

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

PROGRAMA DE ENGENHARIA AMBIENTAL

Carolina Moura da Silva

**PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO POR PROCESSO
OXIDATIVO AVANÇADO VISANDO REDUZIR INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS**

Rio de Janeiro

2017/2

Carolina Moura da Silva

**PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO POR PROCESSO
OXIDATIVO AVANÇADO VISANDO REDUZIR INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS**

Dissertação de Mestrado Profissional submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação Strictu-Sensu do Programa de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do título de *Master of Science* em Engenharia ambiental

Orientadora: Prof^a. DSc. Fabiana Valeria da Fonseca

Co-orientadora: Prof^a. DSc. Juacyara Carbonelli Campos

Rio de Janeiro

2017/2

Ficha catalográfica

Silva, Carolina.

Pre-tratamento de água de produção por processo oxidativo avançado/ Carolina Moura da Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/Escola de Química, 2017. xv, 90 p.

(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, 2017.
Orientador: Fabiana Valéria da Fonseca

1. POA. 2. Água de produção. 3. Membrana. 4. Dissertação. 5. Fabiana Valéria da Fonseca. I. Título.

Carolina Moura da Silva

**PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO POR PROCESSO
OXIDATIVO AVANÇADO VISANDO REDUZIR INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS**

Dissertação de Mestrado Profissional submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação Strictu-Sensu do Programa de Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do título de *Master of Science* em Engenharia ambiental

Aprovado em 29 de agosto de 2017.

Banca Examinadora

Professora DSc. Fabiana Valéria da Fonseca

Professora DSc. Juacyara Carbonelli Campos

Professora DSc. Magali Christie Cammarota

Professora DSc. Monica Pertel

Professora DSc. Isabelli do Nascimento Dias

EPIGRAFE

De tudo ficaram três coisas
A certeza de que estamos começando
A certeza de que é preciso continuar
A certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar
Fazemos da interrupção um caminho novo
Da queda, um passo de dança
Do medo, uma escada
Do sonho, uma ponte
Da procura, um encontro!

Fernando Sabino

AGRADECIMENTOS

À minha família e amigos pelo apoio incondicional;

Aos colegas de trabalho da Ingredion Brasil, pelo incentivo e torcida;

As minhas orientadoras pelos ensinamentos compartilhados, confiança, liberdade e sugestões na realização deste trabalho;

À Petrobras pela disponibilização de amostras de água de produção de petróleo;

Ao LABTARE laboratório onde a pesquisa foi desenvolvida;

Ao Laboratório PAM MEMBRANAS – COPPE / UFRJ, pelo apoio em análises e equipamentos.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE ENGENHARIA AMBIENTAL

**PRÉ-TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO POR PROCESSO OXIDATIVO
AVANÇADO VISANDO REDUZIR INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANAS**

RESUMO

Autora: Carolina Moura da Silva

Orientador: Profª DSc. Fabiana Valeria da Fonseca

Co-orientadora: Profª D. Sc. Juacyara Carbonelli Campos

A água de produção de petróleo é uma mistura complexa de compostos polares e apolares, íons e sólidos suspensos. As legislações para descarte desde efluente vêm sendo aplicadas de modo a manter o equilíbrio do ecossistema marítimo. O desenvolvimento de tecnologias para o tratamento da água e seu descarte ao mar ou ainda, seu aproveitamento como água de reuso é necessário. Neste cenário, destaca-se o uso de membranas seletivas, proporcionando uma água tratada de alta qualidade. Porém, pode ocorrer incrustação na membrana devido ao acúmulo dos rejeitos em sua superfície. Com isso, é necessário um pré-tratamento da água de produção para evitar que ocorra a incrustação durante o processo de filtração. Como a água possui um elevado teor de óleos e graxas e diversos aditivos químicos, processos oxidativos avançados (POA) são indicados, visto seu alto poder oxidativo. Este trabalho propõe o uso do peróxido de hidrogênio combinado com radiação UV como pré-tratamento de água de produção e ainda, a avaliação dos impactos no tratamento devido ao uso de aditivos químicos. A eficiência do tratamento e redução de incrustação foram avaliadas de forma comparativa pela filtração em membrana de 0,45 μm e cálculo de *modified fouling index* para a água antes e após o processo oxidativo. Nos ensaios, foram adicionados tensoativo e o viscosificante, de modo a verificar a ação do POA nestes aditivos. Redução de até 60% de teor de óleos e graxas foram encontradas e melhoras superiores a 80% na tendência a incrustação.

Palavras-chave: POA; Separação por Membrana; Incrustação.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

PROGRAMA DE ENGENHARIA AMBIENTAL

**PRE-TREATMENT OF OILFIELD PRODUCED WATER BY ADVANCED
OXIDATION PROCESS TO REDUCE MEMBRANE FOULING**

ABSTRACT

Authoress: Carolina Moura da Silva

Professor: DSc. Fabiana Valeria da Fonseca

Professor: DSc. Juacyara Carbonelli Campos

Oilfield produced water is a complex mixture of polar and nonpolar compounds, ions and suspended solids. Legislation for disposal this effluent has been applied in order to maintain the balance of the maritime ecosystem. The development of technologies for water treatment and disposal at sea or the use as reused water is necessary. In this scenario, the use of membranes is emphasized, providing a high quality treated water. However, fouling in the membrane may occur due to the accumulation of molecules on its surface. Thus, a pre-treatment of the produced water is required to prevent fouling during the filtration process. As water has a high content of oils and greases and various chemical additives, advanced oxidative processes (AOP) are indicated, due to the high oxidative power. This work proposes the use of hydrogen peroxide with UV radiation as a pre-treatment of oilfield produced water and also, the impacts on the treatment due to the use of chemical additives such as viscosifier and tensative. The treatment efficiency and fouling reduction were evaluated in a comparative manner by membrane filtration of 0.45 μm and calculation of modified fouling index for water before and after the oxidative process. Reduction up to 60% of oil and grease were found and improvements over 80% in the tendency to fouling.

Keywords: AOP; Membrane; Fouling.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2-1: RESERVAS PROVADAS DE PETRÓLEO EM BILHÕES DE BARRIS – 2015.....	4
FIGURA 2-2: RESERVAS PROVADAS DE PETRÓLEO EM BILHÕES DE BARRIS - 2015.	5
FIGURA 2-3: ESQUEMA ILUSTRATIVO DE ROCHA RESERVATÓRIO E SUAS CAMADAS, DESTAQUE PARA LOCALIZAÇÃO DA ÁGUA DE FORMAÇÃO.	7
FIGURA 2-4: REPRESENTAÇÃO DO CICLO DE ÁGUA ENVOLVIDO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO EM UNIDADES MARÍTIMAS.	8
FIGURA 2-5: PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E DE ÁGUA DE PRODUÇÃO NO BRASIL MESES DE AGOSTO A DEZEMBRO DE 2016.	9
FIGURA 2-6: DESCARGA DE ÓLEOS E GRAXAS EM TONELADAS REALIZADA PELOS PAÍSES DO ATLÂNTICO NORDESTE.	12
FIGURA 2-7: REPRESENTAÇÃO DE MEMBRANA SELETIVA.	18
FIGURA 2-8: REPRESENTAÇÃO <i>FOULING</i> REVERSÍVEL E IRREVERSÍVEL EM MEMBRANA	19
FIGURA 2-9: REPRESENTAÇÃO DA INCRUSTAÇÃO EM MEMBRANA, SENDO A – BLOQUEIO COMPLETO; B –BLOQUEIO INTERMEDIÁRIO; C - BLOQUEIO PADRÃO; D – FILTRAÇÃO NA TORTA.	20
FIGURA 2-10: REPRESENTAÇÃO GRÁFICO T/V VERSUS V. CÁLCULO DE TAG A.	21
FIGURA 2-11: CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	27
FIGURA 2-12: VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE BTXS, FENÓIS TOTAIS E PERÓXIDO RESIDUAL (C/C ₀) DURANTE A DEGRADAÇÃO DOS BTXS POR PROCESSO ASSISTIDO POR RADIAÇÃO SOLAR.	28
FIGURA 3-1: SISTEMA PARA PREPARO DAS EMULSÕES. A ESQUERDA: VISCOSIFICANTE E A DIREITA, TENSOATIVO.....	33
FIGURA 3-2: SISTEMA PARA TRATAMENTO COM LUZ UV.	34
FIGURA 3-3: ESQUEMA DO REATOR FOTOQUÍMICO HOMOGÊNEO, DE UMA LÂMPADA E CILÍNDRICO. EMIÇÃO RADIAL DE LUZ UV.....	35
FIGURA 3-4: EQUIPAMENTO PARA ANÁLISE DE MFI.	37
FIGURA 3-5: REPRESENTAÇÃO DAS ETAPAS DOS ENSAIOS.	38
FIGURA 4-1: ÁGUA DE PRODUÇÃO UTILIZADA NOS ESTUDOS.	40
FIGURA 4-2: GRÁFICO MFI ÁGUA DE PRODUÇÃO BRUTA E APÓS O TRATAMENTO	42
FIGURA 4-3: GRÁFICO MFI ÁGUA COM AJUSTE DE TOG E SEM ADIÇÃO DE ADITIVOS	44
FIGURA 4-4: RESULTADOS MFI ÁGUA DE PRODUÇÃO COM AJUSTE DE TOG E ADIÇÃO DE VISCOSIFICANTE A 250 MG/L	47

FIGURA 4-5: RESULTADOS MFI ÁGUA DE PRODUÇÃO COM AJUSTE DE TOG E ADIÇÃO DE VISCOSIFICANTE A 500 MG/L	47
FIGURA 4-6: RESULTADOS MFI ÁGUA DE PRODUÇÃO COM AJUSTE DE TOG E ADIÇÃO DE VISCOSIFICANTE A 1000 MG/L	48
FIGURA 4-7: RESULTADOS MFI COMPARATIVO PARA ÁGUA BRUTA COM AS DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE VISCOSIFICANTE ESTUDAS, SÃO ELAS: 0, 250, 500 E 1000 MG/L. (MG/L)	49
FIGURA 4-8: AMOSTRA COM ADIÇÃO DE VISCOSIFICANTE AO FINAL DO TRATAMENTO A ESQUERDA E PERMEADO A DIREITA. MEMBRANA, APÓS O ENSAIO DE FILTRABILIDADE, AO CENTRO.....	51
FIGURA 4-9: AMOSTRA COM ADIÇÃO DE TENSOATIVO AO FINAL DO TRATAMENTO A ESQUERDA E PERMEADO A DIREITA. MEMBRANA, APÓS O ENSAIO DE FILTRABILIDADE, AO CENTRO.....	52
FIGURA 4-10: RESULTADOS MFI PARA ÁGUA DE PRODUÇÃO COM AJUSTE DE TOG E ADIÇÃO DE TENSOATIVO (250 MG/L)	54
FIGURA 4-11: RESULTADOS MFI PARA ÁGUA DE PRODUÇÃO COM AJUSTE DE TOG E ADIÇÃO DE TENSOATIVO A 500 MG/L.....	55
FIGURA 4-12: RESULTADOS VARREDURA UV/VISÍVEL PARA ENSAIO COM ADIÇÃO DE 250 MG/L TENSOATIVO. ÁGUA BRUTA, ÁGUA TRATADA E FILTRADO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO TRATADA.	57
FIGURA 4-13: AMOSTRA COM ADIÇÃO COMBINADA DE VISCOSIFICANTE E TENSOATIVO AO FINAL DO TRATAMENTO A ESQUERDA E PERMEADO A DIREITA. MEMBRANA, APÓS O ENSAIO DE FILTRABILIDADE, AO CENTRO.	58
FIGURA 4-14: RESULTADOS MFI COM USO COMBINADO DE VISCOSIFICANTE E TENSOATIVO A 0,4 E 1,0 DE RAZÃO H ₂ O ₂ :DQO, SOB MESMAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO E MESMA AMOSTRA BRUTA	60
FIGURA 4-15: RESULTADOS MFI APÓS TRATAMENTO POA, PARA OS ENSAIOS COM APENAS UM DOS ADITIVOS E COM OS DOIS COMBINADOS, SENDO O COMBINADO VISCOSIFICANTE + TENSOATIVO A 0,4 H ₂ O ₂ :DQO.....	61
FIGURA 4-16: RESULTADOS MFI APÓS TRATAMENTO POA, PARA OS ENSAIOS COM APENAS UM DOS ADITIVOS E COM OS DOIS COMBINADOS, SENDO O COMBINADO VISCOSIFICANTE + TENSOATIVO A 1,0 DQO:H ₂ O ₂	61
FIGURA 4-17: RESULTADOS VARREDURA UV/VISÍVEL PARA ENSAIO COM ADIÇÃO COMBINADA DE VISCOSIFICANTE E TENSOATIVO E TRATAMENTO COM RAZÃO 1,0 DQO/H ₂ O ₂ . ÁGUA BRUTA, ÁGUA TRATADA E FILTRADO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO TRATADA.....	62
FIGURA I-1: CURVA PADRÃO DE CONCENTRAÇÃO DE H ₂ O ₂ VERSUS ABSORVÂNCIA EM 446 NM. ...	74
FIGURA I-2: CURVA PADRÃO DE DQO VERSUS ABSORVÂNCIA EM 420 NM.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 2-1: PRODUÇÃO BRASILEIRA DE DERIVADOS DO PETRÓLEO NO ANO DE 2015	6
TABELA 2-2: PARÂMETROS PARA LANÇAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO OFFSHORE.	12
TABELA 2-3: COMPOSTOS E CARACTERÍSTICAS TÍPICAS DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO. .	13
TABELA 2-4: RESULTADOS MÉDIOS AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DAS BACIAS DE CAMPOS, SANTOS E CEARÁ.	14
TABELA 2-5: RESULTADOS MÉDIOS TOXICIDADE AGUDA DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DAS BACIAS DE CAMPOS, SANTOS E CEARÁ.	14
TABELA 2-6: RESULTADOS MÉDIOS TOXICIDADE CRÔNICA DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DAS BACIAS DE CAMPOS, SANTOS E CEARÁ.	15
TABELA 2-7: REQUISITOS DE QUALIDADE DA ÁGUA EM FUNÇÃO DE SUA APLICAÇÃO.	16
TABELA 2-8: EQUIPAMENTOS PARA TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO.	17
TABELA 2-9: POTENCIAL PADRÃO DE REDUÇÃO DE COMPOSTOS OXIDANTES.	25
TABELA 3-1: CONDIÇÕES DE DOS ENSAIOS REALIZADOS.	39
TABELA 4-1: RESULTADOS OBTIDOS PARA TOG, DQO, ABSORVÂNCIA EM 254 NM, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL DA ÁGUA DE PRODUÇÃO. CONDIÇÕES DE TRATAMENTO: RELAÇÃO DQO:H ₂ O ₂ = 1:1.	41
TABELA 4-2: RESULTADOS OBTIDOS PARA TOG, DQO, ABSORVÂNCIA EM 254 NM, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL DA ÁGUA DE PRODUÇÃO. CONDIÇÕES DE TRATAMENTO: AJUSTE DE TOG E RELAÇÃO DQO:H ₂ O ₂ = 1:0,4.	43
TABELA 4-3: RESULTADOS OBTIDOS PARA TOG, DQO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO. CONDIÇÕES DE TRATAMENTO: AJUSTE DE TOG, ADIÇÃO DE VISCOSIFICANTE E RELAÇÃO DQO:H ₂ O ₂ = 1:0,4.	45
TABELA 4-4: RESULTADOS DOS COEFICIENTES ANGULARES DAS EQUAÇÕES DE REGRESSÃO DOS ENSAIOS COM AJUSTE DE TOG E SEM ADITIVOS E COM AJUSTE E ADIÇÃO DE VISCOSIFICANTE	50
TABELA 4-5: RESULTADOS OBTIDOS PARA TOG E DQO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO. CONDIÇÕES DE TRATAMENTO: AJUSTE DE TOG, ADIÇÃO DE TENSOATIVO E RELAÇÃO DQO:H ₂ O ₂ = 1:0,4	51
TABELA 4-6: RESULTADOS OBTIDOS PARA ABSORVÂNCIA E H ₂ O ₂ RESIDUAL PARA ÁGUA DE PRODUÇÃO COM ADIÇÃO DE TENSOATIVO	53
TABELA 4-7: RESULTADOS OBTIDOS PARA ABSORVÂNCIA A 272 NM DAS AMOSTRAS ANTES E APÓS O TRATAMENTO OXIDATIVO.	53
TABELA 4-8: RESULTADOS OBTIDOS PARA ÁGUA COM ADIÇÃO COMBINADA DE VISCOSIFICANTE E TENSOATIVO AMBOS A 250 MG/L, VARIANDO A PROPORÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO.	58

TABELA 4-9: RESULTADOS OBTIDOS PARA ABSORVÂNCIA E H ₂ O ₂ RESIDUAL COM ADIÇÃO COMBINADA DE VISCOSIFICANTE E TENSOATIVO AMBOS A 250 MG/L, VARIANDO A PROPORÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO NO TRATAMENTO.	59
TABELA I-1: DADOS ELABORAÇÃO DE CURVA PADRÃO COM CONCENTRAÇÃO CONHECIDA PARA ANÁLISE DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL EM ÁGUA.	74
TABELA I-2: DADOS ELABORAÇÃO DE CURVA PADRÃO COM CONCENTRAÇÃO CONHECIDA PARA ANÁLISE DE DQO EM ÁGUA.	75

Sumário

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Petróleo: definições e histórico de exploração	3
2.1.1	Panorama atual da indústria de petróleo no mundo.....	4
2.1.2	Exploração, refino e processamento.....	6
2.2	Água de produção de petróleo.....	6
2.2.1	Definição	6
2.3	Legislação ambiental para água de produção de petróleo	10
2.3.1	No Brasil.....	10
2.3.2	No mundo.....	11
2.4	Caracterização água de produção de petróleo	13
2.4.1	Avaliações físico químicas e toxicológicas.....	13
2.5	Tecnologias para tratamento de água de produção de petróleo	15
2.5.1	Tratamentos atuais para a água de produção de petróleo	16
2.5.2	Filtração por membrana.....	18
2.5.3	O processo de incrustação em membranas.....	19
2.5.4	Estudos de pré-tratamento de água de produção de petróleo	23
2.5.5	Processo Oxidativo Avançado	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	Ensaio em bancada	32
3.2	Água de produção de petróleo.....	32
3.3	Aditivos químicos.....	32
3.4	Procedimentos experimentais.....	32
3.4.1	Preparo de emulsões.....	32
3.4.2	Sistema de tratamento com UV	33
3.4.3	Teor de óleos e graxas (TOG).....	35
3.4.4	Demanda Química de Oxigênio	36

3.4.5	Absorvância em 254 nm	36
3.4.6	Modified Fouling Index.....	36
3.4.7	Peróxido de hidrogênio residual	37
3.4.8	Diagrama de blocos das etapas dos ensaios experimentais.....	38
3.4.9	Planejamento de experimentos	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Água de produção	40
4.1.1	Resultados do processo oxidativo para água de produção sem ajuste de TOG e sem adição de aditivos	41
4.1.2	Resultados de MFI do processo oxidativo para água de produção sem ajuste de TOG e sem adição de aditivos.....	41
4.2	Água de produção com ajuste de TOG sem aditivos	43
4.2.1	Resultados do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e sem adição de aditivos	43
4.2.2	Resultados de MFI do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e sem adição de aditivos.....	44
4.3	Água de produção com ajuste de TOG e com adição de viscosificante.....	45
4.3.1	Resultados do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição de viscosificante a diferentes concentrações.....	45
4.3.2	Resultados de MFI do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição de viscosificante a diferentes concentrações	46
4.4	Água de produção com ajuste de TOG e com adição de tensoativo.....	51
4.4.1	Resultados do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição de tensoativo a diferentes concentrações.....	51
4.4.2	Resultados de MFI do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição de tensoativo	54
4.4.3	Resultados dos ensaios de varredura UV/Visível para as correntes dos ensaios com ajuste de TOG e adição de tensoativo a 250 mg/L.....	56
4.5	Água de produção com ajuste de TOG e com adição combinada de viscosificante e tensoativo.....	57

4.5.1	Resultados do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição combinada de viscosificante e tensoativo a mesma proporção, variando a dosagem de POA.	57
4.5.2	Resultados de MFI do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição combinada de viscosificante e tensoativo a mesma proporção, variando a dosagem de POA.	59
4.5.3	Resultados dos ensaios de varredura UV/Visível para as correntes dos ensaios com ajuste de TOG e adição combinada de viscosificante e tensoativo 1,0 de DQO:H ₂ O ₂	62
5	CONCLUSÃO	64
6	RECOMENDAÇÕES	65
7	REFERÊNCIAS	66
	ANEXO I – Curva padrão análise de peróxido de hidrogênio residual	74
	ANEXO II – Curva padrão análise de demanda química de oxigênio.....	75

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A indústria do petróleo tem uma participação expressiva na economia do Brasil. Na atividade de exploração de petróleo, há a geração de grandes volumes de água de produção (MOTTA, BORGES, *et al.* 2013). Esta água é formada por uma mistura de duas correntes de água: a água de formação das rochas reservatórios, presente na camada abaixo do óleo e a água de injeção, bombeada para manter a pressão dos reservatórios após a remoção de frações de óleo do poço. (OLIVEIRA *et al.*, 2016, SANTOS E NASCIMENTO, 2016)

À água de injeção, são adicionados aditivos para prevenir incrustação, diminuir a tensão superficial entre água e óleo, aumentar a viscosidade, dentre outros. A água de formação possui teores de cloretos muito elevados, além de diversa concentração de íons. Com isso, a água de produção é uma mistura complexa de compostos polares e apolares, íons e sólidos suspensos (LIMA, WILDHAGEN, *et al.* 2008).

De forma global, a legislação para descarte de água de produção vem sendo aplicada de modo a manter a vida do ecossistema marítimo (OSPAR, 2012). Para isso, tecnologias de tratamento desta água vem se desenvolvendo com o desafio de serem compactas e ocuparem uma pequena área em plataformas, eficientes, para poderem ser descartadas ao mar ou para reuso para novas injeções e com menor tempo de residência, pois a capacidade de estocagem desta água nas unidades de exploração é baixa (WESCHENFELDER, 2015).

Neste cenário, destaca-se o tratamento com membranas seletivas, capazes de remover partículas inferiores a 10 μm , proporcionando uma água tratada de alta qualidade. Porém, pode ocorrer incrustação na membrana, ou seja, colmatação dos poros devido ao acúmulo dos rejeitos na superfície na membrana (JU, HONG *et al.*, 2015).

Com isso, um outro desafio ganha destaque: o pré-tratamento da água de produção de petróleo para evitar que ocorra a incrustação durante o processo de filtração. Como a água possui um elevado teor de óleos e graxas, o processo oxidativo avançado é um tratamento indicado, visto seu alto potencial oxidativo e não seletivo (JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2017).

Neste trabalho, será dada maior ênfase aos processos de separação por membrana (PSM), destacando-se os problemas relacionados à formação de incrustação e, em seguida, aos processos oxidativos avançados (POA), utilizados neste estudo como alternativa para o pré-tratamento dos PSM.

Este trabalho avaliará não apenas o pre-tratamento de água de produção de petróleo real visando a redução de incrustação em membrana, como também serão realizadas adições de compostos químicos além dos aditivos já presentes para verificar se o radical formado no POA proposto é capaz de oxidar estes compostos. Estudo este pouco explorado na literatura atual.

Esta dissertação tem como objetivo geral avaliar o tratamento de água de produção de petróleo por processo de filtração em membrana seletiva. Como objetivos específicos, podem ser elencados os seguintes:

1 - Avaliação da eficiência de pré tratamento da água de produção de petróleo com peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta;

2 - Avaliação da eficiência do uso de POA para tratamento de água de produção com aditivos químicos: viscosificante e tensoativo;

3 - Avaliação da performance de filtração em membrana e estimativa do potencial de incrustação do fluido nas condições testadas;

O texto está estruturado em oito capítulos, iniciado por uma breve introdução e metodologia apresentadas no Capítulo 1.

Será apresentada, no Capítulo 2, a revisão bibliográfica que trata dos principais tópicos da água de produção, seus tratamentos atuais, com ênfase em filtração por membrana seletiva e os pré-tratamentos empregados, destacando-se o processo oxidativo avançado.

O Capítulo 3, apresenta os materiais e métodos analíticos realizados durante a pesquisa.

No Capítulo 4, serão apresentados os resultados e as discussões pertinentes aos experimentos realizados para o pré-tratamento de água de produção.

No Capítulo 5, serão apresentadas as conclusões, seguida do capítulo 6, onde oportunidades para trabalhos futuros são destacadas.

No Capítulo 7, serão apresentadas as Referências Bibliográficas.

Ao término, o Anexo I é apresentado com as curvas padrões de análise de demanda química de oxigênio e residual de peróxido de hidrogênio. O apêndice conta com os ensaios de varredura UV-visível dos aditivos químicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Petróleo: definições e histórico de exploração

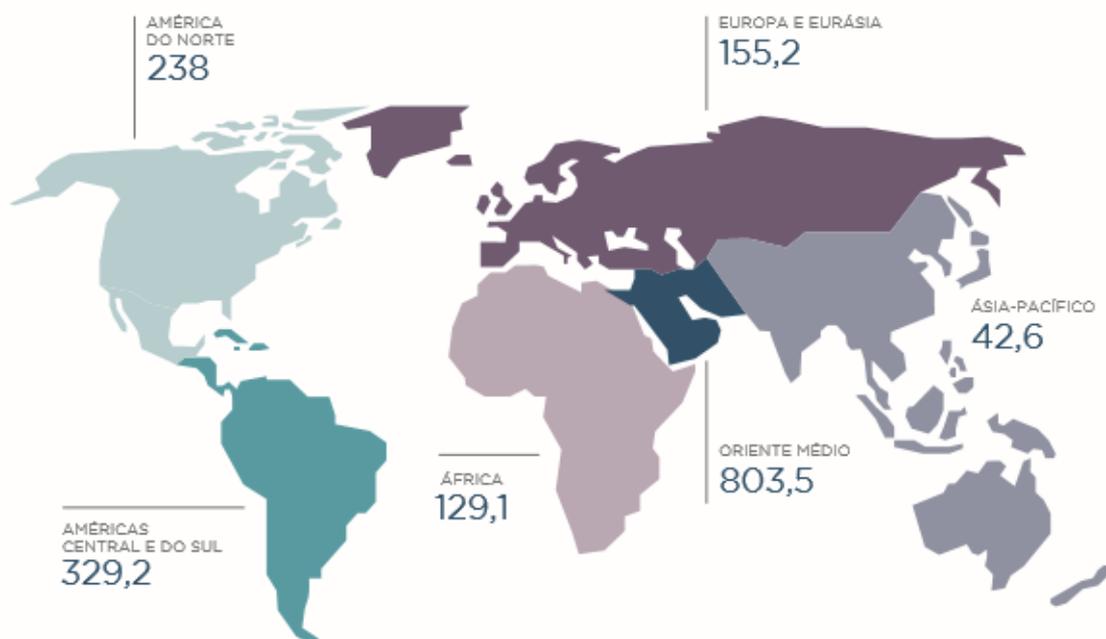
O petróleo é a matéria-prima mais negociada mundialmente, por isso apresenta destaque no cenário econômico mundial. No Brasil, o mercado petrolífero, além de impulsionar o PIB nacional, promove a participação ativa do país no comércio internacional (OLIVEIRA, HECK, *et al.*, 2016). Petróleo e gás natural são hidrocarbonetos provenientes das camadas profundas da Terra e tornaram-se parte da história e da vida revolucionária da área científica e industrial dos países, não apenas em um papel de aquisição financeira, mas também como importante gerador de produtos derivados, servindo como matéria-prima na constituição de gasolina, diesel, plástico, entre outros (SANTOS e NASCIMENTO, 2016).

Embora o óleo seja basicamente compostos de apenas dois elementos, carbono e hidrogênio, esses elementos formam uma grande variedade de estruturas moleculares complexas. O óleo cru pode ser agrupado em três séries químicas básicas: parafinas, naftenos e aromáticos. A maioria dos óleos brutos são misturas destas três séries em várias proporções, não há dois óleos brutos de diferentes fontes completamente idênticos. (BRITANNICA ACADEMY, 2012)

A primeira fase de exploração teve início em 1864, quando pequenos exploradores, iniciaram a procura por jazidas de petróleo, geralmente junto com a busca por carvão e outros minerais com o objetivo de fabricação de “óleo e gás iluminantes” para substituir o óleo de baleias. Da atividade mais recente no Brasil, destacam-se as descobertas dos primeiros campos de petróleo, em águas costeiras na região Nordeste, em 1968-1973, e na Bacia de Campos, a partir de 1974, inicialmente em águas rasas, e posteriormente, águas marítimas profundas. As descobertas na Bacia de Campos foram acompanhadas, a partir da segunda metade da década de 1970, das primeiras experimentações tecnológicas em equipamentos e sistemas de produção de petróleo, que viabilizaram o aproveitamento de jazidas situadas a longas distâncias do litoral, dando início ao processo de inovações em sistemas de produção marítima de petróleo no Brasil. Ao longo dos anos, o avanço das explorações na plataforma marítima, apoiado por pesquisas aplicadas e por amplos programas de capacitação tecnológica, permitiu a agregação de importantes jazidas às reservas brasileiras de petróleo, que culminaram com as descobertas de reservatórios gigantes no pré-sal, das Bacias de Santos e de Campos, a partir de 2006-2007. (MORAIS, 2013)

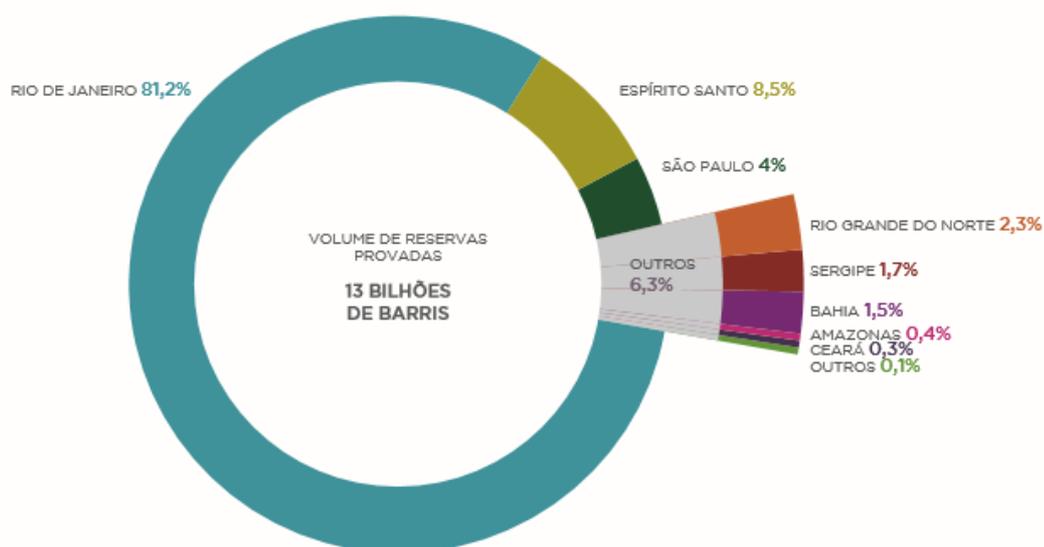
2.1.1 Panorama atual da indústria de petróleo no mundo

As reservas de petróleo estão presentes em todos os continentes, conforme apresentado na Figura 2-1, na qual pode-se destacar o Oriente Médio, que em 2015 cotava com 803,5 bilhões de barris de petróleo e para a região das Américas central e do Sul, com 329,2 bilhões de barris, dos quais 13 bilhões de barris de petróleo são do Brasil. As reservas brasileiras concentram-se principalmente na região sudeste, com destaque para o estado do Rio de Janeiro que conta com 81,2% dos barris de petróleo do país. A distribuição das reservas nacionais está demonstrada na Figura 2-2 (ANP, 2016).



Fonte: Adaptado de ANP (2016)

Figura 2-1: Reservas provadas de petróleo em bilhões de barris – 2015



Fonte: Adaptado de ANP (2016)

Figura 2-2: Reservas provadas de petróleo em bilhões de barris - 2015.

Em termos de consumo mundial de petróleo, em 2015, foram consumidas uma média diária de 95,008 milhões de barris, sendo os Estados Unidos o principal consumidor com 20,0% do total, seguido por China com 12,3%, Índia e Japão, ambos com 4,3%, Arábia Saudita com 4,0% e Brasil com 3,3%. Seguidos do Brasil na lista de consumidores estão Rússia (3,2%), Coreia do Sul (2,7%), Alemanha e Canadá (2,4% para ambos), Irã e México (ambos com 2,0%). Os países que consumiram menos de 2,0% do total de barris por dia somam 37,1%. (ANP, 2016)

A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), em seu anuário estatístico publicado em 2016, informa que em 2015, o parque de refino brasileiro contava com 17 refinarias, com capacidade para processar 2,4 milhões de barris/dia. Treze dessas refinarias pertencem à Petrobras, sendo a Replan (SP) a de maior capacidade instalada: 434 mil barris/ dia ou 18,1% do total nacional. A carga processada total para o referido ano foi de 2 milhões de barris/dia pelo parque de refino nacional, dividida entre 1,9 milhões de barris/ dia de petróleo (97% da carga total) e 59,3 mil barris/dia de outras cargas (resíduos de petróleo, resíduos de terminais e resíduos de derivados). Do petróleo total processado, 83,1% eram de origem nacional e 13,9% importada.

Em janeiro/2017, a produção total de petróleo e gás natural sob operação na Petrobrás, foi de 2,86 milhões de barris de óleo equivalente por dia, sendo 2,74 milhões produzidos no Brasil e 120 mil no exterior. A produção média de petróleo no país foi de 2,23 milhões de barris por dia. (PETROBRAS, 2017)

2.1.2 Exploração, refino e processamento

A atividade de exploração e produção (E&P) de petróleo e gás no ambiente marítimo cresce a cada ano, e a evolução no desenvolvimento tecnológico permite a exploração de cada vez mais reservas, em águas profundas. O processo de exploração marinha, pode ser dividido em três conjuntos tecnológicos distintos: as plataformas, o sistema de perfuração e o mecanismo de transmissão do petróleo da profundidade para a plataforma (NETO e COSTA, 2007).

O refino do petróleo é uma série de processos de beneficiamento para a obtenção dos derivados, produtos de grande interesse comercial. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas e químicas de separação, que originam as grandes frações de destilação. De forma simplificada, refinar petróleo é, separar as frações desejadas, processá-las e lhes dar acabamento, de modo a se obterem produtos vendáveis e com diversas aplicações (MARIANO, 2001).

De acordo com os dados divulgados pela ANP, em 2015 as produções das refinarias brasileiras foram de 106,718 milhões m³ para os derivados energéticos e de 15,403 milhões m³ para os derivados não energéticos. Os principais produtos derivados e quanto correspondem ao total são descritos na Tabela 2-1.

Tabela 2-1: Produção brasileira de derivados do petróleo no ano de 2015

Fonte: Adaptado de ANP (2016)

Derivados energéticos	Produção 2015 (%)	Derivados não energéticos	Produção 2015 (%)
Óleo diesel	46,3	Coque	32,2
Gasolina	25,2	Nafta	29,9
Óleo combustível	13,5	Asfalto	13,1
GLP	9,3	Solventes	2,3
Outros	5,7	Outros	22,5

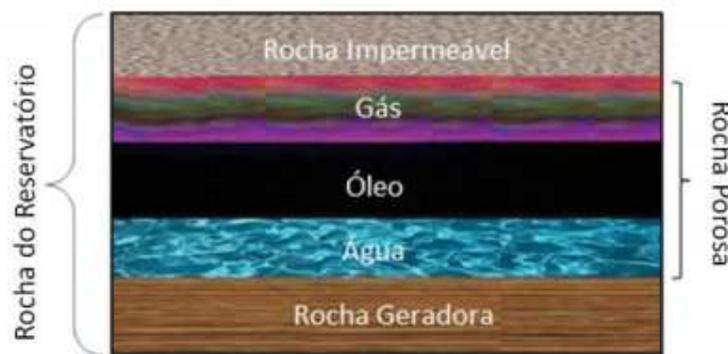
2.2 Água de produção de petróleo

2.2.1 Definição

A água de produção de petróleo (AP), também citada na literatura como água produzida, é a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos. Esta água

tem origem tanto como a água de formação e como a água de injeção. Entre os aspectos da AP que merecem atenção estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição (MOTTA, BORGES, *et al.*, 2013).

A água de formação tem caráter levemente ácido e encontra-se em uma camada abaixo do óleo nos reservatórios a serem explorados, conforme representado na Figura 2-3. Para manter as condições de pressão na rocha-reservatório, condição para a migração do petróleo para os poços, principalmente em áreas *offshore*, normalmente é efetuada uma operação de injeção de água nas camadas inferiores do reservatório. Um campo novo produz de 5 a 15% de volume de água, podendo atingir uma faixa de 75 a 90% ao final de sua vida (LIMA, WILDHAGEN, *et al.*, 2008).

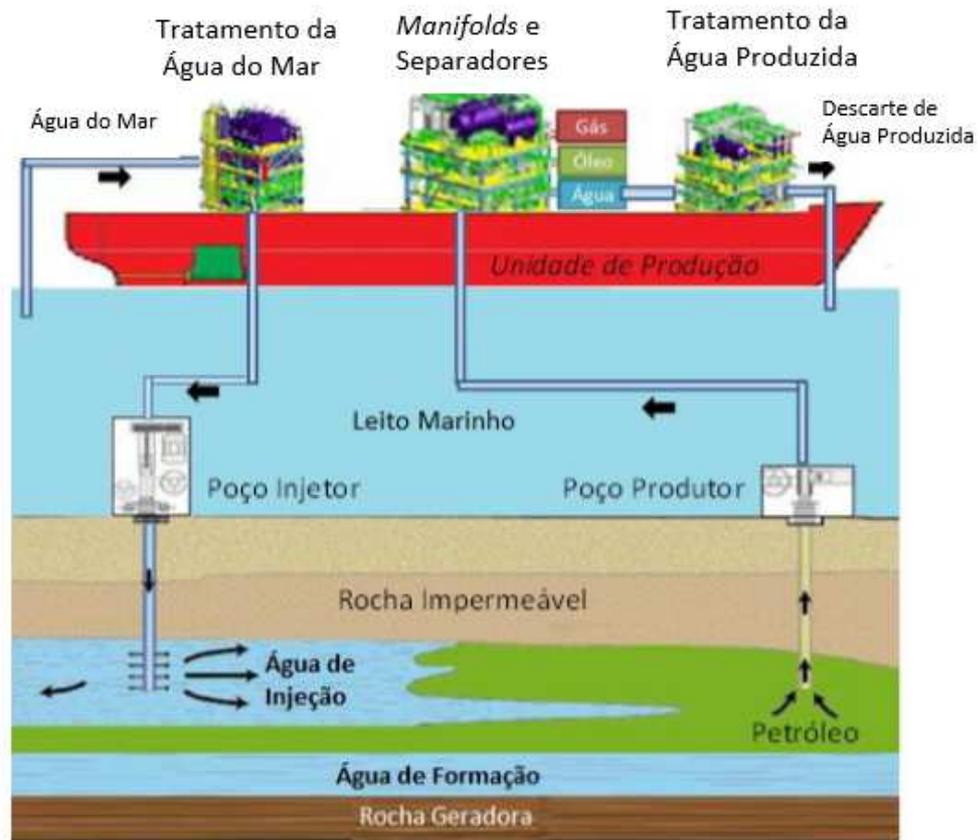


Fonte: Adaptado de CHEN e IGUNNU (2012)

Figura 2-3: Esquema ilustrativo de rocha reservatório e suas camadas, destaque para localização da água de formação.

A reinjeção de água de produção de petróleo, é amplamente praticada em unidades terrestres de produção de petróleo. Porém, encontra certos desafios em campos marítimos, em função das limitações de espaço e de massa nas unidades de produção, o que restringe, assim, o uso de alguns equipamentos considerados mais eficientes para o tratamento deste fluido. Com isso, em diversas plataformas marítimas é utilizada a água do mar dessulfatada. Nessa configuração, faz-se necessário o emprego de duas unidades distintas de tratamento: uma para a água do mar, visando à injeção no reservatório, e outra para o tratamento da água de produção, objetivando o seu descarte no mar (WESCHENFELDER, 2015). Esta realidade, corrobora para o estudo de novos processos de tratamento de água de produção de petróleo para reinjeção.

A Figura 2-4 apresenta de forma simplificada a dinâmica complexa de extração de petróleo *offshore*, o tratamento dado a água do mar e de produção e as operações unitárias de separação água:óleo:gás.

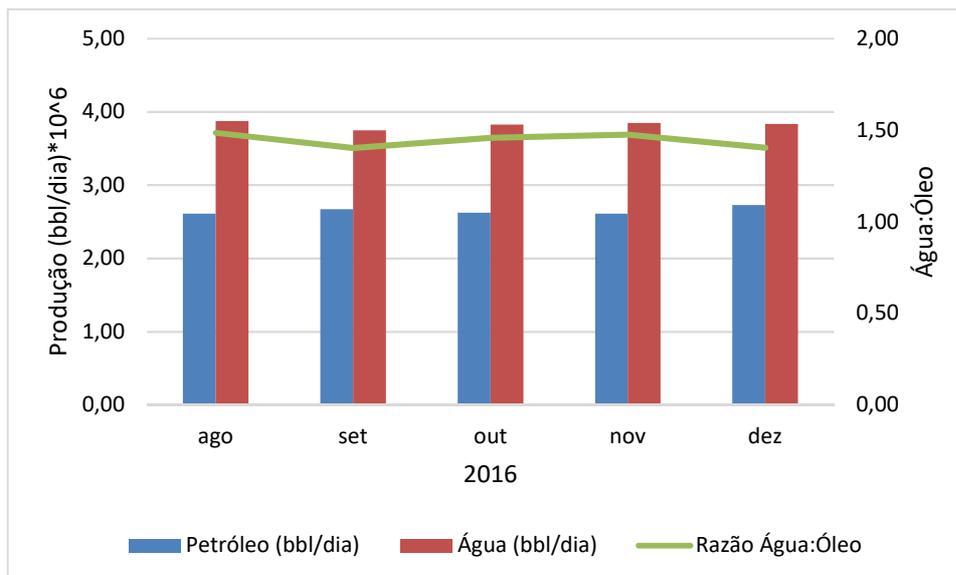


Fonte: (WESCHENFELDER, 2015)

Figura 2-4: Representação do ciclo de água envolvido no processo de produção de petróleo em unidades marítimas.

À medida que a taxa de óleo diminui devido ao amadurecimento do poço, outras zonas podem ser abertas para manter a taxa de produção de óleo, como resultado, a produção de água também aumenta (FAKHRU'L-RAZIA, PENDASHEHA, *et al.*, 2009).

O gráfico da Figura 2-5 apresenta os volumes de produção de petróleo e água de produção no Brasil nos meses de agosto a dezembro de 2016. Os dados são da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível e contemplam os valores de exploração em campos terrestres e marítimos. A média da razão água/óleo é de 1,45, indicando que, para cada barril de petróleo explorado, cerca de um barril e meio de água de produção são gerados.



Fonte: Elaboração própria. Dados: (ANP, 2017)

Figura 2-5: Produção de petróleo e de água de produção no Brasil meses de agosto a dezembro de 2016.

A água de produção é composta por óleo dissolvido e disperso, minerais, aditivos químicos, sólidos suspensos e gases dissolvidos como o CO₂, O₂ e H₂S resultantes da atividade bacteriana e reações químicas (HANSEN e DAVIES, 1994). Dentre os aditivos químicos adicionados, destacam-se inibidores de corrosão, emulsificantes, inibidores de precipitação e viscosificante (SCHLUMBERGER, 2017). A concentração desses químicos varia de plataforma para plataforma e são adicionados para melhorar a separação do óleo e água (HANSEN e DAVIES, 1994).

Os produtos químicos orgânicos mais abundantes na maioria das águas de produção são ácidos orgânicos de baixo peso molecular e hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos. As concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos totais e de alquilfenóis de peso molecular mais elevado variam tipicamente entre 0,040 e 3 mg/L. Os metais mais frequentemente presentes na água de produção em concentrações elevadas, em relação à água do mar, incluem bário, ferro, manganês, mercúrio e zinco (LEE, NEFF e DEBLOIS, 2011).

Dependendo da composição química da água de produção, esta poderá favorecer a formação de precipitados salinos que poderão se depositar nas tubulações dos poços de coleta formando incrustações de difícil remoção, ocasionando paradas ou danos ao processo, com impactos significativos nos custos e tempo da produção. Com isso, faz-se necessário o uso de aditivos químicos (RIBEIRO, MANTOVANI, *et al.*, 2013).

Diferentes surfactantes, ou tensoativos, são adicionados à água de injeção, visto que sua estrutura molecular possui caráter polar e apolar, favorecendo a formação de emulsão água/óleo. Tais compostos são adicionados durante a exploração de petróleo, porém, muitas vezes, alguns compostos naturalmente presentes no petróleo e na água de formação atuam como agente de superfície (SHENG, 2011).

Em perfurações de petróleo sensíveis ao contato com água, torna-se necessária a utilização de fluidos de perfuração base óleo. O processo de adsorção do surfactante catiônico é governado principalmente por mecanismo de troca catiônica e interações hidrofóbicas. São moléculas com cargas positivas e em sua cadeia geralmente estes sistemas são sais halogenados quaternários de amônio, como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). (COSTA, SILVA, *et al.*, 2012).

Como água e óleo tem diferentes viscosidades, é necessário o uso de compostos com propriedades mecânica e hidrofílica que resultam no aumento da viscosidade da água de produção de petróleo. A poliacrilamida é um material sintético polimérico constituídos por uma ou mais redes tridimensionalmente estruturadas, formadas por cadeias macromoleculares interligadas por ligações covalentes ou interações físicas que em condições específicas podem absorver grande quantidade de água. Possui excelente propriedades mecânica e hidrofílica, o que resulta no aumento da viscosidade do fluido (BORTOLIN, AOUADAIL e LONGOII, 2012).

2.3 Legislação ambiental para água de produção de petróleo

2.3.1 No Brasil

Ao longo dos anos, o Brasil vem apresentando um amadurecimento nas políticas ambientais e demonstrando maior preocupação com a preservação dos recursos hídricos, seus usos e descarte de efluentes.

Com o objetivo de assegurar às próximas gerações a disponibilidade de água com padrão de qualidade adequados, conscientizar quanto a utilização racional e prevenir contra eventos hidrológicos críticos, tanto de origem natural, quanto de uso inadequado, o governo federal brasileiro aprovou em 1997 a lei nº 9433, conhecida como Política Nacional de Recursos Hídricos. Destaca-se ainda que, em situações de escassez, o uso dos recursos hídricos deve ser destinado ao consumo humano e à dessedentação de animais, além de recomendar que a gestão dos recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas (BRASIL, 1997).

Esta lei, também conhecida como a “Lei das águas”, completa 20 anos em 2017 e ressalta-se que a gestão dos recursos hídricos no Brasil interliga-se com as orientações já consolidadas pela comunidade internacional, resultantes dos avanços científicos e tecnológicos (ANA, 2017).

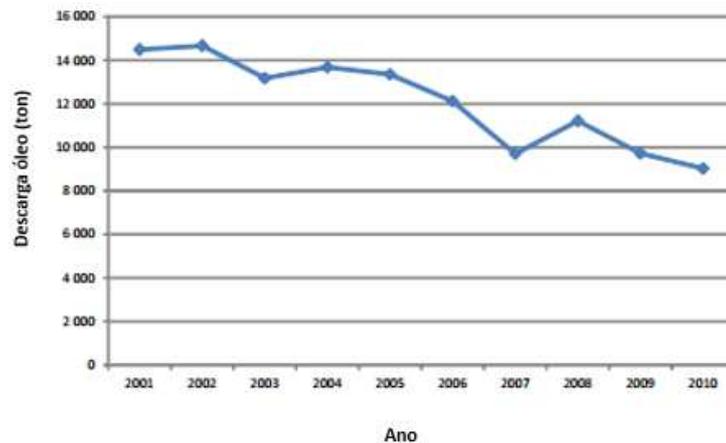
Como visto anteriormente, há uma grande diversidade de componentes na água de produção e, destacam-se as condições de lançamento de efluentes contempladas na Resolução 430, publicada em 2011 pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em substituição à Resolução 357/2005. Esta determina que os efluentes 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).

Em 2007, o Conselho Nacional do Meio Ambiente publicou a Resolução nº 393 que dispõe sobre o descarte de água de produção em plataformas de petróleo e gás natural. Esta legislação determina que o descarte de água de produção de petróleo deverá obedecer à concentração média mensal de teor de óleos e graxas (TOG) de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Adicionalmente, o descarte de água de produção em um raio inferior a dez quilômetros de unidades de conservação e a cinco quilômetros de áreas ecologicamente sensíveis é proibido (BRASIL, 2007).

2.3.2 No mundo

Na maior parte dos países com atividade de exploração de petróleo, o limite de descarga de concentração de óleos e graxas na água de produção no mar é de 40 mg/L. Porém, diante de um aumento nas preocupações ambientais fez com que muitos países implementassem normas reguladoras mais rigorosas. Na Austrália, a descarga permitida de óleos e graxas na água de produção é de 30 mg/L e a China agora estabelece os limites médios mensais de TOG e DQO em 10 e 100 mg/L, respectivamente. Nos Estados Unidos, o limite é de 29 mg/L para os estados da região OCS (*Outer Continental Shelf*), que incluem, Golfo do México, Alasca, Pacífico e Atlântico (CHEN e IGUNNU, 2012).

Em 2001, a Convenção para a Proteção do Meio Marinho do Atlântico Nordeste (OSPAR), que atua desde 1992 formada pelos países Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Islândia, Irlanda, Luxemburgo, Holanda, Noruega, Portugal, Espanha, Suécia, Suíça e Reino Unido, firmou um acordo com os países participantes visando a redução de 15% de descarga de óleos e graxas no mar e limitando a 30 mg/L a concentração máxima de TOG na água de produção tratada (OSPAR, 2012). As ações propostas por esta convenção apresentaram redução notória no que tange à descarga de óleos e graxas totais desses países entre 2001 e 2011, conforme apresentado na Figura 2-6. Em 09 anos, o descarte de óleo ao mar reduziu de valores superiores a 14000 para 9000 toneladas.



Fonte: (OSPAR, 2013)

Figura 2-6: Descarga de óleos e graxas em toneladas realizada pelos países do Atlântico Nordeste.

A Tabela 2-2 apresenta os limites médios de óleos e graxas na água de produção para descarte em meio marítimo dos países e regiões que não foram citados acima.

Tabela 2-2: Parâmetros para lançamento de água de produção *offshore*.

Fonte: Adaptado de (STEWART e ARNOLD, 2011)

Países	Limite máximo descarte (mg/L)	Aplicação
Equador e Colômbia	30,0	Todas as unidades
Argentina, Venezuela e Indonésia	25,0	Todas as unidades
Malásia e Oriente Médio	15,0	Novas unidades
Nigéria, Angola, Camarões e Costa do Marfim	30,0	Todas as unidades
Tailândia, Brunei	50,0	Todas as unidades
	30,0	Todas as unidades

Visto que, além de óleos e graxas totais, a água de produção contém outros contaminantes como metais pesados, hidrocarbonetos aromáticos e alquilfenóis e aditivos, em 2012 a Convenção para a Proteção do Meio Marinho do Atlântico Nordeste adotou uma recomendação para uma Abordagem Baseada no Risco para as descargas de água de produção de instalações *offshore*. O objetivo é que, até 2020, todas as instalações com descargas de água de produção na zona marítima OSPAR tenham sido avaliadas para

determinar o nível de risco de contaminação e que serão tomadas medidas para reduzir o risco das substâncias mais perigosas (OSPAR, 2013).

2.4 Caracterização água de produção de petróleo

2.4.1 Avaliações físico químicas e toxicológicas

A composição orgânica e inorgânica da água de produção pode variar de acordo com as características geológicas e tempo de vida do poço de petróleo. De forma resumida, a Tabela 2-3 apresenta alguns parâmetros presentes na literatura e, para melhor avaliação da água e os desafios para atender a legislação brasileira vigente, foram acrescentadas os limites permitidos e a legislação a qual se referencia.

Tabela 2-3: Compostos e características típicas de água de produção de petróleo.

Fonte: Adaptado de (CHEN e IGUNNU, 2012) (GUERRA , *et al.*, 2011) (BRASIL, 2011).

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Limite CONAMA 430/2011
Densidade (kg/m ³)	1014	1140	
Condutividade (µS/cm)	4200	58600	
Tensão superficial (dyn/cm)	43	78	
pH	4,3	10,0	5 – 9
COT (mg/L)	0	1500	
DQO (mg/L)	0	1220	
SST (mg/L)	1,2	1000	1,0
TOG (mg/L)	2	565	
Voláteis (BTX; mg/L)	0,39	35	1,2 (Benzeno) 1,2 (Tolueno) 1,6 (Xileno)
Fenol (mg/L)	0,009	23	0,5
Cálcio (mg/L)	13	25800	
Sódio (mg/L)	132	97000	
Potássio (mg/L)	24	4300	
Magnésio (mg/L)	8	6000	
Alumínio (mg/L)	310	410	
Ferro (mg/L)	<0,1	100	15,0
Boro (mg/L)	5	95	5,0
Cloretos (mg/L)	80	200000	
Sulfeto (mg/L)	<2	1650	1,0
N amoniacal (mg/L)	10	300	20,0

Estudos de monitoramento de composição detalhada e variabilidade temporal - foram realizados em 1996, 2001 e 2006 nas Bacias de Campos, Santos e Ceará a fim de realizar caracterização química e toxicidade da água de produção de plataformas *offshore*. Os resultados médios para aproximadamente 50 amostras são apresentados nas Tabelas 2-4, 2-5 e 2-6. Estes resultados brasileiros são semelhantes aos do Mar do Norte, Golfo do México, Austrália e outras regiões do mundo. Em 2005, o volume total médio de água de produção descarregado no mar no litoral brasileiro foi de 73 milhões de m³ / ano, representando menos de 3% do volume de AP descarregados em outros oceanos no mundo (LEE, NEFF e DEBLOIS, 2011).

Tabela 2-4: Resultados médios avaliação físico-química da água de produção das bacias de Campos, Santos e Ceará.

Fonte: (LEE, NEFF e DEBLOIS, 2011) Adaptado

Parâmetro	Resultado	Unidade
Nitrogênio Amoniacal	70,00	mg/L
Bário	1,30	mg/L
Ferro	7,40	mg/L
BTEX	4,70	mg/L
HAP	0,53	mg/L
TPH	28,00	mg/L
Fenóis	1,30	mg/L
226 Ra	0,15	Bq/L
228 Ra	0,09	Bq/L

Tabela 2-5: Resultados médios toxicidade aguda da água de produção das bacias de Campos, Santos e Ceará.

Fonte: (LEE, NEFF e DEBLOIS, 2011) Adaptado

Parâmetro	Resultado	Unidade
<i>Mysidopsis juniae</i>	3,57%	CL ₅₀ 96h
<i>Artemia sp</i>	52,55%	CL ₅₀ 48h
<i>Skeletonema costatum</i>	8,43%	CL ₅₀ 72h
<i>Vibrio fischeri</i>	16,05%	CL ₅₀ 15min

CL₅₀: Concentração letal que causa efeito agudo a 50% dos organismos nas condições de ensaio

Tabela 2-6: Resultados médios toxicidade crônica da água de produção das bacias de Campos, Santos e Ceará.

Fonte: (LEE, NEFF e DEBLOIS, 2011) Adaptado

Parâmetro	Resultado	Unidade
<i>Lytechinus variegatus</i>	1,30%	CENO

CENO: Concentração de Efeito Não Observado: maior concentração do efluente que não causa efeito deletério

Para o ambiente marinho e estuarino, os ensaios ecotoxicológicos normatizados pela Associação Brasileira de Normas Técnica (ABNT) sugerem a utilização dos seguintes organismos: *Mysidopsis juniae* (microcrustáceos), a bactéria *Vibrio fisheri* e os ouriços-do-mar *Lytechinus variegatus* e *Echinometra lucunter* (ABNT, 2011). No entanto, a espécie mais utilizada no Brasil para ensaios de toxicidade aguda com hidrocarbonetos do petróleo principalmente, benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos (BTEX), é o *Mysidopsis juniae* (NASCIMENTO, SANTOS, *et al.*, 2015).

2.5 Tecnologias para tratamento de água de produção de petróleo

Os diversos tratamentos para a água de produção podem variar entre físicos, químicos e biológicos. Em plataformas, devido a área limitada para grandes instalações, são usados sistemas mais compactos. Apesar das tecnologias já desenvolvidas, os tratamentos atuais não são capazes de remover pequenas partículas de óleos suspensas e compostos dissolvidos. Alguns tratamentos têm custo elevado e produzem lodo com substâncias tóxicas e perigosas, precisando de um segundo tratamento (FAKHURU'L-RAZIA, PENDASHEHA, *et al.*, 2009).

O tipo de processo a ser adotado para o tratamento depende dos compostos que se deseja remover, por exemplo: remoção de óleo sob forma dispersa; remoção de compostos orgânicos solúveis; desinfecção, para remoção de bactérias e algas; remoção de sólidos suspensos, turbidez e areia; remoção de gases dissolvidos, como gases de hidrocarbonetos leves, CO₂ e H₂S; dessalinização, para remoção de sais dissolvidos, sulfatos, nitratos e agentes de incrustação; abrandamento, para remoção de dureza em excesso; remoção de compostos diversos, e ajuste da razão de adsorção de sódio. O tratamento a ser escolhido depende do destino final pretendido para a água de produção tratada que pode ser descarte, injeção ou reúso (MOTTA, BORGES, *et al.*, 2013).

Dentre as principais aplicações da água de produção apresentadas na Tabela 2-7, a reinjeção é a única opção viável para reúso desta água em campos marítimos, evitando o

descarte de elevados volumes ao mar. Para reservatórios em que o fluido injetado escoar sem grandes perturbações, as exigências de qualidade da água acabam sendo menos onerosas, uma vez que o processo clássico de tratamento, envolvendo hidrociclones e flutuadores, é normalmente suficiente; em contrapartida, para reservatórios com baixa permeabilidade, geralmente associados a rochas carbonáticas, a remoção de partículas com dimensões inferiores a 5 µm pode ser necessária, exigindo, em casos como esse, o emprego de processos de filtração (JUDD, QIBLAWEY, *et al.*, 2014).

Tabela 2-7: Requisitos de qualidade da água em função de sua aplicação.

Fonte: (WESCHENFELDER, 2015)

Aplicações	Óleos e graxas (mg/L)	Sólidos suspensos (mg/L)	Sólidos dissolvidos (mg/L)	Principais preocupações
Descarte no mar	29	-	-	Impactos ambientais
Reinjeção	<5	<1	-	Danos na formação
Irrigação	0	-	500 - 2000	Salinidade, elementos químicos, cloro residual e nutrientes
Água de refrigeração	-	-	<2700	Corrosão, crescimento microbiano e incrustação
Processos químicos	-	-	<1000	Turbidez, sólidos suspensos e sílica

2.5.1 Tratamentos atuais para a água de produção de petróleo

Diferentes tratamentos para remoção das partículas em suspensão e dissolvidas na água de produção de petróleo vem sendo utilizadas. Como tais partículas possuem diâmetros distintos, o tratamento a ser escolhido varia conforme a aplicação da água tratada (FREITAS, 2016).

Atualmente, os processos de separação por membranas têm se destacado no tratamento de água de produção, especialmente pela qualidade da água tratada, que, em alguns casos, pode ser utilizada como água para injeção em poços de exploração. Contudo, alguns problemas operacionais podem ocorrer, especialmente em função das características deste efluente e do seu potencial para incrustação na membrana (WESCHENFELDER, 2015).

O tratamento de água de produção de petróleo em membrana cerâmica (óxido de zircônio) de ultrafiltração foi estudado por Weschenfelder *et al.*, (2015) em uma unidade com capacidade de tratamento de até 8 m³/h e operando a 2,0 bar por 50 horas. Inicialmente com fluxo de 700 L h⁻¹ m⁻², após 5 horas foi observado que o fluxo iniciou um processo de estabilização com o tempo, mantendo-se na ordem de 300 L h⁻¹ m⁻². O permeado apresentou teor de óleos e graxas na faixa de 1 a 3 mg L⁻¹ e sólidos suspensos inferior a 1 mg L⁻¹, atendendo desta forma os requisitos para reúso (reinjeção em reservatórios).

A Tabela 2-8 apresenta operações unitárias aplicadas ao tratamento de água de produção de petróleo.

Tabela 2-8: Equipamentos para tratamento de água de produção.

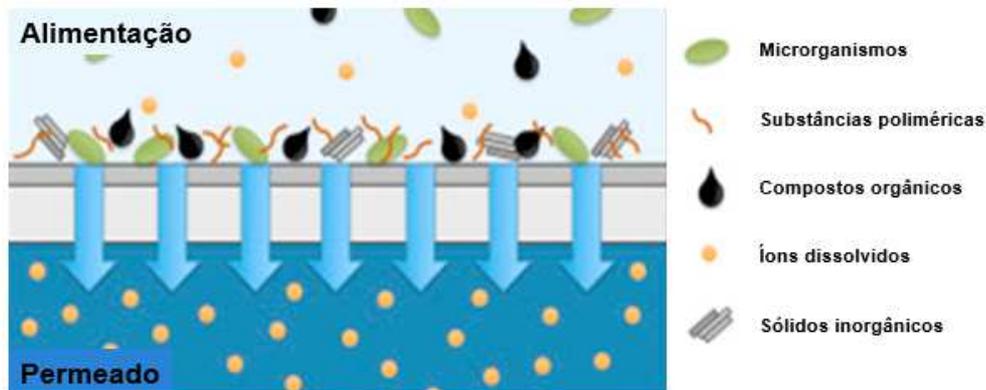
Fonte: (STEWART e ARNOLD, 2011) Adaptado

Métodos	Vantagem	Desvantagem
Separação gravimétrica	Econômico	Baixa eficiência
Flotação por ar	Manuseio de altas concentrações de lama	Uso de agentes químicos e formação de resíduo
Filtração	Remoção de sólidos grosseiros	Necessário retro-lavagem
Coagulação/sedimentação	Remoção de alta concentração de sólidos suspensos	Uso de agentes químicos, remoção e disposição lama. Alto custo
Ultrafiltração	Remoção de óleo solúvel	Baixas taxas de fluxo; redução vida
Carvão ativado	Remoção óleo livre e solúvel e íons	Regeneração/descarte. Custo elevado

2.5.2 Filtração por membrana

Os processos de separação por membranas podem ser utilizados em uma ampla variedade de aplicações. São operados em escoamento tangencial (fluxo cruzado), no qual a solução flui paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma (JUDD e JEFFERSON, 2003).

A força motriz capaz de promover o transporte de espécies através da membrana é o gradiente de pressão. O processo de filtração por membranas seletivas é classificado conforme o tamanho dos poros das membranas, são elas: microfiltração, aplicado a separação de partículas suspensas, ultrafiltração, muito utilizada para a filtração de macromoléculas, nanofiltração, para compostos iônicos e osmose reversa para permeação de água. A Figura 2-7 mostra uma representação dos compostos retidos em membrana de ultrafiltração (BELLA, POYNOR, *et al.*, 2016).



Fonte: Adaptado de BELLA, *et al.* (2016)

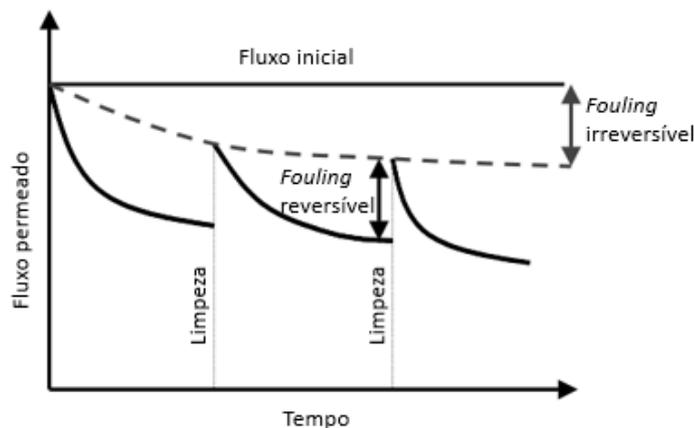
Figura 2-7: Representação de membrana seletiva.

Membranas podem ser fabricadas com dois tipos de material, conforme a sua aplicação. No caso de membranas cerâmicas ou inorgânicas, onde sílica e óxidos metálicos fazem parte da composição, apresentam maior resistência a altas temperaturas e estabilidade química. As membranas poliméricas, tem custo de produção menor, porém não são resistentes a temperaturas elevadas (ALPATOVA, KIM, *et al.*, 2014). A água de produção vem à superfície na temperatura de 80 °C, fator importante para a sua estabilidade, com isso, membranas cerâmicas tendem a ser a melhor opção (WEBB, NORTH, *et al.*, 2009).

Apesar da eficiência de remoção de partículas menores que 10 µm, todas as membranas são suscetíveis ao processo de incrustação, no qual há uma formação de camada de óleo, sólidos e componentes da água devido ao acúmulo destes solutos rejeitados pela membrana. Como consequência, forma-se uma camada na interface da mesma que oferece

uma resistência adicional à transferência de massa (DICKHOUT, MORENO, *et al.*, 2017). Com isso, o fluxo tende a reduzir, aumentando os custos operacionais do tratamento e, nesta condição deve-se promover a contra-lavagem da membrana de maneira a remover os sólidos acumulados. As membranas também podem ser limpas com produtos químicos e o lodo ou efluente gerado deve ser tratado antes da disposição final. Dentre os produtos químicos utilizados para a limpeza (*clean-in-place*) das membranas de filtração, destacam-se: dodecil sulfato de sódio (detergente aniônico, pH = 9,4), EDTA (pH = 11) e NaOH (pH = 11) (ZHAO, MINIER-MATAR, *et al.*, 2017) .

A incrustação em membranas é percebida pelo declínio do fluxo de permeado, e pode ser reversível ou irreversível. Após a aplicação de limpeza na superfície da membrana, a camada que impedia a filtração é removida e um novo ciclo de filtração é iniciado. Já o irreversível é causado pela adsorção física ou química de compostos nos poros da membrana, reduzindo a sua vida útil (FAIBISH e COHEN, 2001). Tal fenômeno está representado na Figura 2-8 e, o processo de incrustação, suas causas e alternativas para redução serão apresentadas no item 2.5.3.



Fonte: (FAIBISH e COHEN, 2001) Adaptado.

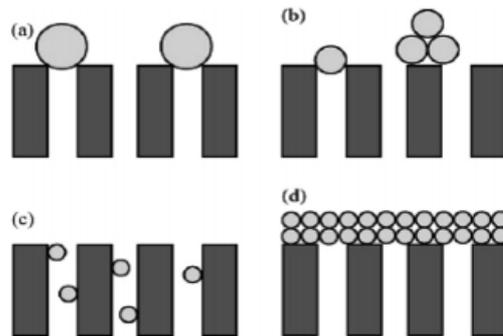
Figura 2-8: Representação *fouling* reversível e irreversível em membrana

2.5.3 O processo de incrustação em membranas

A incrustação na superfície das membranas pode ocorrer de quatro formas e simultânea, representados na Figura 2-9, a saber: a) bloqueio completo, uma partícula maior causa o bloqueio do poro; b) bloqueio intermediário, uma camada de partículas ou gotículas de óleo se acumulam nos poros, limitando sua área de filtração; c) bloqueio padrão, as partículas se depositam no interior dos poros; d) filtração na torta, ocorre quando uma camada

de compostos de deposita na superfície. Neste caso, não há um bloqueio completo dos poros, mas a capacidade de filtração fica limitada (ABBASI, SEBZARI, *et al.*, 2012).

Há ainda a proposta de um quinto mecanismo, aplicado ao processo de filtração de água de produção, a chamada camada de óleo, caracterizado por uma camada contínua de óleo e a formação de uma fina camada na superfície do poro, reduzindo o seu diâmetro (DICKHOUT, MORENO, *et al.*, 2017).



Fonte: (ABBASI, SEBZARI, *et al.*, 2012)

Figura 2-9: Representação da incrustação em membrana, sendo a – bloqueio completo; b – bloqueio intermediário; c - bloqueio padrão; d – filtração na torta.

Fatores físico-químicos como pH e concentração de cátions bivalentes podem influenciar significativamente na formação de incrustação em presença de compostos orgânicos. Quanto menor o pH, a formação de incrustação aumenta devido à diminuição da repulsão eletrostática entre a matéria orgânica e a superfície das membranas. A uma elevada concentração de cátions bivalentes, compostos com afinidade por grupos funcionais aniônicos da matéria orgânica presente, reagem entre si neutralizando-se e formando complexos que se depositam, impactando no fluxo de permeado na filtração (JU, HONG e HONG, 2015).

Parâmetros como a velocidade de escoamento e pressão através da membrana influenciam a incrustação orgânica, resultando em alterações na performance da filtração. O cisalhamento promovido pelo escoamento cruzado (fluxo tangencial) é eficaz para o controle do *fouling*, por reduzir a espessura da camada limite, e, conseqüentemente, a deposição de partículas sobre a superfície da membrana. O emprego de pressão transmembrana acima de 2,0 bar, para membranas de poros de 0,2 μm , afeta fortemente a qualidade do permeado, pois a aceleração do transporte de gotículas de óleo para a superfície da membrana, maximiza a deposição e aumenta o teor de óleo na corrente do permeado (WESCHENFELDER, BORGES e CAMPOS, 2015).

O estudo do índice de incrustação, muitas vezes descrito na literatura como *fouling index*, é necessário para prever o comportamento da filtração de determinado fluido e poder

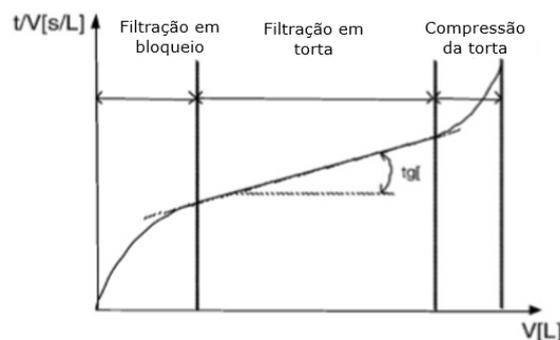
propor pré-tratamentos para mitigar os efeitos da incrustação. O *silt density index* (SDI) e *modified fouling index* (MFI) são mundialmente usados para estudar o potencial de incrustação da água a ser tratada por filtração (ALHADIDI, BLANKERT, *et al.*, 2011).

O ensaio de SDI é baseado na filtração em membrana de 0,45 µm a pressão constante de 207 kPa (30 psi). O grau de bloqueio dos poros é expresso pelo percentual de diminuição do fluxo de permeado por minuto. Trata-se de um método simples aplicado nos últimos 50 anos de modo a verificar a tendência de incrustação de membranas seletivas. Porém o ensaio apresenta limitações como por exemplo: não há correção de temperatura do fluido, é recomendado para turbidez de até 1 NTU, com isso, não é aplicado para águas com alta concentração de sólidos suspensos, não há correlação linear entre coloides / sólidos suspensos, não são testados os potenciais de incrustação de partículas com diâmetro inferior a 0,45 µm e não é baseado em nenhum mecanismo de filtração. O cálculo, apresentado na equação 2-1 é determinado pelo tempo necessário para filtrar os primeiros 500 mL (t_1) e o tempo para filtrar mais 500 mL (t_2) após o tempo de teste (T), normalmente de 15 minutos (SALINAS-RODRIGUEZ, AMY, *et al.*, 2015).

$$SDI = \left(\frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{T} \right) \times 100$$

Equação 2-1

O *modified fouling index* (MFI) trata-se de um método com ensaio similar ao SDI, porém o MFI é obtido graficamente a partir da curva t/V versus V , onde t é o tempo necessário para obter o volume (V) de permeado. A Figura 2-10 apresenta as fases da filtração e pode-se observar a deflexão no gráfico denominada compressão da torta, destaque também para o coeficiente angular ($\text{tg}\alpha$), que é obtido a partir da regressão linear dos dados dos ensaios (ALHADIDI, KEMPERMAN, *et al.*, 2011).



Fonte: Adaptado de ALHADIDI, KEMPERMAN, *et al.*, 2011

Figura 2-10: Representação gráfico t/V versus V . Cálculo de $\text{tg}\alpha$.

A equação 2-2 apresenta a forma de cálculo do MFI, demonstrando que este é proporcional a concentração de matéria suspensa no fluido, descrita como concentração de sujidades. Um valor de MFI <1 corresponde a um SDI <3 e pode ser considerado suficiente baixo para controle de incrustação de coloides e particulados (CHOI, VIGNESWARAN e LEE, 2016).

$$MFI = \frac{\alpha C_s \eta}{2 \Delta P S_m^2}$$

Equação 2-2

Onde:

α – resistência específica da torta

C_s – concentração de sujidades

η - viscosidade do fluido

ΔP – pressão transmembrana

S_m – área superficial da membrana

A equação 2-2 apresenta uma combinação do índice de incrustação que ocorre nas diferentes etapas de *fouling* da membrana. No bloqueio de filtração, quando a partícula bloqueia o poro da superfície filtrante, a equação do índice de incrustação é dada pela equação 2-3. No caso de bloqueio da filtração, uma relação linear é esperada e se, o bloqueio for total, o fluxo de permeado é interrompido e temos $dV/dt = 0$ (SCHIPPERS e VERDUN, 1980).

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\eta} \left(\frac{1}{R_{f_0}} - \frac{nV}{k} \right)$$

Equação 2-3

Onde:

V – volume de filtrado

T - tempo

η - viscosidade do fluido

ΔP – pressão transmembrana

R_{f_0} – Resistência da membrana limpa

n – número de partículas por unidade de volume

k – constante (depende da estrutura da membrana)

Ainda segundo os autores Schippers e Verdun (1980), em filtração por torta (gel filtração) a equação de variação do volume com tempo é dada pela equação 2-4:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{\eta} \left(\frac{\Delta P \cdot A}{(R_f + R_k)} \right)$$

Equação 2-4

Onde:

R_k - Resistência da torta

A – área superficial da membrana

Se não houver compressão na torta, $R_k = \frac{V}{A} \cdot I$, sendo I a medida de potencial de incrustação da água. Combinando as equações acima citadas e integrando a diferencial de pressão constante, tem-se segundo a equação 2-5:

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta R_f}{\Delta P A} + \frac{\eta V I}{2 \Delta P A^2}$$

Equação 2-5

Assim, após a regressão linear dos dados, o coeficiente linear representa a resistividade da torta e o angular, o MFI.

2.5.4 Estudos de pré-tratamento de água de produção de petróleo

Visto que o processo de incrustação pode ocorrer durante a etapa de filtração em membranas seletivas, opções de pré-tratamentos para a água de produção vem sendo estudadas.

Considerando que a água de produção possui compostos biodegradáveis, Ozgun, *et al.* (2012), estudou o uso de um biorreator aerado foi utilizado em escala de bancada como pré-tratamento da água de produção para posterior nanofiltração e osmose reversa. Os resultados mostraram uma redução de 70% de TOG e 83% de DQO apenas com o tratamento MBR. Com isso, o fluxo de permeado aumentou consideravelmente, contribuindo para o aumento do ciclo de filtração da membrana.

Uma outra opção avaliada pelos autores foi o uso de membranas em série, sendo o pré-tratamento membranas com poros maiores como a ultrafiltração, apresentando redução similar de TOG, porém apenas 23% de remoção de DQO. Com isso, o uso do biorreator foi mais eficiente na redução de condutividade, carga orgânica e óleos e graxas (OZGUN, ERSAHIM, *et al.*, 2012).

Em uma publicação recente, Kose-Mutlu *et al.* (2017) verificou o uso de carvão ativado, em sua forma pó e granular, em escala de bancada para minimizar os efeitos de incrustação em membrana de nanofiltração e osmose reversa. O carvão foi aplicado combinado com microfiltração e, devido a sua capacidade de adsorção de matéria orgânica e íons em solução, os resultados demonstraram uma remoção efetiva de demanda química de oxigênio e condutividade, resultando em uma menor taxa de incrustação nas membranas de nanofiltração e osmose, sendo que, esta última, gera um permeado com característica de água potável, podendo ser utilizada em irrigação.

Com isso, o carvão ativado também é um processo efetivo para a melhoria no processo de filtração, porém uma de suas limitações é a perda de atividade e necessidade de regeneração e descarte, em caso de expressiva redução de sua eficiência de adsorção (KOSE-MUTLU, ERSAHIN, *et al.*, 2017).

Como a incrustação pode ser causada pelo depósito de microrganismos na superfície das membranas, o uso de ozonização e da cloração como pré-oxidação de água, com elevada concentração de microalgas e cianobactérias, foram estudadas por Modardo, *et al* (2006) como opções de pre-tratamento da água de produção. Em relação aos trialometanos, por exemplo, a aplicação da pré-ozonização com 2 mgO₃ /L reduziu em até 50% a formação desses compostos quando comparado ao emprego da pré-cloração.

O emprego da ozonização demonstrou ser uma excelente alternativa para o pré-tratamento de água com elevada concentração de microalgas e cianobactérias, para posterior nanofiltração e descarte ao meio marítimo (MONDARDO, SENS e MELO FILHO, 2006).

Muitas vezes, mais de uma operação unitária é necessária para poder atingir os padrões de tratamento e qualidade da água após o tratamento. Por exemplo, Jiménez *et al.*, (2017) por meio de um ensaio de escala de bancada, coagulantes apresentaram bons resultados na remoção de turbidez e óleos e graxas, porém o tempo de sedimentação foi elevado e os demais contaminantes não foram tratados. Ao processo de coagulação, foram adicionadas microesferas para auxiliar na flotação, representando uma redução de 90% de turbidez e 85% de óleos de graxas.

Após a separação das fases, a água de produção foi submetida ao processo oxidativo avançado, demonstrando uma eficiência de remoção de 95% de fenóis, resultando em água conforme a legislação para descarte (JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.*, 2017).

Ainda que muitos pré-tratamentos estejam disponíveis na literatura, o processo oxidativo avançado vem se revelando uma excelente opção para a água de produção de petróleo.

2.5.5 Processo Oxidativo Avançado

Nos últimos anos, os estudos de aplicação de processo oxidativo avançado tem aumentado devido a sua diversidade de aplicações. Tal fato foi verificado ao se usar o termo de busca direcionado “*Advanced Oxidation Processes*” na base de busca mundial Web of Science, para os anos de 2006 a 2015 foram publicados 5411 artigos sobre este tema e o Brasil representa 6 % deste valor. Em 2016, foram depositadas mundialmente 115 patentes, número cinco vezes superior à quantidade de patentes de 2006, conforme Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI) – entidade Brasileira responsável pelo registro de patentes. Tais fatos demonstram um crescimento expressivo no cenário científico deste assunto. (ARAÚJO, ANTONELLI, *et al.*, 2016)

A complexidade e dificuldades de tratamento dos efluentes e águas têm levado à busca de novos métodos de tratamento desses rejeitos. Desta forma, os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem como uma boa alternativa e caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais livres. O principal mecanismo dos POA é a geração de radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$), um agente com alto potencial oxidante ($E = 2,80 \text{ V}$, Tabela comparativa 2-9), são livres e altamente reativos. Esses radicais são eficazes na destruição de produtos químicos orgânicos porque são eletrófilos e reativos. Os mesmos reagem de forma rápida e não seletiva com quase todos os compostos orgânicos. (MARTINS, SILVA, *et al.*, 2011)

Tabela 2-9: Potencial padrão de redução de compostos oxidantes.

(ARAÚJO, ANTONELLI, *et al.*, 2016) Adaptado

Composto oxidante	$E^0 \text{ (V)}$
Radical hidroxila, $\text{HO}\bullet$	+2,80
Ozônio, O_3	+2,07
Peróxido de hidrogênio, H_2O_2	+1,77
Hipoclorito, ClO^-	+1,43
Radical Peridroxil, $\text{HO}_2\bullet$	+1,42
Cloro, Cl_2	+1,36
Oxigênio, O_2	+1,23

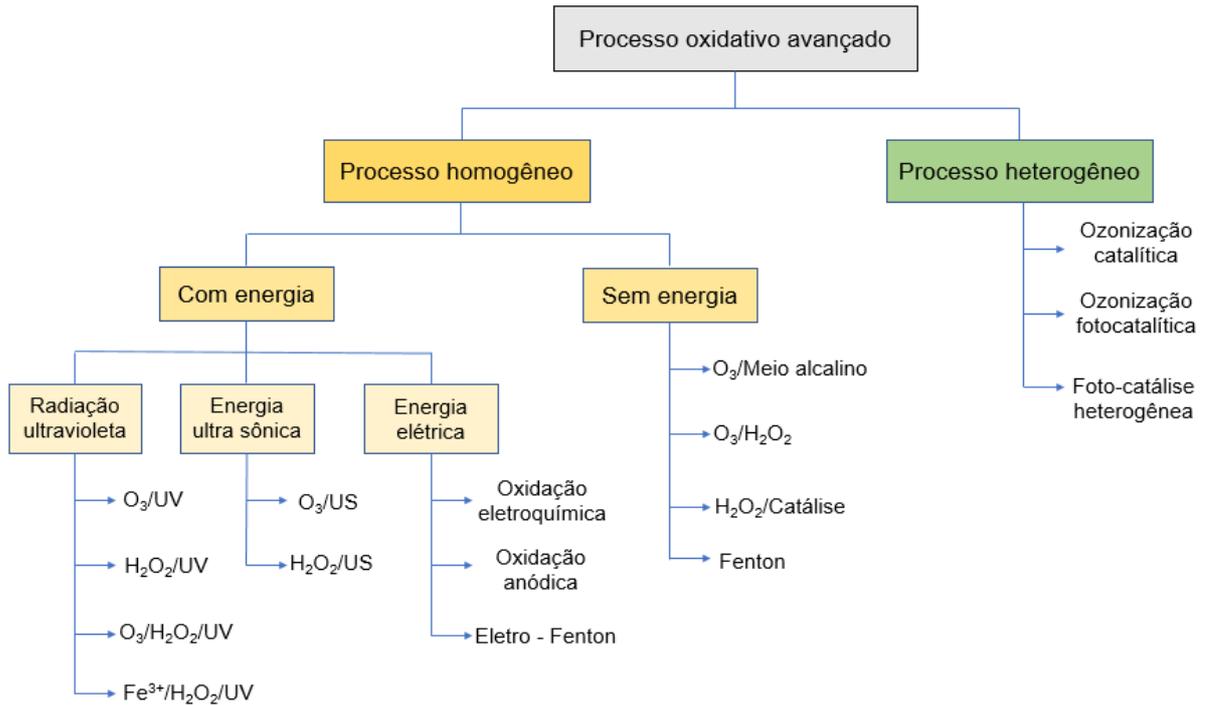
Vários processos são utilizados para a geração do radical hidroxila, tais como: ozonização em meio básico (O_3/OH^-), fotocatalise heterogênea (TiO_2/UV), reagente de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+$), foto-Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}^+/\text{UV}$) e peroxidação assistida com luz ultravioleta

(H₂O₂/UV). Dentre os POAs, a H₂O₂/UV oferece como vantagem a acessibilidade comercial do peróxido de hidrogênio, sua estabilidade térmica e armazenagem no próprio local de uso e a radiação UV ser eficiente em inativar micro-organismos como bactérias e vírus. Tais processos são apresentados na Figura 2-11 (GUIMARÃES, SANTOS, *et al.*, 2015).

Em uma revisão publicada em 2014, Fioreze *et al.*, destacam algumas vantagens associadas ao uso de tecnologias fundamentadas em Processos Oxidativos Avançados:

- Os POA's introduzem importantes modificações químicas no substrato, podendo inclusive levar a sua completa mineralização;
- Como não são seletivos, viabilizam a degradação de substratos de qualquer natureza química, sendo destaque a degradação de contaminantes refratários e tóxicos;
- Podem ser aplicados para reduzir a concentração de compostos formados em etapas de pré-tratamento, como por exemplo, aromáticos halogenados formados durante a desinfecção convencional;
- Aplicados no tratamento de contaminantes cuja concentração seja muito baixa (ppb, por exemplo);
- Na maioria dos casos, não geram resíduos, com exceção de alguns processos que podem envolver precipitação (por exemplo, óxidos férricos).

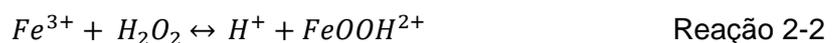
No entanto, este é um tratamento que apresenta limitações, tais como: nem todos os processos estão disponíveis em escala adequada; os custos podem ser elevados, principalmente devido ao consumo de energia e valor dos insumos; apresentam restrições de aplicação em condições de elevada concentração dos poluentes (FIOREZE, SANTOS e SCHMACHTENBERG, 2014).



Fonte: (POYATOS, MUÑINO, *et al.*, 2009) Adaptado

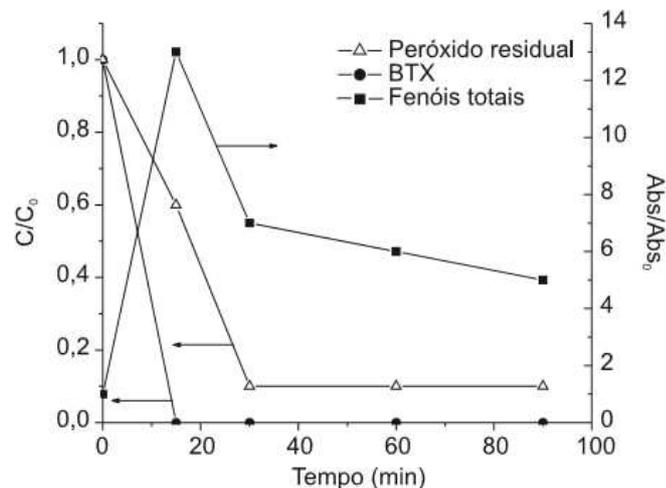
Figura 2-11: Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

Descoberto no século passado por Fenton, o reagente que leva o nome de seu descobridor, produz o radical oxidante a partir da decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido, tendo íons ferrosos (Fe^{2+}) catalisador, presentes em sais ferrosos, apresentado na reação 2-1. Este é um método atraente devido a abundância de ferro, além de não ser tóxico e fácil de trabalhar, além de não prejudicar o meio ambiente. Dependendo do pH (2,7 – 2,8) no meio reacional, pode haver reações paralelas, chamadas tipo-Fenton gerando agente oxidante com menor potencial, conforme apresentado nas reações 2-2 e 2-3 a seguir (ANDREOZZI, CAPRIO, *et al.*, 1999).



O processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) aumenta a formação de radicais hidroxila (HO^\bullet). Trata-se do processo Fenton descrito acima assistido por irradiação UV que induz a redução catalítica em soluções aquosas de H_2O_2 e de Fe^{3+} (íons férricos) a Fe^{2+} (íons ferrosos). No processo foto-Fenton também ocorre a decomposição direta de moléculas de H_2O_2 em radicais hidroxila como no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Uma alternativa para reduzir os custos econômicos do processo foto-Fenton é pelo processo foto-Fenton solar que utiliza todo o espectro eletromagnético. A degradação de benzeno, tolueno e xileno em solução aquosa com concentração inicial de 20 mg/L foi estudada a partir deste processo, demonstrando completa degradação dos substratos de partida (BTX) e dos intermediários fenólicos, em tempos de reação da ordem de 30 min (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA, *et al.*, 2005).

Ainda neste estudo, Tiburtius *et al.* (2005) a apresentam um gráfico de redução de BTX com foto-Fenton assistido por radiação solar, reações com maiores tempos, onde nota-se a redução dos compostos a serem degradados e formação de compostos fenólicos (intermediários), com pico em 20 minutos de reação, com $C_0 = 0$ e que serão posteriormente degradados pelos radicais no meio. Após a concentração de peróxido no meio atingir o equilíbrio, a degradação dos fenóis permanece de forma mais lenta, conforme gráfico da Figura 2-12.



Fonte: (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA, *et al.*, 2005).

Figura 2-12: Variação da concentração de BTXs, fenóis totais e peróxido residual (C/C_0) durante a degradação dos BTXs por processo assistido por radiação solar.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semi-condutor muito usado em fotocatalise devido às suas excelentes propriedades mecânicas, óticas e elétricas e estabilidade química. Tem baixo custo e não-tóxico e pode ser excitado, relativamente, com energia baixa de 3,2 eV, correspondendo à radiação UV-A ($\lambda < 390 \text{ nm}$). Como estes comprimentos de onda fazem parte do espectro solar, a irradiação solar pode ser usada no processo, ou seja, o TiO_2 possui

energia capaz de remover um elétron da banda de valência para a banda de condução do semicondutor na região do UV-A. Pela combinação de elétron da banda de condução o O_2 pode ser transformado em ânion superóxido ($\cdot O_2^-$), em meio ácido, conduzindo a formação adicional de $\cdot OH$. Portanto, a eficiência desse processo depende da presença de O_2 (oxigenação/aeração) e o controle de pH (COSTA, PANCOTTO, *et al.*, 2013).

Outros óxidos metálicos têm caráter semicondutor, porém o TiO_2 é o mais utilizado devido, principalmente, à sua não toxicidade, alta atividade fotoquímica, baixo custo, estabilidade em sistemas aquosos e estabilidade química em uma ampla faixa de pH. Uma aplicação da fotocatalise heterogênea é para o tratamento de água com residuais de azocorantes de indústria têxtil, compostos de cadeia longa que não são degradados biologicamente. A eficiência do POA pode atingir 96% de remoção dos compostos, se aplicado potencial de 5 V ao meio (CERVANTES, ZAIA e SANTANA, 2009).

Processos oxidativos podem ser empregados de forma combinada, de modo a garantir maior eficiência no tratamento. $O_3/UV/TiO_2$ foram testados por Correa *et al.* (2010) em ensaios de bancada para avaliar a performance na degradação de compostos presentes na água de produção que podem causar ecotoxicidade. Após 5 minutos do tratamento em batelada, a concentração de fenol reduziu em 99%, sulfitos em 53%, DQO em 37,7% e TOG em 5,2%. Aumentando-se o tempo de contato em mais 5 minutos, os resultados apresentaram-se ainda melhores: fenol 99,9%, sulfitos 97,2%, DQO 89,2%, TOG 98,2% e redução de 15% de amônia. Foi observado melhora no grau de toxicidade da água bruta e tratada, este parâmetro foi medido por ensaios com bactéria *Vibrio fischeri* e peixe, *Poecilia vivípara* (CORREA, TIEPO, *et al.*, 2010).

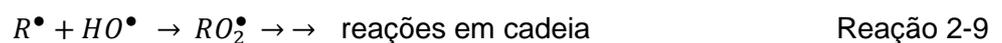
A fotólise do peróxido de hidrogênio por irradiação UV (H_2O_2/UV) é um processo que pode ocorrer naturalmente, constituindo em uma alternativa para degradar compostos orgânicos tóxicos. O H_2O_2 pode ser fotolisado por irradiação UV (equação 2-4) em comprimentos de onda de 200 a 300 nm, onde ocorre a quebra da ligação O-O gerando radicais hidroxila ($HO\cdot$). No processo combinado de ozônio e irradiação UV (O_3/UV) os radicais hidroxila ($HO\cdot$) são produzidos direta e indiretamente, aumentando a degradação da matéria orgânica a ser tratada. Em solução aquosa, o O_3 absorve irradiações UV entre 200 e 360 nm, gerando radicais hidroxila (reações 2-4, 2-5, 2-6 e 2-7) (HERNANDEZ, ZAPPI, *et al.*, 2002)





Existem dois tipos de lâmpada UV que podem ser utilizadas nesses processos, as de baixa e média pressão. As lâmpadas de baixa pressão são praticamente monocromáticas com o pico de emissão de 254 nm. Lâmpadas de emissão de energia UV em banda larga de alta intensidade e média pressão apresentam um espectro de emissão caracterizado por linhas mais alargadas e um fundo contínuo que cobre toda região UV, inclusive a faixa do ultravioleta próximo (UV-A). A 253,7 nm, o que corresponde ao comprimento de onda emitido por lâmpada de baixa pressão, e normalmente utilizada em tratamento de águas, o rendimento de produção do radical hidroxila é 1 mol HO•/mol H₂O₂. (SUBTIL, MIERZWA e HESPANHOL, 2009) (ADAK, MANGALGIRI, *et al.*, 2015)

Os radicais podem reagir com os compostos orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura molecular do mesmo. Hidrocarbonetos alifáticos (representado como RH na reação 2-8) são susceptíveis a reações de abstração de hidrogênio, produzindo radicais orgânicos (reação 2-9) que rapidamente se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxido que, por sua vez, iniciam reações oxidativas em cadeia, levando o substrato orgânico a CO₂, H₂O e sais inorgânicos. Compostos orgânicos que contêm ligações π (insaturados e aromáticos) reagem preferencialmente por adição eletrofílica, formando radicais orgânicos. Para hidrocarbonetos halogenados (RX, reação 2-10) ou que apresentam alto grau de impedimento estérico, os mecanismos de reação supracitados são desfavorecidos e predomina a transferência eletrônica. (ANDREOZZI, CAPRIO, *et al.*, 1999) (MELO, TROVÓ, *et al.*, 2009)



Como apresentado nesta revisão bibliográfica, a água de produção de petróleo é um efluente da atividade de exploração de petróleo que requer tratamento diferenciado, não

apenas para atendimento às legislações vigentes e descarte ao mar, mas também tornar o seu reúso possível, reduzindo assim o consumo de água de fontes naturais.

Para obter as características de descarte ou reúso, tratamentos físico-químicos são necessários. Os sistemas de tratamento atuais apresentam desvantagens, como o alto custo, necessidade de grandes áreas para instalação, elevado tempo de residência requerido, dentre outros. Nesse contexto, a aplicação de membranas seletivas se apresenta como uma alternativa robusta e seu uso combinado com processo oxidativo avançado, poderosa tecnologia para a redução de carga orgânica e compostos tóxicos, torna o tratamento ainda mais eficiente, permitindo aplicações futuras do permeado, devido a sua qualidade.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Ensaio em bancada

Os ensaios, testes e análises que compõem este trabalho foram realizados no Laboratório de tratamento de águas e reúso de efluentes (UFRJ) e Laboratório Pam-Membranas (COPPE – UFRJ).

3.2 Água de produção de petróleo

A água de produção utilizada para o presente estudo foi da unidade de Mossoró – Rio Grande do Norte em março de 2016. Devido as condições de armazenamento e da instabilidade da água de produção, parte dos óleos e graxas presentes ficaram aderidos nas paredes das bombonas de plástico utilizadas. Com isso, foi feito ajuste de teor de óleos e graxas com petróleo como descrito no item 3.4.1.

3.3 Aditivos químicos

Como abordado anteriormente, à água de injeção são adicionados aditivos para melhorar sua performance. No presente trabalho, foram definidos a adição de viscosificante poliácridamida e tensoativo catiônico CTAB a concentrações conhecidas e avaliação da atuação deles separadamente e combinados no processo oxidativo avançado e seus impactos na filtração por membrana seletiva. Esta adição foi realizada durante preparo da emulsão, descrito em 3.4.1.

3.4 Procedimentos experimentais

3.4.1 Preparo de emulsões

A emulsão, para incorporação do óleo cru proveniente do mesmo campo à água de produção, foi preparada com auxílio do Turrax IKA T25 Ultra Turrax, disponível no Laboratório Pam Membranas no Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia - COPPE / UFRJ. A temperatura da amostra foi elevada até 80 °C com auxílio de chapa de aquecimento Heidolph MR Hei-Standard e monitoramento da temperatura, por termômetro imerso.

As imagens da Figura 3-1 apresentam o Turrax em uso para preparo das emulsões com adição de viscosificante e tensoativo.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 3-1: Sistema para preparo das emulsões. A esquerda: viscosificante e a direita, tensoativo.

O preparo das emulsões foi realizado segundo orientação do Centro de Pesquisas da Petrobras, conforme descrito a seguir:

- Aquecer a solução até 80 °C;
- Adicionar o óleo e agitar por 5 minutos com Turrax de 14 – 16 rpm x 1000;
- Adicionar o aditivo e agitar por 5 minutos com Turrax de 14 – 16 rpm x 1000;
- Se mais de um aditivo for adicionado, deve-se adicionar um, respeitar os 05 minutos e agitação e, em seguida, adicionar o segundo.

3.4.2 Sistema de tratamento com UV

Para os tratamentos de processo oxidativo avançado foi utilizado o equipamento com lâmpada UV de baixa pressão, potência de 20 W, fabricante Germetex e capacidade de tratamento de aproximadamente 1000 mL de solução. Os testes foram realizados em batelada e sem recirculação da água de produção.

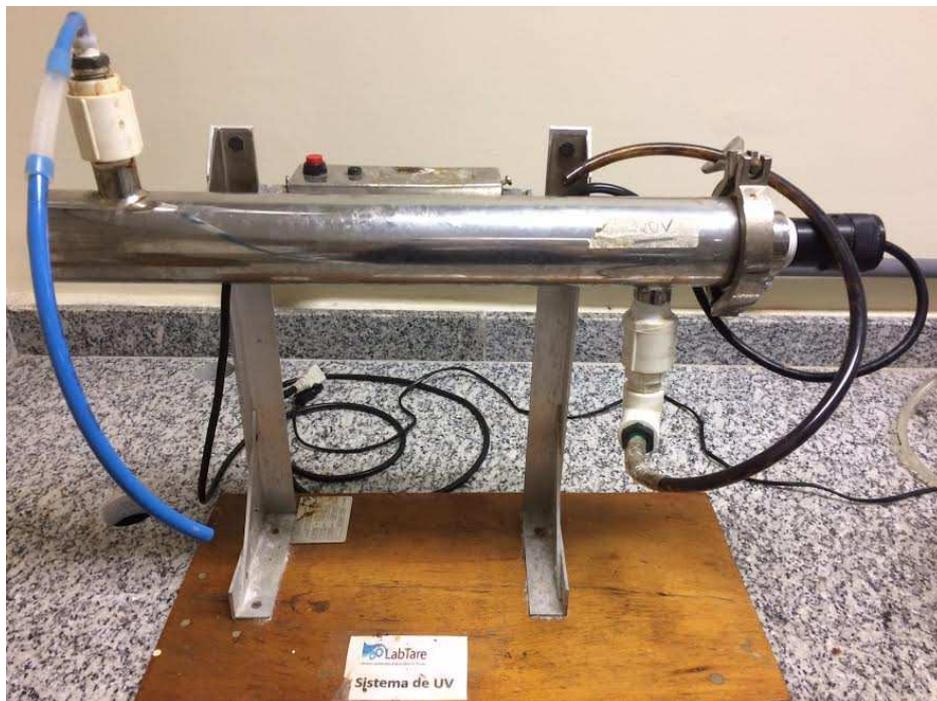
A Figura 3-2, mostra a imagem do sistema UV disponível no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes. A água de produção ficou submetida à luz ultravioleta por 2 horas. A intensidade da lâmpada do sistema de baixa pressão foi verificada previamente com uma análise pontual, sendo $0,134 \text{ W.m}^{-2}$. O fluido foi alimentado pela entrada superior, mantido sem recirculação e removido pela saída de fundo.

A dose de radiação ultravioleta é dada pela intensidade da lâmpada e pelo tempo de exposição da água a ser tratada. Como o tempo de contato foi o mesmo para todos os ensaios, a dose de UV dos ensaios foi de $964,8 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, conforme a equação 3-1:

$$Dose \text{ de UV} = I \cdot t$$

Equação 3-1

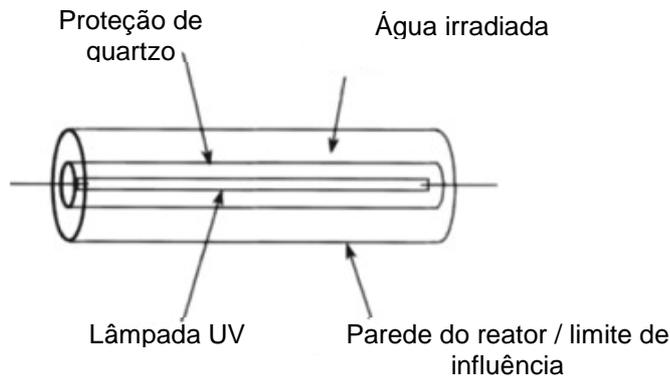
$$Dose \text{ UV} = 0,134 \frac{W}{m^2} \cdot 2h \cdot \frac{3600s}{1h} = 964,8 \frac{Ws}{m^2} = 964,8 \frac{J}{m^2}$$



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 3-2: Sistema para tratamento com luz UV.

Como apresentado no esquema da Figura 3-3, o sistema de tratamento é composto por uma lâmpada UV no eixo central, com uma proteção de quartzo.



Fonte: Adaptado de (COENEN, VAN DE MOORTELE, *et al.*, 2013).

Figura 3-3: Esquema do reator fotoquímico homogêneo, de uma lâmpada e cilíndrico. Emissão radial de luz UV.

3.4.3 Teor de óleos e graxas (TOG).

A análise de óleos e graxas na água de produção é importante tanto para o controle do processo de exploração de petróleo, tratamento, descarte ou reúso da água e reporte dos resultados aos órgãos regulatórios. A concentração de óleo na água de produção é tradicionalmente avaliada utilizando métodos de referência baseados na absorção por infravermelhos (IR) ou na análise gravimétrica, embora recentemente a cromatografia gasosa e a detecção de ionização de chama (GC-FID) tenham sido mais aceitos (LEE, NEFF e DEBLOIS, 2011).

A análise de óleos e graxas (TOG) realizada antes e após o tratamento por processo oxidativo avançado foi realizada no equipamento Horiba, disponível no Laboratório Pam Membranas – COPPE / UFRJ. A metodologia de extração compreende a extração por solventes da fase orgânica e da fase aquosa utilizando poli(triclorofluoretileno) – solvente Horiba S-316 (QUEIRÓS, CLARISSE, *et al.*, 2005).

Nesta etapa foram utilizadas três parcelas de S-316: 20, 15 e 15 mL para a extração de 30 mL de água de produção. A fase orgânica foi drenada em um funil analítico contendo papel de filtro e 10 gramas de sulfato de sódio anidro umedecido com S-316 e recolhido dentro de um balão volumétrico de 50 mL. Uma vez realizada a etapa de extração, o teor de óleos e graxas (TOG) presentes na amostra foi calculado, utilizando o fator de diluição, modelo OCMA-350.

3.4.4 Demanda Química de Oxigênio

A análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO) compreende uma digestão ácida com a presença de ácido sulfúrico, dicromato de potássio e nitrato de prata (STANDARD METHODS, 2005).

Para as medidas de DQO, as amostras foram preparadas com diluições para faixas em que a presença de cloretos não representasse uma interferência.

A digestão por duas horas foi realizada no bloco digestor TE-021 do fabricante Tecnal e as leituras no espectrômetro do fabricante Hach modelo DR-2800, no comprimento de onda de 420 nm.

3.4.5 Absorvância em 254 nm

Os ensaios de absorvância nas amostras foram realizados em espectrofotometro UV-1800 do fabricante Shimadzu. A leitura foi realizada diretamente no equipamento, não foi necessário preparo prévio da amostra. Para o branco foi utilizado água destilada (STANDARD METHODS, 2005).

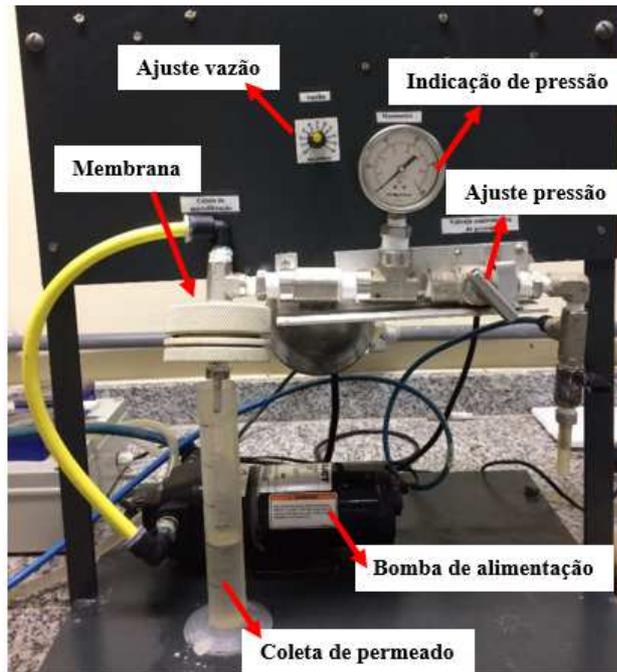
3.4.6 *Modified Fouling Index*

Conforme apresentado no item 2.5.3, os experimentos de MFI (*Modified Fouling Index*) foram realizados no equipamento disponível no Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes e representado na Figura 3-4. O sistema de filtração conta com uma bomba do fabricante Flojet.

A avaliação dos dados e elaboração dos gráficos foi realizada com auxílio do *Microsoft Office – Excel®*. 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 20 psi. Caso a pressão aumente durante o processo de filtração, a válvula manual de ajuste deve ser aberta para retorno à pressão de 20 psi.

Para este ensaio, foi utilizada membrana de microfiltração de nitrocelulose do fornecedor Startorius Sledim Biotech e tamanho de poro de 0,45µm. Esta membrana é colocada em suporte de placa porosa.



Fonte: Acervo pessoal

Figura 3-4: Equipamento para análise de MFI.

3.4.7 Peróxido de hidrogênio residual

Para avaliar o peróxido de hidrogênio residual pós tratamento com luz UV utilizou-se solução de vanadato de amônio e leitura em espectro DR-2800, comprimento de onda de 446 nm.

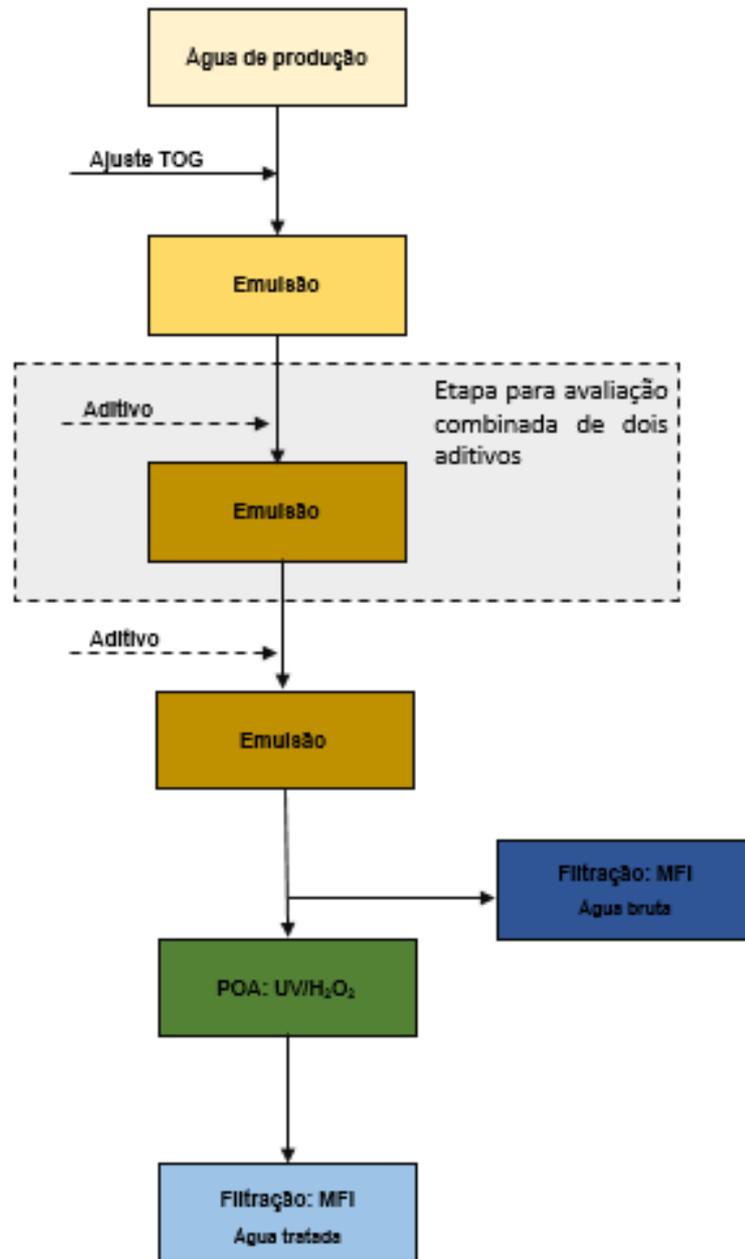
O peróxido de hidrogênio, assim como outras substâncias inorgânicas, pode causar interferência na análise de DQO. Com isso, a correlação proposta por (KANG, CHO e HWANG, 1998), foi utilizada. Esta equação é válida para resultados de peróxido residual na faixa de 0 – 2000 mg/L. Para obter a correlação, os autores elaboraram soluções de peróxido de hidrogênio na faixa de 0 a 2000 mg/L e analisaram a DQO. Com a curva, pode ser extraída a correlação da equação 3-2.

$$DQO_{H_2O_2} \text{ (mg/L)} = 0,4706 [H_2O_2] - 4,06 \times 10^{-5} [H_2O_2]^2$$

Equação 3-2

3.4.8 Diagrama de blocos das etapas dos ensaios experimentais

Com a apresentação dos métodos e equipamentos, o diagrama de blocos da Figura 3-5 ilustra as etapas que a água de produção de petróleo foi submetida para avaliação do uso de Processo Oxidativo Avançado como seu pré tratamento.



Fonte: Elaboração própria

Figura 3-5: Representação das etapas dos ensaios.

3.4.9 Planejamento de experimentos

Para o planejamento dos ensaios, foram fixadas as variáveis tempo de tratamento com luz UV em 2 horas, concentração de peróxido de hidrogênio na razão DQO:H₂O₂ em 1,0 para primeiro ensaio e em 0,4 para os demais ensaios, visando um processo mais econômico, em função da menor demanda de peróxido de hidrogênio.

Foi necessário fazer ajuste de TOG na água para valores próximos a 100 mg/L, para ficar mais representativa, pois a água de produção estava com esta concentração logo após a extração.

A fim de ampliar o campo pesquisado, foi realizado um ensaio com razão DQO:H₂O₂ igual a 1,0 para água com viscosificante e tensoativo a 250 mg/L, de modo a verificar a influência na eficiência do tratamento. Os demais parâmetros e análises foram mantidos.

Definidos os parâmetros a serem estudados, 09 tratamentos foram conduzidos, com ensaios de filtração em duplicata e análises físico-químicas em triplicata. Tais ensaios são apresentados na tabela 3-1.

Tabela 3-1: Condições dos ensaios realizados.

Ensaio	Ajuste TOG mg/L	Viscosificante mg/L	Tensoativo mg/L	H₂O₂:DQO
1	-	-	-	1,0
2	100	-	-	0,4
3	100	250	-	0,4
4	100	500	-	0,4
5	100	1000	-	0,4
6	100	-	250	0,4
7	100	-	500	0,4
8	100	250	250	0,4
9	100	250	250	1,0

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Água de produção

As amostras de água de produção utilizada para este estudo foram coletadas em um campo de produção de petróleo localizado no Rio Grande do Norte, em março de 2016. Assim que as bombonas com as amostras chegaram ao Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare - UFRJ), foi realizada caracterização das mesmas. A amostragem contou com um total de 10 frascos com cerca de 15 litros cada e coletados no mesmo momento, todas com TOG na faixa de 100 - 130 mg/L. O pH apresentou-se na faixa de 6,5 – 7,0 e cloretos superior a 30000 mg/L. Para a execução deste estudo, foi utilizado volume de duas bombonas, previamente homogeneizado.

Com o armazenamento, parte do óleo e graxa se fixaram nas paredes, tendo se perdido. Também foi observado material sedimentado na água, formado por TOG e demais partículas, conforme apresenta a Figura 4-1. Para esta água de produção, foi realizado tratamento por processo oxidativo avançado e ensaios em filtração com membrana, corrigindo o TOG e adicionando aditivos químicos, conforme planejamento.

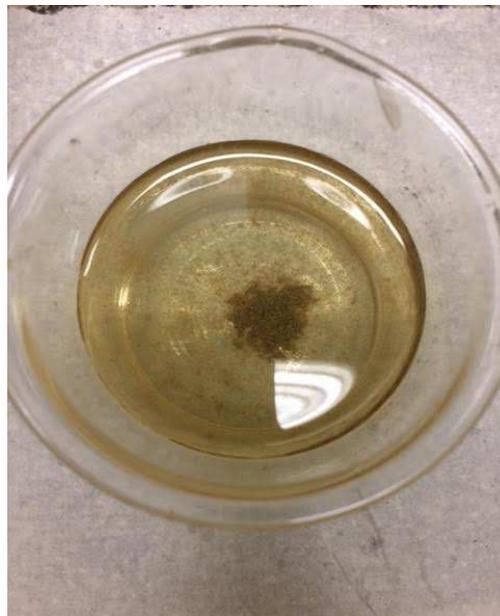


Figura 4-1: Água de produção utilizada nos estudos.

4.1.1 Resultados do processo oxidativo para água de produção sem ajuste de TOG e sem adição de aditivos

A Tabela 4.-1 apresenta os resultados do teor de óleos e graxas e demanda química de oxigênio para a água de produção tratada com relação DQO:H₂O₂ de 1,0. Observa-se que o TOG da água bruta teve uma redução próxima a 50% entre a coleta da amostra e o uso da mesma nos ensaios. Tal fato evidencia a redução de TOG nas paredes das bombonas. Após o tratamento com peróxido de hidrogênio, a redução foi de 57,5% em relação ao teor de óleos e graxas. A demanda química de oxigênio apresentou redução de 58,3% após o processo oxidativo avançado.

Tabela 4-1: Resultados obtidos para TOG, DQO, Absorvância em 254 nm, peróxido de hidrogênio residual da água de produção. Condições de tratamento: Relação DQO:H₂O₂= 1:1

RESULTADOS	TOG (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs 254 nm	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
Inicial	51,3	207	0,330	-
Final	21,7	86	0,205	120
Eficiência remoção (%)	57,5	58	37,8	-

Após o tratamento, mediu-se imediatamente a concentração de peróxido de hidrogênio em solução que não reagiu e é caracterizado como residual. O valor encontrado indica que ainda havia uma boa concentração de H₂O₂ no meio reacional e, possivelmente a eficiência do processo oxidativo seria maior se a reação fosse com maior tempo. Compostos aromáticos, em sua maioria, absorvem luz no comprimento de onda de 254 nanômetros, sendo assim, um valor de absorvância 37,8% menor na amostra final, após o tratamento, é um indicativo que o processo oxidativo aplicado teve atuação em compostos orgânicos com este grupo funcional.

4.1.2 Resultados de MFI do processo oxidativo para água de produção sem ajuste de TOG e sem adição de aditivos

A análise de MFI representa um potencial de incrustação na membrana quando em operação a pressão constante. Nota-se que a vazão diminui à medida que sedimentos se depositam na membrana, obstruindo seus poros.

A Figura 4-2 apresenta resultados dos ensaios de filtração em membrana das amostras bruta e após o POA. O eixo das ordenadas traz os resultados da razão entre o

tempo de filtração e o volume total de permeado. Trata-se do inverso da vazão e, se a tendência da vazão é diminuir, o t/V deve aumentar. No gráfico, observa-se que a água bruta, sem tratamento, inicialmente se comporta com pouca variação, apresentando inclinação a partir de 70 mL de permeado. Já os pontos coletados para o ensaio com água tratada, mostram um comportamento constante, demonstrando que, para o mesmo volume de permeado, a vazão não sofreu alteração.

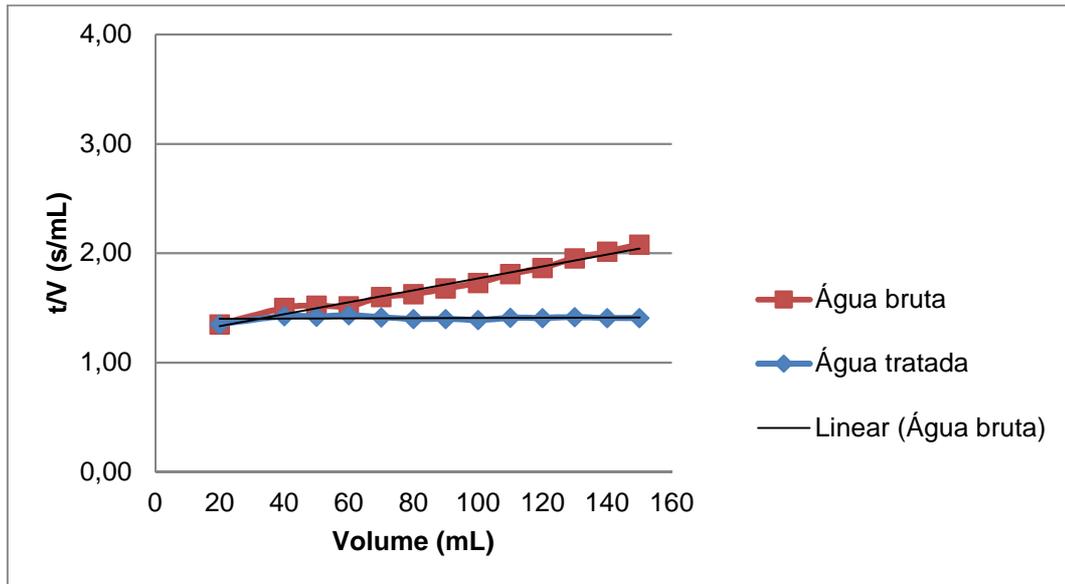


Figura 4-2: Gráfico MFI água de produção bruta e após o tratamento

$$\text{Regressão linear – Água bruta: } y = 0,0054 x + 1,2248$$

Equação 4-1

$$\text{Regressão linear – Água tratada: } y = 0,0001 x + 1,3973$$

Equação 4-2

Conforme apresentado no item 2.3.5, o coeficiente angular da regressão linear do gráfico traçado é o índice de incrustação da amostra. Após o tratamento, o valor foi 98% menor, indicando que, mesmo com alto residual de agente oxidante encontrado, o tratamento foi muito eficiente, não sendo necessário maior tempo de reação.

4.2 Água de produção com ajuste de TOG sem aditivos

4.2.1 Resultados do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e sem adição de aditivos

No item 3.2.1 descrevem-se os equipamentos utilizados para preparo da emulsão água + óleo. Os resultados apresentados neste tópico e nos demais com uso de aditivos tiveram previamente ajuste de óleos e graxas para tornar a água mais representativa às suas características após a coleta.

A Tabela 4-2 apresenta os resultados obtidos antes e após o tratamento com processo oxidativo avançado. Para este ensaio, inicialmente foi ajustada a concentração de TOG para valores próximos a 100 mg/L, como já citado em 3.2.6.

Tabela 4-2: Resultados obtidos para TOG, DQO, Absorvância em 254 nm, peróxido de hidrogênio residual da água de produção. Condições de tratamento: Ajuste de TOG e relação DQO:H₂O₂= 1:0,4

RESULTADOS	TOG (mg/L)	DQO (mg/L)	Abs 254 nm	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
Inicial	130,0	607	0,742	-
Final	48,2	546	0,472	48
Eficiência remoção (%)	62,9	7,6	36,4	-

Pode ser observado na Tabela 4-2, que o tratamento H₂O₂/UV resultou em uma redução de TOG de 62,9%. Para a Demanda Química de Oxigênio, a redução observada foi de 7,6 %. Os compostos de degradação do TOG presentes no meio contribuem para a DQO final da água tratada, porém ficam retidos na membrana, após o processo de filtração, visto que a DQO e TOG do permeado (água após POA e membrana) foram menores que 200 mg/L e 15 mg/L, respectivamente. Ressalta-se o valor de óleos e graxas inferior ao limite estabelecido em legislação brasileira vigente.

Com a adição de óleo na água de produção para ajuste do TOG, percebe-se um aumento no resultado de absorvância 254 nm, visto que o óleo cru é rico em compostos aromáticos, que absorvem neste comprimento de onda. Comparando-se os resultados inicial e final, a redução foi de 36,3 %, valor similar ao obtido para os ensaios com a água sem ajustes.

Neste ensaio, proporção H₂O₂:DQO foi de 0,4 e não de 1,0 como o ensaio sem ajustes, com isso, observa-se um valor de peróxido residual inferior, além disso, este experimento contou com uma maior concentração de compostos orgânicos para serem degradados pelo H₂O₂ em presença de luz ultravioleta.

Os demais testes que serão apresentados neste trabalho, foram realizados com a proporção de 0,4, sendo possível assim, avaliar a eficiência do POA com menor uso de agente de oxidação, uma opção mais econômica para aplicações em grande escala.

4.2.2 Resultados de MFI do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e sem adição de aditivos

Durante os ensaios e coleta de dados, foi percebido uma melhora no fluxo de permeado. Ao plotar o gráfico, este fato foi evidenciado e apresentado na Figura 4-3. O coeficiente angular da reta traçada com os pontos coletados para os resultados de água após o tratamento com POA foi menor que para água bruta, sem ter sido submetida à oxidação com peróxido de hidrogênio e luz UV. Com isso, a tendência a formação de incrustação diminuiu, tornando maior o ciclo de filtração até a colmatação e bloqueio dos poros da membrana.

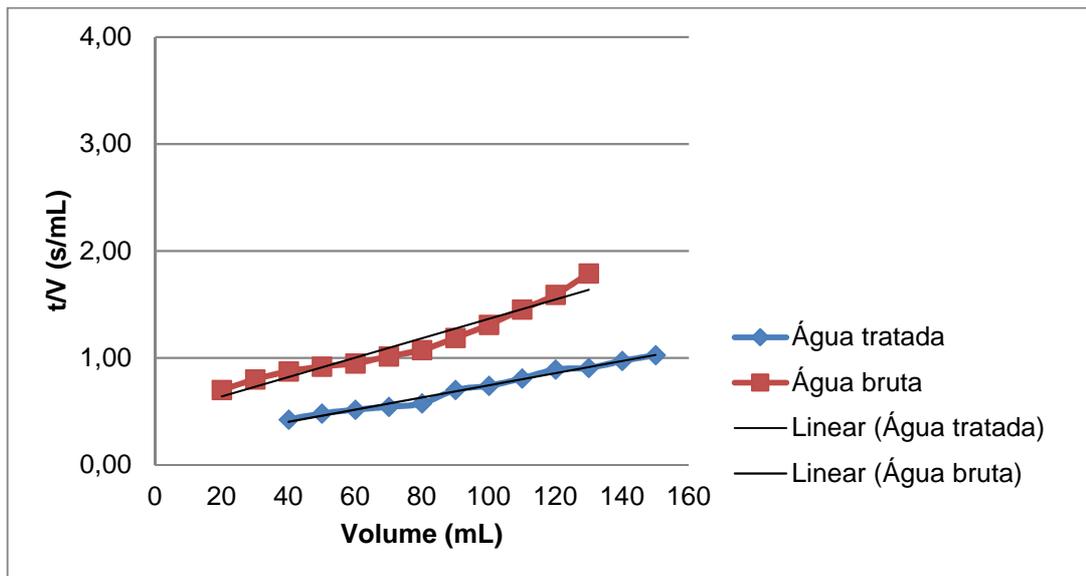


Figura 4-3: Gráfico MFI água com ajuste de TOG e sem adição de aditivos

$$\text{Regressão linear – Água bruta: } y = 0,0091 x + 0,4595 \quad R^2 = 0,9448$$

Equação 4-3

$$\text{Regressão linear – Água tratada: } y = 0,0057 x + 0,1752 \quad R^2 = 0,9865$$

Equação 4-4

A diferença da água bruta deste ensaio e a apresentada no item anterior é a concentração de óleos e graxas, que estava 2,5 vezes maior. Percebe-se um aumento do MFI em 1,6 vezes, passando de 0,0091 para 0,0054. Já para a performance após o tratamento, a água com o ajuste de TOG apresenta uma tendência a incrustação similar a água bruta dos ensaios do item 4.1, não obstante, seus resultados de TOG são 48,2 mg/L e 51,3 mg/L, respectivamente. Com isso, pode-se verificar que o MFI será maior para amostras com maior TOG, porém não há uma linearidade nesta relação.

4.3 Água de produção com ajuste de TOG e com adição de viscosificante

4.3.1 Resultados do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição de viscosificante a diferentes concentrações

Uma vez que o viscosificante é um aditivo adicionado à água de injeção e, conseqüentemente está presente na água de produção de petróleo, o seu efeito na filtração por membranas foi avaliado. As concentrações foram definidas em 250, 500 e 1000 mg/L, sendo que, esta última não é uma realidade da indústria de petróleo, estudou-se o seu impacto como uma extrapolação ao que é praticado nos dias de hoje.

A Tabela 4-3 apresenta os resultados de TOG e DQO para os ensaios com adição de poliacrilamida a diferentes concentrações e a eficiência de remoção percentual calculada, comparando-se os resultados inicial, amostra antes do tratamento e final, amostra após o POA.

Tabela 4-3: Resultados obtidos para TOG, DQO da água de produção. Condições de tratamento: Ajuste de TOG, adição de viscosificante e relação DQO:H₂O₂= 1:0,4.

Ensaio	TOG (mg/L)		Remoção	DQO (mg/L)		Remoção
	Inicial	Final	(%)	(%)	Final	(%)
250 mg/L	102,8	36,2	64,8	642	305	52,5
500 mg/L	123,3	28,6	76,8	1052	866	17,7
1000 mg/L	121,2	39,5	67,8	1165	799	31,4

Comparando-se com os resultados apresentados em 4.2.1, nota-se que a adição de viscosificante não interfere a redução de TOG. Sob a ótica da Demanda Química de Oxigênio, é possível afirmar que a mesma é maior conforme a concentração do aditivo também aumenta, porém, este fato não acontece de forma linear.

Quando submetida à oxidação com H₂O₂/UV a poliacrilamida se degrada em acrilamida e também nos compostos oxamida, ácido oxâmico, ácido fórmico e formaldeído. (GIROTO, 2007). Tais compostos apresentaram baixo impacto na filtração, porém para uma

melhor redução da DQO, o tratamento deveria ser maior ou com maior adição de agente oxidante, porém o custo aumentaria.

A Tabela 4-4 apresenta os resultados de absorvância e residual de peróxido de hidrogênio nos três ensaios com adição de poliacrilamida.

Tabela 4-4 Resultados obtidos de absorvância e H₂O₂ residual para água com ajuste de TOG e com adição de viscosificante a diferentes concentrações.

Ensaio	Abs _{254nm}		Remoção (%)	H ₂ O ₂ residual (mg/L)
	Inicial	Final		
250 mg/L	1,797	0,783	56,4	59,5
500 mg/L	0,943	0,657	30,3	40,5
1000 mg/L	1,334	0,906	32,1	48,5

Observa-se que a absorvância a 254 nm aumenta com a adição do viscosificante, comparando-se ao valor inicial obtido para o ensaio com apenas a adição de óleo à emulsão. Da mesma forma como visto no experimento anterior, as leituras de absorvância diminuiram após a submissão da água ao POA demonstrando a degradação dos compostos presentes na água e do viscosificante adicionado.

4.3.2 Resultados de MFI do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição de viscosificante a diferentes concentrações

Para avaliação da filtrabilidade da água e seus impactos na membrana, foram realizados análise de MFI na água antes e após o tratamento. Os resultados estão representados nos gráficos das Figuras 4-4, 4-5 e 4-6. Os dados coletados são o tempo de filtração e o volume de permeado. Para todos os ensaios, foram coletados pelo menos 10 pontos. É construído um gráfico *t/V versus V* e regressão linear dos dados.

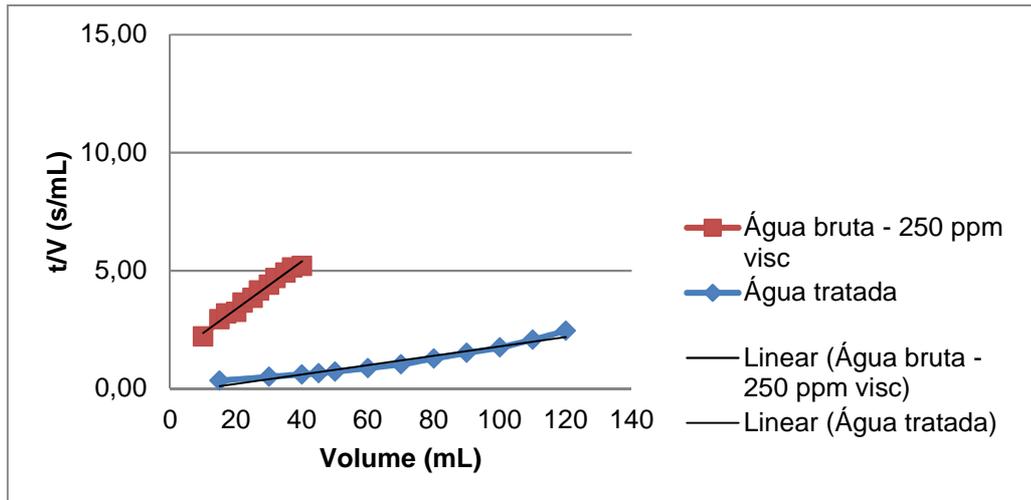


Figura 4-4: Resultados MFI água de produção com ajuste de TOG e adição de viscosificante a 250 mg/L

$$\text{Regressão linear – Água bruta: } y = 0,1012 x + 1,3445 \quad R^2 = 0,9882$$

Equação 4-5

$$\text{Regressão linear – Água tratada: } y = 0,0198 x + 0,1932 \quad R^2 = 0,9566$$

Equação 4-6

O gráfico apresenta a regressão linear dos dois ensaios. Nota-se um valor inferior do coeficiente angular para a água tratada. Tal fato demonstra que o tratamento foi eficaz, melhorando a filtrabilidade da água.

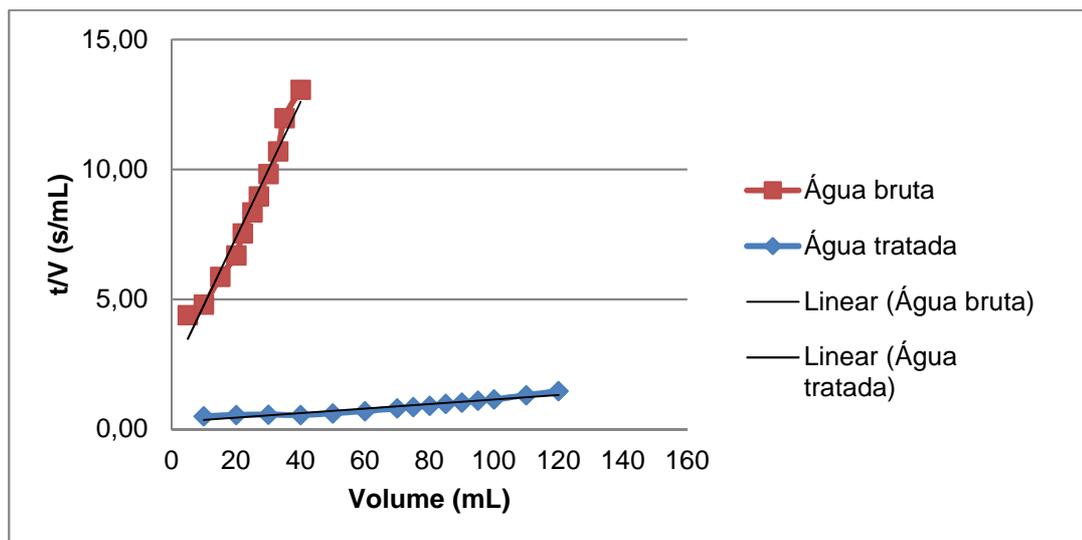


Figura 4-5: Resultados MFI água de produção com ajuste de TOG e adição de viscosificante a 500 mg/L

Regressão linear – Água bruta: $y = 0,2606 x + 2,1767$ $R^2 = 0,9706$

Equação 4-7

Regressão linear – Água tratada: $y = 0,0087 x + 0,2758$ $R^2 = 0,9228$

Equação 4-8

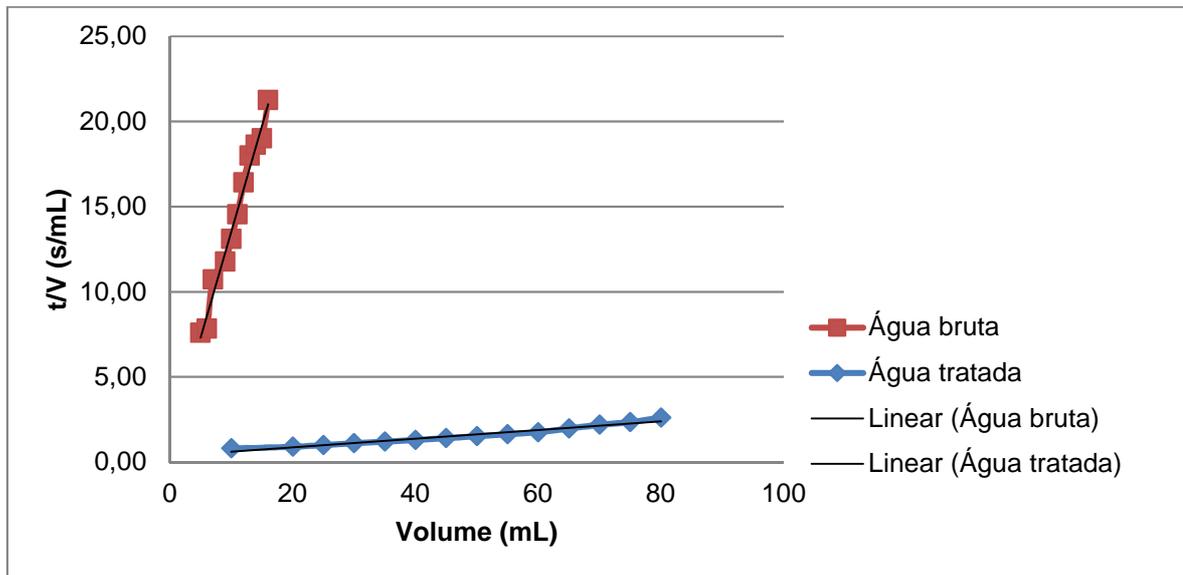


Figura 4-6: Resultados MFI água de produção com ajuste de TOG e adição de viscosificante a 1000 mg/L

Regressão linear – Água bruta: $y = 1,2457 x + 1,0803$ $R^2 = 0,9847$

Equação 4-9

Regressão linear – Água tratada: $y = 0,0255 x + 0,3484$ $R^2 = 0,9613$

Equação 4-10

Pelos gráficos apresentados neste capítulo, percebe-se que, quanto maior a viscosidade da água, maior o coeficiente angular da reta traçada. Sendo assim, mais rápido poderá ocorrer *fouling* na membrana.

Tal fato pode ser evidenciado na Figura 4-7, onde os resultados de filtração para a água de produção sem adição de viscosificante, representada pelo número 0, e com adição de 250, 500 e 1000 mg/L de poliacrilamida. É notório que quanto maior a viscosidade, maior os coeficientes angulares e lineares.

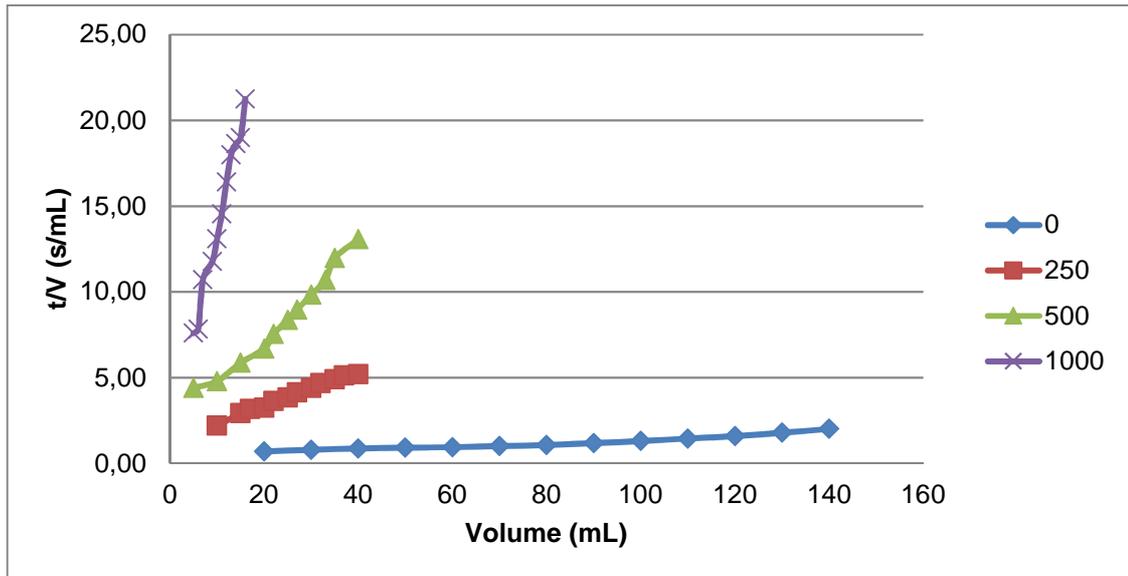


Figura 4-7: Resultados MFI comparativo para água bruta com as diferentes concentrações de viscosificante estudadas, são elas: 0, 250, 500 e 1000 mg/L. (mg/L)

O *Modified Fouling Index* é definido como o coeficiente angular encontrado no gráfico a partir da equação de filtração a pressão constante, conforme a equação 2-5, transcrita seguir. (BOERLAGE, KENNEDY, *et al.*, 2002)

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta R_m}{\Delta P A} + \frac{\eta I}{2 \Delta P A^2} V$$

Equação 2-5

Onde:

η - viscosidade do fluido

ΔP – pressão transmembrana

A – área superficial da membrana

R_m – resistência da membrana

I – *Fouling index*

Como os demais parâmetros do coeficiente linear são os mesmos para cada um dos ensaios, ele deve ser maior para os testes brutos, se o tratamento tiver ação sobre a poliacrilamida e também maior quanto maior a quantidade de viscosificante adicionado à água de produção. A Tabela 4-4 apresenta os resultados comparativos dos coeficientes do ensaio com ajuste de TOG, sem aditivos e com ajuste de TOG e adição de viscosificante.

A viscosidade da água de produção não foi medida, sendo assim, não é possível afirmar quão maior é a viscosidade da solução com adição de 250 mg/L de viscosificante a água em que não foi adicionado o mesmo, por exemplo. Porém, dado as propriedades da

poliacrilamida, quanto maior a sua adição, mantida as condições de preparo, maior será a viscosidade do meio.

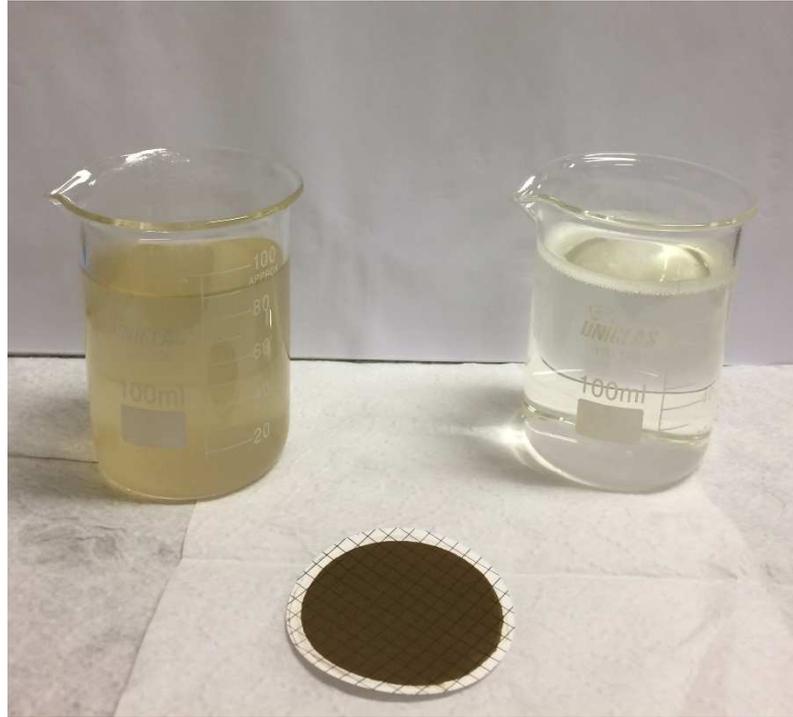
Tabela 4-4: Resultados dos coeficientes angulares das equações de regressão dos ensaios com ajuste de TOG e sem aditivos e com ajuste e adição de viscosificante

Ensaio	Coeficiente angular (MFI)		Redução (%)
	Inicial	Final	
0	0,0091	0,0057	37,4
250 mg/L	0,1012	0,0198	80,4
500 mg/L	0,2602	0,0087	96,7
1000 mg/L	1,2457	0,0255	98,0

Observados separadamente, tanto o coeficiente linear quanto o angular dos ensaios, ambos diminuíram após o tratamento. Com isso, é possível afirmar que os tratamentos UV/H₂O₂ foram eficientes na degradação da poliacrilamida em outros compostos de natureza orgânica, capazes de permear os poros da membrana sem colmatar.

Como apresentado na equação de linearização, o coeficiente angular possui dois parâmetros que se diferem, a viscosidade e o índice de incrustação. Como os coeficientes lineares foram reduzidos, a viscosidade diminuiu, aumentando a filtrabilidade do fluido. Já que os coeficientes angulares apresentaram uma redução mais expressiva, tal fato corrobora com a efetividade do tratamento no que diz respeito à diminuição da incrustação na superfície da membrana e conseqüentemente, aumento dos ciclos de filtração.

A Figura 4-8 apresenta a amostra após o POA, o permeado obtido no ensaio de filtração, a membrana utilizada e as substâncias que nela ficaram retidas. O aspecto da água pós POA, permeado e membrana para todos os ensaios foi similar e o TOG residual no permeado foi inferior ao permitido pela legislação vigente para descarte de água de produção. É válido ressaltar que todos os permeados se apresentaram límpidos e sem sólidos suspensos.



Fonte: Acervo pessoal

Figura 4-8: Amostra com adição de viscosificante ao final do tratamento a esquerda e permeado a direita. Membrana, após o ensaio de filtrabilidade, ao centro.

4.4 Água de produção com ajuste de TOG e com adição de tensoativo

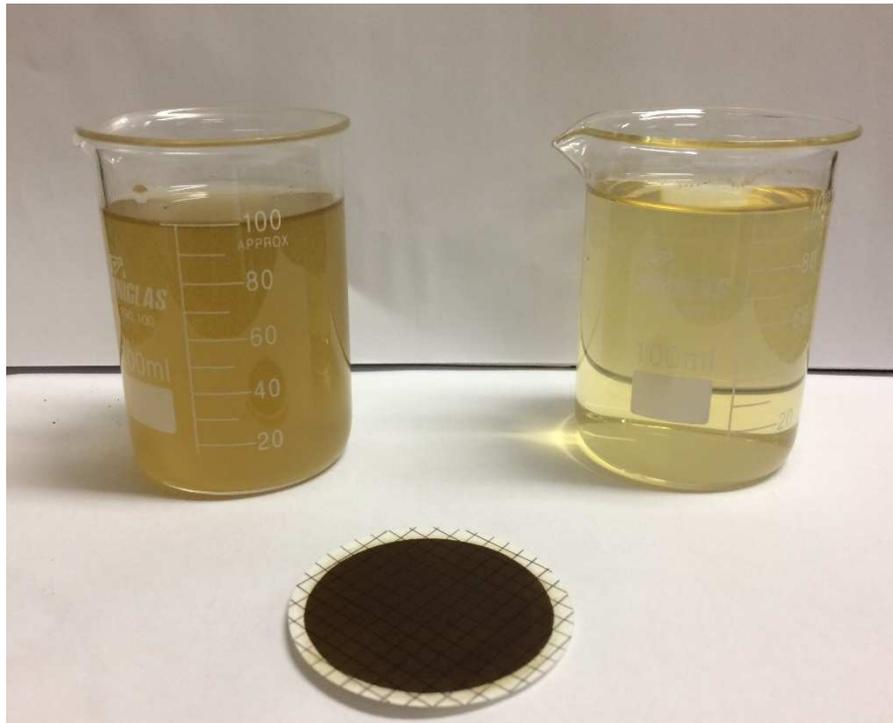
4.4.1 Resultados do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição de tensoativo a diferentes concentrações

Como visto nos capítulos anteriores, o tensoativo é utilizado na indústria de petróleo para melhorar a dispersão de óleos e graxas em água, substâncias com polaridades opostas. Estudou-se o seu efeito na filtração por membranas seletivas. As concentrações foram definidas em 250 e 500 mg/L. O presente estudo testou o tratamento nas mesmas condições de tempo de contato com a lâmpada: 2 horas e razão DQO:H₂O₂: 0,4. Os resultados de TOG e DQO destes ensaios constam na Tabela 4-5.

Tabela 4-5: Resultados obtidos para TOG e DQO da água de produção. Condições de tratamento: Ajuste de TOG, adição de tensoativo e relação DQO:H₂O₂= 1:0,4

Ensaio	TOG (mg/L)		DQO (mg/L)		Remoção (%)
	Inicial	(%)	(%)	Final	
250 mg/L	99,1	143,8	1567	1126	28,1
500 mg/L	68,7	104,7	3041	2513	17,3

Diferente dos resultados reportados com a adição de viscosificante, observou-se um aumento no teor de óleos e graxas nas duas condições dos ensaios após o processo oxidativo avançado. Não apenas este fato, mas o permeado, apesar de límpido e ausente de material particulado, apresentou coloração amarelada, conforme Figura 4-9.



Fonte: Acervo pessoal

Figura 4-9: Amostra com adição de tensoativo ao final do tratamento a esquerda e permeado a direita. Membrana, após o ensaio de filtrabilidade, ao centro.

Para melhor investigação e compreensão do que poderia causar interferentes na análise de óleos e graxas e na cor do permeado, foi realizado varredura no espectro UV/visível. Os gráficos e resultados obtidos serão comentados no item 4.4.3.

A aparência mais turva da solução com a adição do tensoativo, diferente do comportamento observado na solução apenas com viscosificante, pode ser associada à formação de coloides entre o agente surfactante já presente da água e o CTAB adicionado para a execução dos ensaios. Tensoativos diferentes, ao entrarem em contato em solução podem se neutralizar e precipitar na forma coloidal. (BHARDWAJ e HARTLAND, 1993)

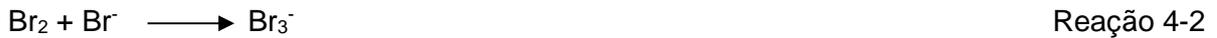
Diferente do observado quando o viscosificante foi adicionado, a absorvância aumentou consideravelmente com o uso de tensoativo. Foi notado também que as

concentrações de H₂O₂ residual ficaram maiores que os valores dos ensaios dos itens anteriores, conforme Tabela 4-6.

Tabela 4-6: Resultados obtidos para absorvância e H₂O₂ residual para água de produção com adição de tensoativo

Ensaio	Abs 254 nm		H ₂ O ₂ residual
	Inicial	Final	(mg/L)
250 mg/L	0,994	2,163	160,0
500 mg/L	1,09	6,065	210,0

Em meio ácido, o peróxido de hidrogênio oxida lentamente o bromo do CTAB, tensoativo catiônico utilizado no presente estudo em bromo elementar (Reação 4-1). Pode haver ainda a reação de formação do tribrometo (Reação 4-2), sendo que esta ocorre rapidamente. O Br₃⁻ absorve luz no comprimento de onda de 272 nm. (ZHU, WU, *et al.*, 2015)



O bromo possui coloração marrom-avermelhada, com isso, a coloração tanto da água tratada quanto do filtrado apresentaram-se com tom mais escuro. Os resultados de absorvância a 272 nm, extraídos da varredura UV/Visível são apresentados na Tabela 4-7. Observa-se um aumento de 236% e 255% nos valores final e inicial para os ensaios de 250 mg/L e 500 mg/L de tensoativo, indicando que, mesmo com pH na faixa de 5,0, houve a formação do bromo elementar.

Tabela 4-7: Resultados obtidos para absorvância a 272 nm das amostras antes e após o tratamento oxidativo.

Ensaio	Abs 272 nm	
	Inicial	Final
250 mg/L	0,894	3,006
500 mg/L	0,770	2,737

4.4.2 Resultados de MFI do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição de tensoativo

A fim de avaliação dos efeitos do uso de tensoativo à água de produção de petróleo, foram realizados análise de MFI na água antes e após o tratamento. Os resultados estão representados nas Figuras 4-10 e 4-11.

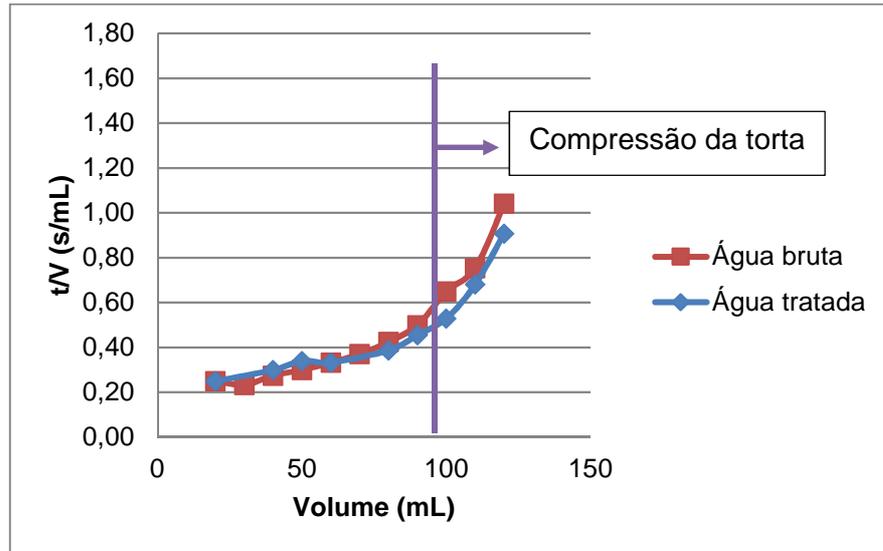


Figura 4-10: Resultados MFI para água de produção com ajuste de TOG e adição de tensoativo (250 mg/L)

$$\text{Regressão linear – Água bruta: } y = 0,0046 x + 0,0938 \quad R^2 = 0,8728$$

Equação 4-12

$$\text{Regressão linear – Água tratada: } y = 0,0032 x + 0,1700 \quad R^2 = 0,9220$$

Equação 4-13

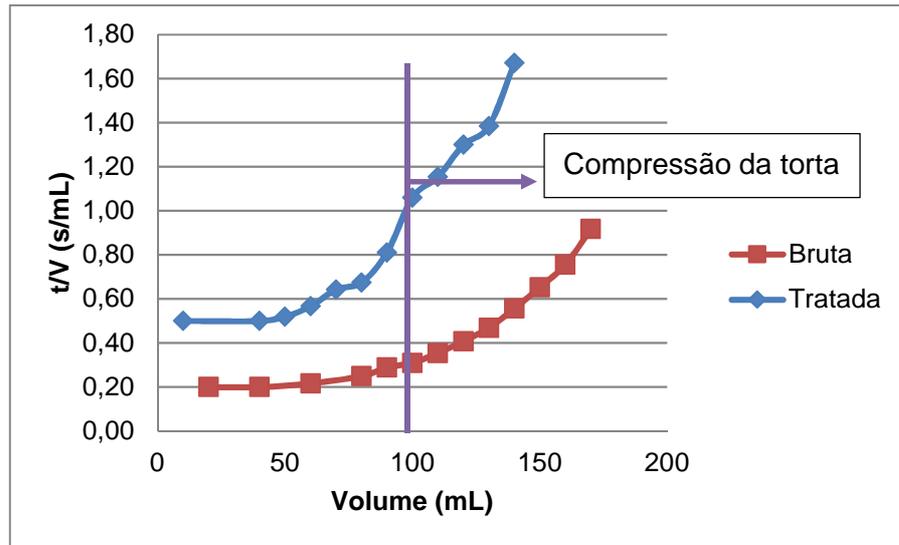


Figura 4-11: Resultados MFI para água de produção com ajuste de TOG e adição de tensoativo a 500 mg/L

$$\text{Regressão linear – Água bruta: } y = 0,0014 x + 0,1520 \quad R^2 = 0,7438$$

Equação 4-14

$$\text{Regressão linear – Água tratada: } y = 0,0026 x + 0,4317 \quad R^2 = 0,8671$$

Equação 4-15

No ensaio com a adição de 250 mg/L de tensoativo (Figura 4-10), não foram observadas alterações no comportamento da água bruta, antes POA e tratada, após o processo de tratamento. Os primeiros pontos coletados demonstraram boa filtrabilidade, até que há uma deflexão no comportamento e o gráfico indica formação de camada na superfície da membrana, dificultando a filtração.

O experimento em que não houve a adição do tensoativo, ao longo da filtração, foi observado leve aumento da pressão, tendo sido facilmente controlado através da válvula manual. Já para os ensaios com tensoativo, a pressão não sofreu alteração nos primeiros pontos, porém a certo momento, ela aumentou, tendo sido necessária a abertura da válvula. Mantida a pressão, a vazão do permeado caiu drasticamente, tal ponto onde o teste apresentou sobre pressão é o ponto em que há a mudança no perfil do gráfico. O aumento da pressão indica que houve saturação dos poros da membrana. Nas figuras 4-10 e 4-11, esta deflexão, característica de zona de compressão da torta, foi identificada.

A regressão linear foi aplicada apenas aos pontos obtidos antes da alteração do gráfico, região de *cake filtration*, filtração na torta. Foram considerados os pontos até 100 mL de permeado e os resultados de regressão linear dos ensaios com 250 mg/L de tensoativo estão reportados nas equações 4-12 e 4-13. Avaliando as equações, apesar dos dois serem baixos, o coeficiente angular da água tratada com POA e adição previa de 250mg/L de CTAB é 30,4% inferior ao coeficiente da água bruta, indicando atuação do processo oxidativo.

Quando com a adição de 500 mg/L de tensoativo (Figura 4-11), o comportamento após o POA apresentou resultado pior ao MFI da amostra bruta. Da mesma forma como observado com adição de 250 mg/L de tensoativo, o gráfico apresentou deflexão e, para regressão linear, foram considerados os pontos iniciais, com volume total de permeado de 90 mL.

De modo geral, os tensoativos que possuem cargas positivas ou negativas em sua estrutura molecular podem gradativamente alterar a carga presente na superfície da membrana, alterando a performance deste elemento filtrante. A filtração de uma solução de água e CTAB em membrana de ultrafiltração de polietersulfona demonstrou que este tensoativo melhorou significativamente o fluxo de permeado. Este efeito também foi observado em leite, aumentando a permeabilidade da água e concentrando o alimento (RAHIMPOUR, MADAENI e MANSOURPANAH, 2007). De forma análoga, estes efeitos podem justificar a boa filtrabilidade observada do início dos ensaios.

No capítulo 2.5.3 apresenta-se a Figura 2-11, na qual são representadas as fases da filtração e pode-se observar a deflexão no gráfico denominada de *cake compression*, compressão da torta. Neste estudo, os gráficos de tV versus V para os ensaios sem adição de aditivos e com adição de viscosificante, apenas observa-se a fase de filtração na torta, se fosse mantido o processo de coleta de dados, possivelmente a teria sido atingido a compressão da torta. Já para os ensaios com a adição do viscosificante, a deflexão logo apareceu, tornando a filtração mais difícil.

4.4.3 Resultados dos ensaios de varredura UV/Visível para as correntes dos ensaios com ajuste de TOG e adição de tensoativo a 250 mg/L

Como mencionado no item 4.4.1, uma varredura em espectrômetro, faixa de comprimento de onda de 190 – 1100 nanômetros, foi realizada. A avaliação foi feita de forma comparativa e com a intenção de identificar alguma faixa ou surgimento de picos que pudessem indicar a presença de compostos causadores dos resultados de TOG após o processo oxidativo avançado superior ao inicial e coloração no permeado.

A Figura 4-12 apresentam os resultados de varredura UV/Visível para adição de 250 mg/L de tensoativo. Observa-se que, para a curva do tratado (após o POA), há absorvância na faixa de 250-500 nm e para a curva do filtrado (permeado após membrana), há absorvância

na faixa de 250-350 nm, indicando que um dos possíveis subprodutos possui tamanho de partícula inferior a 0,45 μm , tamanho de poro de membrana utilizada no experimento de MFI.

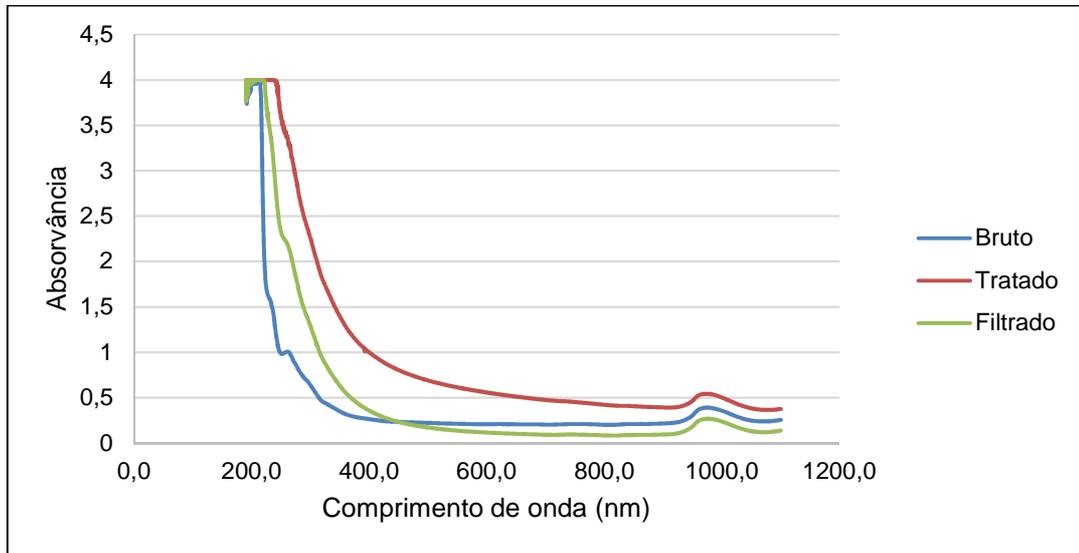


Figura 4-12: Resultados varredura UV/Visível para ensaio com adição de 250 mg/L tensoativo. Água bruta, água tratada e filtrado da água de produção tratada.

4.5 Água de produção com ajuste de TOG e com adição combinada de viscosificante e tensoativo

Para avaliação dos impactos dos dois aditivos combinados, foi definido uma única concentração dos aditivos, 250 mg/L e variou-se a razão H_2O_2 :DQO no meio. Em um ensaio, manteve-se a razão 0,4, mesma utilizada nos ensaios apresentados anteriormente, e a condição nova proposta de 1,0.

4.5.1 Resultados do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição combinada de viscosificante e tensoativo a mesma proporção, variando a dosagem de POA.

A Tabela 4-8 apresenta os resultados de teor de óleos e graxas e demanda química de oxigênio para os ensaios. Comparando os valores iniciais, o TOG e DQO tiveram redução e, quanto mais peróxido de hidrogênio disponível no meio, melhor a degradação dos óleos e graxas presentes, refletindo também em maior redução da DQO.

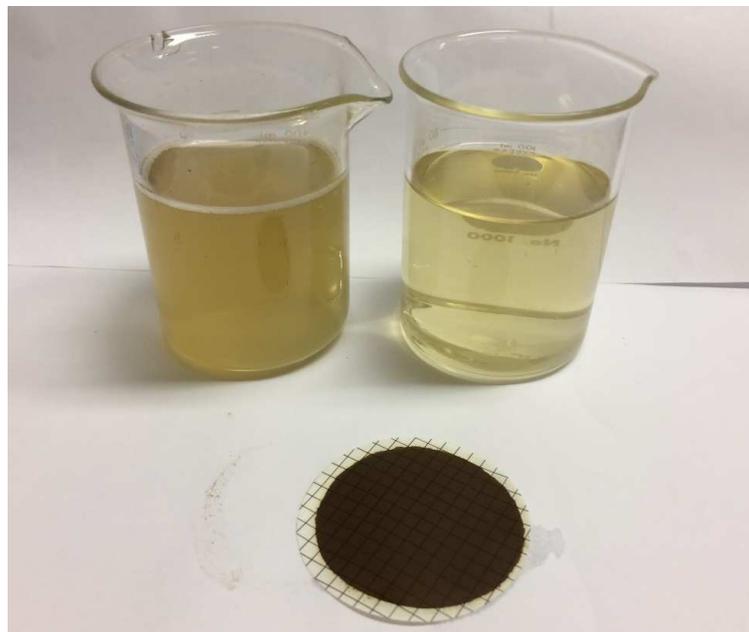
A redução da DQO para o ensaio com maior concentração do agente oxidante se mostrou percentualmente inferior à redução de TOG. Tal fato indica que os produtos de degradação dos óleos e graxas ainda estão presentes no meio.

É válido ressaltar que com a adição combinada dos dois aditivos, o TOG e DQO não aumentaram após o tratamento oxidativo, conforme observado para os ensaios realizados com apenas o tensoativo. Porém, no ensaio com apenas a adição de 250 mg/L de poliacrilamida e 0,4 H₂O₂:DQO, as reduções de TOG e DQO foram mais significativas, demonstrando a influência do CTAB no meio.

Tabela 4-8: Resultados obtidos para água com adição combinada de viscosificante e tensoativo ambos a 250 mg/L, variando a proporção de peróxido de hidrogênio no tratamento.

Ensaio	TOG (mg/L)		Remoção (%)	DQO (mg/L)		Remoção (%)
	Inicial	Final		Inicial	Final	
0,4	128,2	110,0	14,2	2123	1831	13,7
1,0	128,2	54,3	57,6	2123	1541	27,4

Visualmente não se pode ressaltar diferença na coloração do produto permeado para as duas condições de tratamento abordadas neste item. A Figura 4-13 apresenta o permeado obtido com a proporção de 0,4 H₂O₂:DQO, nela observa-se que a coloração no permeado é similar a coloração para o tratamento apenas com a adição do tensoativo.



Fonte: Acervo pessoal

Figura 4-13: Amostra com adição combinada de viscosificante e tensoativo ao final do tratamento a esquerda e permeado a direita. Membrana, após o ensaio de filtrabilidade, ao centro.

Assim como para o ensaio em que foi aplicado apenas o tensoativo CTAB, o uso combinado deste composto com a poliácridamida também apresentou aumento nos resultados de absorvância a 254 nm para as duas condições de concentração de agente oxidante no meio.

Para esses ensaios, também foi realizado varredura em UV/Visível, apresentados no item 4.5.3. Dessa análise, é possível extrair os dados de absorvância a 272 nm e apresentar na Tabela 4-9. Para os dois casos, houve aumento do resultado, indicando uma formação de bromo, conforme mencionado anteriormente. Pelo gráfico, é possível verificar que os resultados para a água de produção após o tratamento na faixa UV são maiores que o resultado para a água antes do tratamento, sem a adição do peróxido de hidrogênio e contato com o sistema de tratamento.

Tabela 4-9: Resultados obtidos para absorvância e H₂O₂ residual com adição combinada de viscosificante e tensoativo ambos a 250 mg/L, variando a proporção de peróxido de hidrogênio no tratamento.

Ensaio	Abs _{254 nm}		H ₂ O ₂ residual
	Inicial	Final	(mg/L)
0,4	1,191	2,755	208,0
1,0	1,191	2,859	740,0

4.5.2 Resultados de MFI do processo oxidativo para água de produção com ajuste de TOG e adição combinada de viscosificante e tensoativo a mesma proporção, variando a dosagem de POA.

A Figura 4-14 apresenta o gráfico dos ensaios de MFI para ensaio tanto com razão H₂O₂:DQO igual a 0,4 quanto para 1,0, a amostra bruta é a mesma para os dois ensaios. Assim como observado nos ensaios adicionando apenas tensoativo, o gráfico apresenta uma deflexão, porém, neste caso, para a água após o POA com 0,4 de H₂O₂:DQO, a mudança no perfil do gráfico acontece próximo a 80 mL de permeado, valor duas vezes superior ao produto sem submissão ao processo oxidativo avançado.

Já para o tratamento com maior concentração de peróxido de hidrogênio no meio, a mudança no gráfico é observada de forma menos acentuada. Com este ensaio, foi possível obter um volume de permeado maior e também uma equação de regressão contemplando todos os pontos, não apenas os pontos do trecho mais linear dos pontos do gráfico do ensaio experimental.

Para regressão linear foram utilizados os pontos até 40 mL de permeado para água bruta e 80 mL para água tratada com razão de 0,4 H₂O₂: DQO. Como não houve deflexão no

para o tratamento com maior concentração de peróxido de hidrogênio, a regressão linear foi realizada com todos os dados coletados. Equações 4-17, 4-18 e 4-19 da linha de tendência:

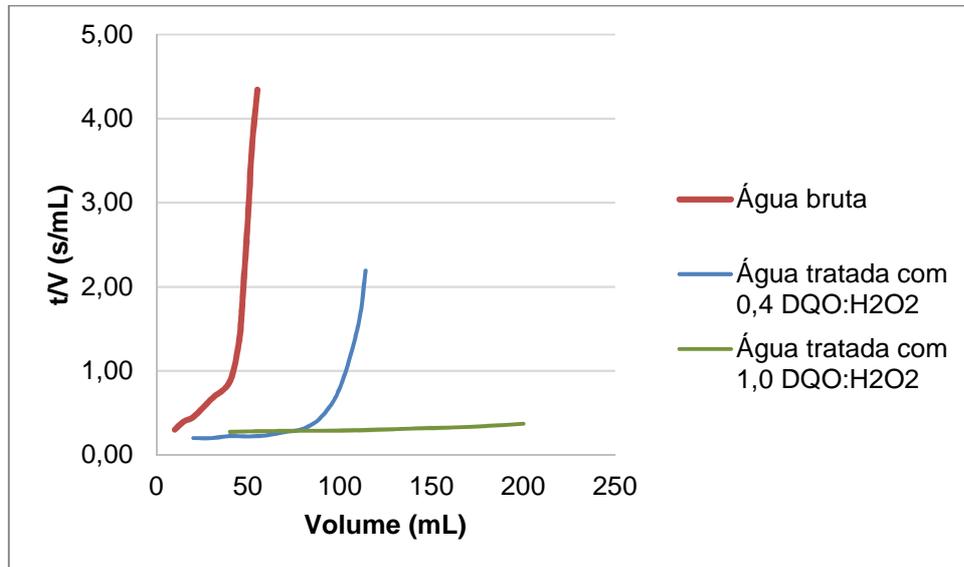


Figura 4-14: Resultados MFI com uso combinado de viscosificante e tensoativo a 0,4 e 1,0 de razão H₂O₂:DQO, sob mesmas condições de tratamento e mesma amostra bruta

$$\text{Regressão linear – Água bruta: } y = 0,0191 x + 0,0985 \quad R^2 = 0,9932$$

Equação 4-17

$$\text{Regressão linear – Água tratada 0,4: } y = 0,0017 x + 0,1502 \quad R^2 = 0,8471$$

Equação 4-18

$$\text{Regressão linear – Água tratada 1,0: } y = 0,0005 x + 0,2467 \quad R^2 = 0,9189$$

Equação 4-19

O POA foi responsável por uma redução de 91,1% e de 97,4% dos coeficientes angulares dos tratamentos com 0,4 e 1,0 H₂O₂:DQO, respectivamente. Para uma concentração de peróxido de hidrogênio 2,5 vezes maior no meio reacional, o MFI foi 3,4 vezes menor.

Avaliados em conjunto e de forma comparativa, os resultados para a água após o tratamento estão apresentados nas Figuras 4-15 e 4-16. Como o ensaio com os dois aditivos combinados só foi realizado a concentração de 250 mg/L de cada químico, a comparação com os demais ensaios será apresentada na mesma concentração.

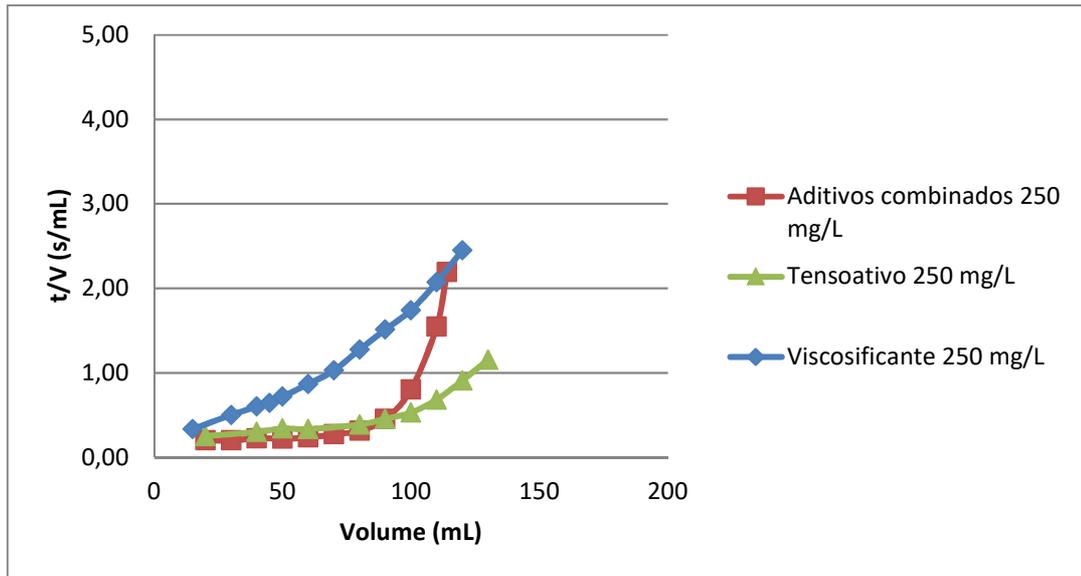


Figura 4-15: Resultados MFI após tratamento POA, para os ensaios com apenas um dos aditivos e com os dois combinados, sendo o combinado viscosificante + tensoativo a 0,4 H₂O₂ :DQO

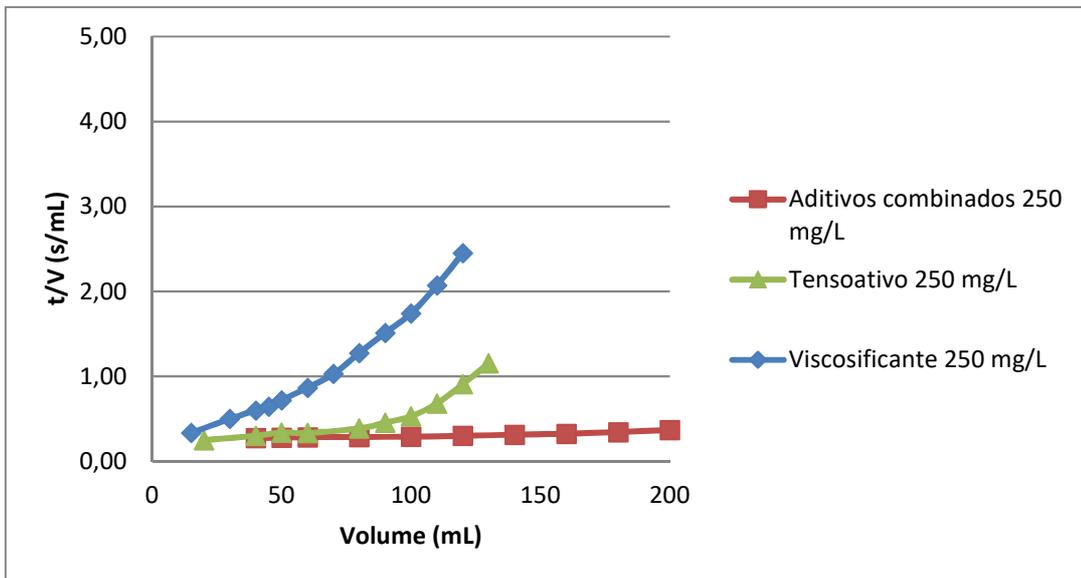


Figura 4-16: Resultados MFI após tratamento POA, para os ensaios com apenas um dos aditivos e com os dois combinados, sendo o combinado viscosificante + tensoativo a 1,0 DQO:H₂O₂

À mesma concentração de peróxido de hidrogênio adicionada, o gráfico com os aditivos combinados tem a sua região de filtração de torta similar ao teste apenas com o tensoativo, porém seu ponto de deflexão acontece primeiro e de forma mais acentuada, possivelmente pela presença do viscosificante. Tal fato não foi observado no tratamento com a maior proporção de agente oxidante no meio, demonstrando que a degradação da

poliacrilamida foi mais efetiva e a ação do tensoativo em mudar o perfil de filtração foi minimizada.

4.5.3 Resultados dos ensaios de varredura UV/Visível para as correntes dos ensaios com ajuste de TOG e adição combinada de viscosificante e tensoativo 1,0 de DQO:H₂O₂

Da mesma forma como observado para o viscosificante, o gráfico de varredura na faixa de comprimentos de onda de UV – visível demonstrou que a água de produção absorve mais na faixa do UV quando comparado a água bruta. O permeado tratado também apresenta maior absorvância, principalmente até 350 nm. Tal fato foi observado nas duas condições estudadas e o gráfico da Figura 4-17 apresenta os dados do ensaio com a maior relação DQO:H₂O₂.

Não é possível destacar um ou mais pontos com pico de leitura que caracterizem a presença de algum composto específico, porém para os ensaios pós tratamento, a absorvância é maior em todos os pontos na água tratada.

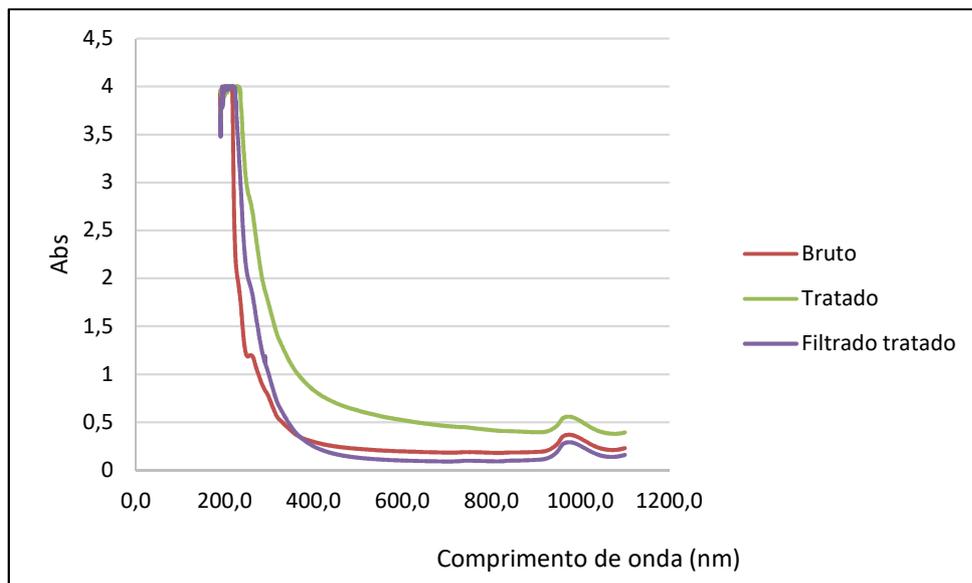


Figura 4-17: Resultados varredura UV/Visível para ensaio com adição combinada de viscosificante e tensoativo e tratamento com razão 1,0 DQO/H₂O₂. Água bruta, água tratada e filtrado da água de produção tratada.

4.6 Resultados gerais dos ensaios apresentados

Um simples resumo dos principais parâmetros avaliados nos 09 ensaios propostos neste trabalho é apresentado na Tabela 4-10.

Tabela 4-10: Resultados compilados dos 09 ensaios propostos

Ensaio	Ajuste TOG mg/L	Aditivo mg/L	H ₂ O ₂ :DQO	Remoção DQO (%)	Remoção TOG (%)	Redução MFI (%)
1	-	-	1,0	58	57	98
2	100	-	0,4	8	63	37
3	100	V 250	0,4	52	65	80
4	100	V 500	0,4	18	77	97
5	100	V 1000	0,4	31	68	98
6	100	T 250	0,4	28	-	30
7	100	T 500	0,4	17	-	-
8	100	VT250	0,4	14	14	91
9	100	VT250	1,0	27	58	97

Na coluna dos aditivos, lê-se V para os ensaios com viscosificante, T para tensoativo e VT para os ensaios com adição combinada dos dois.

Nos campos preenchidos com (-), não foi observada remoção/redução do parâmetro

Freitas, 2012, obteve redução de 61,7% de TOG por processo oxidativo avançado como pré tratamento de água de produção sintética, sob condição de 250 mg/L de H₂O₂, 250 Watts de potência da lâmpada, teor de óleos graxas inicial igual a 45,8 mg/L e tempo de contato da solução com a lâmpada de 120 minutos. Estes parâmetros citados se assemelham a condição 01 dos ensaios apresentados neste trabalho, cuja eficiência de remoção de TOG foi de 57%. Apesar de ter sido inferior, a comparação e validação do tratamento é válida por tratar-se do tratamento de uma água extraída de campos de produção de petróleo, cuja complexidade é superior a uma água sintética.

Neste mesmo estudo, o autor verificou que para o processo fotólise direta H₂O₂/UV, o aumento da intensidade da luz no sistema, não aumenta significativamente a eficiência da fotólise direta H₂O₂/UV. O uso da lâmpada de maior potência se justificaria devido ao efeito de dispersão da luz no meio pela presença das partículas de óleo emulsionadas, prejudicando o fluxo luminoso e a absorção da radiação (FREITAS, 2012). Estas e demais sugestões para trabalhos futuros serão apresentadas no capítulo 6, principalmente as relacionadas a atuação de POA em aditivos químicos, visto que este assunto é pouco explorado atualmente.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho mostra a viabilidade do uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante combinado com luz ultravioleta de baixa pressão apresentando resultados satisfatórios no tratamento dos compostos presentes na água de produção e que causam incrustação em membrana, avaliado pelo teste de MFI.

Esta efetividade do POA foi comprovada não apenas pelo ensaio de filtração, mas também pela redução da DQO, da absorvância em 254 nm e do TOG, com média de 60 % de redução nos ensaios onde houve a avaliação do impacto do uso de poliacrilamida na água.

Foi visto que o uso de viscosificante, afeta consideravelmente a taxa de filtração para a água sem tratamento, porém devido ao alto potencial oxidativo, o radical peróxido de hidrogênio formado no meio também atua neste composto, melhorando a filtrabilidade da água de produção, onde obtiveram-se melhoras superiores a 80% no MFI, número que indica o potencial de incrustação do fluido. Ressalta-se ainda que, como os resultados de teor de óleos e graxas no permeado foram abaixo do limite máximo da legislação vigente (29 mg/L), o uso de membrana combinado com POA para o tratamento de água de produção é capaz de atender legislações ainda mais restritivas.

Já para o estudo com adição de tensoativos, não foi observada diferença significativa entre as análises de *modified fouling index* para as amostras antes e após o POA. Ressalta-se ainda que a água tratada apresentou ganho de TOG e absorvância em 254 nm, e pequena redução de DQO, indicando a formação de subprodutos ou interferentes nestes ensaios. Isso posto, varredura em espectrofotômetro UV/Visível foi realizada porém sem identificação conclusiva destes compostos.

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 e ainda criadas novas frentes de estudo para este tema.

6 RECOMENDAÇÕES

Como recomendações e perspectivas futuras, destaca-se a possibilidade de testes em escala piloto com membranas cerâmicas, verificando a repetibilidade dos resultados apresentados nesta dissertação. Sugere-se ainda a continuidade dos estudos de tratamento de água de produção de petróleo com maiores dosagens de peróxido de hidrogênio, de modo a verificar o comportamento dos ciclos de filtração e se os efeitos observados pelo emprego do tensoativo serão minimizados, como revela o ensaio com 1,0 DQO:H₂O₂. Dosagens fracionadas de agente oxidante também são descritas na literatura.

Adicionalmente, é necessário validar se este aumento de uso de agente oxidante seria economicamente vantajoso ao processo, quando aplicado em escala industrial. Com foco em tratamentos eficientes e de menor custo, avaliação de forma comparativa da eficiência da fotólise com emprego de lâmpadas de menor potência é um campo a ser estudado.

Ciente dos interferentes que surgiram nos ensaios com tensoativo, uma avaliação mais aprofundada dos produtos de degradação provenientes do tratamento da água com uso de tensoativo merece mais estudos em próximos trabalhos. Neste caso, análises mais sensíveis como a cromatografia gasosa ou microscopia eletrônica de varredura, deverão ser empregadas.

7 REFERÊNCIAS

- ABBASI, M.; SEBZARI, M. R.; SALAHI, A.; MIRZA, B. **Modeling of membrane fouling and flux decline in microfiltration of oily wastewater using ceramic membranes**. Chemical engineering communications. 2012. p. 78-93.
- ABBASI, M.; SEBZARI, M. R.; SALAHI, A.; MIRZA, B. **Modeling of membrane fouling and flux decline in microfiltration of oily wastewater using ceramic membranes**. Chemical engineering communications. 2012. p. 78-93.
- ABNT. **Ecotoxicologia aquática — Toxicidade aguda — Método de ensaio com misídeos (Crustacea)**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Brasil. 2011.
- ADAK, A.; MANGALGIRL, K. P.; LEE, J.; BLANEY, L. **UV irradiation and UV-H₂O₂ advanced oxidation of the roxarsone and nitarosone organoarsenicals**. Water Research 70. 2015. p. 74-85.
- ALHADIDI, A.; BLANKERT, B.; KEMPERMEN, A.; SHIPPERS, J.; WESSLING, M.; VAN DER MEER, W. **Effect of testing conditions and filtration mechanism on SDI**. J. Membrane Science 381. 2011. p. 142-151.
- ALHADIDI, A.; BLANKERT, B.; KEMPERMEN, A.; SHIPPERS, J.; WESSLING, M.; VAN DER MEER, W. **Silt Density Index and Modified Fouling Index relation, and effect of pressure, temperature and membrane resistance**. Desalination. p. 48-58. 2011.
- ALPATOVA, A.; KIM, E.; DONG, S.; SUN, N.; CHELME-AYALA, P.; GAMAL, M. **Treatment of oil sands process-affected water with ceramic ultrafiltration membrane: effects of operating conditions on membrane performance**. Sep. Purif. Technology 122. 2014. p. 170-182.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery**. Catalysis today. 53. 1999. p. 51-59.
- ANP. **Anuário Estatístico Brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2016**. Agência Nacional de Petróleo. [S.l.], p. 1 - 265. 2016.
- ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Dados estatísticos**, 2017. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 23 Fevereiro 2017.
- ARAÚJO, K.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A.; MALPASS, G. **Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais**. Rev. Ambient Água. vol 11: n 2. 2016. p. 387-401.

BELLA, E.; POYNOR, T.; NEWHART, K.; REGNERY, J.; CODAY, B.; CATH, T. **Produced water treatment using forward osmosis membranes: Evaluation of extended-time performance and fouling.** 2016.

BHARDWAJ, A.; HARTLAND, S. **Applications of Surfactants in Petroleum Industry.** Journal of Dispersion Science and Technology. 1993. p. 87-116.

BOERLAGE, S.; KENNEDY, M.; DICKSON, M.; EL-HODALI, DIMA, E.; SCHIPPERS, J. **The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane.** Journal of Membrane Science. 194, p. 1-21. 2002.

BORTOLIN, A.; AOUADAIL, F. A.; LONGOII, E. **Investigação do processo de absorção de água de hidrogéis de polissacarídeo: efeito da carga iônica, presença de sais, concentrações de monômero e polissacarídeo.** Polimeros. v. 22, n 4. 2012. p. 311 - 317.

BRASIL. **Lei 9.443/97 - Política Nacional de Recursos Hídricos.** Brasil. 1997.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 352.** Ministério do Meio Ambiente. Brasil. 2005.

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.

BRITANNICA ACADEMY. Petroleum. **Britannica Academy**, 2012. Disponível em: <<http://academic-eb-britannica.ez29.capes.proxy.ufrj.br/levels/collegiate/article/petroleum/110438>>. Acesso em: 20 Março 2017.

CERVANTES, T. H. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. **Estudo da fotocatalise heterogenea sobre Ti/TiO2 na descoloração de corantes sintéticos.** Quim. Nova. Vol 32: N 9. 2009. p. 2423-2428.

CHEN, G.; IGUNNU, E. **Produced water treatment technologies.** International Journal of Low-Carbon Technologies. Oxford University Press: [s.n.]. 2012. p. 157-177.

CHOI, Y.; VIGNESWARAN, S.; LEE, S. **Evaluation of fouling potencial and power density in pressure retarded osmosis (PRO) by fouling index.** Desalination 389. [S.I.]: [s.n.]. 2016. p. 215-223.

- COENEN, T.; VAN DER MOORTEL, W.; LOGIST, F.; LUYTEN, J.; VAN IMPE, J.; DEGRÈVE, J. **Modeling and geometry optimization of photochemical reactors: Single- and multi-lamp reactors for UV-H₂O₂ AOP systems.** Chemical Engineering Science. Vol 96. 2013. p. 174-189.
- CORREA, A.; TIEPO, E.; SOMESI, C.; SPERB, R.; RADETSKI, C. **Use of ozone-photocatalytic oxidation (O₃/UV/TiO₂) and biological remediation for treatment of produced water from petroleum refineries.** Journal of environmental engineering. vol 136. 2010. p. 40-45.
- COSTA, J.; SILVA, I.; FERREIRA, H.; NEVES, G.; FERREIRA, H. **Obtenção de argilas organofílicas purificadas através de tensoativos iônicos e não iônicos visando uso em fluidos de perfuração base óleo.** Cerâmica. v. 58, n. 348. 2012. p. 419-435.
- COSTA, M.; PANCOTTO, J.; ALCÂNTARA, M.; CAVALCANTI, A.; GUIMARÃES, O.; FILHO, H. **Combinação de processos oxidativos fotoirradiados por luz solar para tratamento de percolado de aterro sanitário: catálise heterogênea (TiO₂) versus catálise homogênea (H₂O₂).** Rev. Ambient. Água. vol 8: n 1. 2013. p. 290-306.
- DICKHOUT, J.; MORENO, J.; BIESHEUVEL, P.; BOELS, L.; LAMMERTINK, R.; DE VOS, W. **Produced water treatment by membranes: A review from colloidal perspective.** Journal of Colloid and Interface Science. Elsevier. 2017. p. 523-534.
- FAIBISH, R.; COHEN, Y. **Fouling and rejection behavior of ceramic and polymer-modified ceramic membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsions and microemulsions.** Colloids and Surfaces. EUA. 2001. p. 27-40.
- FAKHUR'L-RAZIA, A.; PENDASHTEHA, A.; ABDULLAHA, L.; BIAK, D.; MADAENIC, S.; ABIDINA, Z. **Review of technologies for oil and gas produced water treatment.** Journal of Hazardous Materials vol. 170. 2009. p. 530–551.
- FIOREZE, M.; SANTOS, E. P.; SCHMACHTENBERG, N. **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental.** Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental. V 18. 2014. p. 79-91.
- FREITAS, J. I. S. **Tratamento de água produzida utilizando técnica combinada floculação/flotação por ar dissolvido com mistura de polieletrólitos e moringa oleífera.** Dissertação. UFRN 2016. p. 1-112.

- GIROTO, J. **Estudo da degradação fotoquímica de soluções aquosas de polietilenoglicol, poliacrilamida e polivinilpirrolidona.** Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007. (Tese).
- GUERRA , K.; DAHM, K.; DUNDORF, S. **Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States.** Denver: Science and Technology Program Report No. 157 , 2011.
- GUIMARÃES, J.; SANTOS, L.; FRANCO, R.; GUADAGNINI, R. **Inativação de cistos de Giardia duodenalis por peroxidação e peroxidação assistida por radiação ultravioleta.** Eng. Sanit. Ambient. vol 20: n 2. 2015. p. 159-164.
- HANSEN, B.; DAVIES, S. **Review of potencial technologies for the removal of dissolved components from produced water.** Chem Eng Res. 72. 1994. p. 176-188.
- HERNANDEZ, R.; ZAPPI , M.; COLLUCI, F.; JONES, R. **Comparing the performance of various advanced oxidation process for treatment of acetone contaminated water.** Journal Hazardous Materials. v. 32. 2002. p. 33-50.
- JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M.; ARNALDOS, M.; FERRERO, E.; MALFEITO, J.; MEDINA, F.; CONTRETAS, S. **Integrated processes for produced water polishing:** Enhanced flotation/sedimentation combined with advanced oxidation processes. Chemosphere. Elsevier. 2017. p. 309-317.
- JU, Y.; HONG, I.; HONG, S. **Multiple MFI measurements for the evaluation of organic fouling in SWRO desalination.** Desalination 365. Elsevier. 2015. p. 136-143.
- JUDD, S.; QIBLAWEY, H.; AL-MARRI, M.; CLARKIN, C.; WATSON, S.; AHMED, A.; BACH, S. **The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection.** Separation and purification technology. v. 134. 2014. p. 241-246.
- JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for industrial wastewater recovery and reuse.** Elsevier. 2003. p. 14-169.
- KANG, Y. W.; CHO, M.-J.; HWANG, K.-Y. **Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand.** Water Resources v, 33, n 5. Gra Bretanha, p. 1247 -1251. 1998. (S0043-1354).
- KOSE-MUTLU, B. ERSAHIN, M.; OZGUN, H.; KAYA, R.; KINACI, C.; KOYUNCU, I. **Influence of powdered and granular activated carbon system as a pre-treatment**

alternative for membrane filtration of produced water. J Chem Technol Biotechnol 92. 2017. p. 283-291.

LEE, K.; NEFF, J.; DEBLOIS, E. **Produced Water - Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies.** Evaluation of Produced Water from Brazilian Offshore Platforms. Springer. 2011. p. 89-113.

LEE, K.; NEFF, J.; DEBLOIS, E. **Produced water - Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies.** Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. [S.l.]: Springer. 2011. p. 3-54.

LIMA, R.; WILDHAGEN, G.; CUNHA, J; AFONSO, J. **Remoção do íon amonio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita.** Química Nova, vol 3, n 5., p. 1237-1242. 2008.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do refino de petróleo.** Tese. COPPE - UFRJ: [s.n.]. 2001.

MARTINS, L.; SILVA, C; NETO, J.; LIMA, A.; MOREIRA, R. **Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC.** Eng. Sanit. Ambient. vol, 16: n 3. 2011. p. 261-270.

MELO, S. A. S. et al. **Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados.** Química Nova. vol. 32, n 1. 2009. p. 188-197.

MONDARDO, R. I.; SENS, M. L.; MELO FILHO, L. C. **Pré-tratamento com cloro e ozônio para remoção de cianobactérias.** Engenharia Sanitária e Ambiental. [S.l.]: [s.n.]. 2006. p. 337-342.

MORAIS, J. M. **Petróleo em águas profundas - Uma história tecnológica da PETROBRAS na exploração e produção offshore.** Brasília: IPEA, 2013.

MOTTA, A.; BORGES, C.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K.; ARAUJO, P.; BRANCO, L.; **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão.** Engenharia Sanitária e Ambiental v 18. 2013. p. 15 - 26.

NASCIMENTO, M.; SANTOS, D.; CRUZ, C.; NILIN, J. **Avaliação da sobrevivência do microcrustáceo mysidopsis juniae exposto ao tolueno.** Congresso: Gestão da água e monitoramento ambiental. Sergipe. 2015.

NETO, J.; COSTA, A. **A Petrobras e a exploração de Petróleo Offshore no Brasil: um approach evolucionário.** RBE. Rio de Janeiro: v. 61 n. 1. 2007. p. 95–109.

OLIVEIRA, F. HECK, T.; STAGGEMEIER, R.; ANDRIGUETTI, N.; RITZEL, R.; ALMEDA, S. **Petróleo e gás natural - fonte de energia e renda, processos licitatórios da ética à prática.** Revista Conhecimento Online a. 8, v.1. 2016. p. 1-9.

OSPAR. OSPAR Commission. **Protecting and conserving the north-east atlantic and its resources,** 2012. Disponível em: <<http://www.ospar.org/work-areas/oic/discharges>>. Acesso em: 12 Março 2017.

OSPAR. OSPAR Commission. **Risk-Based Approach to the Management of Produced Water Discharges from Offshore Installations,** 2013. Disponível em: <http://www.ospar.org/site/assets/files/1880/ospar_factsheet_rba_2013.pdf>. Acesso em: 12 Março 2017.

OZGUN, H.; ERSAHIM, M.; ERDEM, S.; ATAY, B.; KOSE, B.; KAYA, R.; ALTINBAS, M.; SAYILI, S.; HOSHAN, P.; ATAY, D.; EREN, E.; KINACI, C.; KOYUNCU, I. **Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes.** J Chem Technol Biotechnol 88. 2012. p. 1576 - 1583.

PETROBRAS. Petróleo Brasileiro SA. **Petrobras,** 2017. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/home/ano/2017/mes/2.htm>>. Acesso em: 11 Março 2017.

POYATOS, J.; MUÑINO, M.; ALMECIJA, M.; TORRES, J.; HONTORIA, E.; OSORIO, F. **Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art.** Water Air and Soil Pollution. V. 205. 2009. p. 187-204.

PUSCEDDU, F.; ALEGRE, G.; PEREIRA, C.; CESAR, A. **Avaliação da Toxicidade do Sedimento do Complexo Estuarino de Santos Empregando Ouriços-do-mar *Lytechinus variegatus*.** J. Braz. Soc. Ecotoxicol. v. 2: n. 3. 2007. p. 237-242.

QUEIRÓS, Y.; CIARISSE, M.; OLIVEIRA, R.; REIS, B.; TRAVALLONI, A.; LUCAS, E. **Determinação e correlação do teor total de óleos e graxas por meio de diferentes técnicas espectroscópicas e gravimétrica.** 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP. 2005. p. 1-6.

RAHIMPOUR, A.; MADAENI, S. S.; MANSOURPANAH, Y. **The effect of anionic, non-ionic and cationic surfactants on morphology and performance of polyethersulfone**

ultrafiltration membranes for milk concentration. Journal of Membrane Science. 296, p. 110–121. 2007. (0376-7388).

RIBEIRO, F.; MANTOVANI, G.; POPPI, R.; ROSÁRIO, F.; BEZERRA, M.; BASTOS, A.; Melo, V. **PCA uma ferramenta para identificação de traçadores químicos para água de formação e água de injeção associadas à produção de petróleo.** Quím. Nova vol.36 no.9. São Paulo: 2013. p. 1281-1287.

SALINAS-RODRIGUEZ, S.; AMY, G.; SCHIPPERS, J.; KENNEDY, M. **The modified fouling index ultrafiltration constant flux assessing particule/colloidal fouling of RO systems.** Desalination 365. 2015. p. 79-91.

SANTOS, A. P.; NASCIMENTO, N. **Internacionalização do petróleo: o caso Petrobras.** Caderno Científico. 2016. p. 105 - 112.

SCHIPPERS, J. C.; VERDUN, J. **The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water.** Desalination 32. 1980. p. 137 - 148.

SCHLUMBERGER. Schlumberger. **Schlumberger Oilfield Glossary**, 2017. Disponível em: <<http://www.glossary.oilfield.slb.com/>>. Acesso em: 18 Março 2017.

SHENG, J. J. **Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and Practice.** [S.l.]: Burlington, 2011.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Produced Water Treatment Field Manual.** 1ª. ed. Estados Unidos: Elsevier, v. Parte I, 2011.

SUBTIL, E. L.; MIERZWA, J. C.; HESPANHOL, I. **Avaliação do desempenho do sistema UV/H₂O₂ no tratamento de efluentes provenientes do processo de tratamento térmico de emulsões de água e óleo.** Ambiente e Água. Vol 4: N3. 2009. p. 169-180.

TIBURTIUS, E.; PERALTA-ZAMORA P.; EMMEL, A.; LEAL, E. **Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados.** Química Nova. Vol. 28: N 1. 2005. p. 61-64.

WEBB, C.; NORTH, C.; EXPLORATION, A.; NAGGAHAPPAN, L.; WATER, V. **Desalination of oilfield-produced water at the San Ardo water reclamation facility.** SPE 121520. 2009. p. 1-21.

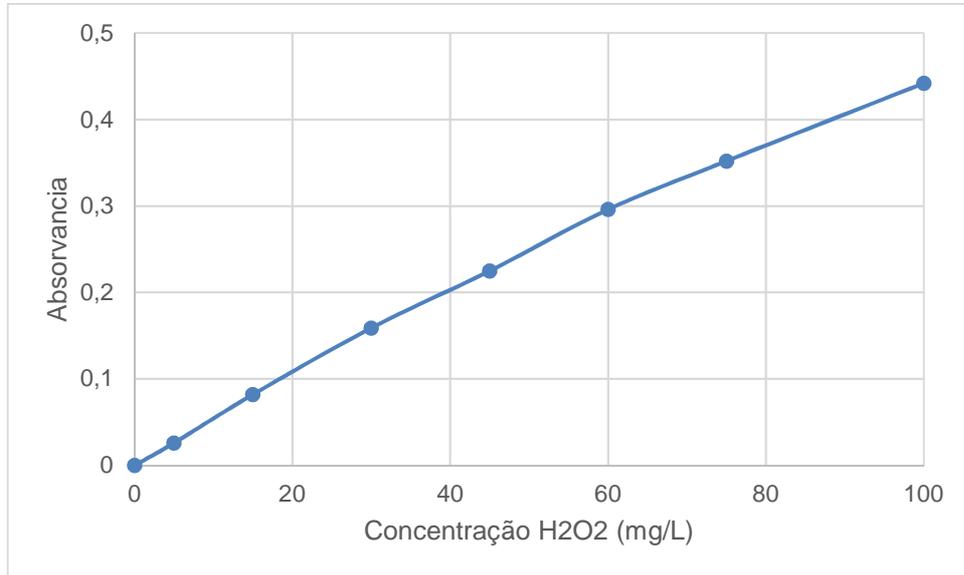
WESCHENFELDER, S. **Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 247. 2015. (Tese de doutorado).

WESCHENFELDER, S. E.; BORGES, C. P.; CAMPOS, J. C. **Avaliação de membranas para o tratamento de água proveniente do processo de extração de petróleo.** Rev. Ambient. Água vol. 10 n. 2. Taubaté. 2015. p. 376-385.

ZHAO, S. MINIER-MATAR, J.; CHOU, S.; WANG, R.; FANE, A.; ADHAM, S. **Gas field produced/process water treatment using osmosis hollow fiber membrane: Membrane fouling and chemical cleaning.** Desalination. Elsevier. 2017. p. 143-151.

ZHU, Q.; WU, J.; ZHAO, J.; NI, W. **Role of Bromide in Hydrogen Peroxide Oxidation of CTAB-Stabilized Gold Nanorods in Aqueous Solutions.** ACS Publications. Washington, DC, p. 4072–4077. 2015. (DOI:10.102).

ANEXO I – Curva padrão análise de peróxido de hidrogênio residual



Fonte: Labtare 2017

Figura I-1: Curva padrão de concentração de H₂O₂ versus absorvância em 446 nm.

$$\text{Regressão linear: } y = 0,0045 x + 0,0130 \quad R^2 = 0,9939$$

Equação I-1

Tabela I-1: Dados elaboração de curva padrão com concentração conhecida para análise de peróxido de hidrogênio residual em água.

Fonte: Labtare 2017

Curva padrão H ₂ O ₂	
Concentração (mg/L)	Absorvância
0,0	0,000
5,0	0,026
15,0	0,082
30,0	0,159
45,0	0,225
60,0	0,296
75,0	0,352
100,0	0,442

ANEXO II – Curva padrão análise de demanda química de oxigênio

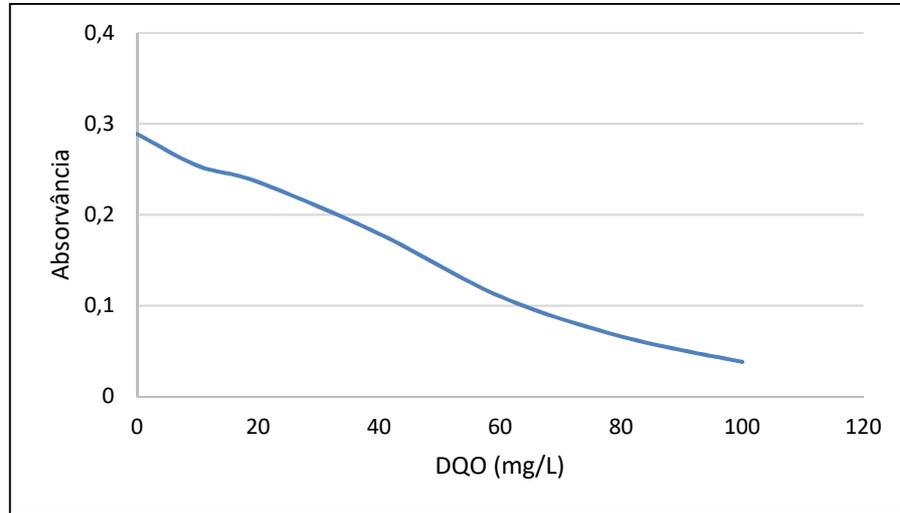


Figura I-1: Curva padrão de DQO *versus* absorvância em 420 nm.

Fonte: Labtare 2017

$$\text{Regressão linear: } y = -0,0026 x + 0,2828 \quad R^2 = 0,9884$$

Equação I-2

Tabela I-1: Dados elaboração de curva padrão com concentração conhecida para análise de DQO em água.

Fonte: Labtare 2017

Curva padrão DQO	
Concentração (mg/L)	Absorvância
0,0	0,289
10,0	0,254
20,0	0,236
40,0	0,179
60,0	0,11
80,0	0,066
100,0	0,038