



Adsorção em carvão ativado e ozonização visando o tratamento de água de produção de petróleo.

Beatriz Santos Guimarães

Projeto de Final de Curso

Orientador(es)

Prof. Fabiana Valeria da Fonseca, D.Sc.

Prof. Felipe Pereira da Silva, M.Sc.

Março de 2023

ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OZONIZAÇÃO VISANDO O TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.

Beatriz Santos Guimarães

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

Aprovado por:

Everton Grippa Marques, Prof. D.Sc.

Marcelo Mendes Viana, Prof. D.Sc.

Orientado por:

Fabiana Valeria da Fonseca, Prof^a D.Sc.

Felipe Pereira da Silva, Prof. M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2023

0

G369a Guimarães, Beatriz Santos
 Adsorção em carvão ativado e ozonização visando o
 tratamento de água de produção de petróleo. /
 Beatriz Santos Guimarães. -- Rio de Janeiro, 2023.
 65 f.

 Orientadora: Fabiana Valeria da Fonseca.
 Coorientador: Felipe Pereira da Silva.
 Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
 Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
 Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

 1. Água Produzida. 2. Ozonização. 3. Carvão
 ativado. 4. Membranas . 5. Incrustação em membranas
 . I. Fonseca, Fabiana Valeria da , orient. II.
 Silva, Felipe Pereira da , coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por todas as oportunidades, por ter me dado forças e direcionamento.

Agradeço a minha mãe, por todo o amor, por ser a minha maior incentivadora, por ter rompido ciclos para que eu chegasse até aqui, por me cobrar, apoiar e fazer todo o possível. Essa conquista também é sua!

Agradeço também ao meu pai, por todo apoio e por tudo que fez por mim para que essa caminhada fosse mais leve.

Aos meus irmãos, Gabriela e Danilo, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando.

Agradeço ao meu companheiro para todos os momentos. Obrigada pela força e compreensão e renúncia. Sem ele, o caminho até aqui teria sido muito mais difícil. Obrigada, Italo Cossich.

Agradeço também a todos os meus amigos familiares que sempre acreditaram em mim, às vezes mais que eu mesma. Torceram, rezaram e estiveram ao meu lado, entendendo as minhas faltas.

Aos colegas de LabTARE e PAM por todo suporte e trocas, obrigado.

Agradeço ao meu co-orientador Felipe e a minha orientadora Fabiana, obrigada pelo esforço, disponibilidade, compreensão e por toda a ajuda na construção desse trabalho.

Por fim, meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma contribuíram e me deram apoio para alcançar esse sonho.

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

ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO E OZONIZAÇÃO VISANDO O TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.

Beatriz Santos Guimarães

bialg@eq.ufrj.br

Março, 2023

Orientadores: Fabiana Valeria da Fonseca, Prof^a D.Sc.

Felipe Pereira da Silva, Prof. M.Sc.

Durante o processo de produção de petróleo, ocorre a extração de óleo, gás e água. Essa água é chamada de água produzida (AP), e consiste no efluente de maior volume e complexidade na indústria petrolífera. A AP consiste em uma mistura complexa de hidrocarbonetos suspensos e dissolvidos, metais, sais, e produtos químicos de produção, sendo o teor de óleos e graxas (TOG) o parâmetro que merece maior atenção. As legislações para descarte deste efluente vêm sendo cada vez mais restritivas e os órgãos regulatórios ambientais recomendam a reutilização da AP tratada. O desenvolvimento de tecnologias para o condicionamento do efluente ao descarte ou reúso é necessário. Neste cenário, destaca-se o uso de processos de separação por membranas (PSM). Porém, ocorrem incrustações na membrana devido ao acúmulo dos resíduos em sua superfície e, com isso, é necessário um pré-tratamento da AP para reduzir a incrustação durante a filtração. Este trabalho explorou o uso de adsorção e ozonização para tratamento de AP, avaliando a eficiência na remoção de TOG, absorvância em 254 nm (Abs_{254}), turbidez e a redução da incrustação para posterior uso de PSM. A AP foi sintetizada com NaCl e óleo. A análise dos ensaios revelou que a rota oxidativa foi capaz de reduzir, 95,2%, 50,9% e 50,2% de TOG, Abs_{254} e turbidez, respectivamente, enquanto a adsorção alcançou 96,4%, 68,0% e praticamente 100% de remoção para estas mesmas variáveis, respectivamente. Ademais, o ajuste de dados adsorptivos foi melhor para a abordagem proposta por Freundlich e uma cinética de pseudo-segunda ordem. A ozonização apresentou redução média do potencial incrustante de 94,1%, mas apesar disso, o valor do índice de incrustação modificado obtido foi insuficiente para enquadrá-la como pré-tratamento à nanofiltração e osmose inversa. De qualquer forma, verificou-se que a qualidade do efluente tratado por ambos os processos é adequada tanto para o descarte no mar, quanto em proximidades do litoral, de acordo com a legislação brasileira vigente e, dessa forma, os resultados sugerem que são promissores para tratamento de AP.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS	5
3.2. ÁGUA DE PRODUÇÃO	10
3.2.1. Origem	10
3.2.2. Características da água produzida	10
3.2.3. Potenciais impactos ambientais do descarte da AP	13
3.3. GERENCIAMENTO E TRATAMENTO DA AP	14
3.3.1. Legislação	14
3.3.2. Tratamento da água produzida	16
3.3.2.1. Tratamento primário	18
3.3.2.2. Tratamento secundário	18
3.3.2.3. Tratamento terciário	18
3.4. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS	18
3.5. PROCESSOS ADSORTIVOS	20
3.5.1. Fundamentos	20
3.5.2. Isotermas de adsorção	21
3.5.3. Carvão ativado	23
3.5.3.1. Estado da arte da aplicação de adsorção no tratamento de AP	24
3.6. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)	26
3.6.1. Fundamentos	26
3.6.2. Ozonização	28
3.6.2.1. Estado da arte da aplicação de ozonização no tratamento de AP	29
4. METODOLOGIA	33
4.1. ÁGUA DE PRODUÇÃO SINTÉTICA	33
4.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO	34
4.3. ENSAIOS DE OZONIZAÇÃO	35
4.4. MÉTODOS ANALÍTICOS	37
4.4.1. Teor de Óleos e Graxas (TOG)	37
4.4.2. Absorvância 254 (abs₂₅₄)	37
4.4.3. Turbidez	38

4.4.4. Modified Fouling Index (MFI)	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. ÁGUA PRODUZIDA	40
5.2. ADSORÇÃO	40
5.3. OZONIZAÇÃO	46
5.4. AVALIAÇÃO DA TENDÊNCIA À INCRUSTAÇÃO E COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS	49
6. CONCLUSÃO	53
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas (bilhões de barris) - 2020.	6
Figura 2. Evolução das reservas provadas de petróleo no Brasil, por localização (Terra e Mar) – 2012-2021.	7
Figura 3. Participação de países selecionados na produção mundial de petróleo - 2021.	
Figura 4. Consumo de petróleo, segundo regiões geográficas (milhões de barris/dia) - 2021.....	9
Figura 5. Constituintes da AP.	11
Figura 6. Sistema convencional de tratamento de água produzida em unidades offshore de produção de petróleo.....	16
Figura 7. Processos de tratamento de AP em campos petrolíferos.....	17
Figura 8. Evolução do número de artigos publicados por ano de publicação.....	25
Figura 9. 10 países com o maior número de publicações.....	25
Figura 10. Evolução do número de artigos publicados por ano de publicação.....	30
Figura 11. 10 países com o maior número de publicações.....	31
Figura 12. Sistema para preparo das emulsões.....	33
Figura 13. Fluxograma da unidade de ozonização do LabTARE.....	35
Figura 14. Unidade de ozonização do LabTARE.....	36
Figura 15. Equipamento para aferição do índice de incrustação.....	38
Figura 16. Curva típica de análise do índice de incrustação.....	39
Figura 17. Percentuais de remoção em função da massa de carvão adicionada... 41	
Figura 18. Isotermas de adsorção baseadas no TOG. Condições: t= 120 min, velocidade= 200 rpm.	42
Figura 19. Percentuais de remoção em função do tempo de reação.....	44
Figura 20. Cinética de adsorção considerando o TOG. Condições: massa de carvão= 0,04 g, velocidade= 200 rpm.	45
Figura 21. Percentuais de remoção em função da dose de O ₃ . Condições: pH= pH natural (7,25 ± 0,25).....	47
Figura 22. Percentuais de remoção em função do pH.	48
Figura 23. Curvas de filtração do bruto e tratado.	50
Figura 24. Membranas após ensaio de filtrabilidade.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- A composição da AP com base em diferentes campos de produção de petróleo.....	12
Tabela 2- Propriedades de tecnologias de membrana para tratamento de AP....	19
Tabela 3- Sistemas típicos de POA	28
Tabela 4- Eficiência de remoção com carvão ativado.....	40
Tabela 5- Parâmetros obtidos para os modelos de Freundlich e Langmuir considerando o TOG.....	42
Tabela 6- Eficiência de remoção com carvão ativado ao longo do tempo.....	43
Tabela 7- Parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem considerando o TOG.....	45
Tabela 8- Eficiência de remoção ozonização variando o tempo/dose de O ₃	46
Tabela 9- Eficiência de remoção da ozonização variando o pH.....	48
Tabela 10- Eficiência de remoção do MFI.....	50

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das mais importantes fontes de energia e receita, visto que vários países dependem economicamente dele (BHATKAR *et al.*, 2022). Após a crise no mercado global devido a Pandemia de COVID-19, a indústria de petróleo e gás vem se restabelecendo. Com isso há um crescente investimento no desenvolvimento de petróleo e gás, além do aumento de novos campos de petróleo e gás em produção (ZUOQIAN *et al.*, 2022).

No reservatório, encontram-se petróleo bruto, condensado, gás natural, e água de formação (ARNOLD *et al.*, 2008). Na extração desses hidrocarbonetos ocorre uma redução na pressão no interior do reservatório. Desse modo, para preservar a pressão hidráulica e aumentar o óleo a ser recuperado é necessário injetar um fluido na camada de água dentro do reservatório. No entanto, uma parte do fluido que é injetado somada à água de formação, que naturalmente já existe dentro do reservatório, é extraída junto com o óleo e gás do reservatório, dando origem ao efluente conhecido como água de produção ou água produzida (AP) (ABDEL-SHAFY *et al.*, 2020).

A AP consiste em uma mistura complexa de hidrocarbonetos suspensos e dissolvidos, metais, sais, e produtos químicos de produção. As características físico-químicas da AP dependem do tempo de vida do poço e do reservatório (PURNIMA *et al.*, 2023). Globalmente, a quantidade de AP gerada a partir da exploração de petróleo e gás apresenta razão água para óleo por cerca de 3:1 (ABDEL-SHAFY *et al.*, 2020). A geração da AP é inerente à atividade de produção de petróleo e gás, além de ser um dos seus principais efluentes. Portanto, quanto maior a produção de óleo e gás, maior o volume de água residual gerado.

São necessárias algumas estratégias de gerenciamento para lidar com a AP. As estratégias mais comuns são descarte, reinjeção e reúso (PURNIMA *et al.*, 2023). Em todos os casos, há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo (MOTTA *et al.*, 2013).

O reaproveitamento da AP no processo de extração de petróleo e gás é vantajoso, pois reduz o descarte de AP no meio ambiente. No entanto, a AP apresenta alto teor de óleo e graxas (TOG), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e sólidos dissolvidos totais (SDT). Desse modo, esses parâmetros precisam ser reduzidos pois podem obstruir os poros da formação rochosa que constitui o reservatório de petróleo

e causar entupimentos e danos à bomba durante o processo (MOTTA *et al.*, 2013), (PURNIMA *et al.*, 2023). Portanto, mesmo para a reinjeção, é necessário TOG < 5 mg/L e SDT < 10 mg/L (PURNIMA *et al.*, 2023).

De acordo com as regras ambientais de proteção para descarte de AP estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 393/2007, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes em plataforma marítima, as concentrações máximas para TOG na AP a ser descartada podem atingir média mensal de 29 mg/L e limite máximo diário de 42 mg/L (BRASIL, 2007). Já segundo, a resolução CONAMA 430/2011, às condições e padrões de lançamento de efluentes próximo do litoral, devem atingir limite máximo de 20 mg/L de TOG (BRASIL, 2011).

Estima-se que atualmente, menos de 1% do volume total de AP tem sido utilizado para fins de reaproveitamento dos processos *upstream* e *downstream* da exploração de petróleo e gás (PURNIMA *et al.*, 2023). Portanto, desenvolver uma técnica de baixo custo para a remoção dos principais poluentes, é crucial para atender ao padrão exigido para fins de descarte e reutilização seguros.

Os processos de separação por membranas (PSM) são eficientes para tratamento de efluentes. No entanto, embora membranas ofereçam várias vantagens no tratamento da AP, a incrustação é um grande problema na separação por membrana devido à deposição de partículas e à formação da camada de torta na superfície da membrana. O problema se agrava ainda mais, quando o efluente a ser tratado é a AP se comparado a outros efluentes industriais contendo óleos e outras emulsões (PURNIMA *et al.*, 2023).

Purnima *et al.*, (2023), utilizou um processo combinado envolvendo PSM e outros processos para aumentar a eficiência de remoção de matéria orgânica e evitar a incrustação. Algumas tecnologias têm se destacado nesse sentido, como os processos oxidativos avançados (POAs) com ozônio (O₃) e adsorção com carvão ativado devido a competência na remoção de vários poluentes da AP (ALOMAR *et al.*, 2022)

Na oxidação avançada, espécies com alto poder oxidante são utilizadas para degradar matéria orgânica. Já nos processos adsorptivos, os adsorventes agem removendo as moléculas através de interações física e química entre o adsorvente e os poluentes. Por essas características, esses processos apresentam elevado

potencial ao serem utilizados como pré-tratamentos na remoção de compostos persistentes, a fim de evitar a incrustação da membrana.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral a avaliação de processos oxidativos avançados com ozônio e de adsorção em carvão ativado no tratamento de AP visando reduzir o teor de óleos e graxas e incrustações em membranas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência dos tratamentos na remoção de óleos e graxas presente na AP;
- Determinar a capacidade adsortiva do carvão ativado em AP;
- Avaliar a cinética de adsorção para carvão ativado em AP;
- Avaliar a eficiência de oxidação do ozônio em AP;
- Analisar a eficiência dos tratamentos para a redução de incrustações em membranas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS

O petróleo surgia naturalmente no Oriente Médio e, inicialmente, era utilizado com diversos fins, como: cola, lubrificante, graxa, produto para embalsamento, além do uso medicinal para tratamento de diversas doenças (MACHADO, 2021). Somente em agosto de 1859 aprendeu-se a perfurar o solo para obter petróleo, e tendo o suprimento necessário passou a se utilizar o óleo como fonte de energia. Além da transição energética, começaram a surgir produtos derivados que foram extremamente importantes para o desenvolvimento industrial do mundo, como borrachas, plásticos e lubrificantes. Portanto, a história do petróleo está ligada diretamente à história do desenvolvimento mundial a partir do século XIX (MACHADO, 2021).

Em 1854, o geólogo canadense Dr. Abraham Gesner patenteou um método de refino de petróleo que produzia um óleo claro e inflamável, ideal para ser usado para iluminação. Este óleo foi batizado pelo Dr. Gesner de “kerosene” (querosene), a palavra “kero” vem do grego e significa cera, devido à parafina que era produzida como subproduto neste processo (BURLESON, 1999).

Após um começo lento no século XIX, a demanda por óleo disparou. Inicialmente por causa do querosene, utilizado como combustível para lâmpadas, e lubrificantes industriais, e então combustível para caldeiras. Com isso, logo as perfurações dos poços foram em direção ao mar. O primeiro poço perfurado sobre o mar foi através da construção de um píer. Mas não demorou muito para que fossem construídas as plataformas que mais se assemelham com a balsa dos dias de hoje, dando início à exploração no mar (*offshore*) (MACHADO, 2021).

Os primeiros relatos brasileiros pela busca do petróleo também ocorreram no século XIX. No entanto, devido às maiores reservas brasileiras estarem em campos marítimos, o Brasil teve um desenvolvimento tardio (MACHADO, 2021). Pelo mesmo motivo, atualmente o Brasil se destaca como grande produtor de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, se tornando líder de investimentos nesta área. Assim como a Petrobras se tornou a maior operadora de equipamentos submarinos em águas profundas e ultraprofundas em todo o mundo. A Petrobras foi criada apenas em 1953, quando teve seu monopólio instituído e mantido até 1997, quando a Lei do Petróleo permitiu a entrada de estrangeiras no setor (MACHADO, 2021).

As reservas provadas são aquelas que, com base na análise de dados geológicos e de engenharia, se estima recuperar comercialmente de reservatórios descobertos e avaliados, com elevado grau de certeza, e cuja estimativa considere as condições econômicas vigentes, os métodos operacionais usualmente viáveis e os regulamentos locais instituídos pela legislação petrolífera e tributária. Já as reservas totais representam a soma das reservas provadas, prováveis e possíveis (ANP, 2022). A Figura 1 mostra as reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas.

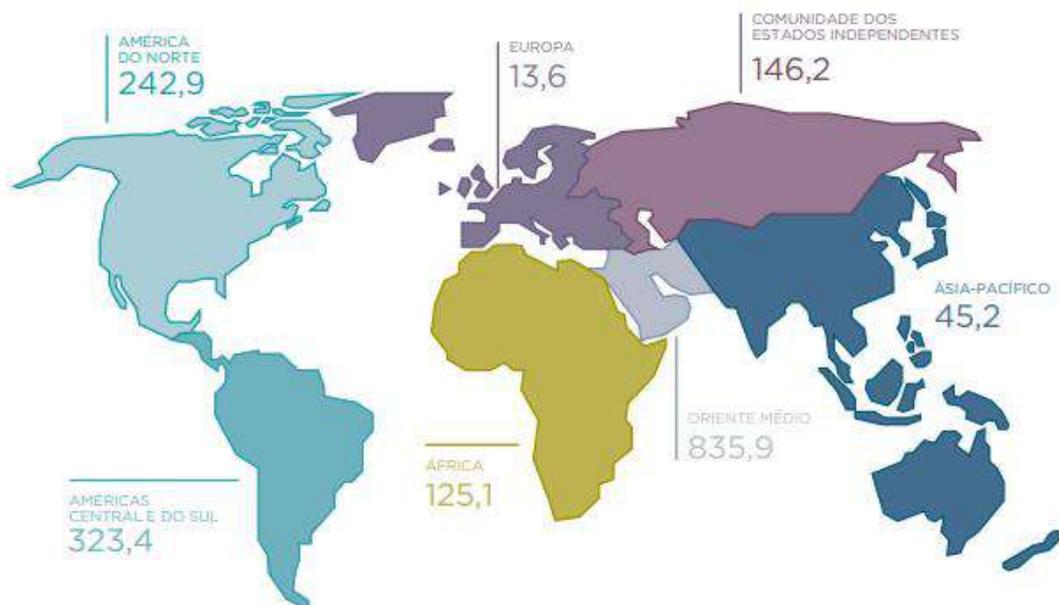


Figura 1. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas (bilhões de barris) - 2020. Fonte: (ANP, 2021).

Em 2020 o Brasil estava na 16ª posição no *ranking* mundial de reservas provadas de petróleo, com um volume de 11,9 bilhões de barris. A Figura 1 demonstra que a região que inclui o Brasil (Américas central e do sul), é a segunda com o maior volume de reservas petrolíferas, atrás do oriente médio que concentra 48,3% do total mundial. No entanto, a Venezuela sozinha é detentora de 303,8 bilhões de barris (17,5% do total mundial) (ANP, 2022). A Figura 2 apresenta a evolução das reservas provadas de petróleo no Brasil, por localização (terra e mar).



Figura 2. Evolução das reservas provadas de petróleo no Brasil, por localização (Terra e Mar) – 2012-2021. Fonte: (ANP, 2022).

No fim de 2021, as reservas provadas no Brasil totalizaram 13,3 bilhões de barris, alta de 11,7% em relação a 2020, das quais 435,1 milhões de barris em terra e 12,9 bilhões em mar, como podemos ver na Figura 2, que demonstra a evolução mundial das reservas provadas na terra e no mar até 2021 (ANP, 2021). Na última década, as descobertas de petróleo e gás têm sido feitas constantemente no mar, com novas reservas representando mais de 80% do total. Tecnologia e avanços de equipamentos e reduções de custos têm conjuntamente impulsionado o desenvolvimento *offshore* de petróleo e gás de águas rasas, águas profundas e águas ultraprofundas (ZUOQIAN et al., 2022).

A Figura 3 apresenta a participação de países selecionados na produção mundial de petróleo.

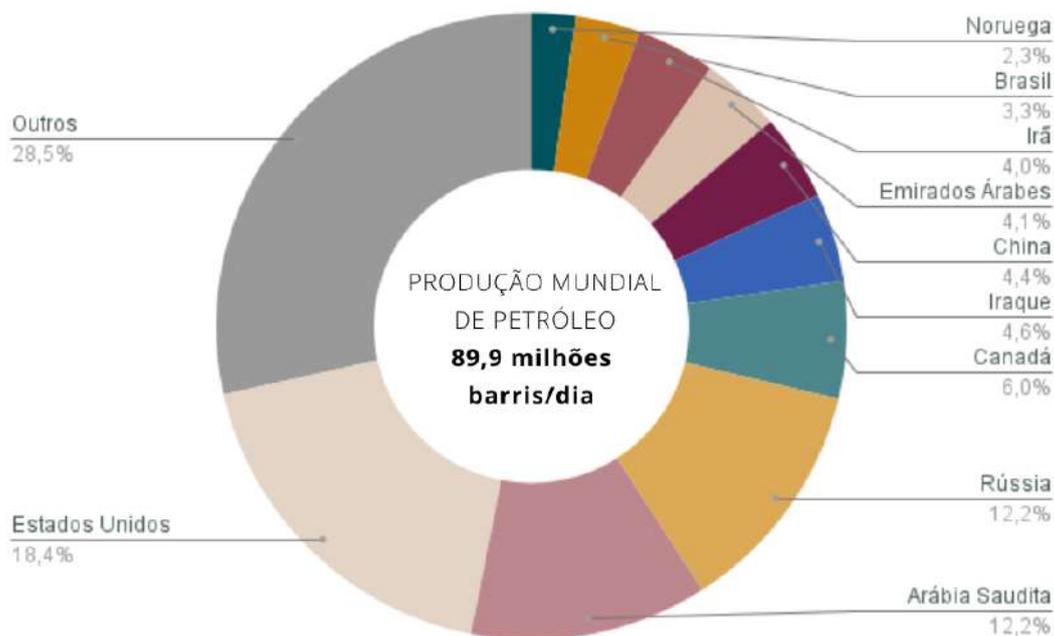


Figura 3. Participação de países selecionados na produção mundial de petróleo - 2021. Fonte: Elaboração própria baseado em (ANP, 2021).

De acordo com a Figura 3, dentre os países que mais produzem petróleo, os Estados Unidos segue liderando o *ranking* sendo o maior produtor mundial de petróleo, seguido da Arábia Saudita e da Rússia. Em contraponto, a região que mais produz é o Oriente Médio com 31,3% do total mundial. Em 2021 o Brasil foi o 9º país na produção mundial de petróleo, com volume médio de 3 milhões de barris/dia (3,3% do total mundial). Apesar de um decréscimo de 1,4% no volume de petróleo produzido em relação ao ano de 2020 (ANP, 2022). Desde 2016, o Brasil lidera a produção na região (Américas central e do sul), com 50,55% do total. Embora a Venezuela seja detentora majoritária das reservas provadas na região e do mundo, o cenário político no país vem afetando a produção. A situação se agravou ainda mais em 2020 quando o país teve uma queda na produção de 41,2% (ANP, 2021).

Com a pandemia do COVID-19, o mercado global de petróleo e a indústria do gás enfrentaram uma recessão global sem precedentes e experimentaram a queda de preço mais severa em 160 anos (ZUOQIAN et al., 2022). Por outro lado, com a onda global de descarbonização e aceleração da transição energética, o desenvolvimento eficiente de recursos de gás tornou-se altamente favorecido e mudou de desenvolvimento à montante para o desenvolvimento completo da cadeia

da indústria *upstream* (setor de exploração e produção de petróleo e gás e transporte do produto bruto até as unidades de processamento) e *downstream* (setor que inclui refino e distribuição dos produtos derivados). Além disso, os recursos na indústria global de petróleo e gás ainda são muito abundantes, com enorme potencial de desenvolvimento. De forma que, a posição do petróleo e do gás no setor energético ainda é difícil de ser substituída rapidamente a curto prazo (WANG *et al.*, 2022; NASCIMENTO, 2018). A Figura 4 apresenta o consumo de petróleo, segundo regiões geográficas (milhões de barris/dia).

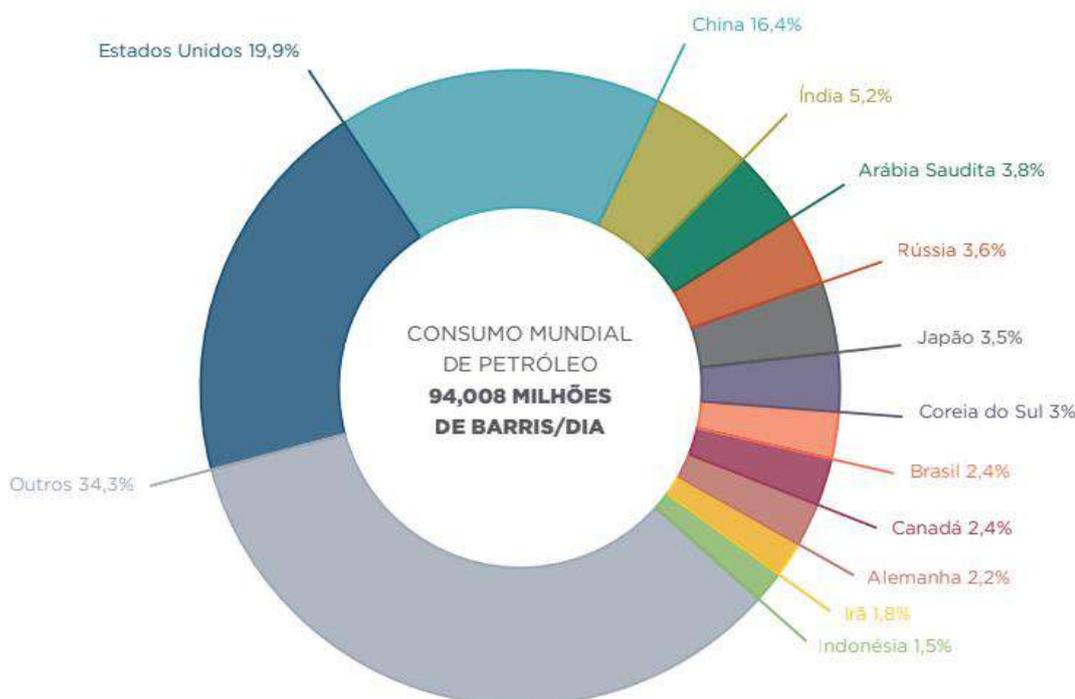


Figura 4. Consumo de petróleo, segundo regiões geográficas (milhões de barris/dia) - 2021.
Fonte: (ANP, 2022).

Em concordância, o consumo mundial de petróleo segue aumentando ano após ano. Em 2021 houve um crescimento de 6% em comparação com o ano anterior. No *ranking* de países que mais consumiram petróleo em 2021, nas três primeiras posições estão Estados Unidos, China e Índia, respectivamente, como podemos observar na Figura 4 (ANP, 2022).

3.2. ÁGUA DE PRODUÇÃO

3.2.1. Origem

No reservatório, encontram-se hidrocarbonetos (petróleo bruto, condensado e gás natural), e água de formação (aprisionada no subsolo) (ARNOLD *et al.*, 2008). A água de formação consiste em água do mar ou água doce que há milhões de anos foi represada em rochas porosas sedimentares, não entrando mais em contato com a superfície. Suas características físico-químicas variam de acordo com o tempo de vida do poço e do reservatório (JIMÉNEZ *et al.*, 2019).

Nas operações de extração de petróleo e gás, ocorre uma redução na pressão no interior do reservatório. Desse modo, para preservar a pressão hidráulica e aumentar o óleo a ser recuperado é necessário injetar água na camada de água dentro do reservatório. Essa água é chamada de água de injeção, a qual possui as características variando conforme o fluido utilizado para injeção (ABDEL-SHAFY *et al.*, 2020). No entanto, uma parte da água que é injetada somada à água de formação que já existia naturalmente dentro do reservatório é extraída junto com o óleo e gás do reservatório, dando origem ao efluente conhecido como água de produção (AP) (ABDEL-SHAFY *et al.*, 2020).

A AP é obtida inicialmente em pequenas quantidades, porém são gerados maiores volumes juntamente com o crescimento do volume de petróleo, principalmente à medida que o poço se torna maduro, podendo chegar a 100% (SHAHRIARI *et al.*, 2020).

Globalmente, a quantidade de AP gerada a partir da exploração de petróleo e gás apresenta razão água para óleo por cerca de 3:1 (ABDEL-SHAFY *et al.*, 2020). A geração da AP é inerente à atividade de produção de petróleo e gás, além de ser um dos seus principais efluentes. Portanto, quanto maior a produção de óleo e gás, maior o volume de água residual gerado.

3.2.2. Características da água produzida

A composição química da AP depende da formação geológica e da localização geográfica do reservatório, assim como a composição do óleo. Desse modo, pode variar de forma bastante expressiva. Os principais parâmetros envolvem sais, íons inorgânicos, carbono orgânico total (COT), ácidos orgânicos, hidrocarbonetos de petróleo, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), hidrocarbonetos

poliaromáticos e fenóis, metais, radioisótopos, bem como produtos químicos de produção, como por exemplo, desemulsificantes, viscosificantes e principalmente surfactantes (ALOMAR *et al.*, 2022). Além disso, as características físico-químicas dependem do tempo de vida do poço e do reservatório, devido ao acúmulo de sais, íons e outras substâncias (NASCIMENTO, 2018; JIMÉNEZ *et al.*, 2019). Os vários constituintes da AP com óleo e gás são mostrados na Figura 5.

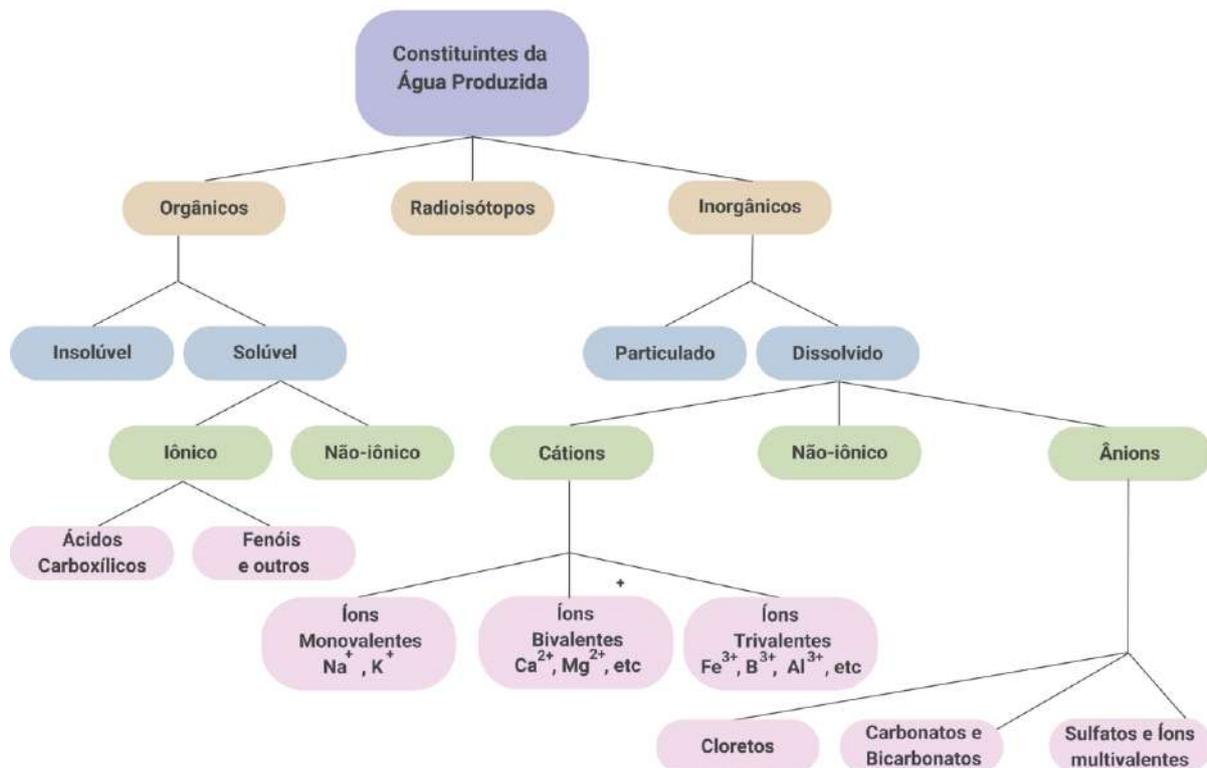


Figura 5. Constituintes da AP. Fonte: adaptado de (OLAJIRE, 2020).

O TOG é um parâmetro significativo na AP, que pode ser encontrado seja na forma de emulsão ou solúvel em água. As emulsões de óleo são geralmente mais difíceis de remover do que as gotas de óleo. Segundo a revisão feita por Alomar *et al.* (2022), a AP contém TOG na faixa de 40,5 a 654 mg/L.

Os sólidos suspensos totais (SST), COT e nitrogênio total (NT) também são parâmetros importantes que compõem a AP. O SST inclui partículas flutuantes, lodo, sedimento, areia, algas e plâncton. Já nitrogênio total, é a soma de todos os componentes de nitrogênio na AP (OLAJIRE, 2020).

BTEX e fenóis são componentes relevantes no campo petrolífero. BTEX são componentes de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno que são compostos aromáticos voláteis do óleo ou gás no poço (OLAJIRE, 2020). Dentre os metais, os mais abundantes são mercúrio, zinco, bário, manganês e ferro. As concentrações desses metais pesados podem variar de alguns ppm a 1000 ppm em AP.

Outros aditivos químicos podem ser utilizados durante os processos de extração de petróleo e gás, como inibidores de corrosão, inibidores de incrustações e inibidores de hidratos de gás. A adição desses produtos químicos à água de injeção é determinada pelos fabricantes, analisando o poço, o tipo e as características do hidrocarboneto. Esses produtos químicos também podem contribuir para as características da AP e podem afetar negativamente o meio ambiente quando descartados (ALOMAR *et al.*, 2022). A Tabela 1 apresenta características gerais da AP.

Tabela 1- A composição da AP com base em diferentes campos de produção de petróleo.

Parâmetro (mg//L)	Intervalo de valores (mg//L)	Limite (mg/L)	Metais	Intervalo de valores (mg//L)	Limite (mg/L)
pH	4,3 - 7,45	5 - 9	Bário	0,058 - 850	5
DBO	750 - 957	120	Estrôncio	500.01 - 6250	
Sulfeto	828	1,0	Cádmio	0,0105 - 26,2	0,2
Nitrogênio amoniacal total	34 - 647	20	Cromo	0,1963 - 97,2	0,1
BTEX	12,4 - 83,6	1,2 B 1,2 T 0,84 E 1,6 X	Cobre	0,0613 - 89	1
Fenol	11 - 1000	0,5	Chumbo	0,1340 - 205,8	0,5
Óleo e Graxa	40,5 - 654	29 (mensal) 42 (diário)	Níquel	0,0977 - 162	2
SST	500,6 - 7820	1,0	Zinco	0,255 - 113,4	5
DQO	1220 - 1910		Ferro	0,7133 - 550,05	15
COT	491 - 1700		Manganês	0,0713 - 87,502	1
TPH	45		Arsênio	0,1525 - 5,2387	0,5
SDT	5189 - 400000		Mercúrio	0,0015	0,01
Salinidade	7165 - 100000		Estanho	0,68	4
Cloreto	2265 - 250000		Alumínio	205,2 - 360	
Sódio	1030 - 150000		Lítio	26,5 - 32,019	
Cálcio	329 - 74000		Titânio	0,36	
Magnésio	4,7943 - 12,341		Boro	1,8873 - 50	
Bicarbonato	144,41 - 15000				
Sulfato	54 - 15000				
Potássio	44 - 2162				
Acetato	347				

Amônio	11 -14,54
Amônia	9,66 - 74
Nitrato	2,15 - 9,492
Nitrito	0,05
Fósforo total	0,71

Fonte: Adaptada de (ALOMAR *et al.*, 2022; OLAJIRE, 2020) com limites baseados em (BRASIL, 2011; BRASIL, 2007).

3.2.3. Potenciais impactos ambientais do descarte da AP

São necessárias algumas estratégias de gerenciamento para lidar com a AP. As estratégias mais comuns são descarte, reinjeção e reúso (PURNIMA *et al.*, 2023). Em todos os casos, há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo (MOTTA *et al.*, 2013).

Muitos são os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de AP. Os metais pesados, por exemplo, são considerados substâncias tóxicas e cancerígenas e, portanto, sua remoção é obrigatória devido aos seus efeitos nocivos aos seres humanos e à biota. Do mesmo modo, a descarga de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) recebeu alta prioridade nos regulamentos de poluição ambiental por causa de suas propriedades cancerígenas e outros problemas relacionados à saúde. Os HPAs de maior peso molecular foram relatados como causadores de vários efeitos adversos em peixes, incluindo carcinogenicidade, comprometimento dos sistemas genético, reprodutivo e de crescimento (OLAJIRE, 2020).

Por outro lado, embora o grupo BTEX exiba uma variedade de efeitos colaterais em humanos, podendo ser fatal, devido à sua alta volatilidade e rápida degradação na água do mar, raramente estes compostos estão envolvidos quando se considera os efeitos ecotoxicológicos de AP em ambientes marinhos (OLAJIRE, 2020).

Nesse sentido, para que possa ser realizado o tratamento e destino da AP, vários fatores devem ser levados em conta, como: localização da base de produção, legislação, viabilidade técnica, custos e disponibilidade de infraestrutura e de equipamentos (MOTTA *et al.*, 2013).

Se a água for descartada, condição comumente adotada em campos marítimos, inevitavelmente deverá ser tratada para atender as normas ambientais brasileiras, que regulamentam o lançamento de efluentes em plataforma marítima e

lançamento de efluentes próximo do litoral, estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), principalmente com relação ao limite de TOG, além de outros requisitos específicos como, por exemplo, a presença de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, presença de sais e outros constituintes nocivos ao meio ambiente, como, ausência de oxigênio e temperatura elevada (NASCIMENTO, 2018; BRASIL, 2011).

3.3. GERENCIAMENTO E TRATAMENTO DA AP

3.3.1. Legislação

Como visto anteriormente, há uma grande diversidade de componentes na AP. Nesse sentido, a legislação ambiental no mundo é, de forma geral, rigorosa com o descarte de efluentes da indústria de óleo e gás no mar devido ao impacto prejudicial que uma contaminação crônica por óleo pode causar ao ecossistema marinho (SOUSA, 2018; SILVA, 2017).

No Brasil, as regras ambientais de proteção são estabelecidas pelo CONAMA, que determina que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam suas condições, padrões e exigências (BRASIL, 2011).

A resolução CONAMA 430/2011 versa sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes próximo do litoral, e restringe o limite máximo para TOG em 20 mg/L de TOG (BRASIL, 2011). Em 2007, o CONAMA publicou a Resolução nº 393 que dispõe especificamente sobre o descarte contínuo de águas produzidas (MOTTA *et al.*, 2013). Regulamentando as condições e padrões de lançamento de efluentes em plataformas marítimas de petróleo e gás. Nessas condições, as concentrações máximas para TOG na AP a ser descartada podem atingir média mensal de 29 mg/L e limite máximo diário de 42 mg/L (BRASIL, 2007).

A resolução também determina que, semestralmente, os seguintes parâmetros devem ser monitorados pelas empresas operadoras de plataformas: carbono orgânico total (COT), pH, salinidade, temperatura, nitrogênio amoniacal total, radioisótopos (Ra-226 e Ra-228), HPAs, BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), toxicidade crônica da AP, além metais e de metalóides como arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco (BRASIL, 2007).

Sobretudo, é completamente vedado o descarte de AP em um raio inferior a dez quilômetros de unidades de conservação e a cinco quilômetros de áreas ecologicamente sensíveis. Bem como, para plataformas situadas a menos de doze milhas náuticas (22,2 km) da costa, serão avaliadas e definidas as condições de descartes específicas pelo órgão ambiental competente, desde que um estudo de dispersão seja apresentado pela empresa operadora da plataforma (BRASIL, 2007).

Para termos de comparação, a legislação aplicável à China limita que o nível permitido de TOG em AP deve ser de no máximo 10 mg/L para ser descartada. Por outro lado, regulamentos da Agência de Proteção Ambiental (do inglês, EPA) dos Estados Unidos limitam o máximo de TOG na AP em 42 mg/L para ser dispensado ao mar. No entanto, os limites podem ser diferentes de acordo com as leis definidas por cada estado (ABDEL-SHAFY *et al.*, 2020).

Os órgãos regulatórios ambientais recomendam a reutilização da AP tratada como água de reinjeção nos poços, visando manter a pressão do reservatório, ou como descarte (SOUSA, 2018). O reaproveitamento da AP no processo de extração de petróleo e gás é vantajoso, pois reduz o descarte de AP no meio ambiente. No entanto, a AP apresenta alto TOG e SDT. Desse modo, para a reinjeção, é necessário $TOG < 5 \text{ mg/L}$ e $SDT < 10 \text{ mg/L}$ (PURNIMA *et al.*, 2023). Portanto, para que seja reinjetada o tratamento é ainda mais rigoroso pois esses parâmetros precisam ser reduzidos ou podem obstruir os poros da formação rochosa que constitui o reservatório de petróleo e causar entupimentos, corrosão e danos à bomba durante o processo (MOTTA *et al.*, 2013; PURNIMA *et al.*, 2023).

Estima-se que, atualmente, menos de 1% do volume total de AP tem sido utilizado para fins de reaproveitamento dos processos *upstream* e *downstream* da exploração de petróleo e gás (PURNIMA *et al.*, 2023). Sobretudo, pela dificuldade de se obter um efluente com qualidade necessária para reinjeção, com custo acessível e processos de tratamentos viáveis a plataforma marítima.

Quando as características da AP estão de acordo com os requisitos de qualidade da água, além de ser reutilizada na indústria de óleo e produção de gás, pode ser reutilizada em diferentes aplicações, incluindo irrigação, abeberamento de gado, armazenamento de aquíferos e outros fins industriais. Portanto, é importante que a AP receba o tratamento adequado para atender aos requisitos de segurança para reutilização (ABDEL-SHAFY *et al.*, 2020).

3.3.2. Tratamento da água produzida

Dada a natureza multicomponente dos poluentes encontrados na AP, nenhum método sozinho é suficiente para o tratamento abrangente das águas residuais em uma única etapa (ALOMAR *et al.*, 2022), o que motiva o estudo de novos processos ou combinação destes para o tratamento de AP. A Figura 6 apresenta um esquema do processo convencional de tratamento da AP.

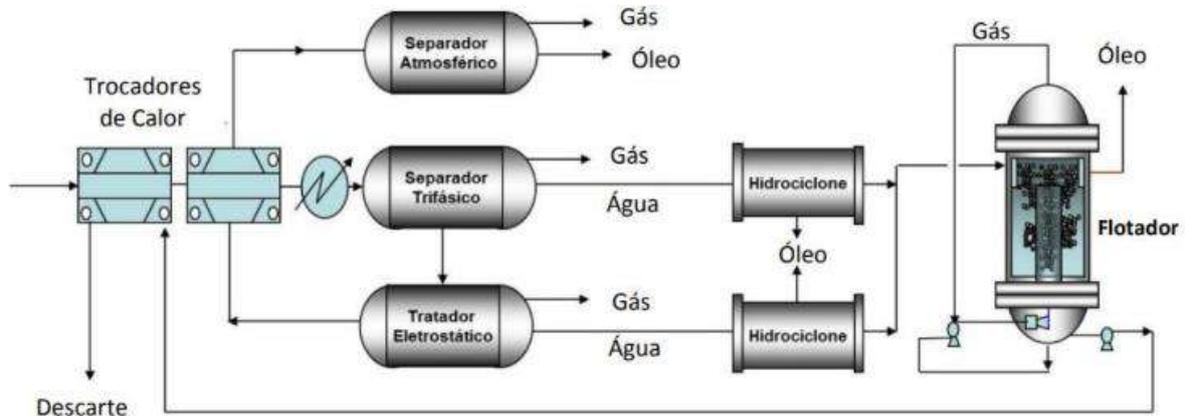


Figura 6. Sistema convencional de tratamento de água produzida em unidades *offshore* de produção de petróleo. Fonte: Weschenfelder *et al.*, 2015.

Quanto ao processo apresentado na Figura 6, a fração 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, 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 (SILVA *et al.*, 2007), quase sempre insuficiente para descarte em proximidades do litoral (*onshore*) e no mar (BRASIL, 2007; BRASIL, 2011).

Diversos processos únicos e integrados têm sido empregados para tratamentos da AP que podem variar entre físicos, químicos, biológicos ou combinação destes. Em plataformas, devido a área limitada para grandes instalações, são usados sistemas mais compactos. Cabe ressaltar que o tratamento a ser escolhido varia conforme a necessidade de aplicação da água tratada (SILVA, 2017)

Por mais eficazes que sejam os processos individuais, alguns deles são muito caros e podem gerar grandes quantidades de resíduos como resultado. Os processos

integrados podem ser uma maneira de aumentar a eficácia da remoção de poluentes, bem como fornecer soluções econômicas para o tratamento de AP (ALOMAR *et al.*, 2022).

Nesse sentido, além de economicamente viável, a tecnologia de tratamento deve ser robusta e capaz de eliminar quantidades substanciais de contaminantes, como partículas sólidas suspensas e materiais orgânicos de óleo e gás, de modo a tornar a reutilização de AP uma oportunidade atraente para a indústria de petróleo e gás (OLAJIRE, 2020).

As principais tecnologias, incluem tratamento primário, tratamento secundário, incluindo tratamento biológico e tratamento terciário, especialmente processos de oxidação avançados (POAs) e processos adsortivos que têm sido usados para o tratamento de AP (OLAJIRE, 2020). A Figura 7 é um fluxograma de processo para o sistema de estação piloto de tratamento, baseado por estudos feitos por Olajire, (2020).

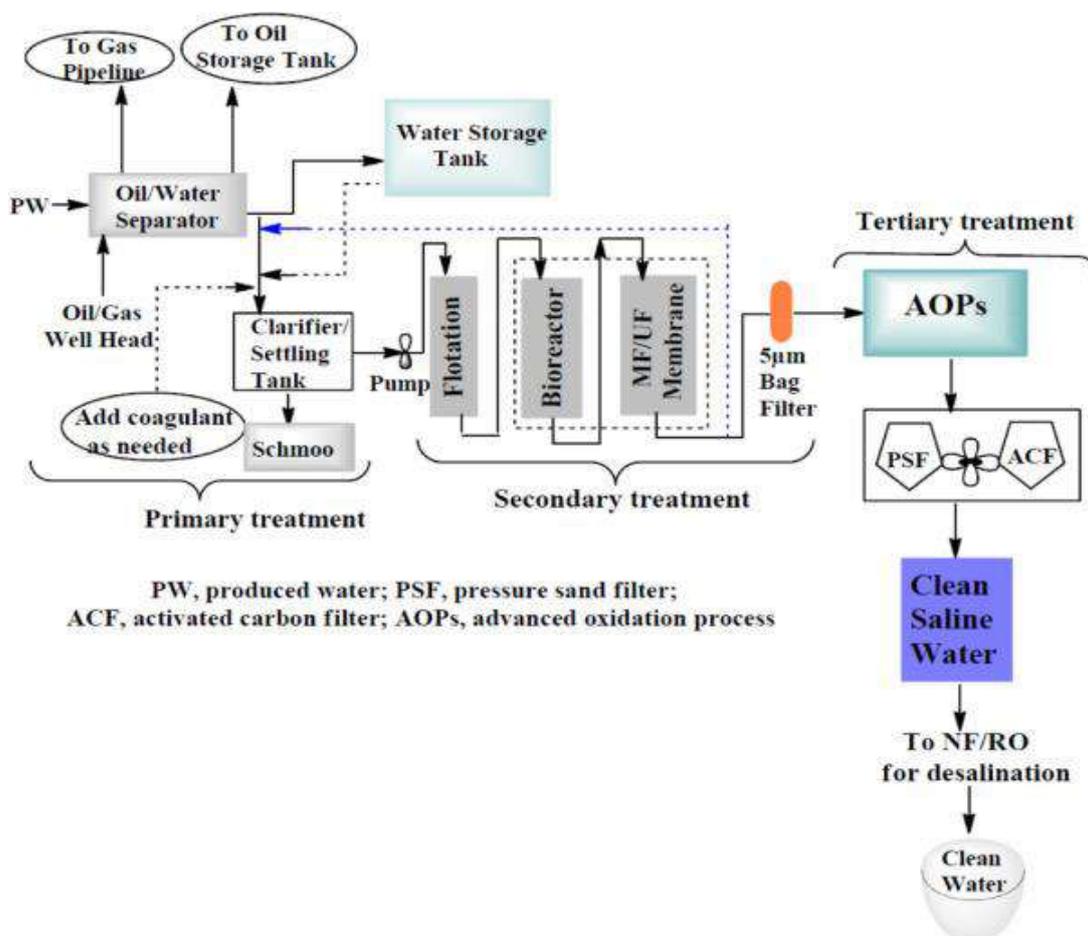


Figura 7. Processos de tratamento de AP em campos petrolíferos. Fonte: (OLAJIRE, 2020).

3.3.2.1. Tratamento primário

O tratamento primário convencional de uma planta consiste na remoção de partículas sólidas e compostos de hidrocarbonetos do óleo e gás. O separador por gravidade é usado para separar óleo e frações leves com densidade menor que a água. As partículas de lodo assentadas no fundo do separador serão então transferidas para hidrociclones desarenadores para posterior tratamento por separação por gravidade. As frações oleosas serão transferidas para hidrociclones desoleficientes para remover a maior parte do óleo da AP por separação líquido-líquido. Os floculantes poliméricos serão adicionados ao fluxo de água separado em um tanque de reação de mistura para facilitar a coalescência de partículas por sedimentação. A água clarificada será então enviada para tratamento secundário para posterior redução dos poluentes da AP (OLAJIRE, 2020).

3.3.2.2. Tratamento secundário

O tratamento secundário envolve a remoção de componentes dissolvidos usando várias opções de tratamento, incluindo o método de flotação e principalmente tratamento biológico. Estudos recentes foram realizados para avaliar a eficácia da combinação entre tratamento biológico com membrana e o resultado foi satisfatório.

3.3.2.3. Tratamento terciário

O tratamento terciário envolve uma série de etapas adicionais após o tratamento secundário para reduzir ainda mais os compostos orgânicos, turbidez, nitrogênio, fósforo, metais e patógenos. Técnicas baseadas em oxidação e degradação, incluindo, processos adsorptivos e (POAs), foram desenvolvidas como uma tecnologia de destruição emergente para a mineralização total da maioria dos contaminantes orgânicos na AP para melhorar sua qualidade antes da descarga ou reutilização em aplicações industriais específicas (OLAJIRE, 2020).

3.4. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO COM MEMBRANAS

As membranas são filmes porosos com classificações específicas de poros, que separam seletivamente um fluido de seus componentes. As membranas podem ser classificadas de acordo com o tamanho dos poros como (MF), (UF), (NF) e (OI). A pressão aplicada para o funcionamento da membrana aumenta, proporcionalmente,

à medida que o tamanho dos poros da membrana diminui, como podemos observar na Tabela 2 (OLAJIRE, 2020).

Tabela 2- Propriedades de tecnologias de membrana para tratamento de AP.

Tecnologia	Porosidade (µm)	Pressão (bar)	Mecanismo de separação
Microfiltração	0,1 - 1,0	1 - 5	Separação por peneiramento através de macroporos \geq (50 nm)
Ultrafiltração	0,01 - 0,1	1 - 7	Separação por peneiramento através de mesoporos (2 – 50 nm)
Nanofiltração	0,00 - 0,01	5 - 10	Separação através da combinação de rejeição de carga, difusão de solubilidade e peneiramento através de microporos (< 2 nm)
Osmose inversa	< 0,001	15 - 70	A separação é baseada na diferença nas taxas de solubilidade e difusão de água e solutos.

Fonte: adaptado de (OLAJIRE, 2020).

Alguns estudos relatam que os processos de separação com membranas (PSM) são eficazes para a remoção de partículas suspensas e turbidez em efluentes. O processo tem se destacado no tratamento de AP, especialmente pela qualidade da água tratada que, em alguns casos, pode ser utilizada como água para reinjeção em poços de exploração (OLAJIRE, 2020).

Apesar da eficiência de remoção de partículas, todas as membranas são suscetíveis ao processo de incrustação, especialmente em função das características da AP. A incrustação é dada em função do depósito de óleo e sedimentos no meio filtrante causando uma resistência adicional à transferência de massa (SILVA, 2017), de material de origem inorgânica, ou mesmo de biodepósitos, ao passo que o fluxo do permeado tende a reduzir, causando menor produtividade, seletividade e vida útil, levando a maiores custos de energia, limpezas químicas para sua recuperação e/ou substituição do módulo (FERREIRA *et al.*, 2021).

Nesse contexto, uma maneira de medir a propensão de uma determinada água residuária a causar incrustação em membrana é usando o índice de incrustação modificado (do inglês, *modified fouling index*, MFI). O princípio do método é mensurar a resistência que um efluente apresenta durante sua filtração em função do depósito de sedimentos no meio filtrante (DE CARVALHO, 2021). O método é o mais amplamente aplicado para medir o potencial de incrustação particulada de efluentes

oleosos (FERREIRA *et al.*, 2021). Todavia, pode-se mitigar a incrustação da membrana pela combinação de processos de filtração com etapas de pré e pós-tratamento visando atingir a qualidade de permeado desejada, redução aprimorada de TOG e descontaminação total de efluentes (OLAJIRE, 2020; FERREIRA *et al.*, 2021).

Além disso, a MF pode ser utilizada como uma etapa de pré-tratamento para outras operações de membrana, como UF e NF para tratamento de AP e para a remoção de óleo de águas residuais antes da descarga final ou tratamento subsequente (OLAJIRE, 2020).

3.5. PROCESSOS ADSORTIVOS

Comparado com outros métodos físicos e químicos de tratamento de AP, a adsorção é um dos métodos mais eficazes, além de ser econômico (OLAJIRE, 2020). O processo de adsorção é vantajoso, pois é um método de tratamento que pode tratar uma grande variedade de poluentes naturais, como compostos orgânicos, óleos e graxas, compostos iônicos, metais pesados, ácidos orgânicos e SDT, bem como a possibilidade de regeneração de certos adsorventes, que pode ser obtido por regeneração térmica ou utilizando eluentes químicos para auxiliar o processo de dessorção. Portanto, esse método está se tornando cada vez mais importante na indústria de óleo e gás, considerando o grande volume gerado e a complexidade do efluente a ser tratado (ALOMAR *et al.*, 2022).

3.5.1. Fundamentos

A adsorção é uma operação de transferência de massa e estuda a capacidade de certos sólidos de concentrar substâncias presentes em fluidos líquidos ou gasosos em sua superfície, possibilitando assim a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO, 2014). Espécies que se acumulam nas interfaces de materiais são muitas vezes referidas como adsorvatos ou adsorbatos; e superfícies sólidas onde os adsorvatos se acumulam, adsorventes ou adsorbentes (NASCIMENTO, 2014). Dessa forma, esta tecnologia pode ser entendida como um processo de transferência de massa no qual uma substância (adsorvato), em uma solução gasosa ou líquida, se liga à superfície de um material sólido (adsorvente) (NASCIMENTO, 2014).

A adsorção pode ser classificada quanto a seu mecanismo de ação em dois tipos: adsorção física e adsorção química, dependendo da natureza das forças

envolvidas. Como os próprios nomes sugerem, a adsorção física envolve as forças físicas de Van der Waals, que fazem com que as moléculas se liguem a uma superfície por meio de interações fracas, sendo similares às forças de coesão molecular. Enquanto a adsorção química envolve essencialmente uma nova ligação química, através de troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma ligação bem mais forte que no caso da fisissorção. Os conceitos de quimissorção e fisissorção são distintos, entretanto os dois mecanismos de adsorção não são completamente independentes. A distinção quanto à espécie ser física ou quimicamente adsorvida não é muito clara pois, muitas vezes, ambos os processos podem ser descritos em termos dos princípios da adsorção física (NASCIMENTO, 2014).

Os fenômenos de adsorção são resultados da sinergia entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química. Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção como a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio, natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material (NASCIMENTO, 2014).

3.5.2. Isotermas de adsorção

Quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estado da adsorção é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (NASCIMENTO, 2014). As isotermas de adsorção são curvas que evidenciam a dependência da concentração de poluente no equilíbrio com a massa de adsorvente utilizada a uma temperatura fixada (DE CARVALHO, 2021).

Para o dimensionamento íntegro de leitos de adsorção, a primeira etapa consiste no estudo de isotermas do sistema poluente/matriz em questão. As informações coletadas nessa fase são imprescindíveis para o cálculo da quantidade total de adsorvente necessária para o processo, bem como para o ajuste adequado de demais parâmetros operacionais. O levantamento de dados para construir uma

isoterma é feito através de experimentos adicionando uma quantidade conhecida de adsorvato dispersa em fase fluida a diferentes massas de adsorvente (DE CARVALHO, 2021; NASCIMENTO, 2014).

A concentração residual de adsorvato (C_e) pode ser determinada por técnicas analíticas variadas. Enquanto, para determinar q é necessário fazer um balanço de massa onde a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução ou, em termos matemáticos, através da Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde:

q : capacidade de adsorção;

C_0 : concentração inicial do adsorvato;

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio;

V : volume da solução;

m : massa do adsorvente.

Finalmente, após as determinações de q e C_e , pode-se construir um gráfico dos valores de q versus C_e , o qual tem como resultado um gráfico de uma isoterma de adsorção (NASCIMENTO, 2014).

Dentre as isotermas com dois ou mais parâmetros, as equações linearizadas das isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas. A vantagem de usá-las é que apenas dois parâmetros são necessários, dispensando o desenvolvimento de métodos não lineares. Seu principal uso é a possibilidade de prever a capacidade máxima de adsorção de um material (modelo de Langmuir) e descrever o comportamento de dados experimentais (NASCIMENTO, 2014).

A isoterma de Langmuir foi inferida em estudos no campo de química de superfícies que resultaram no Nobel de Química de 1932 para o autor. Atualmente, é uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção (DE CARVALHO, 2021; NASCIMENTO, 2014). Apresenta os seguintes pressupostos:

- Existe um número definido de sítios.
- Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.
- A adsorção ocorre em uma monocamada.
- Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida

A expressão é difundida na forma da Equação 2:

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 2})$$

A equação 2 pode ser linearizada, assumindo a forma da Equação 3:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max} C_e}$$

Em que:

q: quantidade do soluto adsorvido por adsorvente no equilíbrio (mg g⁻¹);

q_{max}: capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

K_L: constante de interação adsorvato/adsorvente (L mg⁻¹);

C_e: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹).

O modelo proposto por Freundlich é largamente aplicada a estudos de adsorção com carvão ativado no campo de tratamento de efluentes em função do bom ajuste de dados (DE CARVALHO, 2021). O autor foi um dos primeiros a equacionar, na forma da Equação 3 a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas (NASCIMENTO, 2014).

$$q_e = K_F C_E^{1/n} \quad (\text{Eq. 3})$$

A equação 3.3 pode ser linearizada, assumindo a forma da Equação 4:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

q_e: quantidade de soluto adsorvido (mg g⁻¹);

C_e: concentração de equilíbrio em solução (mg L⁻¹);

1/n: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;

K_F: constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

3.5.3. Carvão ativado

O carvão ativado é um produto obtido a partir da pirólise e posterior oxidação controlada de precursores, minerais ou vegetais (pode ser madeira, borracha, bagaço, etc.). Esses processos levam a matrizes sólidas extremamente porosas com elevada área específica, propriedades desejáveis para adsorventes (DE CARVALHO, 2021).

O carvão ativado está disponível comercialmente na forma de pó (CAP) ou granular (CAG), a diferença está, evidentemente, no tamanho das partículas. O CAP é amplamente utilizado para remoção de fenóis, ácidos voláteis, orgânicos aromáticos e alifáticos (AKTAŞ, 2007). O tamanho médio do CAP está na faixa de 5 a 50 µm. Os CAG estão na forma de grânulos triturados (carvão ou casca), com tamanhos de partícula na faixa de 0,1-2,36 mm. Os filtros de CAG são amplamente utilizados em processos de purificação de água potável e águas residuais (AKTAŞ, 2007). A escolha do melhor tipo depende de aspectos econômicos e da sazonalidade dos poluentes a serem removidos. Posto que, quando é necessária uma alta dose de adsorvente em pó por um longo período, ou seja, o contaminante é perene no efluente, o uso do CAG é preferível (DE CARVALHO, 2021).

Durante qualquer tipo de tratamento, os sítios disponíveis para adsorção em carvões ativados diminuem com os poluentes adsorvidos, resultando na perda da capacidade de adsorção do carvão. Portanto, o carvão deve ser substituído ou regenerado (AKTAŞ, 2007).

3.5.3.1. Estado da arte da aplicação de adsorção no tratamento de AP

Para compreender a aplicação de processos adsorptivos no tratamento de AP foi realizada uma prospecção tecnológica, com a finalidade de mapear o desenvolvimento científico para entender as futuras influências nos ramos industriais, econômicos ou sociais. O estudo se concentrou nas análises a nível macro de prospecção de artigos, onde foram analisados o número de publicações por ano e a distribuição por países. A pesquisa foi realizada na base de dados Scopus, utilizando as palavras chaves (("produced water") AND ("adsorption" OR "activated carbon")) com os operadores booleanos "and" e "or", buscando em título, resumo e palavra-chave. Foram encontrados 782 artigos publicados entre os anos 1960 e dezembro de 2022. A Figura 8 apresenta a evolução temporal dos artigos durante o período de análise supracitado.

Documents by year

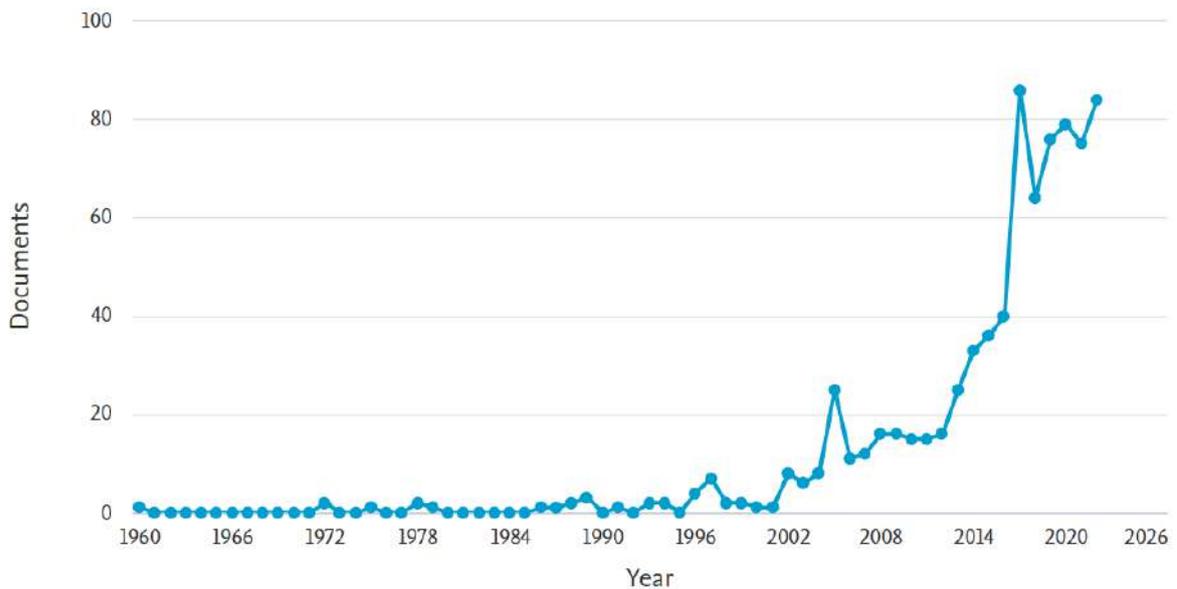


Figura 8. Evolução do número de artigos publicados por ano de publicação. Fonte: Scopus (2023).

Uma análise da evolução do número de artigos publicados aponta o crescimento relevante ao longo dos anos a partir de 2002, com um pico de publicações em 2017 (86 documentos). No entanto, vale ressaltar que o número de publicações continua em alta, de forma que é possível concluir que este tema está ganhando atenção nos últimos anos por ser uma tecnologia promissora para a indústria. A Figura 9 retrata os 10 países com o maior número de publicações no tema.

Documents by country or territory

Compare the document counts for up to 15 countries/territories.

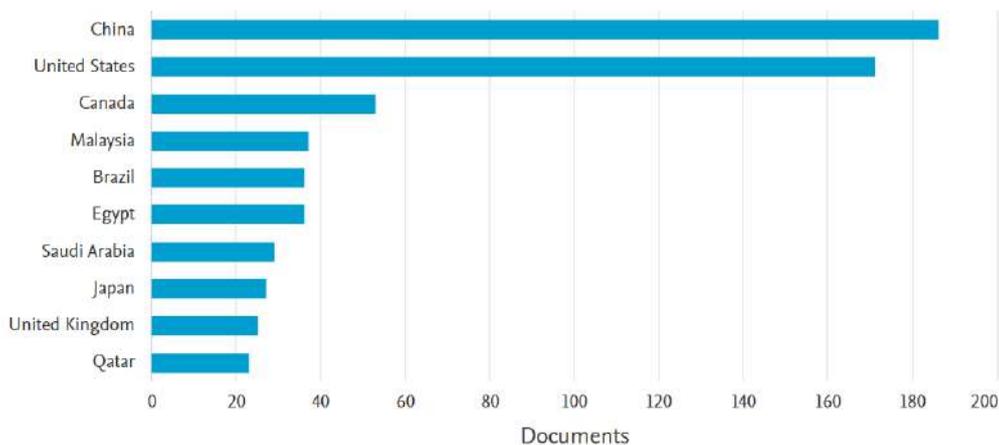


Figura 9. 10 países com o maior número de publicações. Fonte: Scopus (2023).

Observando-se a distribuição de publicações entre os países na Figura 9, verificamos que a China (186 publicações), os EUA (171 publicações) e o Canadá (53 publicações) são os países com o maior número de artigos publicados, somando juntos 368 artigos, mais de 50% do total. O Brasil fica em 5º lugar no *ranking*, empatado com o Egito, ambos com 36 artigos publicados.

Diversos estudos, avaliam a adsorção como um método de tratamento eficiente e econômico para tratar grandes volumes de AP (ALOMAR *et al.*, 2022; OLAJIRE, 2020). Alomar *et al.*, (2022), avaliou com sucesso a integração de processos adsorptivos com diferentes POAs na remoção de vários poluentes. Um estudo recente, obteve resultados satisfatórios na utilização de adsorção com CAG como pré-tratamento para UF, sendo eficaz na mitigação de incrustações de membrana (LIANG *et al.*, 2022). De todo modo, os resultados preliminares apontam que a adsorção é uma tecnologia potencial para ser um pré-tratamento de unidades com membranas.

3.6. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Os POAs fazem parte do tratamento químico que a AP sofre para oxidar as substâncias orgânicas dissolvidas que são muito complexas para serem tratadas usando tratamento biológico. A oxidação envolve a criação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) para degradar os componentes orgânicos. A conversão de compostos orgânicos se espera produzir produtos menos nocivos ou provoca a mineralização dos poluentes presentes na água (ALOMAR *et al.*, 2022).

Os POAs demonstraram ser métodos valiosos e encorajadores para o tratamento de AP, permitindo a reutilização, e gerando novas oportunidades para a aplicação industrial. Todavia, alguns POAs podem se tornar processos caros, devido ao gasto energético e a necessidade de manutenção. Nesse sentido, muitos estudos adicionais estão sendo desenvolvidos com o intuito de descobrir métodos inovadores e econômicos a fim de superar essas desvantagens (ALOMAR *et al.*, 2022).

3.6.1. Fundamentos

A oxidação química é pautada no uso de agentes oxidantes com potencial para redução de vários contaminantes. A taxa de reação normalmente acompanha os potenciais de oxidação das espécies utilizadas. O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é um agente extremamente reativo, com elevado potencial de oxidação ($E_0 \cong 2,8 \text{ V}$), capaz de

atacar uma diversidade de moléculas orgânicas. Naturalmente, a taxa de reação também depende do pH do meio e da estrutura do composto a ser atacado (DE CARVALHO, 2021; ARAUJO, 2008).

A reação pode ocorrer através de três mecanismos distintos. Entretanto, o ataque do $\cdot\text{OH}$ via adição radicalar e abstração de hidrogênio são os que ocorrem com maior frequência (DE CARVALHO, 2021).

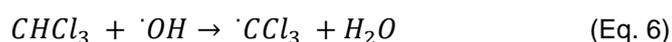
- Adição radicalar

A adição dos $\cdot\text{OH}$ a sistemas insaturados gera um radical orgânico, como ilustra a Equação 5. O radical secundário pode reagir com outros compostos, em reações em cadeia até que se obtenha um composto estabilizado.



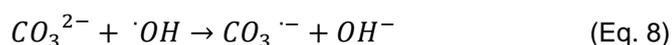
- Abstração de hidrogênio

A perda de um átomo de hidrogênio forma um radical orgânico que reage com o O_2 , produzindo o radical peroxila, intermediário que inicia as reações em cadeia de degradação. As Equações 6 e 7 ilustram a formação do radical.



- Transferência de elétrons

Ocorre normalmente em orgânicos halogenados. A transferência eletrônica leva o $\cdot\text{OH}$ ao hidróxido (OH^-), como demonstra a Equação 8.



O sistema pode ser montado com diferentes arranjos. A maioria dos POAs combinam um oxidante forte, catalisadores, com uma fonte de irradiação ou não. Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto os demais são chamados de homogêneos (ARAUJO, 2008). As diferentes tecnologias estão representadas na Tabela 3. Neste trabalho, será tratado com maior profundidade a ozonização sem fonte de irradiação, em meio neutro.

Tabela 3- Sistemas típicos de POA.

Tecnologia	Homogêneo	Heterogêneo
Com irradiação	O ₃ /UV	
	H ₂ O ₂ /UV	TiO ₂ /O ₃ /UV
	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	Foto-Fenton	
Sem irradiação	O ₃ /OH ⁻	
	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /catalisador
	Fenton	

Fonte: adaptado de (DE CARVALHO, 2021)

3.6.2. Ozonização

O ozônio (O₃), forma triatômica do oxigênio (O₂), é um gás instável, incolor, de odor pungente, parcialmente solúvel na água (NASCIMENTO, 2018). Em virtude de suas fortes características oxidantes, apresenta bons resultados nos processos avançados para tratamento de efluentes. Dentre suas aplicações, podem-se citar sistemas para eliminação de compostos que conferem cor e odor, matéria orgânica recalcitrante e microorganismos (DE CARVALHO, 2021).

O oxidante é produzido naturalmente na atmosfera. Todavia, não pode ser armazenado devido a sua instabilidade, por esse motivo, é necessária sua geração no local e utilização em fluxo contínuo. A geração de O₃ pode ser feita de três maneiras:

1. através do efeito corona, onde uma descarga elétrica é aplicada em um ambiente rico em O₂;
2. fotoquimicamente, com a irradiação UV de moléculas de O₂;
3. eletroquimicamente, por meio da eletrólise de água de alta pureza.

A geração por descarga elétrica ou descarga de corona, tem a maior conversão do O₂ em O₃ e por esse motivo é a mais utilizada. Neste processo, a geração de O₃ ocorre pela passagem de ar ou O₂ puro entre dois eletrodos metálicos separados a uma distância muito pequena, entre os quais é aplicada uma diferença de potencial elétrico. O campo de alta voltagem gerado faz com que ocorra a formação de um arco elétrico, o efeito corona, o qual possibilita a dissociação de uma molécula de O₂,

formando dois átomos de O_2 , que reagem com duas moléculas de O_2 , formando duas moléculas de O_3 (NASCIMENTO, 2018).

O O_3 pode reagir diretamente com moléculas através da adição eletrofílica, sem haver formação de radicais (reação direta). Adicionalmente, pode reagir indiretamente com a formação de radicais hidroxila, através da adição radicalar (reação indireta) (NASCIMENTO, 2018).

O $\cdot OH$, formado na reação indireta, é um dos radicais livres mais reativos e um dos agentes oxidantes mais fortes (DE CARVALHO, 2021). As reações diretas e indiretas podem ocorrer de forma simultânea. Porém, a variação do pH do meio favorece alguns mecanismos. O meio alcalinizado ($pH \geq 10$), auxilia a formação dos radicais, predominando o mecanismo indireto (reações radicalares). Já em meio ácido ($pH \leq 4$) o mecanismo direto (reação de ozonólise) é favorecido, e para águas com pH próximos a 7, ambos os mecanismos podem estar presentes (NASCIMENTO, 2018).

Além do pH, é necessário atentar-se a alguns parâmetros relevantes na operação, como a dosagem aplicada de O_3 , de modo que a baixa solubilidade do O_3 pode acabar comprometendo a transferência de massa da fase gasosa para a líquida diminuindo a eficiência de remoção dos poluentes. Todavia, o reagente é corrosivo e uma geração exacerbada pode diminuir a vida útil dos equipamentos e aumentar os custos com eletricidade desnecessariamente. Além disso, é conveniente controlar a temperatura de reação, pois a solubilidade do O_3 diminui com o aumento dela e, conseqüentemente, a quantidade de O_3 disponível para a reação é reduzida (NASCIMENTO, 2018; DE CARVALHO, 2021).

3.6.2.1. Estado da arte da aplicação de ozonização no tratamento de AP

Para compreender a aplicação da ozonização no tratamento de AP, foi realizada uma busca, na base de dados Scopus, utilizando como combinação de palavras-chave ("produced water") AND ("ozonation" OR "O3" OR "ozone"). Foram encontrados 117 artigos publicados entre os anos 1978 e janeiro de 2023.

Comparando, a distribuição temporal dos artigos desta busca com a busca sobre adsorção/carvão ativado, nota-se que a tecnologia é mais recente, sendo o primeiro artigo publicado apenas em 1978, enquanto na busca anterior a primeira

publicação foi em 1960. A Figura 10 apresenta a evolução do número de artigos publicados por ano de publicação.

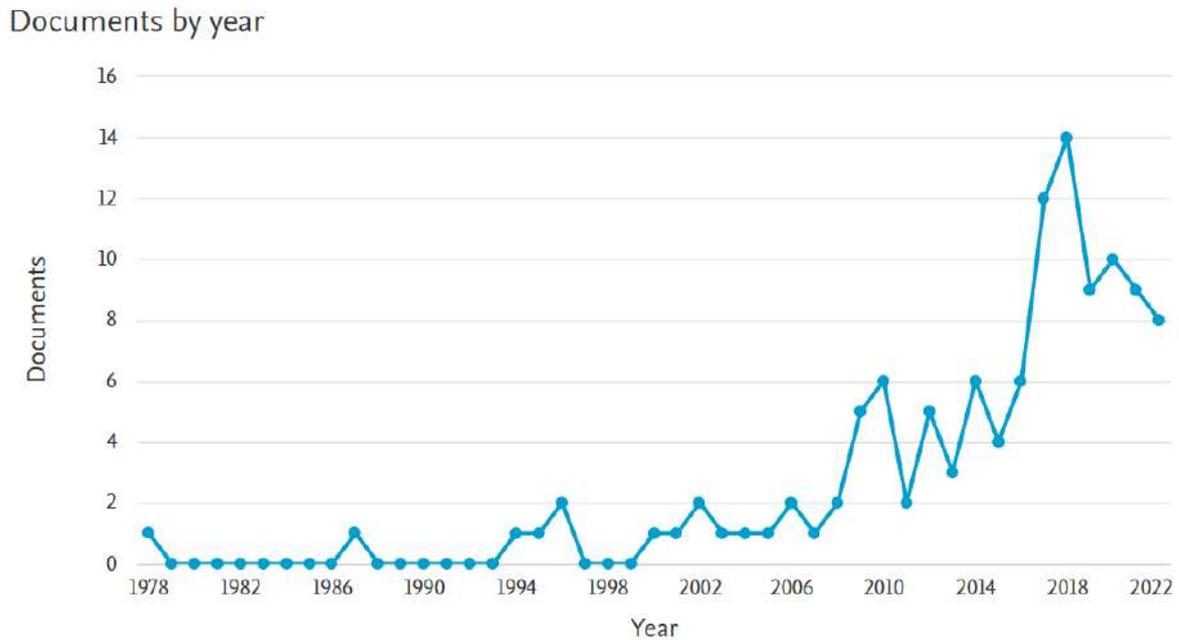


Figura 10. Evolução do número de artigos publicados por ano de publicação. Fonte: Scopus (2023).

Observando a evolução temporal no Figura 10, pode-se perceber que o assunto começou a ter um número de publicações relevantes apenas em 2017, e o tema não apresentou uma evolução gradual. Vale ressaltar, que o número de publicações por ano é pequeno, de forma que é possível concluir que este tema ainda não está bem consolidado. A Figura 11 apresenta os 10 países com o maior número de publicações.

Documents by country or territory

Compare the document counts for up to 15 countries/territories.

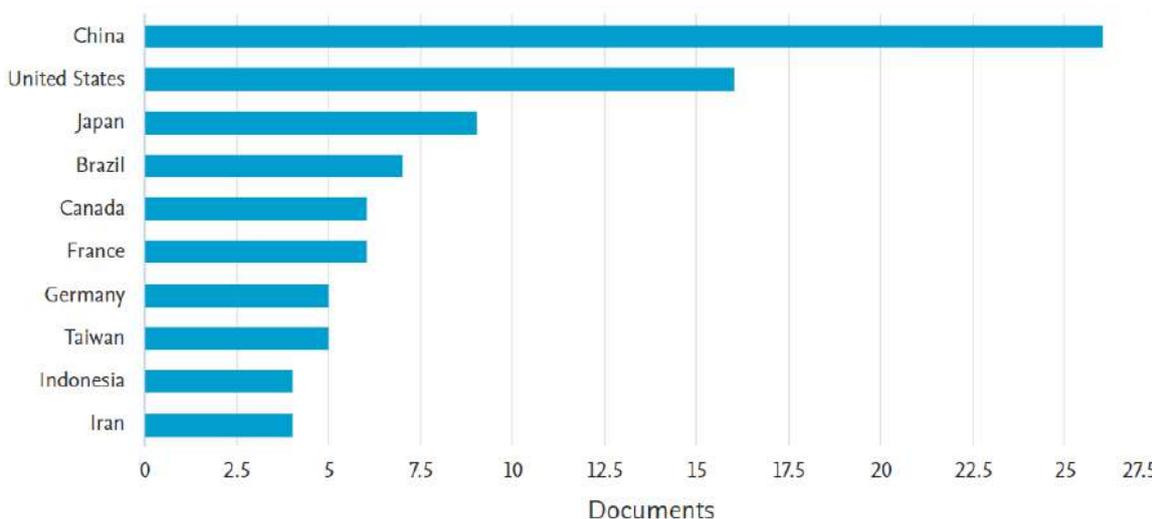


Figura 11. 10 países com o maior número de publicações. Fonte: Scopus (2023).

A análise de distribuição regional, apresentada na Figura 11, permite constatar a hegemonia de países como China e Estados Unidos no desenvolvimento de pesquisas científicas relacionadas ao tema tratamento de AP com O_3 . Os dois países, combinados, representam cerca de mais de 30% das publicações, no período analisado. Isso reflete o empenho de ambos os países em investir em novas tecnologias, assim como reduzir os impactos sobre o descarte de AP no meio ambiente. O que é esperado, visto que os países estão na lista de países que mais produzem e consomem petróleo no mundo (ANP, 2022).

O Brasil, por sua vez, aparece em quarto no ranking com 7 documentos publicados, sendo 4 deles publicados em 2021. Demonstrando que apesar de não ser um dos países que mais dominam a tecnologia, há um crescente interesse no assunto nos últimos anos.

Alguns estudos fizeram a análise técnico-econômica do tratamento de AP combinando processos de microfiltração e POA. Nascimento (2018), propôs rotas alternativas ao tratamento da AP convencional, substituindo a flotação com ar dissolvido por um pré-tratamento de ozonização seguido de microfiltração com membranas poliméricas, e concluiu que, devido à limitação de espaço das plataformas, o processo de ozonização como pré-tratamento apresentou grande potencial de utilização. Já Sousa (2018) estimou custos de projeto e operação para

combinação dos processos de microfiltração e POA. A autora salienta que a adição da etapa de ozonização diminui os custos de implementação por reduzir a queda de fluxo na microfiltração e, portanto, a área de membrana requerida. Porém, o processo pode elevar consideravelmente os custos de operação com consumo energético para a geração de ozônio.

Recentemente, Ferreira *et al.* (2022) estudou a viabilidade da ozonização para pré-tratamento da AP e teve os resultados promissores aplicando doses variando de 3,5 a 151 O₃ mg/L. O benzeno na AP após a ozonização reduziu em até 71% juntamente com uma redução de toxicidade > 70% para as doses testadas.

A ozonização mostrou ser um processo com baixa geração de subprodutos de oxidação e potencial para adequar a AP para uma qualidade que atenda aos requisitos de um novo regulamento para descarte mais rigorosos no futuro e evite riscos de exposição a longo prazo de descarga de produtos químicos tóxicos no mar. Além disso, as propriedades físicas e químicas da AP variam amplamente, portanto, a AP de diferentes campos pode fornecer mais informações sobre o potencial de ozonização como tratamento de AP.

4. METODOLOGIA

4.1. ÁGUA DE PRODUÇÃO SINTÉTICA

Para o presente estudo foi utilizada AP sintética. Partiu-se de uma concentração inicial de 100 mg/L de TOG com petróleo e concentração de sal (NaCl) de 100 g/L considerando o impacto da salinidade nos tratamentos. Os valores do óleo e sal foram definidos para se tornarem equivalentes aos parâmetros TOG e salinidade da AP similar à sintetizada por Khader *et al.* (2021).

A emulsão óleo-sal-água, foi preparada com auxílio do Turrax IKA T25 Ultra Turrax, disponível no Laboratório de Processos de Separação com Membranas e Polímeros (PAM) - COPPE / UFRJ. A temperatura da amostra foi elevada até aproximadamente 60 °C com auxílio de uma chapa de aquecimento e monitoramento da temperatura por termômetro imerso. A Figura 12 apresenta o Turrax em uso para preparo das emulsões.



Figura 12. Sistema para preparo das emulsões. Fonte: Autor.

Inicialmente, foram realizados os preparos das emulsões oleosas em um bécher conforme descrito a seguir:

- Aquecer a água deionizada até 60 °C;
- Adicionar o sal (NaCl);
- Adicionar o óleo e agitar por 20 minutos com Turrax de ;

A massa de óleo, também é aquecida até a temperatura do processo de emulsificação (60°C), e é inserida sobre essa mistura apenas após a temperatura da

água deionizada ser atingida, também à 60°C, sendo esta mistura mantida sob agitação pelo tempo de emulsificação de 20 min.

4.2. ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM CARVÃO ATIVADO

Os experimentos de adsorção foram feitos em frascos erlenmeyer de 250 mL, mantidos em agitação constante, em mesa agitadora adequada.

Para se determinar a capacidade adsortiva do carvão utilizado diferentes massas desse material, variando de 0,02 g até 0,60 g para 200 mL de AP, foram pesadas em balança analítica e colocadas no interior dos recipientes. A concentração de carvão foi inicialmente inspirada em estudos feitos por Khader *et al.* (2021). Transferiu-se, então, uma alíquota de 200 mL de AP aferida em proveta para cada erlenmeyer, vedou-se a abertura e iniciou-se o teste. A frequência de agitação configurada foi de 200 rpm e a temperatura do ambiente ficou em torno de 25°C.

Com o objetivo de identificar a cinética do processo, e otimizar o tempo ideal de reação, variou-se o tempo entre 20 min e 2 h. Ao término do tempo estipulado, a mesa foi desligada, o conteúdo de cada frasco, filtrado a vácuo com papel filtro qualitativo, e o volume de tratado, armazenado em tubos para ser analisado.

Vale destacar que os procedimentos analíticos inicialmente empregados nos testes para determinar a capacidade adsortiva do carvão foram absorvância em 254 nm (abs_{254}), teor de óleos e graxas (TOG) e turbidez.

Uma condição ideal foi escolhida de acordo com os resultados que apresentaram o melhor custo-benefício do processo, de acordo com a capacidade adsortiva do carvão e o tempo ideal de reação. Em função do elevado volume necessário para a análise, o MFI foi quantificado apenas para esta única condição. Para determinar essa grandeza na condição selecionada, uma versão do experimento original foi preparada em maior escala, a fim de se obter, 3,0 L de efluente tratado ao final do processo.

Vale destacar que, nesta etapa, realizou-se a avaliação das variáveis monitoradas, antes e após cada réplica, visando a redução de erros por eventuais alterações na amostra. Desse modo, reportaram-se os resultados de eficiência de forma percentual sempre com relação ao bruto correspondente.

4.3. ENSAIOS DE OZONIZAÇÃO

A unidade de ozonização do LabTARE é constituída por gerador e analisador de O_3 , reator tipo batelada alimentada, absorvedores de ozônio residual, peças de conexão e controle, além de um separador gás-líquido que não foi utilizado no presente estudo. A Figura 13 traz um fluxograma simplificado com os principais itens da planta (DE CARVALHO, 2021).

Os ensaios foram conduzidos variando primeiramente o tempo de reação com o intuito de determinar a melhor dosagem de O_3 . Uma vez fixado o tempo de reação, os experimentos foram divididos de acordo com o pH inicial da amostra, ou seja, separados em um grupo neutro, ácido e outro alcalino. O ajuste do pH inicial da amostra, foi feito por meio de adições de soluções aquosas diluídas de hidróxido de sódio e ácido sulfúrico. Cada grupo foi constituído por 2 réplicas. Todos os ensaios foram conduzidos na temperatura ambiente ($25^{\circ}C$) e com 700 mL de amostra da AP, dado que a capacidade nominal do reator é de 1 L.

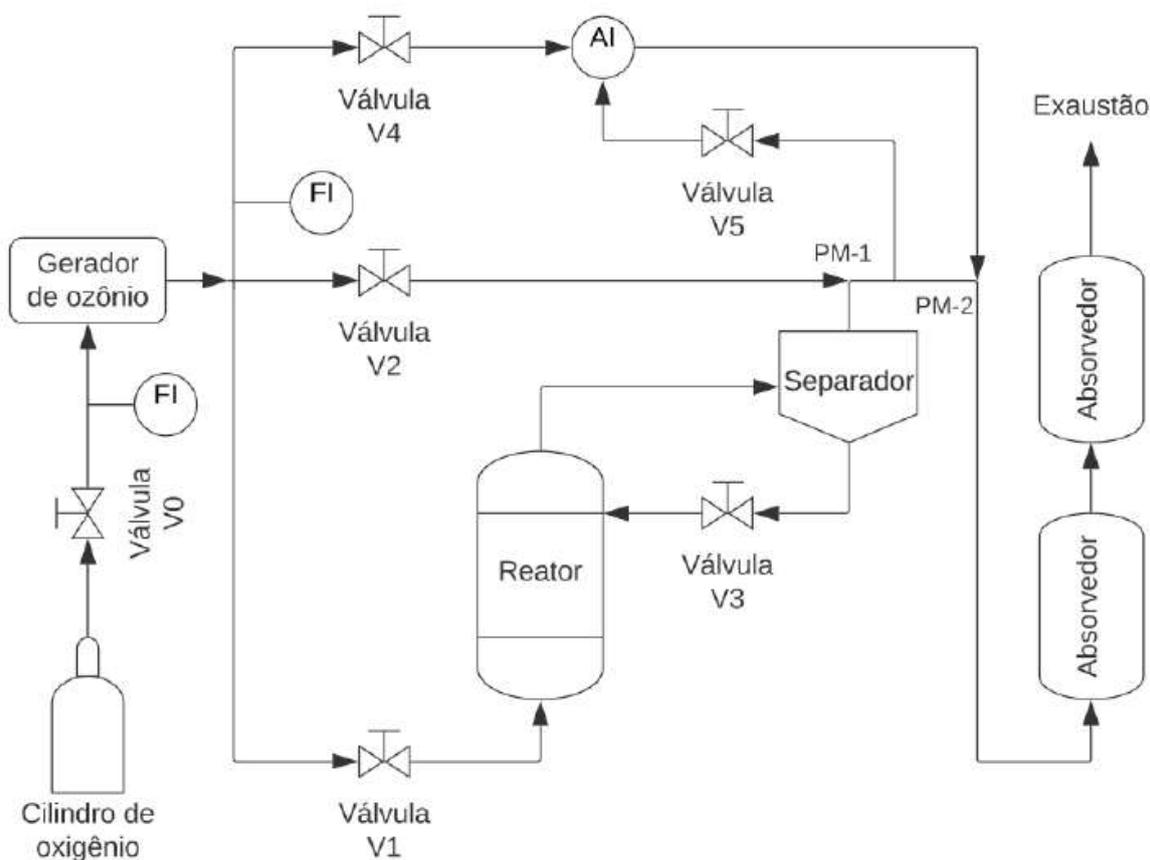


Figura 13. Fluxograma da unidade de ozonização do LabTARE. Fonte: DE CARVALHO (2021).

Antes do início da reação, a emulsão passa pelo ajuste de pH e, em seguida, é transferida para o reator. Antes de iniciar a operação, o vaso é vedado e as conexões corretamente montadas. Com o sistema montado em capela de fluxo, a operação pode ser iniciada como é apresentado o sistema real na Figura 14.



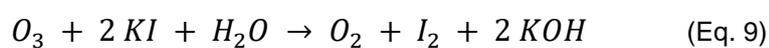
Figura 14. Unidade de ozonização do LabTARE. Fonte: Autor.

O ozonizador é alimentado com O_2 a 99,5% sob a pressão de 9 psi. O equipamento é responsável por converter o O_2 presente na corrente de alimentação em O_3 , através do efeito corona, com o mecanismo relatado anteriormente na seção 3.7.2.

Ao sair do gerador, o gás é direcionado para um divisor, onde uma pequena fração é enviada ao analisador IN USA modelo H1 e o restante, ao vaso reacional. Nesta configuração, o analisador está aferindo a concentração de O_3 alimentado ao reator, ou seja, a válvula V4 aberta e V5 fechada. O arranjo inverso (válvula V5 aberta e válvula V4 fechada) envia os gases da exaustão ao analisador com o objetivo de aferir a quantidade de O_3 na saída do reator.

O O_3 entra no reator através de um difusor posicionado em sua base, responsável por criar bolhas de modo a facilitar a transferência do oxidante para a fase líquida.

Por último, os gases passam por uma lavagem, através de um sistema montado com dois absorvedores de ozônio residual em série, que operam de acordo com a Equação 9 e soluções de iodeto de potássio (KI) a 20 g/L. A saída é eliminada diretamente na capela de fluxo. A solução tem coloração inicial castanho-vivo e funciona como um indicador, quando todo o iodeto for consumido a solução se torna incolor e a solução deve ser trocada.



4.4. MÉTODOS ANALITICOS

4.4.1. Teor de Óleos e Graxas (TOG)

Como visto anteriormente, o TOG é um dos parâmetros mais importantes da AP para o controle do processo de exploração de petróleo, tratamento, descarte ou reúso da água e reporte dos resultados aos órgãos regulatórios.

A análise de TOG, realizada antes e após o tratamento de adsorção e POA, foi realizada no equipamento espectrofotômetro-UV 1800 da Shimadzu, no comprimento de onda de 257 nm. O equipamento está disponível no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTARE) – EQ / UFRJ.

A metodologia de extração compreende a extração por n-hexano. Foram utilizadas 10 mL de solvente para a extração, 100 mL de AP e 3 gotas de HCl concentrado, em funil de separação. Após 2 minutos de agitação, o funil é deixado em repouso por 5 min, até que a fase orgânica se separe totalmente da fase aquosa. A fase orgânica foi drenada em um funil analítico contendo papel de filtro e 10 gramas de sulfato de sódio anidro e recolhido dentro de um balão volumétrico de 10 mL. Para o branco foi utilizado n-hexano. Uma vez realizada a etapa de extração, o TOG presente na amostra foi calculado de acordo com a Equação 10 que relaciona absorvância (Abs) com o teor de óleos e graxas (TOG), obtida a partir da curva de calibração ($R^2= 0,9998$).

$$Abs_{257} = 0,0142 (C_{TOG \text{ mg/L}}) + 0,0125 \quad (\text{Eq. 10})$$

4.4.2. Absorvância 254 (abs₂₅₄)

Os ensaios de absorvância nas amostras foram realizados em espectrofotômetro-UV 1800 da Shimadzu, LabTARE. A leitura foi realizada

diretamente no equipamento, no comprimento de onda de 254 nm, não foi necessário preparo prévio da amostra. Para o branco foi utilizada água destilada. A Abs_{254} indica indiretamente, a concentração de aromáticos na amostra, posto que, estes compostos, em maioria, absorvem luz no comprimento de onda de 254 nm (SILVA, 2017).

4.4.3. Turbidez

Os ensaios de turbidez nas amostras foram realizados através do turbidímetro da MS TECNOPON, disponível no LabTARE. A leitura foi realizada diretamente no equipamento, não foi necessário preparo prévio da amostra.

4.4.4. Modified Fouling Index (MFI)

Os experimentos de MFI foram realizados através do equipamento disponível no PAM ilustrado na Figura 15. O sistema de filtração conta com uma bomba. A coleta de dados aconteceu como é orientado para a medição dessa grandeza, ou seja, deve ocorrer a 25°C, e o volume acumulado de permeado, a partir do instante em que se atinge a pressão de operação, não excedendo 20 minutos.



Figura 15. Equipamento para aferição do índice de incrustação. Fonte: Autor.

O permeado foi quantificado em proveta graduada e o tempo de filtração contado com auxílio de um cronômetro. A coleta de, pelo menos, 10 pontos, para elaboração do gráfico é iniciada ao atingir-se a pressão de 30 psi. Caso a pressão

aumente durante o processo de filtração, a válvula manual de ajuste deve ser aberta para retorno à pressão de 30 psi. Para este ensaio, foi utilizada membrana de microfiltração com tamanho de poro de 0,45 μm . Esta membrana é colocada em suporte de placa porosa.

A partir dos dados coletados, constrói-se um gráfico do inverso da taxa de filtração (t/V) em função do volume de permeado (V). O índice de incrustação é dado pelo valor da derivada na região linear da curva, referente à etapa de formação da torta. Logo, quanto maior for a inclinação da reta, maior será o MFI e mais incrustante será o efluente, como evidenciado na Figura 16 (DE CARVALHO, 2021).

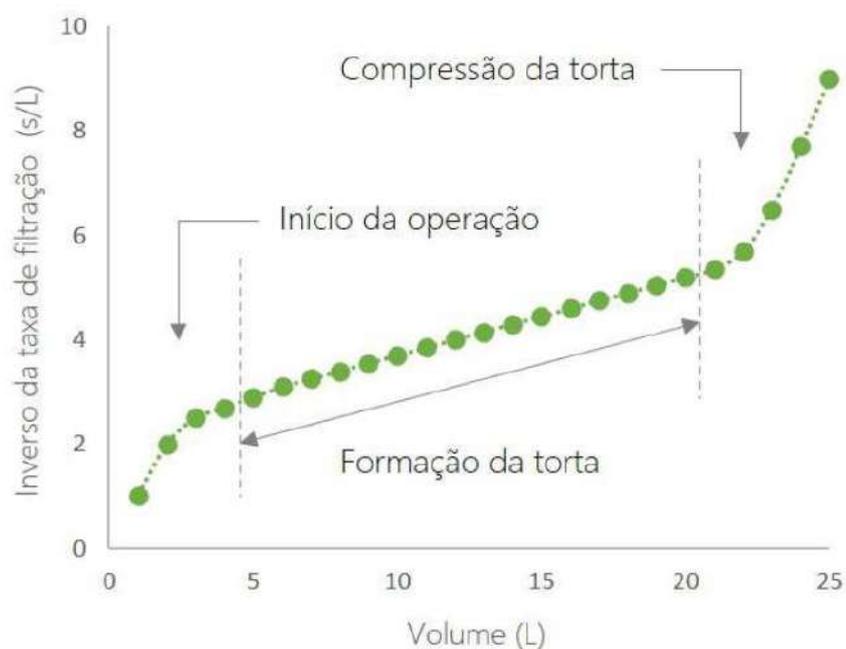


Figura 16. Curva típica de análise do índice de incrustação. Fonte: DE CARVALHO (2021).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ÁGUA PRODUZIDA

A AP sintética utilizada foi preparada diversas vezes durante esse estudo, ajustando o TOG em aproximadamente 100 ± 10 mg/L, Abs_{254} em $0,1030 \pm 0,0150$ e turbidez 9 ± 2 . O pH apresentou-se na faixa de $7,25 \pm 0,25$ e cloretos superior a 100 g/L. No entanto, a cada batelada foi feita uma nova caracterização da AP. Desse modo, a remoção de cada parâmetro foi calculada de acordo com a caracterização do respectivo bruto.

5.2. ADSORÇÃO

Para determinar a capacidade adsortiva do carvão, foram realizados ensaios variando a massa de carvão para cada 200 mL de efluente, com 200 rpm e tempo fixado em 120 min. A Tabela 4 apresenta os dados obtidos. Os valores apresentados representam a média aritmética dos valores da duplicata. A remoção foi calculada conforme a Equação 11, onde $valor_0$ e $valor_F$ são os valores de TOG, Abs_{254} ou turbidez da AP antes e após o tratamento, respectivamente.

Tabela 4- Eficiência de remoção com carvão ativado.

Massa de carvão (g)	TOG residual (mg/L)	Remoção de TOG (%)	Abs_{254}	Remoção de Abs_{254} (%)	Turbidez (NTU)	Remoção de turbidez (%)
0,02	$4,10 \pm 0,99$	$95,09 \pm 0,01$	0,0269	$71,14 \pm 0,01$	<0,10	$\cong 100\%$
0,04	$2,74 \pm 0,09$	$96,43 \pm 0,00$	0,0299	$67,97 \pm 0,00$	<0,10	$\cong 100\%$
0,06	$2,88 \pm 1,60$	$96,01 \pm 0,02$	0,0387	$58,05 \pm 0,00$	<0,10	$\cong 100\%$
0,24	$1,22 \pm 0,38$	$97,77 \pm 0,00$	0,0345	$66,95 \pm 0,01$	<0,10	$\cong 100\%$
0,42	$1,74 \pm 0,58$	$97,22 \pm 0,01$	0,0388	$59,76 \pm 0,00$	<0,10	$\cong 100\%$
0,60	$2,46 \pm 0,77$	$96,46 \pm 0,01$	0,0450	$62,45 \pm 0,01$	<0,10	$\cong 100\%$

$$\% \text{ remoção} = \frac{(\text{valor}_0 - \text{valor}_F)}{\text{valor}_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 11})$$

A Figura 17 compara o percentual de remoção de todos os parâmetros (TOG, Abs_{254} e Turbidez) em resposta à massa de carvão adicionada.

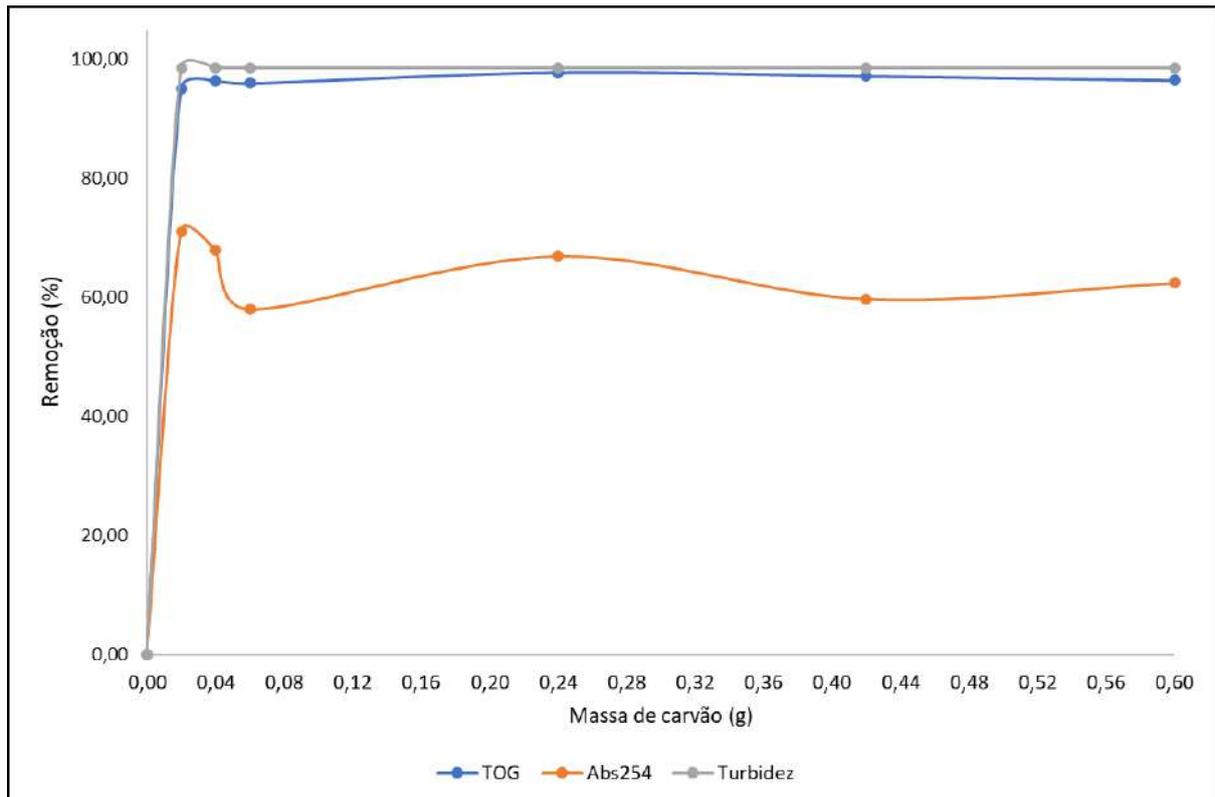


Figura 17. Percentuais de remoção em função da massa de carvão adicionada. Condições: t= 120 min, velocidade= 200 rpm.

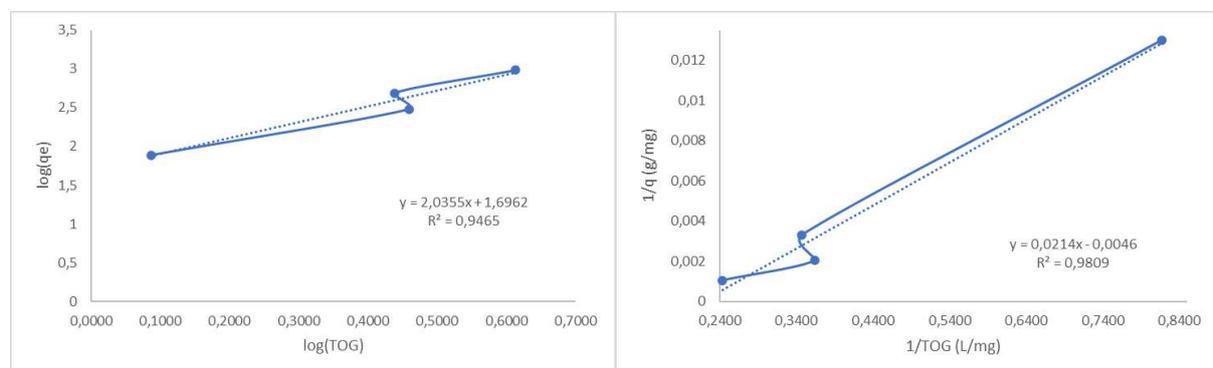
(KHADER *et al.*, 2021) realizaram estudos de adsorção usando como respostas as remoções de óleo, DQO e turbidez. Suas amostras eram de 100 mL, e ratificaram que quantidades maiores que 0,25 g, pouco interferem na eficiência no tratamento. Baseado neste estudo, os ensaios do presente estudo foram feitos em torno da massa de adsorvente indicada. No entanto, em todas as massas utilizadas, as remoções foram maiores que 95% para TOG.

A turbidez do efluente foi removida com eficiência de aproximadamente 100%. Uma vez que a leitura, após o tratamento, foi inferior ao limite de detecção do turbidímetro (<0,10 NTU), em todos os casos.

A remoção de Abs₂₅₄ é um indicativo que o processo aplicado teve atuação em compostos orgânicos com este grupo funcional. Todo o ensaio apresentou, remoção superior a 58%, chegando a 70%. Apesar de bons resultados, o parâmetro não apresentou relação linear em função da massa de adsorvente adicionada (Figura 17).

A partir dos dados apresentados na Tabela 4 é possível levantar-se as isotermas de adsorção. As isotermas de Freundlich e Langmuir são duas das mais comuns utilizadas e, por esse motivo, foram escolhidas (Metcalf & Eddy *et al.*, 2003).

Uma vez que o ajuste aos modelos utilizando todos os dados não ficou adequado, optou-se por utilizar os pontos referentes às massas entre 0,02 e 0,24 g de carvão. A Figura 18 mostra as isotermas de Freundlich e Langmuir construídas a partir de dados de TOG médio, bem como suas respectivas regressões lineares. A Tabela 5 apresenta os valores dos parâmetros de cada modelo.



(A) Isoterma de Freundlich

(B) Isoterma de Langmuir

Figura 18. Isotermas de adsorção baseadas no TOG. Condições: $t = 120$ min, velocidade = 200 rpm.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos para os modelos de Freundlich e Langmuir considerando o TOG

Variável	Freundlich			Langmuir		
TOG	K_f ($\text{mg}^{1-n} \text{g}^{-1} \text{L}^n$)	$1/n$	R^2	$q_{\text{máx}}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
	49,68	2,0355	0,9465	-217,39	-0,2150	0,9809

A isoterma de adsorção fornece uma relação entre a massa total de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente em condições ambientais constantes (KHADER *et al.*, 2021). Os resultados apresentados na Figura 18 e na Tabela 5 mostram que, apesar de o modelo de Langmuir ter apresentado melhor coeficiente de correlação (R^2), este apresentou valores de capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) e constante de interação adsorvato/adsorvente (K_L) negativos, o que não tem sentido físico. O modelo de Freundlich, no entanto, apresentou valores mais adequados, apesar de o parâmetro $1/n$ obtido ser maior que 1, indicando que o processo é desfavorável (NASCIMENTO, 2014). Freundlich tem como principal premissa o fenômeno de adsorção em múltiplas camadas em superfície heterogênea e, nesse caso, a conclusão de que o processo adsorvativo empregando o carvão ativado é apropriado e que o fenômeno traduz melhor a situação ocorrida é válida. Resultado semelhante é obtido por (KHADER *et al.*, 2021).

Cabe ressaltar que foram levantadas as isotermas a partir dos dados obtidos para o parâmetro Abs_{254} , entretanto o ajuste linear não se adequou a nenhum conjunto de dados utilizado.

A fim de investigar melhor o tempo até o equilíbrio, otimizando o processo, ensaios de remoção dos parâmetros (TOG, Abs_{254} e turbidez) por carvão ativado foram realizados a 25°C conforme metodologia descrita por Nascimento, (2014). A escolha da condição se deu de forma a utilizar a menor quantidade possível de carvão que removesse eficientemente TOG e Abs_{254} , uma vez que a turbidez teve remoção de aproximadamente 100% em todas as condições estudadas. Conforme Figura 17 e Tabela 4, atingiu-se a capacidade adsorptiva máxima em massa de 0,04 g, já que, a partir desse valor não foram observados ganhos significativos de remoção e, assim, esta massa foi escolhida para desenvolvimento dos ensaios cinéticos. Com base nos dados de TOG, aproximadamente 20 mg de poluente adsorvem em cada 0,04 g de carvão. A Figura 19 apresenta o gráfico de remoção de cada parâmetro em função do tempo, e a Tabela 6 a eficiência de remoção.

Tabela 6- Eficiência de remoção com carvão ativado ao longo do tempo

Tempo (min)	TOG residual (mg/L)	Remoção de TOG (%)	Abs_{254}	Remoção de Abs_{254} (%)	Turbidez (NTU)	Remoção de turbidez (%)
20	10,28 ± 4,83	89,20 ± 4,71	0,0438	53,00 ± 0,91	<0,10	≅100%
40	4,43 ± 0,06	94,86 ± 0,06	0,0435	53,33 ± 1,06	<0,10	≅ 100%
60	3,19 ± 0,38	96,07 ± 0,37	0,0427	54,18 ± 1,67	<0,10	≅100%
90	2,89 ± 0,29	96,36 ± 0,29	0,0382	59,01 ± 3,64	<0,10	≅ 100%
120	2,74 ± 0,77	96,43 ± 0,76	0,0299	67,97 ± 2,50	<0,10	≅100%

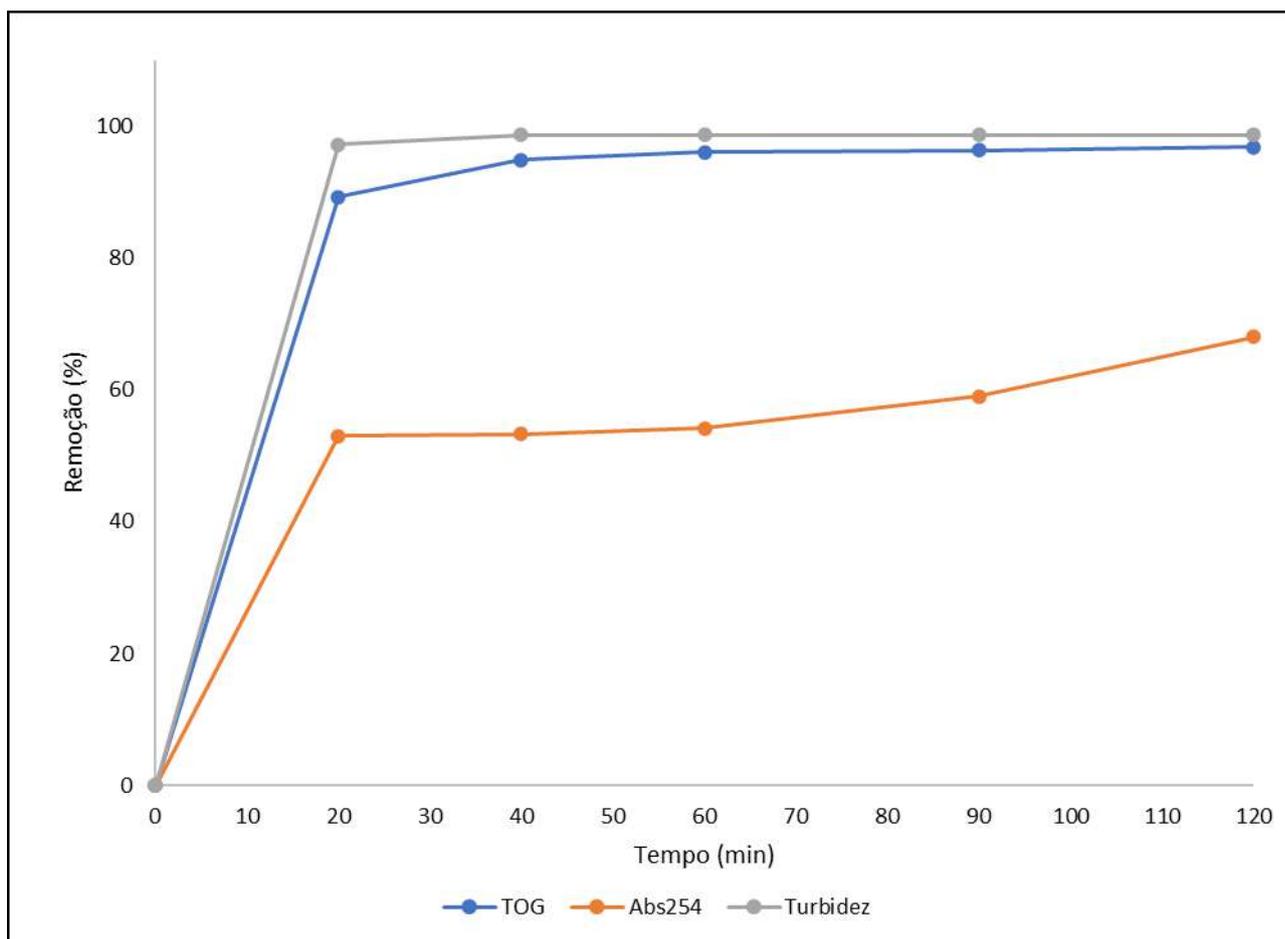


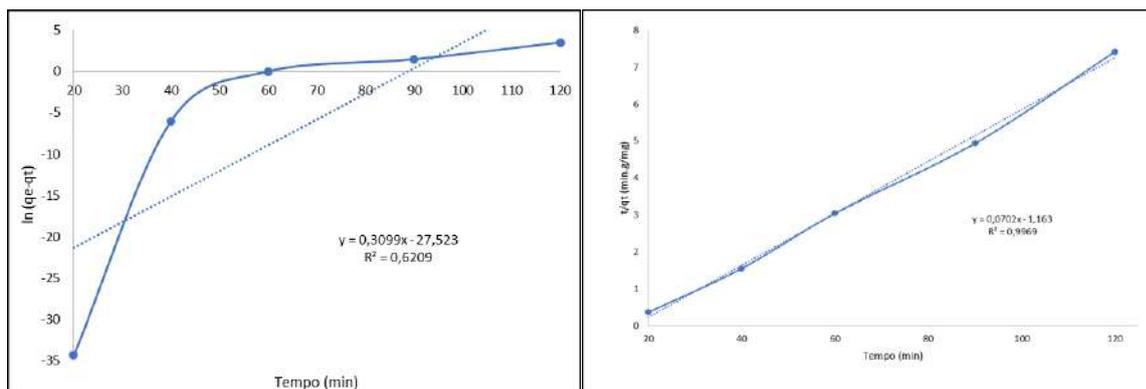
Figura 19. Percentuais de remoção em função do tempo. Condições: massa de carvão= 0,04 g, velocidade= 200 rpm.

A Figura 19 mostra que a eficiência de remoção aumenta ao longo do tempo. A adsorção inclui duas fases importantes: a fase primária de adsorção rápida, pois a adsorção, para esse caso, ocorre, preferencialmente, na superfície do material adsorvente, seguida de uma etapa mais lenta antes de atingir o equilíbrio. Isso pode ser explicado devido à disponibilidade de um grande número de sítios vagos na superfície para a adsorção, mas com o aumento do tempo, o número de sítios disponíveis na superfície do adsorvente diminui (KHADER *et al.*, 2021). Os resultados indicam que a adsorção pode ter atingido o equilíbrio em aproximadamente 120 min, quando foi alcançada remoção do TOG de 96,07%. As eficiências de remoção da turbidez e Abs₂₅₄ atingiram $\cong 100\%$ e 68,00%, respectivamente. Embora não tenham sido observados ganhos para a remoção de TOG e Turbidez a partir de 60 min, a melhor condição foi definida como 120 min uma vez que a remoção de Abs₂₅₄ apresentou ganhos em função do tempo.

Os dados de remoção de TOG ao longo do tempo foram ajustados por modelos cinéticos linearizados de pseudo-primeira (Equação 12) e pseudo-segunda ordens (Equação 13), de forma a determinar qual deles adequa-se melhor aos dados experimentais. Estes foram escolhidos por serem os mais comuns (FEBRIANTO *et al.* 2009). A Figura 20 apresenta os dados ajustados e a Tabela 7, os valores obtidos para os parâmetros dos modelos.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq. 13})$$



(A) Pseudo-primeira ordem

(B) Pseudo-segunda ordem

Figura 20. Cinética de adsorção considerando o TOG. Condições: massa de carvão= 0,04 g, velocidade= 200 rpm.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem considerando o TOG.

Variável	pseudo-primeira ordem		pseudo-segunda ordem	
TOG	k_1 (1/min)	R^2	k_2 (g/mg*min)	R^2
	0,3099	0,6209	0,0042	0,9969

Como é possível observar, os dados foram bem ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com uma capacidade de adsorção teórica (q_e) de 14,25 mg/g e uma constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (k_2) de 0,0042 g/mg*min. Khader *et al.* (2021), em seu estudo realizaram ensaios cinéticos de adsorção utilizando como adsorvente carvão ativado em pó e outros adsorventes para a remoção de óleo de AP, obtendo um k_2 de 0,0048 g/mg*min e R^2 de 0,9995, bastante próximos dos resultados obtidos no presente trabalho. Do mesmo modo, não foi

possível ajustar os dados do parâmetro Abs₂₅₄ aos modelos cinéticos uma vez que os dados não apresentaram linearidade.

Diante dos dados obtidos, é possível concluir que o processo adsorptivo utilizando o carvão ativado como adsorvente mostrou-se um tratamento viável para a remoção de aromáticos, turbidez e TOG em AP. Além disso, de modo geral, a massa de 0,04 g se mostrou suficiente para tratar 200 mL de AP com um TOG de 100 ± 10 mg/L, em 60 min de tratamento, já que a concentração 3,19 mg/L é suficiente tanto para descarte em mar, quanto em proximidades do litoral de acordo com a legislação vigente no Brasil que restringe o limite máximo para TOG em 20 mg/L e 29 mg/L, respectivamente (BRASIL, 2007; BRASIL, 2011). A reinjeção também é uma opção, visto que é necessário TOG menor que 5 mg/L para esta aplicação (PURNIMA *et al.*, 2023).

5.3. OZONIZAÇÃO

Inicialmente, realizaram-se os ensaios de ozonização em pH natural (neutro), variando o tempo de reação necessário para que entrassem doses variadas de O₃ no reator. Os resultados coletados após a ozonização estão organizados na Tabela 8 e na Figura 21. Dado que os experimentos foram conduzidos em duplicata, cada entrada da tabela apresenta a média aritmética dos valores obtidos nas duas réplicas.

Tabela 8- Eficiência de remoção ozonização variando o tempo/dose de O₃.

T (min)	Dose de O ₃ (g/L)	TOG residual (mg/L)	Remoção de TOG (%)	Abs ₂₅₄	Remoção de Abs ₂₅₄ (%)	Turbidez	Remoção de turbidez (%)
30	1,24	10,56 ± 5,30	86,0 ± 0,07	0,0663	44,8 ± 0,04	4,99	54,6 ± 0,09
45	1,86	3,97 ± 0,11	94,2 ± 0,00	0,0963	19,8 ± 0,05	9,1	17,3 ± 0,03
60	2,49	3,90 ± 0,89	95,2 ± 0,01	0,0589	50,9 ± 0,01	5,48	50,2 ± 0,05
90	3,73	4,51 ± 1,46	93,5 ± 0,02	0,0774	35,5 ± 0,07	9	18,2 ± 0,01

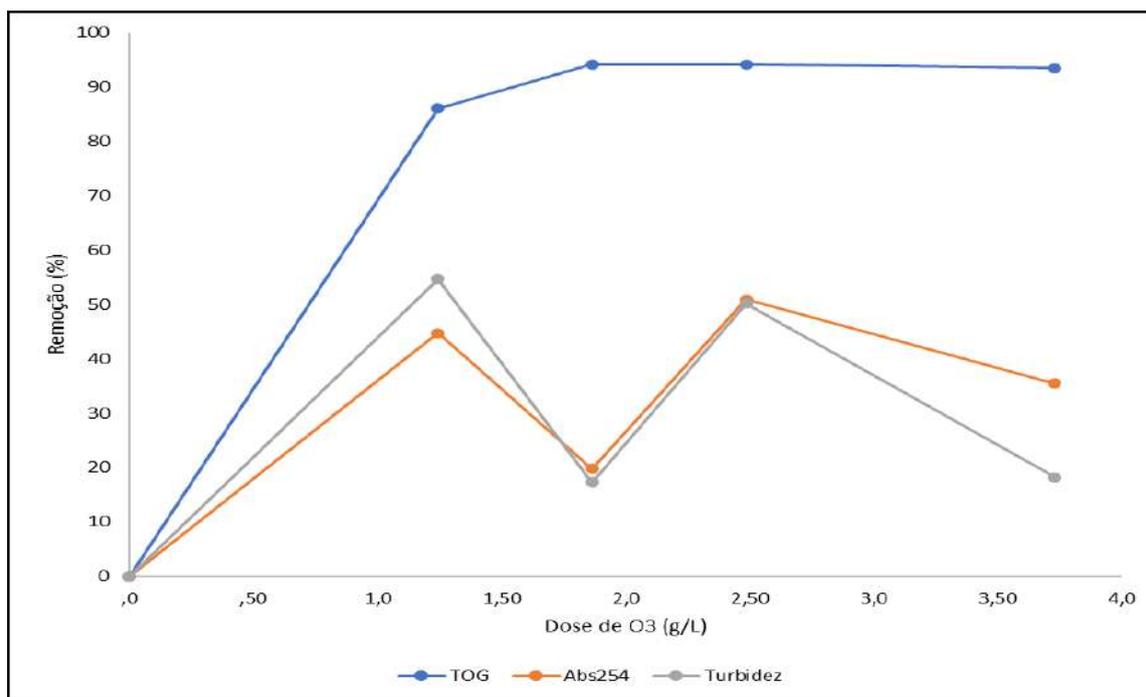


Figura 21. Percentuais de remoção em função da dose de O₃. Condições: pH= pH natural (7,25 ± 0,25).

Com os dados obtidos nota-se que a remoção de TOG foi satisfatória, já que, a partir de uma dose de 1,86 g/L de O₃ não foram obtidos ganhos significativos em termos de remoção de TOG, no entanto considerando os ganhos referente a remoção dos outros parâmetros a melhor condição foi definida com uma dose de 2,49 g/L de O₃ (ou seja, 60 min). Porém o método não se mostrou tão eficaz para remover aromáticos e turbidez. Ferreira *et al.* (2021) realizaram ensaios empregando ozonização (80 kPa, 49 °C, 2,3 g/h de O₃, 12 min) combinada com flotação por ar dissolvido (15 min) como pré-tratamento para uso de PSM posteriormente. Na condição em que foi empregada uma concentração de cloretos de 50 g/L, com um TOG de 100 mg/L, foi obtida uma remoção em torno de 70%.

Por conseguinte, a fim de otimizar os custos, foi adotada a dose aplicada em 60 min de reação (dose de 2,49 g/L de O₃) como ideal para ensaios posteriores. Destaca-se que em todas as bateladas de AP bruta preparada foi calculado o TOG antes e após o tratamento para que fosse possível ajustar e calcular a remoção quanto ao bruto correspondente.

Fixada a dose de ozônio aplicada, variou-se o pH inicial da alíquota a ser tratada, em ácido, neutro e alcalino. O grupo de amostras ácidas, neutras e alcalinas foram ajustadas em pH de 3, 7 e 10, respectivamente. Onde o resultado pode ser

observado na Tabela 9 e na Figura 22. Os dados representam a média aritmética dos valores obtidos nas duas réplicas.

Tabela 9- Eficiência de remoção da ozonização variando o pH.

pH	TOG residual (mg/L)	Remoção de TOG (%)	Abs ₂₅₄	Remoção de Abs ₂₅₄ (%)	Turbidez	Remoção de turbidez (%)
3	1,99 ± 0,29	97,13 ± 0,29	0,0876	27,04 ± 1,83	5,4	51,36 ± 12,21
7	3,90 ± 0,89	95,23 ± 0,89	0,0589	50,92 ± 1,06	5,5	50,36 ± 5,53
10	2,78 ± 0,08	96,35 ± 0,08	0,0773	35,63 ± 1,36	6,2	44,09 ± 8,36

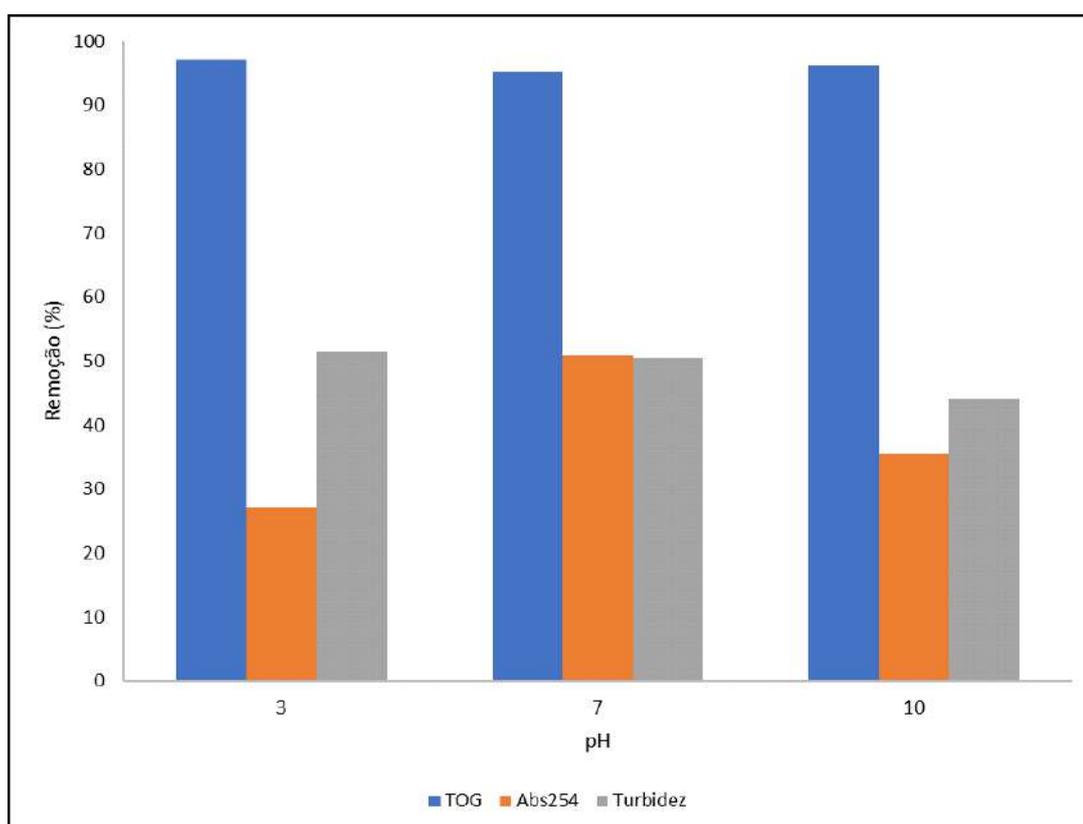


Figura 22. Percentuais de remoção em função do pH.

Como discutido na seção 3.7.2. em meios com pH ácido, o O₃ reage majoritariamente através do mecanismo direto (ozonólise), enquanto em meios alcalinos, a degradação ocorre preferencialmente de maneira indireta. Em meio neutro, o ozônio pode tanto permanecer em sua forma molecular quanto ir a 'OH, desse modo, a reação pode ocorrer através das duas rotas (DE CARVALHO, 2021).

Em meio ácido obteve-se uma remoção levemente melhor de TOG com $97,13 \pm 0,29\%$, no entanto, tivemos uma redução moderada de $27,04 \pm 1,83\%$ na Abs_{254} e na turbidez de $51,36 \pm 12,21\%$. Resultados semelhantes foram obtidos em meio básico, já que apesar da remoção de TOG satisfatória, houve remoção de $35,63 \pm 1,36\%$ na Abs_{254} e a pior remoção da turbidez de apenas $44,09 \pm 8,36\%$.

Na região de neutralidade, embora a remoção de TOG tenha sido similar à experimentada em outras condições, $95,23 \pm 0,89\%$, a condição teve o melhor resultado levando em consideração os demais parâmetros estudados. Além disso, a maior parte da AP sintética está naturalmente em meio neutro, o que dispensaria o ajuste de pH e, conseqüentemente, acarretaria custos menores para aplicação desta tecnologia. Portanto, diante da maior viabilidade frente aos resultados observados, selecionou-se essa condição de operação para avaliar a tendência à incrustação usando o índice de incrustação modificado (do inglês, MFI).

No que se refere a remoção de TOG para critérios de descarte, foi observado que a ozonização ou mesmo a ozonólise são potenciais tecnologias que podem ser utilizadas para tratamento de AP, visto que todas as condições testadas apresentaram valores abaixo do exigido tanto para descarte em mar, quanto em proximidades do litoral de acordo com a legislação vigente no Brasil que restringe o limite máximo para TOG em 20 mg/L e 29 mg/L, respectivamente (BRASIL, 2007; BRASIL, 2011). A reinjeção também é uma opção, visto que é necessário TOG menor que 5 mg/L para esta aplicação (PURNIMA *et al.*, 2023), limite que praticamente todas as condições conseguiram atingir.

5.4. AVALIAÇÃO DA TENDÊNCIA À INCRUSTAÇÃO E COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS

Para avaliação da filtrabilidade da água e seus impactos na membrana, foram realizadas análises de MFI na água antes e após o tratamento. O *Modified Fouling Index* (MFI) é definido como o coeficiente angular encontrado no gráfico a partir da equação de filtração a pressão constante, conforme a Equação 12, transcrita a seguir (SILVA, 2017), onde são relacionadas a viscosidade do fluido (η), a pressão transmembrana (ΔP), a área superficial da membrana (A), a resistência da membrana (R_m) e o *Fouling Index* (ou Índice de incrustação, I).

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta R_m}{\Delta P A} + \frac{\eta l}{2 \Delta P A^2} V \quad (\text{Eq. 12})$$

Os resultados estão apresentados na Figura 23. Os dados coletados são o tempo de filtração (t) e o volume de permeado (V). Para todos os ensaios foram coletados pelo menos 10 pontos, e construído um gráfico t/V versus V e pede-se a regressão linear dos dados.

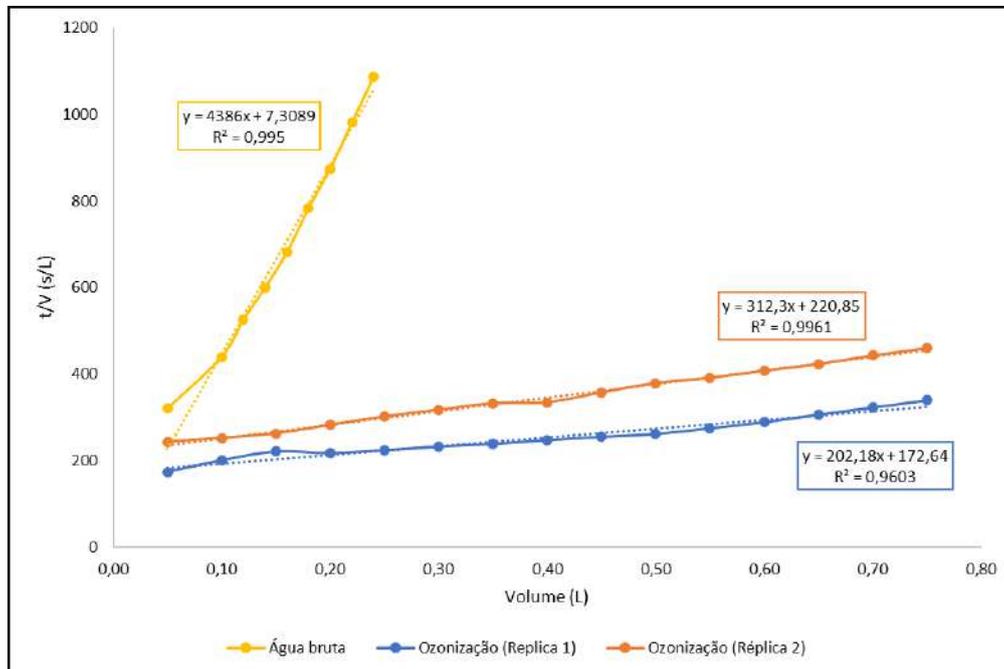


Figura 23. Curvas de filtração do bruto e tratado.

Para os ensaios de adsorção, a quantificação do MFI se mostrou inviável devido ao rápido consumo de todo o líquido. Dessa forma, não foi observado o potencial incrustante no volume de efluente avaliado. Qualitativamente, entretanto, pode-se concluir que a resistência do efluente a essa operação unitária é mínima. O potencial de incrustação obtido através da regressão linear dos dados, tanto para o efluente bruto quanto para o tratado por ozonização em meio neutro são descritos pela Tabela 10.

Tabela 10- Eficiência de remoção do MFI

Amostra	Réplica	MFI (s/L ²)	Remoção (%)
Água Bruta	-	4386 ± 219	-
Ozonização	1	212,2 ± 77,9	95,4 ± 1,25%
	2	312,3 ± 77,9	92,9 ± 1,25%

A ozonização apresentou redução média do MFI de $94,15 \pm 1,25\%$ em relação à água bruta, ou seja, grande parte do potencial incrustador da AP foi solucionado. A avaliação dos índices de incrustação é um parâmetro importante para projetos de sistemas de membranas, em especial, NF e OI. A NF costuma ser indicada para efluentes com MFI entre 0-10 s/L², enquanto a OI é indicada para os com MFI entre 0-2 s/L² (DURANCEAU *et al.*, 2011). Dessa forma, apesar da remoção elevada do MFI, frente aos resultados observados, a ozonização em meio neutro não seria indicada para pré-tratamento à NF ou OI.

A redução de MFI pode estar correlacionada tanto ao mecanismo direto, quanto o indireto de ozonização. Aromáticos são responsáveis por aumentar a resistência à filtração, mas estes podem sofrer clivagem por abertura do anel, o que pode ocorrer tanto por ação do O₃, quanto dos •OH. Quando cadeia alifática, há ataque por •OH, favorecendo a oxidação e, em condições otimizadas, mineralização dos poluentes (NASCIMENTO, 2018). A Figura 24 compara a condição da membrana utilizada nos ensaios de MFI após cada teste.



(A) Água bruta

(B) Ozonização

(C) Adsorção em carvão ativado

Figura 24. Membranas após ensaio de filtrabilidade.

A redução de cor, detectada apenas visualmente, foi significativa e corrobora os resultados obtidos anteriormente, principalmente para adsorção. Uma comparação geral entre a adsorção e ozonização em meio neutro indica que ambas as tecnologias são viáveis para tratar AP. Em especial, o processo adsorptivo apresentou valores mais altos ou similares de remoção de TOG e, principalmente, aromáticos e turbidez.

No que se refere a remoção de TOG para critérios de descarte, todas as condições testadas apresentaram valores abaixo do exigido tanto para descarte em mar, quanto em proximidades do litoral de acordo com a legislação vigente no Brasil que restringe o limite máximo para TOG em 20 mg/L e 29 mg/L, respectivamente (BRASIL, 2007; BRASIL, 2011), para ambos os processos. A reinjeção também é uma opção, visto que é necessário TOG menor que 5 mg/L para esta aplicação (PURNIMA *et al.*, 2023), limite que praticamente todas as condições conseguiram atingir.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar processos oxidativos avançados com ozônio e de adsorção com carvão ativado no tratamento de AP visando reduzir o efeito de incrustações em membranas e TOG. As técnicas foram avaliadas pela eficiência na remoção de aromáticos (Abs_{254}), turbidez, potencial incrustador e principalmente, no teor de óleos e graxas (TOG).

O processo adsorptivo foi extremamente eficiente na redução dos parâmetros quantificados. Remoções de TOG, aromáticos e turbidez foram superiores a 95%, 58% e de aproximadamente 100%, respectivamente. Tal tecnologia também se mostrou eficiente na atenuação da resistência à filtração e, diante disso, tem potencial para ser colocada à montante de uma unidade de membranas, responsável por concluir o condicionamento da AP para o descarte adequado ou mesmo para reúso.

A ozonização, no geral, cumpre com êxito a função para o tratamento, removendo TOG com excelência, por outro lado, deixa a desejar na remoção de aromáticos (Abs_{254}) e turbidez. Visto que a adsorção demanda menos gastos na implementação e na operação, e apresentou melhores resultados de remoção, é indicado que se façam novos estudos a fim de otimizar o processo, de forma que haja um maior equilíbrio no custo-benefício da tecnologia.

Ressalta-se ainda que, como os resultados de TOG nos tratados foram abaixo do limite máximo da legislação vigente (20 mg/L e 29 mg/L), o uso de membrana combinado com ozonização ou adsorção para o tratamento de água de produção é capaz de atender legislações ainda mais restritivas, adequando o efluente tanto ao descarte quanto ao reúso.

Os estudos de pré-tratamento de água de produção são necessários e cada vez mais explorados na literatura e nas indústrias de exploração de petróleo. De modo geral, os objetivos deste trabalho foram atingidos, todavia é indicado que faça um estudo avaliando a eficiência das tecnologias também em AP real, dada sua maior complexidade.

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-SHAIFY, H.I.; MANSOUR, M. SM; EL-TOONY, Mohamed M. Integrated treatment for oil free petroleum produced water using novel resin composite followed by microfiltration. **Separation and Purification Technology**, v. 234, p. 116058, 2020.

AKTAŞ, Özgür; ÇEÇEN, Ferhan. Bioregeneration of activated carbon: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 59, n. 4, p. 257-272, 2007.

ALOMAR, T.S. et al. Recent advances on the treatment of oil fields produced water by adsorption and advanced oxidation processes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 103034, 2022.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. 2021.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. 2022.

ARAUJO, F.V.d.F. **Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe O) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo**. 2008. Tese (doutorado em Tecnologia dos Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2008.

ARNOLD, K.; STEWART, M. Chapter 9 - **Produced Water Treating Systems**, Surface Production Operations (Third Edition), Gulf Professional Publishing, 2008.

BHATKAR, S.A. et al. Optimizing produced water quality for enhancing oil recovery. **Materials Today: Proceedings**, 2022.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 393**. Ministério do Meio Ambiente. Brasil. 2007.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 430**. Ministério do Meio Ambiente. Brasil. 2011.

BURLESON, C.W. **Deep challenge: Our quest for energy beneath the sea**. Elsevier, 1999.

DE CARVALHO, L.T. **Pré-tratamento de lixiviado de aterro sanitário por ozonização e adsorção com carvão ativado**. 2021. Projeto final (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química.

DURANCEAU, S. J. et al. **Water quality & treatment: a handbook on drinking water**. McGraw-Hill Education, 2011.

FEBRIANTO, Jonathan et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 616-645, 2009.

FERREIRA, A.D.d.F. et al. Fouling mitigation in produced water treatment by conjugation of advanced oxidation process and microfiltration. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 12803-12816, 2021.

JIMÉNEZ, S. et al. Produced water treatment by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 666, p. 12-21, 2019.

KHADER, E.H. et al. Removal of organic pollutants from produced water by batch adsorption treatment. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 24, n. 2, p. 713-720, 2021

LIANG, J. et al. Granular activated carbon (GAC) fixed bed adsorption combined with ultrafiltration for shale gas wastewater internal reuse. **Environmental Research**, v. 212, p. 113486, 2022.

METCALF & EDDY, et al. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. New York: McGraw-Hill, 2003.

MACHADO, J.D.O.A.; DE CARVALHO, R. A Exploração de Petróleo no Brasil e Estados Unidos: história e relevância. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 5, p. 52499-52515, 2021.

MOTTA, A. 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.

NASCIMENTO, R.F. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NASCIMENTO, S.C.S. **Análise técnico-econômica do tratamento de água produzida pela combinação dos processos de microfiltração e oxidativo avançado**. 2018. Trabalho de conclusão de curso. (Graduação em Engenharia Química) Rio de Janeiro, UFRJ/EQ, 2018.

OLAJIRE, A.A. Recent advances on the treatment technology of oil and gas produced water for sustainable energy industry-mechanistic aspects and process chemistry perspectives. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, p. 100049, 2020.

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

PURNIMA, M. et al. Onshore oilfield produced water treatment by hybrid microfiltration-biological process using kaolin based ceramic membrane and oleaginous *Rhodococcus opacus*. **Chemical Engineering Journal**, 2023.

SHAHRIARI, H. R.; HOSSEINI, S. S. Experimental and statistical investigation on fabrication and performance evaluation of structurally tailored PAN nanofiltration membranes for produced water treatment. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 147, p. 107766, 2020.

SILVA, A.L.F.d. et al. **Processamento primário de petróleo**. 1.ed. Rio de Janeiro: Universidade Petrobras, 2007.

SILVA, C. **Pré-tratamento de água de produção por processo oxidativo avançado**. 2017. (Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica/EQ.

SOUSA, A.C.F.d. **Análise econômica de tratamento de água produzida por ozonização e microfiltração com membranas poliméricas**. 2018. Projeto Final (Graduação em Engenharia Química)Rio de Janeiro: UFRJ/EQ.

ZUOQIAN, W.A.N.G. et al. Status, trends and enlightenment of global oil and gas development in 2021. **Petroleum Exploration and Development**, v. 49, n. 5, p. 1210-1228, 2022.