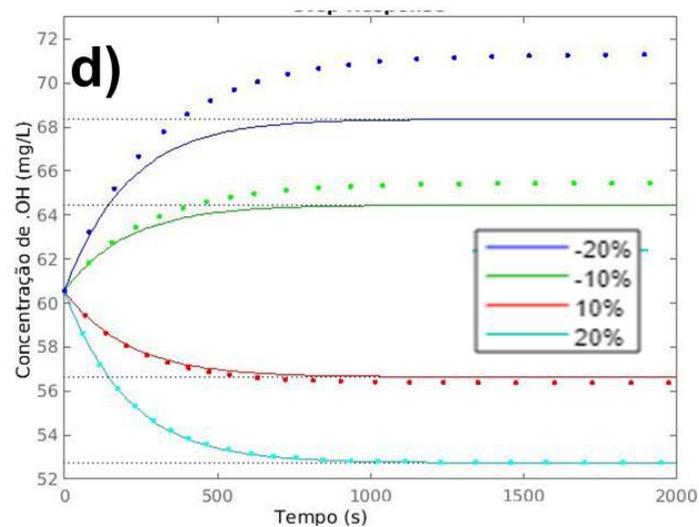
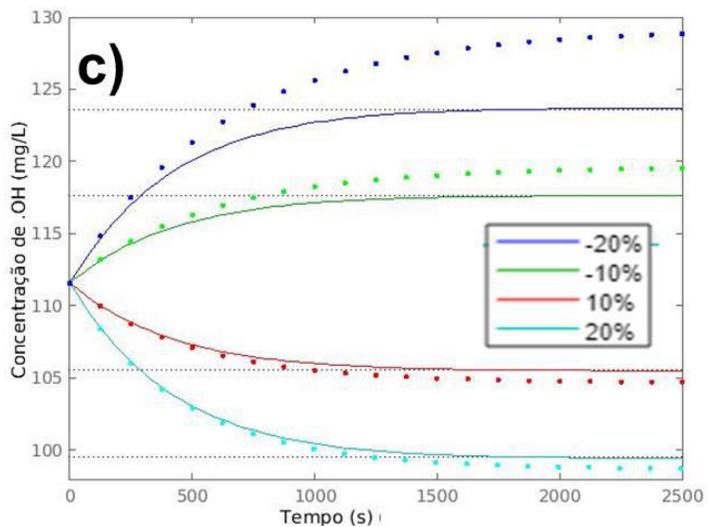
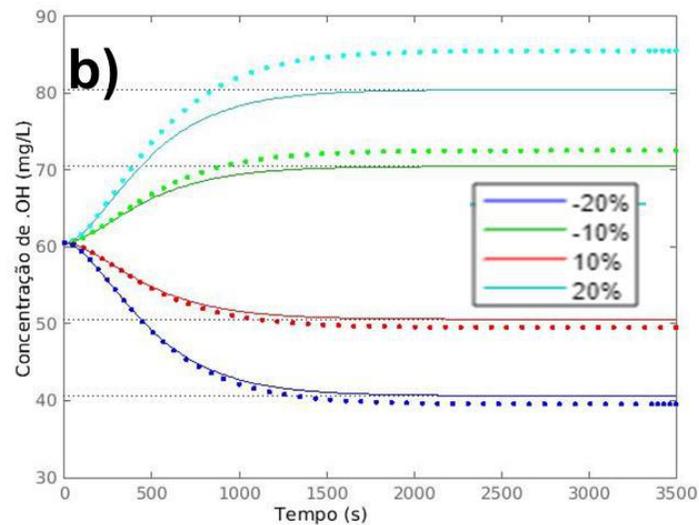
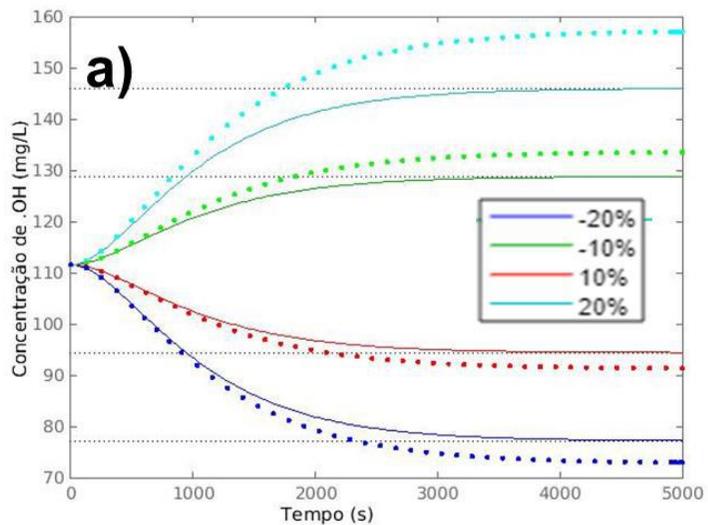


Figura 20. Comparação entre modelo linear (linha contínua) e não linear (pontos) para as respostas da concentração de $\bullet\text{OH}$ frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).

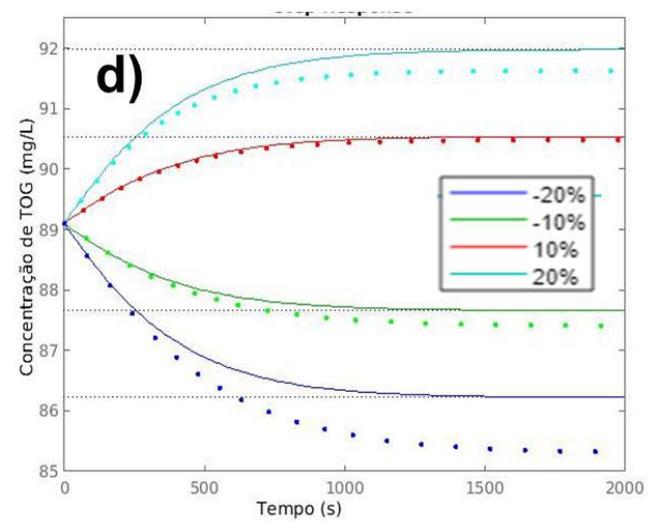
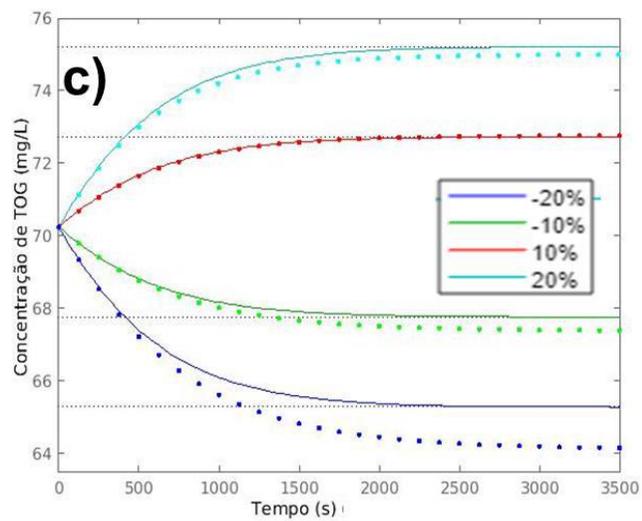
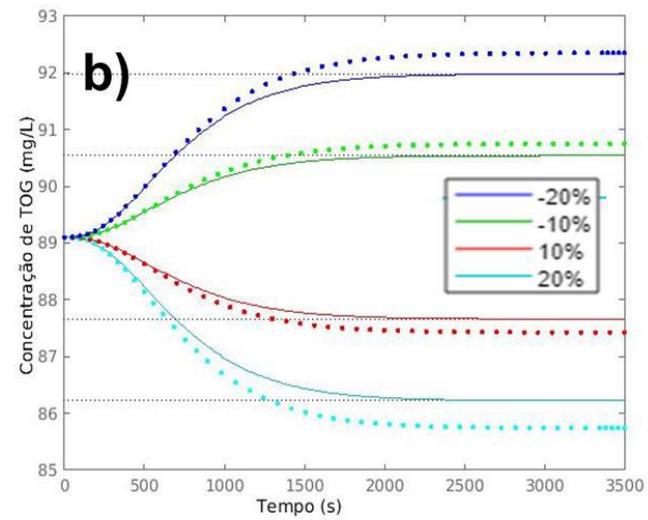
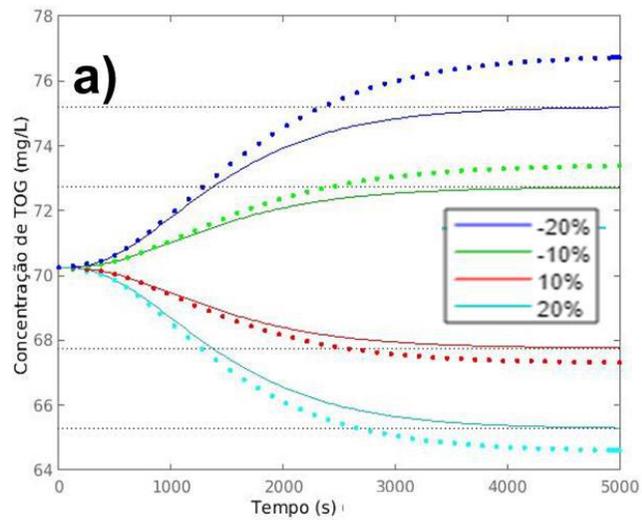


Figura 21. Comparação entre modelo linear (linha contínua) e não linear (pontos) para as respostas da concentração de TOG frente a degraus de -20% a +20% a) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 2); b) na concentração de H_2O_2 inicial (ponto 4); c) na F (ponto 2) e d) na F (ponto 4).

Como é possível observar, o modelo linear conseguiu prever bem o comportamento das variáveis estado frente às perturbações, especialmente para o caso das respostas da concentração de H_2O_2 ao degrau na concentração de H_2O_2 inicial. De fato, as discrepâncias observadas se devem ao fato de que o modelo inclui taxas de reação que, nesse caso, são quadráticas, e vários produtos de variáveis.

Os erros relativos chegaram, no máximo, por volta de 7,0 %, correspondente a resposta da concentração de $\bullet OH$ a um degrau de 20% na concentração de H_2O_2 e, num geral, nos degraus de magnitude maior aplicados (-20% e +20%), que são, na realidade, perturbações mais severas. Isso pode ser justificado pelo fato de que, quanto maior o degrau, mais longe do estado estacionário inicial a variável está, o que faz com que erro da linearização seja cada vez mais pronunciado.

Entre as respostas das variáveis estado, as de concentração de $\bullet OH$ foram as que apresentaram maior erro relativo a degraus de -20% ou +20% nas variáveis de entrada. Isso pode ser explicado, entre outros, pelo fato de que o termo de taxa do mesmo depende tanto das concentrações de H_2O_2 , quanto de TOG, diferente das demais.

Vale salientar que a linearização é uma etapa importante para o trabalho, e interessante também do ponto de vista do controle e otimização do processo, uma vez que a abordagem de controle clássica utiliza modelos lineares, e o presente modelo responde adequadamente. Assim, tais investigações poderiam ser uma perspectiva futura.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi avaliado o desempenho e feita a modelagem e simulação do processo Fenton na redução do TOG de AP. Observou-se que, em pH 3,0, a degradação de TOG foi a maior entre os pHs testados, tendo sido eficiente na redução do TOG em amostras de AP em todas as razões $Fe^{2+}:H_2O_2$ estudadas para descarte no mar. Porém, em concentrações mássicas iguais, o mesmo não foi eficiente para critérios de descarte próximos ao litoral com apenas 2 horas de ensaio.

Com relação à modelagem cinética, verificou-se que tanto a reação quanto a degradação do TOG apresentaram um bom ajuste por modelo de pseudo-segunda

ordem, apresentando $k_{ap,s}$ para o mesmo em todas as condições estudadas. O estudo da produção de lodo a partir do Índice Volumétrico de Lodo (IVL) mostrou que os lodos são de boa qualidade, apresentando ótima sedimentabilidade.

Quanto à dinâmica do processo, em especial, as respostas para os degraus na vazão retornaram respostas mais rápidas que os degraus na concentração de H_2O_2 para todas as variáveis. Além disso, as respostas dos $\bullet OH$ e do TOG foram mais lentas e amortecidas, principalmente nos instantes iniciais, que a da concentração de H_2O_2 quando aplicados degraus na concentração inicial de H_2O_2 devido a natureza de suas FTs, sendo a do TOG é de terceira e dos $\bullet OH$ de segunda ordem, enquanto a do H_2O_2 é de primeira.

A comparação entre os resultados para as respostas das variáveis de estado concentração de H_2O_2 , de $\bullet OH$ e TOG frente aos degraus nas concentrações iniciais de H_2O_2 e na vazão, mostrou que o modelo linear retornou resultados com pequeno desvio para o não linear, o que sugere boa adequabilidade. Assim, como trabalhos futuros, sugere-se a investigação de possíveis estratégias de controle para esse processo, bem como a otimização do mesmo.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, M.; CAMPBELL, I.; ROBERTSON, P.K.J. Novel photocatalytic reactor development for removal of hydrocarbons from Water. **International J Photoenergy**, v. 2008, p. 1-7.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2019**. 1.ed. Rio de Janeiro: ANP, 2019.
- AL-GHOUTI, M.A. *et al.* Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering** v. 28, p. 222–239, 2019.
- ALONSO, Angela; COSTA, Valeriano. Ciências Sociais e Meio Ambiente no Brasil: um balanço bibliográfico. **Revista Brasileira de Informações Bibliográficas em Ciências Sociais**, n. 53, p.35-78, 2002.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. New York: American Public Health Association/American Water Works, 2012.
- BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil – fields water injection operations. **Desalination**, v. 208, n. 1-3, p. 159 -168, 2007.
- BENSADOK, K; BELKACEM, M; NEZZAL, G. Treatment of Cutting Oil/Water Emulsion by Coupling Coagulation and Dissolved Air Flotation. **Desalination**, v. 206, p. 440–448, 2007.
- BOSSMANN, S.H. *et al.* New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, p. 5542-5550, 1998.
- BP GLOBAL. **BP Statistical Review of World Energy**. 68.ed. Londres: BP Global, 2019.
- BRASIL, MARINHA DO. MARPOL 73/78. Disponível em: <<https://www.ccaimo.mar.mil.br/marpol>> Acesso em: 15 dez. 2019.
- BRASIL. Lei 9.443/97 - Política Nacional de Recursos Hídricos, de 8 de janeiro de 1997. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 9 jan. 1997. Seção 1, p. 470.
- BRASIL. Lei nº9966/00, 28 de abril de 2000. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 29 abr. 2000. Seção 1, p. 1.
- BRASIL. Resolução CONAMA n. 001/1986, de 23 de janeiro de 1986. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 17 fev. 1986. Seção 1, p. 2548-2549.
- BRASIL. Resolução CONAMA n. 020/1986, de 18 de junho de 1986. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 30 jul. 1986. Seção 1, p. 11356-11361.
- BRASIL. Resolução CONAMA n. 357/2005, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p. 58-63.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 393/2007, de 8 de agosto de 2007. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 9 ago. 2007.

BRASIL. Resolução CONAMA n. 430/2011, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 14 mai. 2011.

BRAZ, A. K. S. **Caracterização de Águas Produzidas Provenientes de Plataformas Marítimas da Bacia do Ceará**. Fortaleza, 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal do Ceará, 2014.

BRILLAS, E.; SIRES, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, p. 6570-6631, 2009.

BRITO, N. N. B., SILVA, V. B. M., Processo Oxidativo Avançado e sua aplicação ambiental. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, v. 1, p. 36-47, 2012.

CAPPS, R. W.; METELLI, G. N.; BRADFORD, M. L. Reduce oil and grease content in wastewater. **Hydrocarbon Processing**, v. 1, p. 102-110, 1993.

CASSELLA, R.J.; OLIVEIRA, E.P.; SANTELLI, R.E. Direct Determination of Lead in Produced Waters from Petroleum Exploration by ETAAS Using Ir-W Permanente Modifier Combined with Hydrofluoric Acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 545, n. 1, p. 85 - 91, 2005.

CATRINESCU, C. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Feexchanged pillared bidellite. **Water Research**, v.37, p. 1154-1160, 2003.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO - SABESP. **NTS 013 - Sólidos: Método de Ensaio**. São Paulo: SABESP, rev. 1, 1999.

CLARK, C.E.; VEIL, J.A. Produced Water Volumes and Management Practices in the United States. **U.S. Department of Energy**, 64 p., 2009.

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.

DE LAAT, J.; GALLARD, H. Kinetic modelling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. **Water Research**, v. 34, p. 3107-3116, 2000.

DEVOLD, Havard. **Oil and Gas Production Handbook**. 3.ed. Oslo: ABB Oil and Gas, 2013.

ESTEVEES, B.M.; RODRIGUES, C.S.D.; MADEIRA, L.M. Synthetic olive mill wastewater treatment by Fenton's process in batch and continuous reactors operation. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 25, p. 34826-34838, 2018.

ESTEVEES, B.M. et al. Coupling of acrylic dyeing wastewater treatment by heterogeneous Fenton oxidation in a continuous stirred tank reactor with biological

degradation in a sequential batch reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 193-203, 2016.

FAKHURU'L-RAZI, A. *et al.* Review of Technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 530-551, 2009.

FAVERO, B.M.; FAVERO, A.C.; TAFFAREL, S.R. Avaliação da eficiência dos processos físico-químicos e oxidativos avançados no tratamento de efluentes provenientes de uma indústria têxtil. *In: 11º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE QUALIDADE AMBIENTAL*, 2018, Porto Alegre, **Anais eletrônicos**. Porto Alegre: ABES-RS, 2018, v. 11, p. 1-12.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO - FIRJAN. **Anuário da Indústria de Petróleo no Rio de Janeiro - Panorama 2019**. 1.ed. Rio de Janeiro: FIRJAN SENAI/SESI, 2019.

FERNANDES JUNIOR, W. E. **Projeto e Operação em Escala Semi-industrial de um Equipamento para Tratamento de Águas Produzidas na Indústria do Petróleo Utilizando Nova Tecnologia: Misturador-Decantador à Inversão de Fases**. Natal, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

FERNANDES, R. S. **Emprego de Agentes Floculantes Poliméricos na Otimização do Processo de Tratamento de Água Oleosa proveniente da Indústria de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2001. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

FIDELIX, T.L.D.S. **Tratamento de água produzida para a geração de vapor utilizado na injeção em poços de petróleo**. Natal, 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Petróleo)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2017.

FIGUEREDO, K.S.L. *et al.* Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different productions zones of mature fields in the Potiguar Basin – Brazil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 116, p. 109-114, 2014.

FOGLER, Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FRASER, G.S.; ELLIS, J. 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.

FURTADO, Cláudio. **Gerenciamento de reinjeção de água produzida**. 1.ed. Rio de Janeiro: PETROBRAS/CENPES, 2007.

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, 2007. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

GARCÍA-MONTANÓ, J. *et al.* Environmental assessment of different photo-Fenton approaches for commercial reactive dye removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 138, p. 218-225, 2006.

GLAZE, W.H.; KANG, J.W.; CHAPIN, D.H. The Chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **The Journal of the International Ozone Association**, v.9, p.335-352, 1987.

GOMES, A. P. P. **Gestão Ambiental da Água Produzida na Indústria de Petróleo: Melhores Práticas e Experiências Internacionais**. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

GRACIANO, V.A. *et al.* Remediação de um solo contaminado com petróleo por oxidação química. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, p. 1656-1660, 2012.

GUERRA, Katie; DAHM, Katharine; DUNDORF, Steve. **Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States**. US Department of the Interior, Bureau of Reclamation, 2011.

GUROL, M. D., SHU-SUNG, L. **Continuous catalytic oxidation process**, US Patent N° 5.755.977, 1998

HABER, F.; WEISS, J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 147, p. 332-351, 1934.

HASSEMER, M.E.N. **Oxidação fotoquímica - UV/H₂O₂ - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil**. Florianópolis, 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z.; Advanced Chemical Oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 31, p. 361-377, 1993.

IGUNNU, E.T.; CHEN, G.Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 9, n. 3, p. 157–177, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS - IBP. **Relatório de Atividades 2018**. 1.ed. Rio de Janeiro: IBP, 2019.

JIANHONG, Y. Analysis of sustainable development of natural gas market in China. **Natural Gas Industry B**, v. 5, n. 6, p. 644-651, 2018.

JUDD, S. *et al.* The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. **Separation and purification technology**. v. 134., p. 241-246, 2014.

KUNZ, A. *et al.* Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. **Química Nova**, v. 25, p.78-82, 2002.

LANGE, L. *et al.* Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente de Fenton. **Engenharia sanitária e Ambiental**, v. 11, p. 175-183, 2006.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.

LEVENSPIEL, Octave. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. New York: Wiley, 1962.

LIMA, A.M. **Tratamento de Efluentes Têxteis com Peróxido de Hidrogênio fotoativado com radiação UV**. Rio de Janeiro, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos)-Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1998.

LIN, S.H.; LO, C.C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. **Water Research**, v. 31, p. 2050-2056, 1997.

LUCCHESI, C. Petróleo. **Estudos Avançados**, v. 12, n. 33, p. 17-40, 1998.

LUSTOSA, M. C. J. **Meio Ambiente, Inovação e Competitividade na Indústria Brasileira: a cadeia produtiva do petróleo**. Rio de Janeiro, 2002. Tese (Doutorado em Economia)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

MACIEL, R.; SANT'ANNA, G.L.; DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton's reagent and photo-Fenton reactions. **Chemosphere**, v. 57, p. 711-719, 2004.

MALATO, S. *et al.* Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: An overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, p. 1-15, 2002.

MARTÍNEZ, N.S.S.; FERNÁNDEZ, J.F.; SEGURA, X.F. Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by Fenton's reagent. **Journal of Hazardous Materials**, v. B101, p. 315-322, 2003.

MENEZES, J.P.S.Q. **Geração de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol a partir de catalisadores de níquel suportados em alumina e nióbia: Avaliação da influência das variáveis de processo e modelagem cinética**. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

MONTENEGRO JR., R.S. **Estudo da Viabilidade Técnica do Método Eletroquímico no Tratamento da Água Produzida nos Processos de Exploração de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2011. Monografia (Especialização em Gestão no Setor de Petróleo e Gás)-Universidade Cândido Mendes, 2011.

MORAES, N.A. **Estudo da Hidrodinâmica de um Novo Separador Líquido-Líquido: Aplicação ao Sistema Óleo-Bruto/Água Produzida**. Natal, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.

MORAIS, J. **Petróleo em Águas Profundas**. 1. ed. Brasília: IPEA, 2013.

MORAVIA, W.G. **Avaliação do tratamento de lixiviado de aterro sanitário através de processo oxidativo avançado conjugado com sistema de separação por membranas**. Belo Horizonte, 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Sanitária e Ambiental)-Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

MORAVIA, W.G.; LANGE, L.C.; AMARAL, M.C.S. Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de

lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. **Química Nova**, v. 34, p. 1370-1371, 2011.

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

MOTTA, A.R.P.D. **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo através da integração dos processos com coalescedor em leito e microfiltração**. Salvador, 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial)- Universidade Federal da Bahia, 2014.

NEFF, J.; LEE, K.; DeBLOIS, E.M. Produced water: Overview of composition, fates and effects. *In*: LEE, K.; NEFF, J. (org.) **Produced water, environmental risks and advances in mitigation technologies**. New York: Springer Science, 2011. p. 608.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, p. 33- 50, 2003.

NOGUEIRA, F.P.; GUIMARÃES, J.R. Photodegradation of dichloroacetic acid and 2,4-dichlorophenol by ferrioxalate/H₂O₂ system. **Water Research**, v. 34, p. 895-901, 2000.

NOGUEIRA, R.F.P.; OLIVEIRA, M.C.; PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p. 86 – 91, 2005.

NOGUEIRA, R.F.P. *et al.* Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, v. 30, p. 400-408, 2007.

O'ROURKE, D.; CONNOLLY, S. Just oil? The distribution of environmental and social impacts of oil production and consumption. **Annual Reviews Environmental Resources**, v. 28, p. 567-617, 2003.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. **Bol. Tec. PETROBRAS**, v. 43, n.2, p.129-136, 2000.

OSPAR. **Protecting and conserving the north-east atlantic and its resources**. OSPAR Commission, 2012.

OSPAR. **Risk-Based Approach to the Management of Produced Water Discharges from Offshore Installations**. OSPAR Commission, 2017.

PARIENTE, M.I.; MOLINA, R.; MELERO, J.A.; BOTAS, J.A.; MARTÍNEZ, F. Intensified-Fenton process for the treatment of phenol aqueous solutions. **Water Science & Technology**, v. 71, p. 359-365, 2014.

PARSONS, Simon. **Advanced Oxidation processes for water and wastewater treatment**. 1. ed. London: IWA Publishing, 2005.

PEÇANHA, Ricardo. **Sistemas Particulados: Operações Unitárias Envolvendo Partículas e Fluidos**. 1.ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

PEREIRA, Ari José do Carmo *et al.* **Processamento do petróleo e gás**. 1.ed. Brasília: SENAI/DN, 2012.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, S. E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes of organic contaminant destruction based of the Fenton reaction and related chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 36, p. 1-84, 2006.

PIGNATELLO, J.J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environmental Science Technology**, v. 26, p. 944-951, 1992.

REYNOLDS, Rodney. **Produced Water and Associated Issues: A Manual for the Independent Operator**. 1.ed. Oklahoma: Oklahoma Geological Survey Open-file Report, 2003.

RIBEIRO, F.; MANTOVANI, G.; POPPI, R. PCA: Uma ferramenta para identificação de traçadores químicos para água de formação e água de injeção associadas à produção de petróleo. **Química Nova**, v. 36, n. 9, p. 1281-1287, 2013.

RIBEIRO, T.F.S. **Avaliação da ozonização e O₃/UV seguido de membranas para o reuso de efluentes da indústria do petróleo**. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

RICHTER, Carlos. **Água: Métodos e tecnologia de tratamento**. 1.ed. São Paulo: Editora Blucher, 2009.

ROINE, A. *et al.* **Outokumpu HSC-Chemistry 6.0, for Windows**. Finland: Outokumpu Research Oy, 2006.

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

SANTOS, A.; COSTA, G.S; PERALTA-ZAMORA, P. Remediação de solos contaminados por processos fenton: uma revisão crítica. **Química Nova**, v. 40, p. 327-333, 2017.

SANTOS, A.P.; NASCIMENTO, N. Internacionalização do petróleo: o caso Petrobrás. **Caderno Científico Ceciesa - Gestão**, v. 3, n. 1, p. 105 - 112, 2016.

SANTOS, R.V.G.D. **Tratamento de água produzida utilizando os processos de flotação, ozonização e separação por membranas**. Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

SAWYER, D.T.; SOBKOWIAK, A.; MATSUSHITA, T. Metal [ML_x; M = Fe, Cu, Co, Mn]/Hydroperoxide-Induced Activation of Dioxygen for the Oxygenation of Hydrocarbons: Oxygenated Fenton Chemistry. **Accounts of chemical research**, v. 29, p. 409-416, 1996.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea: Aplicação na Engenharia Química**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Sinergia, 2011.

SCHUCHARDT, U. *et al.* Cyclohexane oxidation continues to be a challenge. **Applied Catalysis: general**, v. 211, n. 1, p. 1-17, 2001.

SEBORG, Dale; EDGARD, Thomas; MELLICHAMP, Duncan. **Process Dynamics and Control**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.

SECCHI, Argimiro. **Modelagem e simulação de processos – parte I: Introdução**. 1. ed. Rio Grande do Sul: UFRGS, 1995.

SENA, I.M.N. **Estudo de água produzida em poço de exploração de petróleo do recôncavo da Bahia**. Cruz das Almas, 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental)-Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, 2014.

SILVA FILHO, D.I. **Processo de reinjeção da água produzida na recuperação secundária dos poços de petróleo de Catu/BA, para reduzir os riscos ambientais**. Medianeira, 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Gestão ambiental em Municípios)-Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

SILVA, André Luís Figueira da *et al.* **Processamento primário de petróleo**. 1.ed. Rio de Janeiro: Universidade Petrobras, 2007.

SILVA, Carlos Remi Rocha. **Água Produzida na Extração de Petróleo**. Salvador, 2000. Monografia (**Especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria**)-Universidade Federal da Bahia, 2000.

SINGH, R. Produced Water Treatment for Beneficial Uses. **Filtration & Separation Journal**, v. 47, p. 20-23, 2010.

SOUSA, L.G.R.; MIRANDA, A.C.; MEDEIROS, H.B. Impacto Ambiental e Socioeconômico do derramamento de óleo na Baía de Guanabara. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, v. 9, n. 2, p. 94-108, 2013.

STEWART, Maurice; ARNOLD, Ken. **Produced Water Treatment Field Manual**. 1.ed. Amsterdam: Elsevier, 2011.

SUN, S.P. *et al.* Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1052-1057, 2009.

SZKLO, Alexandre Salem. **Fundamentos do refino de petróleo**. 1.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

TAIOLI, F. Recursos Energéticos. *In*: TEIXEIRA, W. (org.) **Decifrando a Terra**. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. p. 475-480.

TEIXEIRA, C.P.A.B. **Estudo comparativo de diferentes tipos de processos oxidativos avançados**. Campinas, 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)-Universidade Estadual de Campinas, 2002.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de engenharia do petróleo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

TORRES, R.C. **Estudo do tratamento combinado de processo Fenton e microfiltração submersa em lixiviado de aterro sanitário**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

VALDMAN, Belkis; FOLLY, Rossana; SALGADO, Andréa. **Dinâmica, controle e instrumentação de processos**. 1. ed. Rio de Janeiro: UFRJ, 2008.

VALENÇA, R. D. **Modelagem da transferência de massa na remoção do óleo da água produzida por flotação em coluna com uso de tensoativos de origem vegetal**. Natal, 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

VEIL, J.A. *et al.* A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas and coal bed methane. **US Department of Energy**, 87 p., 2004.

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.

VON SPERLING, M.; FRÓES, M.V. Determination of the required surface area for activated sludge final clarifiers based on a unified database. **Water Research**, v. 33, p. 1884-1894, 1999.

WANG, H.Y.; HU, Y.N.; CAO, G.P.; YUAN, W.K. Degradation of propylene glycol wastewater by Fenton's reagent in a semi-continuous reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 75-81, 2011.

WESCHENFELDER, S.E. *et al.* Evaluation of ceramic membranes for oilfield produced water treatment aiming reinjection in offshore units. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 131, p. 51-57, 2015.

WESCHENFELDER, S.E. **Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo**. Rio de Janeiro, 2015. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

ZHANG, H.; CHOI, H.J.; HUANG, C. Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 618-623, 2006.

ANEXO I - CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO UTILIZADO

Tabela I.1 - Caracterização do óleo utilizado

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

Fonte: adaptado de Weschenfelder (2015)

APÊNDICE A - CURVAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

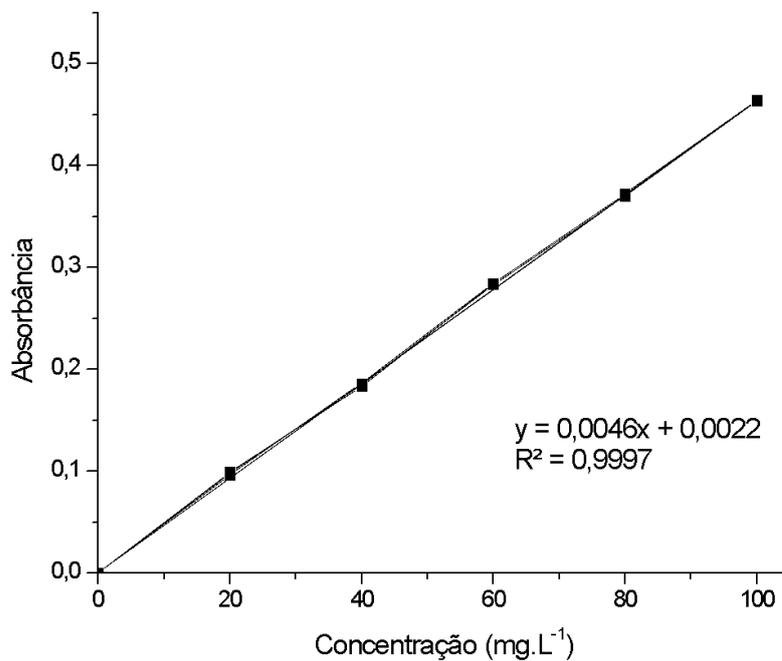


Figura A.1. Curva analítica utilizada para a obtenção do H_2O_2 residual.

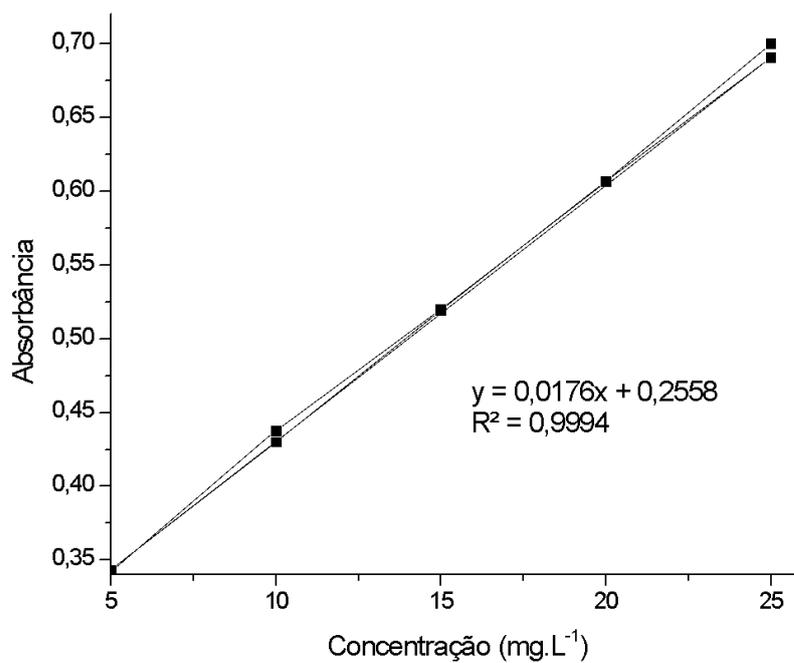


Figura A.2. Curva analítica utilizada para a obtenção do TOG.

APÊNDICE B – AJUSTES DE CURVAS CINÉTICAS

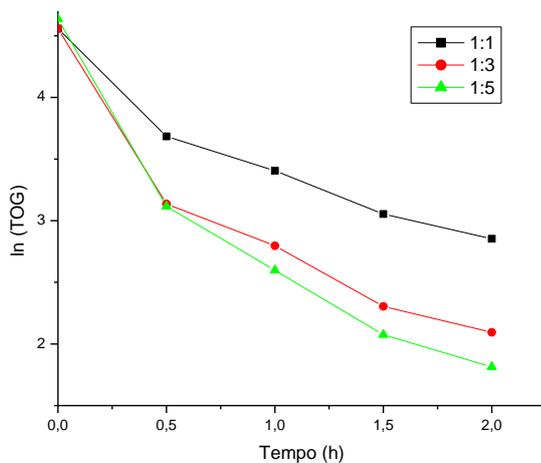


Figura B.1. Ajuste da degradação de TOG para modelo de pseudo-primeira ordem.

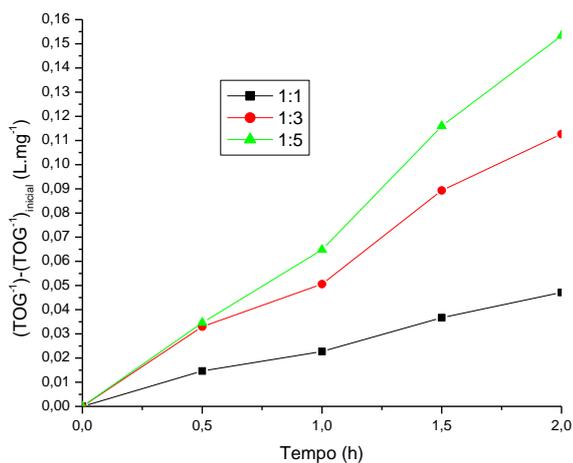


Figura B.2. Ajuste da degradação de TOG para modelo de pseudo-segunda ordem.

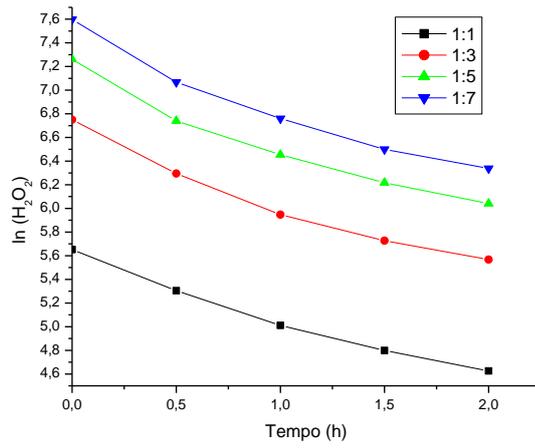


Figura B.3. Ajuste do H₂O₂ residual para modelo de pseudo-primeira ordem.

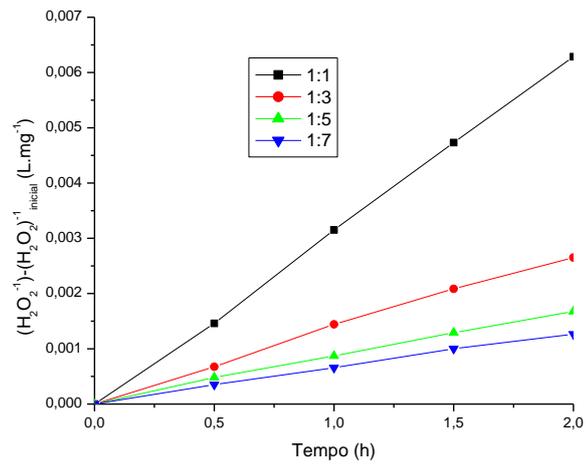


Figura B.4. Ajuste do H₂O₂ residual para modelo de pseudo-segunda ordem.

APÊNDICE C – SIMPLIFICAÇÃO UTILIZADA PARA O DESACOPLAMENTO DE $C_{\bullet\text{OH}}$ DAS EXPRESSÕES CINÉTICAS

Sabe-se que a $C_{\bullet\text{OH}}$ está acoplada ao $k_{ap,2}$, logo, $k_{ap,2}$ seria a Equação C.1. Considerando que o $k_{ap,2}$ independe do tempo, logo constante, integrando em todo o tempo e dividindo por Δt (retirando as médias) (Equação C.2), é gerada a Equação C.3.

$$k_{ap,2}(t) = k_{ap,2}' C_{\bullet\text{OH}}(t) \quad (\text{C.1})$$

$$\frac{\int_{ti}^{tf} k_{ap,2}(t) dt}{\Delta t} = k_{ap,2}' \frac{\int_{ti}^{tf} C_{\bullet\text{OH}}(t) dt}{\Delta t} \quad (\text{C.2})$$

$$\overline{k_{ap,2}} = k_{ap,2}' \overline{C_{\bullet\text{OH}}} \quad (\text{C.3})$$

Em C.3, $\overline{k_{ap,2}}$ são os valores de $k_{ap,2}$ obtidos experimentalmente e dispendo do $\overline{C_{\bullet\text{OH}}}$, que é média entre $C_{\bullet\text{OH}}$ inicial e final, ao plotar-se um gráfico de $\overline{k_{ap,2}}$ por $\overline{C_{\bullet\text{OH}}}$, $k_{ap,2}'$ será o coeficiente angular da reta obtida. A Figura C.1 apresenta o gráfico usado para a obtenção do $k_{ap,2}'$ usado no presente trabalho.

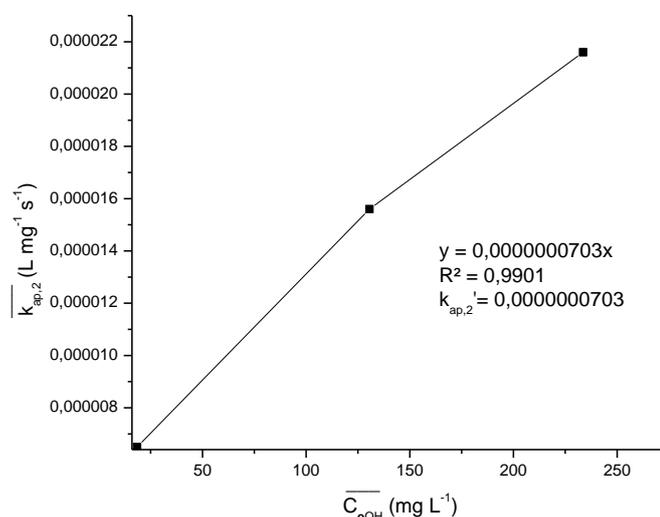


Figura C.1. Gráfico usando para obtenção de $k_{ap,2}'$. Ele é o coeficiente angular da reta.

O principal passo utilizado para obtenção de cada $\overline{C_{\bullet\text{OH}}}$ usado no gráfico de $\overline{k_{ap,2}}$ por $\overline{C_{\bullet\text{OH}}}$ para se obter $k_{ap,2}'$ passou pelo uso do método de Euler aprimorado. Nele, temos a igualdade C.4 e C.5. No nosso caso, y seria a $C_{\bullet\text{OH}}$ e f seria $k_{ap,1} C_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 - k_{ap,2} C_{\text{TOG}}^2$. Dessa forma, obtém-se a Equação C.6.

$$\frac{dy}{dt} = f(t, y) \quad (\text{C.4})$$

$$y_{i+1} = y_i + \Delta t \left[\frac{f(t_i, y_i) + f(t_{i+1}, y_{i+1})}{2} \right] \quad (\text{C.5})$$

$$C_{\bullet\text{OH},1} = C_{\bullet\text{OH},0} + \Delta t \left[\frac{(k_{ap,1} C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}^2 - k_{ap,2} C_{\text{TOG},0}^2) + (k_{ap,1} C_{\text{H}_2\text{O}_2,1}^2 - k_{ap,2} C_{\text{TOG},1}^2)}{2} \right] \quad (\text{C.6})$$

Em C.6, $i=0$ é inicial e $i=1$ é final. Como $C_{\bullet\text{OH}}$ no início do experimento é zero, $C_{\bullet\text{OH},0}$ é zero e, assim, a expressão pode ser reescrita como a Equação C.7.

$$C_{\bullet\text{OH},1} = \Delta t \left[\frac{(k_{ap,1} (C_{\text{H}_2\text{O}_2,0}^2 + C_{\text{H}_2\text{O}_2,1}^2) - (k_{ap,2} (C_{\text{TOG},0}^2 + C_{\text{TOG},1}^2)))}{2} \right] \quad (\text{C.7})$$