



Fernanda McComb de Oliveira

**Tratamento de Água Produzida na Extração de
Petróleo e Gás por Oxidação Avançada**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Rio de Janeiro

Maio 2024



Fernanda McComb de Oliveira

**Tratamento de Água Produzida na Extração de
Petróleo e Gás por Oxidação Avançada**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, de Materiais e Processos Ambientais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof. Dr. Luiz Alberto Cesar Teixeira

Orientador
PUC-Rio

Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi

PUC-Rio

Prof. Lídia Yokoyama

EQ-UFRJ

Rio de Janeiro, 07 de maio de 2024

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor ou do orientador

Fernanda McComb de Oliveira

Graduou-se em Bacharelado em Engenharia Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio) em 2020.

Ficha Catalográfica

De Oliveira, Fernanda McComb

Tratamento de água produzida na extração de petróleo e gás por oxidação avançada / Fernanda McComb de Oliveira ; orientador: Luiz Alberto Cesar Teixeira. – 2024.

36 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2024.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Água produzida. 3. Peroxido de hidrogenio. 4. WSO. 5. Processos de oxidação avançada. I. Teixeira, Luiz Alberto Cesar. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

A Deus, porque sem Ele nada seria possível.

À minha família, por todo suporte e incentivo para que eu continuasse o mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) que contribuiu com investimento na pesquisa através da bolsa de pós-graduação (Mestrado)

À FAPERJ pela concessão da bolsa de Mestrado Nota 10

À Peróxidos do Brasil Ltda (Grupo Solvay) por apoio no desenvolvimento experimental do projeto.

À PUC-Rio pelo espaço disponível, programa de bolsa de isenção oferecido e todo o suporte fornecido como instituição.

Aos amigos que me apoiaram ao longo da minha jornada.

Ao Raphael Barreto que me ajudou na parte experimental.

Aos professores que foram fundamentais para o ingresso e realização do mestrado como meu orientador Luiz Alberto Cesar Teixeira, professor Rodrigo Magalhães de Souza e a professora Cecília Vilani.

Resumo

De Oliveira, Fernanda; Teixeira, Luiz Alberto Cesar. **Tratamento de Água Produzida na Extração de Petróleo e Gás por Oxidação Avançada**. Rio de Janeiro, 2024. 36p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Água produzida (AP) é uma das fases geradas a partir da separação trifásica obtida após a extração do petróleo e gás e constitui um efluente industrial. O gerenciamento do seu tratamento para descarte face a alta vazão típica e sensibilidade dos ecossistemas marinhos, é um desafio para empresas que lidam com este tipo de fluido, principalmente na extração offshore. Como este efluente tem uma composição química complexa e variável chegando em até 500 mg/L de compostos orgânicos solúveis em água (WSO), os quais não são facilmente removidos pelos tratamentos físico-químicos convencionais como coagulação e floculação, diversas alternativas de tratamento são adotadas a fim de conseguir eliminar ao máximo óleos e micropartículas de sólidos presentes. Para tal, a AP deve ser tratada antes de ser lançada ao mar ou reutilizada no processo. Contudo, nem sempre as etapas do tratamento conseguem funcionar de maneira ótima para atender a qualidade ambiental regulatória, de modo que a busca por novos processos de tratamento segue sendo de interesse geral. Neste trabalho foram testados processos de oxidação catalisada com íons Fe para incrementar a degradação de WSO, usando amostras reais de AP da Bacia de Campos (RJ, Brasil). Os melhores resultados foram obtidos nas seguintes condições de H_2O_2 em dose de 1x sem necessidade de catalisador (Fe^{2+}). Nessas ocorreu uma redução de 66% dos orgânicos solúveis, suficiente para manter conformidade com as exigências das normas ambientais para descarte de AP no mar.

Palavras-chave

água produzida; peróxido de hidrogênio; WSO; processos de oxidação avançada

Abstract

De Oliveira, Fernanda; Teixeira, Luiz Alberto Cesar. **Produced Water Treatment in Oil and Gas Extraction by Advanced Oxidation**. Rio de Janeiro, 2024. 36p. Dissertação de Mestrado –Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Produced water (PW) is one of the phases generated from the three-phase separation obtained after the extraction of oil and gas and constitutes an industrial effluent. The management of its treatment for disposal due to the typical high flow and sensitivity of marine ecosystems is a challenge for companies that deal with this type of fluid, especially in offshore extraction. Since this effluent has a complex and variable chemical composition reaching up to 500 mg/L of water-soluble organic compounds (WSO), which are not easily removed by conventional physicochemical treatments such as coagulation and flocculation, several treatment alternatives are adopted in order to eliminate as much as possible oils and microparticles of solids present. To reach this goal, the PW must be treated before being released into the sea or reused in the process. However, the treatment stages are not always able to function optimally to meet the regulatory environmental quality, so the studies for new treatment processes continues to be part of general interest. In this work, Fe ion-catalyzed oxidation processes were tested to increase WSO degradation, using real PW samples from the Campos Basin (RJ, Brazil). The best results were obtained under the following conditions of H_2O_2 at a dose of 1x without the need for catalyst (Fe^{2+}). In these, there was a 66% reduction in soluble organics, sufficient to maintain compliance with the requirements of environmental standards for water discharge.

Keywords

water; hydrogen peroxide; WSO; Advanced Oxidation.

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Problemas associados à presença de orgânicos solúveis em água produzida	1
1.2. Técnicas para tratamento da água produzida	2
2. Objetivos	2
2.1. Objetivos Gerais	2
2.2. Objetivos Específicos	2
3. Revisão Bibliográfica	3
3.1. Emulsões	3
3.2. Óleos e graxas totais	5
3.3. Orgânicos Solúveis em Água	7
3.4. Água produzida	8
3.5. Processos de oxidação avançada	10
3.6. Remoção de TOG da AP através da oxidação avançada	11
4. Metodologia	13
4.1. Água produzida e reagentes	13
4.2. Preparo da solução diluída de peróxido de hidrogênio	13
4.3. Sistema experimental	14
4.4. Procedimento Experimental	15
5. Resultados e Discussão	16
5.1. Análises da eficiência e velocidade de remoção do TOG	20
5.1.1. Variação da concentração de TOG em relação ao tempo	22
5.1.2. Considerações quanto a viabilização de um processo para a escala industrial	25
6. Conclusões e recomendações para trabalhos futuros	26
Referências	27
Apêndice A – Tabela de siglas	28

Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais Componentes da Água Produzida e sua concentração em mg.L ⁻¹ (JIMÉNEZ et al., 2018).....	10
Tabela 2. Características iniciais da AP (Branco)	13
Tabela 3. volume de H ₂ O ₂ 50% m/m e de Fe ²⁺ em mg.L ⁻¹ utilizada para cada reação considerando diferentes concentrações dos reagentes a partir do TOG espectrofotométrico inicial de 17 ppm.	14
Tabela 4. Resultados dos testes.....	19
Tabela 5. Condições experimentais dos pontos centrais.....	20

Lista de Figuras

Figura 1 - Fatores que geram e/ou aumentam a probabilidade e gravidade da emulsão.....	4
Figura 2 - Água "suja" – Óleo cru preso na água produzida destinada ao descarte.....	5
Figura 3 (do autor): Diagrama da extração, separação e destino da água produzida.....	8
Figura 4 - Apresentação do processo de produção de petróleo e separação da água produzida na plataforma em que a amostra foi coletada.....	13
Figura 5 – Análise de TOG do branco. Amostra sem qualquer tratamento químico, pH = 6,71; temperatura ambiente; TOG espectrofotométrico = 18,4 ppm.	16
Figura 6 – Análise de TOG após o tratamento com peróxido de hidrogênio 50% m/m 1x sem catalisador. Resultado equivalente com e sem catalisador. pH = 1; temperatura ambiente; TOG espectrofotométrico = 5 ppm.	17
Figura 7 – Amostra com apenas a presença de catalisador Fe ²⁺ em temperatura ambiente, pH = 6,73.....	17
Figura 8 – Amostra com a presença de catalisador Fe ²⁺ após a adição de peróxido de hidrogênio 50% m/m em temperatura ambiente, pH = 6,69.	18
Figura 9 - Gráfico da velocidade entre 0 e 5 min x dose H ₂ O ₂ que variou de 1x até 10x a concentração de TOG.....	20
Figura 10 - Variação da concentração de TOG em relação ao tempo, sob diferentes.....	22
Figura 11 - Variação da concentração de TOG em relação ao tempo, sob diferentes dosagens de H ₂ O ₂ na ausência de catalisador.....	23
Figura 12 - Variação da concentração de TOG em relação ao tempo, sob diferentes dosagens de H ₂ O ₂ na presença de catalisador	23

1. Introdução

1.1. Problemas associados à presença de orgânicos solúveis em água produzida

A água produzida, um subproduto comum da extração de petróleo e gás natural, contém uma variedade de contaminantes orgânicos e inorgânicos, incluindo uma classe significativa conhecida como compostos orgânicos solúveis em água (WSO). Esses compostos representam uma questão ambiental técnica desafiadora devido à sua mobilidade e persistência no ambiente.

Os WSOs presentes na água produzida podem incluir uma ampla gama de substâncias, como hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, fenóis, ácidos graxos, e uma variedade de outros compostos químicos orgânicos. A composição específica dos WSO depende de fatores como a geologia do campo petrolífero, o método de extração utilizado e a química do processo de produção (IGUNNU; CHEN, 2014).

Além de representar uma série de desafios operacionais como formação de emulsões e entupimento de equipamentos, a água produzida com presença de compostos orgânicos, uma vez descartada, pode trazer diversos problemas ambientais como contaminação aquática, bioacumulação, toxicidade, redução de oxigênio dissolvido e alteração de ecossistemas (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2017).

A remoção desses compostos é um processo complexo e, muitas vezes, requer altos investimentos, pois as leis e os padrões regulatórios estão cada vez mais rigorosos. Esses desafios enfatizam a necessidade de práticas robustas de gerenciamento ambiental e tecnologias eficientes de tratamento para minimizar os impactos adversos da água produzida descartada (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009).

1.2. Técnicas para tratamento da água produzida

Existem diversas técnicas com diferentes mecanismos e eficácias para o tratamento da AP, como os métodos físicos, químicos, biológicos e terciários ou avançados. Sua escolha se baseia na composição da água produzida, dos requisitos regulamentares e de viabilidade econômica.

Os métodos físicos se baseiam em separação determinada pela densidade, propriedade magnética do contaminante e na diferença de tamanho, como decantação ou flotação (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009), uso de hidrociclones (DANIEL ARTHUR; BRUCE LANGHUS; CHIRAG PATEL, [s.d.]), filtros de areia e multimídia (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009).

Os métodos terciários ou avançados, incluem tratamentos com membranas de filtração (micro, ultra, nano e osmose reversa), adsorção e troca iônica. Já os biológicos degradam os contaminantes através de micro-organismos através de biorremediação.

Por fim, existem os métodos químicos que se fundamentam na alteração das propriedades químicas dos contaminantes, como coagulação, floculação, precipitação química (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010), e processos de oxidação avançada (AOPs) (ANDREOZZI et al., 1999).

2. Objetivos

2.1 Objetivos Gerais

Reduzir a concentração do teor de óleos e graxas (TOG) na AP por vias de remoção ou degradação dos compostos orgânicos solúveis em água através do uso de peróxido de hidrogênio.

2.2 Objetivos Específicos

Observar quais condições experimentais geram a maior redução de TOG com a menor dose ou concentração de H_2O_2 .

Avaliar se o fator $[Fe^{2+}]$ é significativo em relação à eficiência de remoção do TOG.

Verificar qual a condição experimental forneceu a menor concentração de TOG em menor tempo.

3. Revisão Bibliográfica

O estudo "State of the Art of Produced Water Treatment" de S. Jiménez et al., publicado na *Chemosphere* em 2018, fornece uma avaliação detalhada das várias tecnologias usadas para tratar a água produzida (AP) dos processos de extração de petróleo e gás.

Como visão geral, a água produzida é a água residual extraída à superfície juntamente com a extração de petróleo ou gás. É o maior subproduto da indústria de petróleo e gás e compreende uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos que podem ser prejudiciais, necessitando de seu tratamento antes do descarte ou reutilização.

O estudo observa que as tecnologias tradicionais de tratamento, como separadores de fase e filtros, muitas vezes não conseguem atender a restrições mais rígidas para reutilização de efluentes, como reinjeção em poços de extração ou uso agrícola. Consequentemente, são necessárias operações adicionais de "polimento" para reduzir suficientemente os níveis de contaminação.

Vários tipos de tecnologias de tratamento são avaliados, como a adsorção e uso do hidrociclone, os tratamentos biológicos, que utilizam microrganismos para decompor contaminantes orgânicos em ambientes controlados, os tratamentos químicos, que incluem processos oxidativos avançados (POAs), que são conhecidos por sua eficácia na quebra de moléculas orgânicas refratárias.

Além dessas, há as tecnologias de membrana como microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e nanofiltração, que são conhecidas por sua capacidade de remover uma variedade de contaminantes, e as tecnologias térmicas, como evaporação e destilação, que são consideradas devido à sua grande eficácia no tratamento de águas residuárias extremamente salinas.

Os processos oxidativos avançados recebem atenção especial porque são eficazes na degradação de moléculas químicas tóxicas e refratárias à oxidação direta (não catalisada). O tratamento com a combinação UV/peróxido de hidrogênio, as reações de Fenton, o tratamento com ozônio e a fotocatalise têm sido investigados por seu potencial de aumentar a qualidade da AP além dos tratamentos mais convencionais.

3.1. Emulsões

Uma emulsão ocorre quando há a combinação de dois líquidos imiscíveis que não se misturam em condições normais, mas que se estabilizam através de um agente emulsificante na presença de uma agitação suficiente para dispersar gotículas de um líquido para o outro (GOODARZI; ZENDEHBOUDI, 2019). A figura 1 apresenta os diferentes fatores capazes de influenciar na probabilidade e na gravidade da formação de uma emulsão.

É possível perceber que pequenas variações normais do processo já são capazes de afetar e estabilizarem emulsões, o que traz uma maior dificuldade no tratamento da água produzida, uma vez que a separação da água e do óleo cru são desafios.

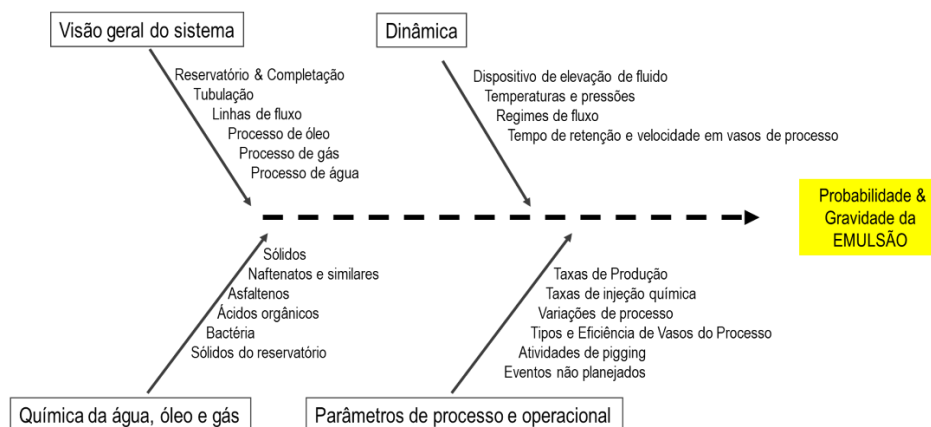


Figura 1 - Fatores que geram e/ou aumentam a probabilidade e gravidade da emulsão

Os agentes emulsificadores (também chamados de emulsificantes) permitem que uma barreira de filme se forme ao redor das pequenas gotículas de água dispersas na fase do óleo. Essa barreira faz com que gotículas se repilam, evitando a coalescência em grandes gotas, retardando ou impedindo a separação gravitacional da água do óleo. Apenas quantidades de poucas ppm de um agente emulsionante são necessárias para uma emulsão se formar.

Existem diferentes tipos de emulsão, a emulsão regular e a emulsão inversa. A emulsão regular, quando há água no óleo e o petróleo é a fase contínua, é tratada com disjuntores de emulsão, pois gotas flutuam quando derramadas na água em uma avaliação rápida do campo. Já a emulsão inversa, quando há óleo na água e a água é a fase contínua, é tratada usando disjuntores de emulsão reversa e clarificadores de

água, pois ocorre uma dispersão na água (avaliação rápida do campo) (GOODARZI; ZENDEHBOUDI, 2019).

Como exemplo de emulsão inversa, a Figura 2 (foto do autor) apresenta uma amostra do campo que está sendo estudado, onde é possível ver o petróleo na água produzida que seria destinada ao descarte no mar antes de ser tratada. Essa amostra, sem tratamento algum, evidencia a necessidade de aplicações químicas e físicas para que a AP esteja adequada às legislações de descarte.



Figura 2 - Água "suja" – Óleo cru preso na água produzida destinada ao descarte

3.2. Óleos e graxas totais

Óleos e graxas totais representam uma classe significativa de poluentes associados com a água produzida na indústria de óleo e gás. Esses compostos geram uma preocupação ambiental devido à sua capacidade de causar danos à fauna aquática, contribuir para a formação de filmes superficiais em corpos d'água que alteram a troca de oxigênio e afetam negativamente as operações de tratamento de água.

Na indústria de óleo e gás, os óleos podem ser liberados no ambiente durante a exploração, produção, transporte ou refino de petróleo. As graxas são misturas complexas, geralmente consistindo em óleos combinados com espessantes. Na água produzida, os óleos podem estar presentes como óleo livre, óleo emulsionado e óleo dissolvido.

Assim como a maioria das indústrias de óleo e gás baseadas no método dos EUA, no Brasil, considera-se os conceitos de TOG gravimétrico e WSO pautados nas definições analíticas do EPA 1664 (US Environmental Protection Agency) e SM

5520B (Standard Methods) (TEREZINHA; SOUZA DE ARAUJO, 2007). O método consiste em dissolver e extrair o óleo e a graxa emulsionados em águas salinas, águas de superfície, resíduos aquosos doméstico e industrial através da utilização de solvente específico N.Hexano. Alguns compostos, especialmente graxas insaturadas e ácidos graxos oxidam facilmente, por isso, precauções especiais são tomadas com relação a temperatura e deslocamento de vapores do solvente, os quais podem formar emulsões difíceis de quebrar (TEREZINHA; SOUZA DE ARAUJO, 2007).

Na determinação de óleos e graxas não é medida uma quantidade absoluta de uma substância específica, mas determinam-se quantitativamente as substâncias solúveis no solvente empregado. Isso equivale a dizer que óleos e graxas são definidos pelo método e pelo solvente empregado. O teor de óleo e graxa medido por este método é definido como “concentração em mg/L de substâncias solúveis em N-Hexano presentes em uma amostra de água quantificados pelo método gravimétrico. Para a determinação de Hidrocarbonetos, emprega-se o uso da sílica gel que tem a capacidade de adsorver materiais polares (WALSH, 2014).

Resumidamente, o método EPA 1664 consiste em acidificar 1L de amostra de água oleosa até um pH inferior a 2. Em seguida, são realizadas três extrações com n-hexano em um funil de separação. Tal extrato é seco sobre sulfato de sódio. Para facilitar a compreensão, consideremos as siglas conforme apresentado:

- HEM: Material extraível de hexano
- SGT-HEM: Gel de Sílica Tratado - Material extraível de hexano (Não-WSO)
- SGA-HEM: Gel de Sílica Adsorvido - Material extraível de hexano (WSO)
- $TOG = HEM$ (mg/L n-hexano material extraível)
- TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) = SGT-HEM (mg/L gel de sílica tratado, material extraível de n-hexano)
- $WSO = SGA-HEM = TOG - SGT-HEM$ (mg/L gel adsorvido, material extraível de n-hexano)
- NPM (Non-Polar Material)

Portanto, o solvente de extração de hexano é destilado do extrato a 85°C. O material restante é referido como HEM, o qual é dessecado e pesado. Uma quantidade de gel de sílica proporcional à quantidade de HEM é adicionada com a intenção de remover componentes polares. Após o contato, a solução é filtrada para remover o gel de sílica, o solvente é destilado do extrato a 85°C, e o SGT-HEM é dessecado e pesado. O peso do material adsorvido pelo gel de sílica é calculado como a diferença: HEM – SGT-HEM.

3.3. Orgânicos Solúveis em Água

No significado clássico, WSO é qualquer orgânico que se dissolve na água como hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, fenóis, ácidos graxos, metanol, etanol, ácido acético, triazina e uma variedade de outros compostos químicos orgânicos. Já no sentido regulatório offshore, são os orgânicos em água produzida que se tornam detectáveis no infravermelho (testes de campo), gravimetricamente detectáveis (testes de laboratório regulatório) em pH baixo.

A composição específica dos WSOs depende de fatores como a geologia do campo petrolífero, o método de extração utilizado e a química do processo de produção, sua solubilidade desses compostos em água é uma propriedade fundamental que influencia sua distribuição, reatividade e impacto no ambiente e a sua detecção completa é um desafio.

Quando se trata de WSO, ao considerarmos as análises totais de óleos e graxas, é possível obter o valor de TOG-HEM, considerando que os componentes orgânicos sejam adsorvidos no extrato de sílica gel (SGA-HEM). Neste caso, sua medição não é feita diretamente, mas calculando o valor conforme a equação $WSO = TOG - HEM$ (HART, 2003).

Sua presença na água produzida tem várias implicações ambientais. Por serem solúveis em água, esses compostos têm a capacidade de se dispersar facilmente em ambientes aquáticos, onde podem ser tóxicos para a vida aquática e dificultar o uso e processamento dessas águas para consumo humano e irrigação. A toxicidade dos WSOs pode afetar organismos em vários níveis tróficos, causando efeitos adversos que vão desde a mortalidade de organismos aquáticos até impactos no funcionamento do ecossistema (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009).

3.4. Água produzida

A água é quase sempre produzida junto com o petróleo bruto e é o maior volume de resíduos gerado na extração de petróleo. Normalmente, quando um novo campo é descoberto, a produção é quase "seca", pois o óleo contém apenas uma pequena porcentagem de água. Com o passar do tempo, essa produção contém cada vez mais água, especialmente onde a água é bombeada de volta para a formação e, eventualmente, ocorre de muito mais volume de água ser produzida do que petróleo, como pode ser visto em campos maduros (DA MOTTA, 2013).

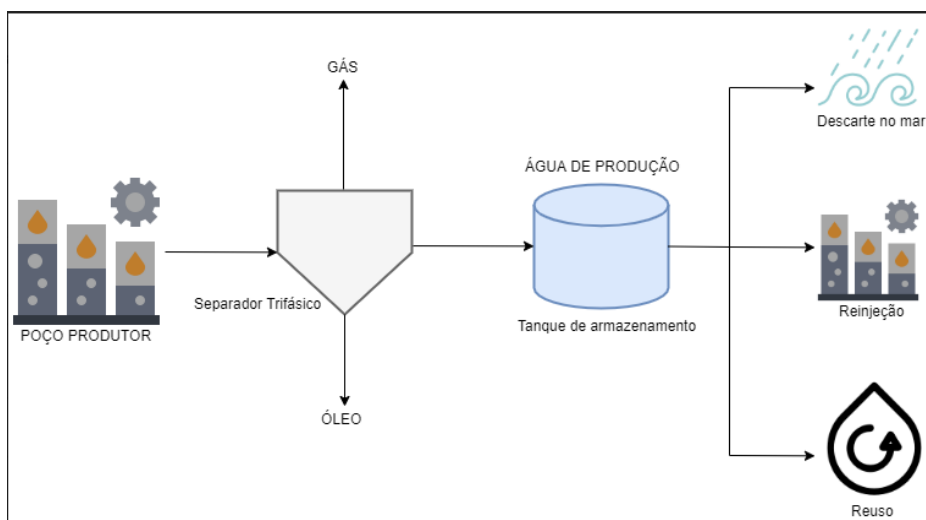


Figura 3 (do autor): Diagrama da extração, separação e destino da água produzida

A figura 3 apresenta um processo simplificado de produção de petróleo e tratamento de água produzida. É possível ver um esquema de extração dos fluidos e separação dos mesmos até seu destino final como descarte no mar, reinjeção ou reúso.

Conforme o óleo e a água são coproduzidos, emulsões são formadas, pois mesmo que os líquidos sejam imiscíveis, se tornam completamente misturados quando produzidos até a superfície e fluem através dos equipamentos de produção. Isso se deve aos resultados adicionais de agitação à medida que os líquidos experimentam turbulência através de todos os vários tubos e conexões, em que toda essa energia divide o óleo e a água em muitas gotículas minúsculas. Além disso, sólidos e surfactantes de ocorrência natural muitas vezes estabilizam essas gotículas, em que as gotículas estabilizadas de água resultam em óleo molhado ou emulsões regulares e as gotículas estabilizadas de óleo criam água suja ou emulsões inversas.

Contudo, muito mais do que apenas uma emulsão inversa, a água produzida possui uma matriz química complexa e variada (COSTA et al., 2021), com

propriedades que vão variar em termos de especificações físicas e químicas, localização e operações de campo, propriedades geoquímicas características do tipo de formação dos reservatórios, como rocha, profundidade, idade geológica e composição das fases de óleo e gás durante o processo de extração e produção (HOSSEINI et al., 2012);(NEFF; LEE; DEBLOIS, 2017).

Em sua composição, é possível encontrar compostos de óleo dissolvido (BTX, fenóis e hidrocarbonetos), compostos orgânicos, inorgânicos, óleo disperso, minerais dissolvidos que ocorrem naturalmente do reservatório e gases dissolvidos como hidrocarbonetos voláteis, CO₂, O₂ e H₂S (JIMÉNEZ et al., 2018).

Outras características da AP é que geralmente são corrosivos como resultado da temperatura elevada e alta salinidade, contém ferro dissolvido, o que torna a água quimicamente instável, levando a incrustações e/ou formação de precipitado que podendo gerar interação com outros componentes da água ou aditivos químicos; contém sólidos suspensos, incluindo argilas, sulfetos de ferro, parafinas e asfaltenos que são revestidos com óleo, o que os faz aglomerar; são ou tornam-se facilmente micro biologicamente ativos devido à presença de orgânicos dissolvidos, fontes de oxigênio redutível, e outras condições necessárias para o crescimento biológico.

A importância de tratar adequadamente a água produzida não pode ser subestimada. Sem tratamento eficaz, os contaminantes podem ser liberados no ambiente, causando poluição de solos, águas superficiais e águas subterrâneas. Além disso, a água produzida representa uma oportunidade perdida de reúso dentro das próprias operações de petróleo e gás ou em outras aplicações industriais.

Embora os métodos convencionais de tratamento tenham sido fundamentais para a gestão inicial da água produzida, há de se enfrentar vários desafios como a ineficácia contra contaminantes de tamanho molecular ou químico que escapam à captura por métodos físicos ou simples filtração, custos operacionais elevados com a manutenção e operação de equipamentos especializados, a falta de espaço físico em plataformas offshore, e, principalmente, com os impactos ambientais residuais. Esses desafios destacam a necessidade de inovações no tratamento de água produzida, motivando a indústria a buscar soluções mais eficientes e sustentáveis, como os processos de oxidação avançada.

Em busca de uma aplicação com eficácia em qualquer campo de extração de petróleo, há a necessidade de compreender alguns parâmetros e suas concentrações possíveis na água produzida. A tabela 1 apresenta dados genéricos sobre alguns dos

principais componentes da AP, os quais serão essenciais para futuros cálculos ao longo deste estudo, como a demanda química de oxigênio (DQO), teor de óleos e graxas totais (TOG), concentração de alguns íons, entre outros componentes como hidrocarbonetos.

Tabela 1. Principais Componentes da Água Produzida e sua concentração em mg.L^{-1} (JIMÉNEZ et al., 2018)

Componente	Concentração, mg L^{-1}
Na	0-150000
Cl	0-250000
Ba	0-850
Sr	0-6250
$\text{SO}_4^{(2-)}$	0-15000
HCO_3^-	0-15000
Ca	0-74000
K	24-4300
$\text{SO}_3^{(2-)}$	10
Mg	8-6000
Fe	0.1-100
Al	310-410
B	5-95
Cr	0.02-1.1
Li	3-50
Mn	0.004-175
Ti	0.01-0.7
Zn	0.01-35
As	0.005-0.3
Pb	0.008-0.88
Sólidos Dissolvidos Totais (TDS)	100-400000
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	1220-2600
Sólidos Suspensos Totais (TSS)	1.2-1000
Carbono Orgânico Total (COT)	0-1500
Total O&G	2-560
Hidrocarbonetos Saturados	17-30
BTEX Total	0.73-24.1
Benzeno	0.032-14.97
Tolueno	0.058-5.86
Fenóis	0.009-23
Ácidos Orgânicos Totais	0.001-10000

3.5. Processos de oxidação avançada

A oxidação avançada refere-se a uma série de processos químicos desenvolvidos para remover contaminantes orgânicos e inorgânicos de águas

residuais por meio da geração de radicais livres, especialmente o radical hidroxila, que é um dos oxidantes mais potentes disponíveis. Estes radicais têm a capacidade de degradar rapidamente e efetivamente uma ampla gama de contaminantes, muitas vezes convertendo-os em água, dióxido de carbono e sais inofensivos (DE ARAÚJO et al., 2016).

Os processos de oxidação avançada funcionam através da combinação de oxidantes químicos, como o peróxido de hidrogênio, e energia (geralmente luz UV ou ozônio), para criar condições extremamente oxidativas no meio tratado. Essa abordagem é particularmente eficaz contra contaminantes que são difíceis de tratar por métodos convencionais, incluindo fenóis, pesticidas, corantes industriais e solventes (DE ARAÚJO et al., 2016).

Diversas tecnologias se enquadram sob os processos de oxidação avançada, cada uma com suas especificidades e aplicações ideais, como a ozonização, onde ocorre a infusão de ozônio na água, quebrando moléculas de contaminantes por meio de uma reação direta com o ozônio ou pela formação de radicais livres em condições adequadas. O processo Fenton que ocorre através da combinação de ferro (Fe^{2+}) e peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroxila em condições ácidas, eficaz na degradação de compostos orgânicos complexos, e a fotocatalise, que emprega catalisadores, tipicamente dióxido de titânio (TiO_2), ativados por luz UV para produzir radicais livres que degradam os contaminantes.

Essas tecnologias não apenas ampliam a eficácia do tratamento de água produzida, mas também oferecem uma abordagem mais verde comparativamente a métodos mais dependentes de processos físicos intensivos e químicos potencialmente nocivos. Contudo, a operação eficiente desses sistemas requer conhecimento técnico especializado e contínuo, bem como ajustes frequentes para otimizar o desempenho face às variações na composição da água produzida.

A demanda por métodos de tratamento mais eficientes e ambientalmente sustentáveis continuará a crescer à medida que as normas ambientais se tornam mais rigorosas e a conscientização pública sobre questões ambientais aumenta. Isso apresenta oportunidades significativas para o desenvolvimento e a implementação de oxidação avançada

3.6. Remoção de TOG da AP através da oxidação avançada

Os processos de oxidação avançada (POA) são métodos utilizados para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos em águas e efluentes através da

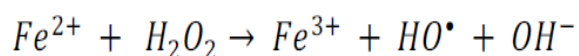
geração de radicais livres altamente reativos, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que possui um grande potencial oxidativo capaz de degradar uma ampla variedade de poluentes até níveis em que outros métodos convencionais não conseguem alcançar.

Este radical pode ser gerado química ou fisicamente através de métodos como a fotólise de peróxidos através da luz UV, o processo Fenton que ocorre através da reação entre o peróxido de hidrogênio e íons de ferro (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), ou a ozonização que ocorre através da decomposição do ozônio (O_3), induzida ou não por UV.

As aplicações do POA possuem diversas vantagens como uma rápida reação, adaptabilidade quando combinados com outros métodos de tratamento, e uma alta eficiência em relação a capacidade de degradar poluentes a níveis baixos, transformando-os em CO_2 e água. Contudo, este método apresenta limitações como condições operacionais específicas, no caso do processo Fenton que requer um pH baixo, geração de subprodutos tóxicos, requerendo uma etapa de purificação e, por fim, um alto custo associado ao seu uso.

Buscando uma alternativa aos métodos utilizados para o tratamento da água produzida em plataformas de óleo e gás, este trabalho visa avaliar a remoção dos WSO's após a degradação através de processos oxidativos avançados. Uma vez que a legislação brasileira, como o CONAMA 393, estabelece limites máximos diários de 42 ppm e média mensal de 29 ppm nos valores gravimétricos de TOG e a MARPOL 73/78 o limite de 15 ppm, os quais são diretamente afetados pela presença de orgânicos solúveis em água, encontrar uma solução economicamente viável e sustentável é imprescindível (DE ARAÚJO et al., 2016).

Através da reação oxidativa do radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) com uma espécie orgânica (EO), há a produção de um radical orgânico ($\text{EO}\cdot$). Em seguida, com a adição de oxigênio, há a formação do radical orgânico peróxido e outras reações em cadeias que geram radicais secundários. Para a produção do radical hidroxila, vamos utilizar o peróxido de hidrogênio e íon ferroso como catalisador. Este processo, é conhecido como Fenton, e utiliza os catalisadores em meio ácido para a obtenção dos radicais hidroxila, conforme a equação abaixo:



4. Metodologia

4.1. Água produzida e reagentes

A água produzida utilizada no presente estudo foi obtida de uma plataforma de petróleo e a amostra foi coletada em um ponto antes de qualquer tratamento químico, ou seja, no primeiro ponto de amostragem em que a planta de tratamento de água se inicia, na saída do separador de produção, conforme destacado pelo círculo laranja na figura 4. A tabela 2 apresenta algumas características dessa água, como o TOG espectrofotométrico inicial e o pH. Peróxido de hidrogênio 50% m/m e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foram fornecidos pela Peróxidos do Brasil Ltda. e Sigma-Aldrich, respectivamente.

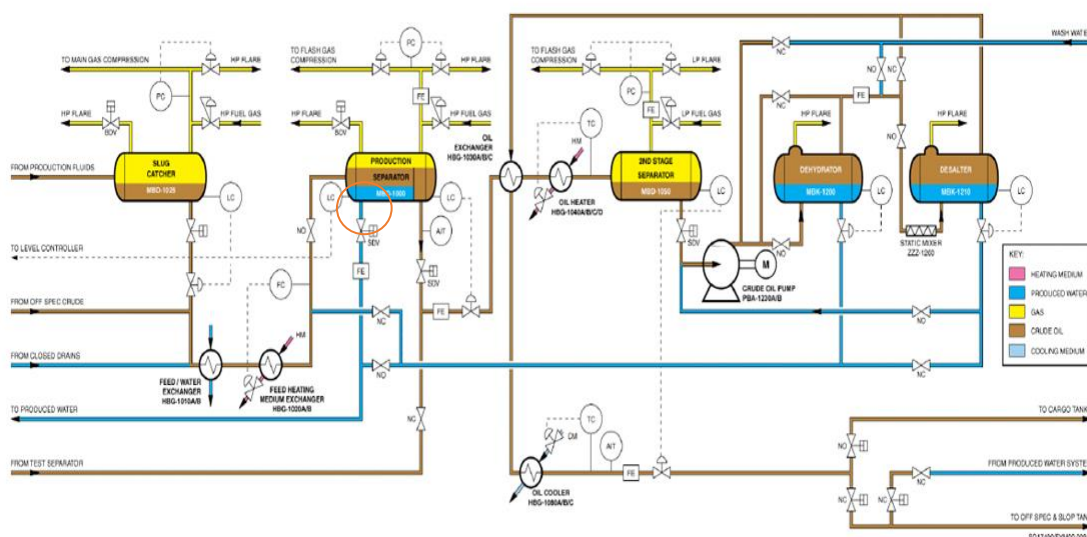


Figura 4 - Apresentação do processo de produção de petróleo e separação da água produzida na plataforma em que a amostra foi coletada.

Tabela 2. Características iniciais da AP (Branco)

Parâmetros	TOG (mg.L^{-1})	pH
Valores	18,4	6,71

4.2. Preparo da solução diluída de peróxido de hidrogênio

A fim de estruturar um cálculo empírico para que fosse possível criar uma relação entre o TOG da amostra e a quantidade necessária de peróxido de hidrogênio,

considerando a água produzida usada no experimento e replicando a fórmula para que o processo pudesse ser repetido em qualquer AP, considerou-se a Tabela 1 apresentada anteriormente onde:

DQO máx – 2600 mg.L⁻¹

TOG máx – 560 mg.L⁻¹

Logo, 1 ppm de TOG seria equivalente a 4.6 ppm de DQO

Como $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$, para cada 4.6 ppm de O₂, há uma demanda de ~9.8 ppm de H₂O₂.

Para uma amostra inicial gravimétrica de AP de 34 ppm e espectrofotométrica de 17ppm, será utilizado ~333,2 ppm de H₂O₂ 50% m/m. Já para o catalisador, uma vez que o limite máximo aceitável pela Resolução 430 do CONAMA para águas residuais industriais é de 15 mg.L⁻¹, faremos tratamentos com a concentração máxima permitida do FeSO₄.7H₂O. Ou seja, conforme apresentado na tabela 3, para cada concentração de H₂O₂, há uma massa específica de catalisador a ser adicionada, garantindo que a concentração de FeSO₄.7H₂O esteja no limite máximo permitido. Os resultados serão comparados com os tratamentos sem a presença deste catalisador.

Tabela 3. volume de H₂O₂ 50% m/m e de Fe²⁺ em mg.L⁻¹ utilizada para cada reação considerando diferentes concentrações dos reagentes a partir do TOG espectrofotométrico inicial de 17 ppm.

Conc.	H ₂ O ₂ (mg.L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mg.L ⁻¹)
1X	333,2	7,45
1.5X	499,8	11,175
2X	666,4	14,9
5X	1666	37,25
7.5X	2499	55,875
10X	3332	74,5

4.3. Sistema experimental

Para a montagem do processo considerando o método EPA-1664, padrão utilizado em plataformas offshore, coletou-se 1000 mL de amostra em um bécher

de vidro para cada situação desejada (com e sem presença de catalisador e com diferentes concentrações de peróxido). O sistema de análise era composto pelos materiais e substâncias abaixo:

- Hexano PA – marca Neon
- Ácido clorídrico P.A. – marca Fluka
- Funil de separação de vidro
- Papel filtro – Whatman gramatura 75g/m²
- Funil de vidro
- Equipamento de leitura - HACH DR900
- Cubeta de vidro – percurso óptico 10mm
- Balão de vidro de 50mL

4.4. Procedimento Experimental

Cada alíquota de cada amostra retirada nos tempos indicados (5, 15, 30 e 60 min) deveria ter 100mL no mínimo. Para esse volume, uma a duas gotas de ácido clorídrico foram adicionadas e o pH foi medido garantindo um valor menor ou igual a 2. Em seguida, toda a amostra foi transferida para um funil de separação e 30mL de N-Hexano foram adicionados no frasco de coleta vazio para que todo o residual de óleos e graxas pudessem ser retirados e transferidos para o funil, o qual foi tampado e a homogeneização ocorreu através da agitação vigorosa, sendo necessário o alívio da pressão logo em seguida, até o instante em que não era observado a geração de gás.

Após este processo e a observação da separação da amostra em duas fases, iniciou-se o processo de extração líquido-líquido, em que a fase aquosa foi transferida para uma proveta de vidro, e a fase orgânica - de interesse - passasse pelo papel filtro contendo 10g de sulfato de sódio, para que qualquer água residual fosse retida, até um balão de 50 mL, o qual foi avolumado com n-hexano.

A leitura no equipamento foi realizada com a transferência de 10 mL da amostra do balão para a cubeta, levando em consideração de que, anteriormente a esta etapa, deve-se zerar o equipamento utilizando 10 ml de n-hexano. Para efeito de estimativa de erro experimental, usou-se uma concentração de H₂O₂ de 7,5X como ponto central, e os resultados foram analisados em triplicata.

5. Resultados e Discussão

As concentrações de TOG das amostras de água produzida tratada foram determinadas pelo uso do equipamento HACH DR900 através do programa 430 (Método EPA-1664). Os resultados obtidos na leitura do equipamento além de informativos de como os cálculos foram realizados levando em conta algumas informações:

- Fórmula de cálculo:

$$TOG \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{ABS.F.V.f}{A}$$

$$f = \frac{VOLUME DO BALÃO}{VOLUME DA AMOSTRA}$$

- ABS = Absorbância lida no equipamento
- F = Fator de multiplicação da curva de calibração do equipamento
- V = Volume do balão volumétrico
- f = fator de diluição
- A = Volume da amostra

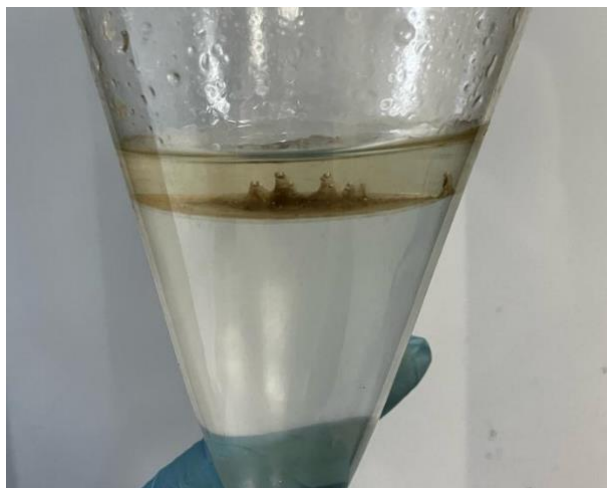


Figura 5 – Análise de TOG do branco. Amostra sem qualquer tratamento químico, pH = 6,71; temperatura ambiente; TOG espectrofotométrico = 18,4 ppm.



Figura 6 – Análise de TOG após o tratamento com peróxido de hidrogênio 1x sem catalisador. Resultado equivalente com e sem catalisador. pH = 1; temperatura ambiente; TOG espectrofotométrico = 5 ppm.

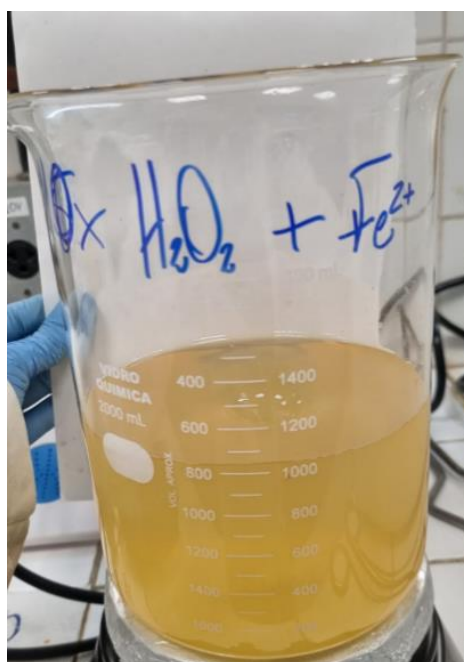


Figura 7 – Amostra com apenas a presença de catalisador Fe^{2+} em temperatura ambiente, pH = 6,73

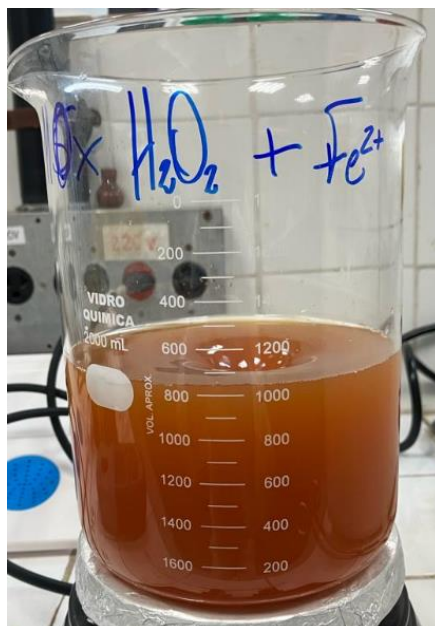


Figura 8 – Amostra com a presença de catalisador Fe^{2+} após a adição de peróxido de hidrogênio em temperatura ambiente, $\text{pH} = 6,69$.

As figuras apresentam mudanças visuais em relação aos processos de análise de redução de TOG através da oxidação avançada. Há uma diferença enorme em relação a figura 5 e a figura 6, uma vez que, sem a adição com o peróxido de hidrogênio, há a precipitação de um composto inorgânico gelatinoso, uma vez que o ácido clorídrico tem por objetivo a eliminação de impurezas orgânicas, que é bastante aderente à parede da vidraria, bem como a saturação do filtro durante o processo de extração líquido-líquido.

Já as figuras 7 e 8 apresentam uma diferença colorimétrica da reação quando o peróxido de hidrogênio é adicionado, apresentando um visual de cor marrom escuro, indicando uma possível reação secundária e formação de complexos de ferro.

Tabela 4. Resultados dos testes

TIPO DO TESTE	TEMPO	TOG 1	pH final	A1
BRANCO 1	0	18,8	1	95
BRANCO 2	0	17,9	1	93
H ₂ O ₂ 0,5X	5	16,8	1	100
	15	-	1	100
	30	5,4	1	101
	60	7,2	1	102
H ₂ O ₂ 0,5X + catalisador	5	5,5	1	100
	15	9,8	1	100
	30	7,5	1	100
	60	6,2	1	102
H ₂ O ₂ 1X	5	5	1	102
	15	7	1	100
	30	-	1	102
	60	6,5	1	102
H ₂ O ₂ 1X + catalisador	5	5,1	1	101
	15	3,5	1	100
	30	2,9	1	101
	60	5,5	1	100
H ₂ O ₂ 2X	5	11,3	1	100
	15	-	1	98
	30	10	1	100
	60	6,6	1	99
H ₂ O ₂ 2X + catalisador	5	11	1	99
	15	-	1	102
	30	-	1	99
	60	8	1	100
H ₂ O ₂ 5X	5	5,7	1	94
	15	6	1	96
	30	5,1	1	96
	60	6,5	1	94
H ₂ O ₂ 5X + catalisador	5	5	1	95
	15	4,7	1	92
	30	5,3	1	97
	60	5,8	1	95
H ₂ O ₂ 10X	5	12,2	1	94
	15	8,7	1	93
	30	8,5	1	94
	60	7,3	1	90
H ₂ O ₂ 10X + catalisador	5	4,7	1	95
	15	5,3	1	95
	30	4,9	1	96
	60	5,7	1	96

A Tabela 5 apresenta as condições dos pontos centrais aplicados para cada um dos quatro grupos de fatorial completo investigados no presente estudo.

Tabela 5. Condições experimentais dos pontos centrais

TIPO DO TESTE	TEMPO	TOG 1	pH 1	A1	TOG 2	pH 2	A2	TOG 3	pH 3	A3
Fe ²⁺ /2 - H ₂ O ₂ 7,5X	5	4,9	1	90	4,7	1	92	5	1	94
	15	5,2	1	94	5,3	1	95	4,8	1	94
	30	4,9	1	93	5,1	1	95	5,2	1	95
	60	5,3	1	95	5,4	1	96	5,4	1	94
SEM CAT - H ₂ O ₂ 7,5X	5	6,1	1	94	5,7	1	93	6,4	1	96
	15	6,3	1	95	6,5	1	93	5,9	1	93
	30	5,9	1	95	6,2	1	95	6	1	95
	60	6,1	1	96	5,8	1	96	5,8	1	95

5.1. Análises da eficiência e velocidade de remoção do TOG

Observando a tabela de resultados, em um primeiro momento, a presença do catalisador mostra-se dispensável, uma vez que todos os resultados foram menores ao branco com o passar do tempo. Considerando que, durante o processo de análise, algumas amostras foram perdidas e que não se dispunha de mais solução de estudo disponível para experimentos adicionais, temos na Figura 9, uma relação dos resultados de TOG em relação ao tempo, mostrando a evolução da reação em termos de velocidade versus dose aplicada de H₂O₂.

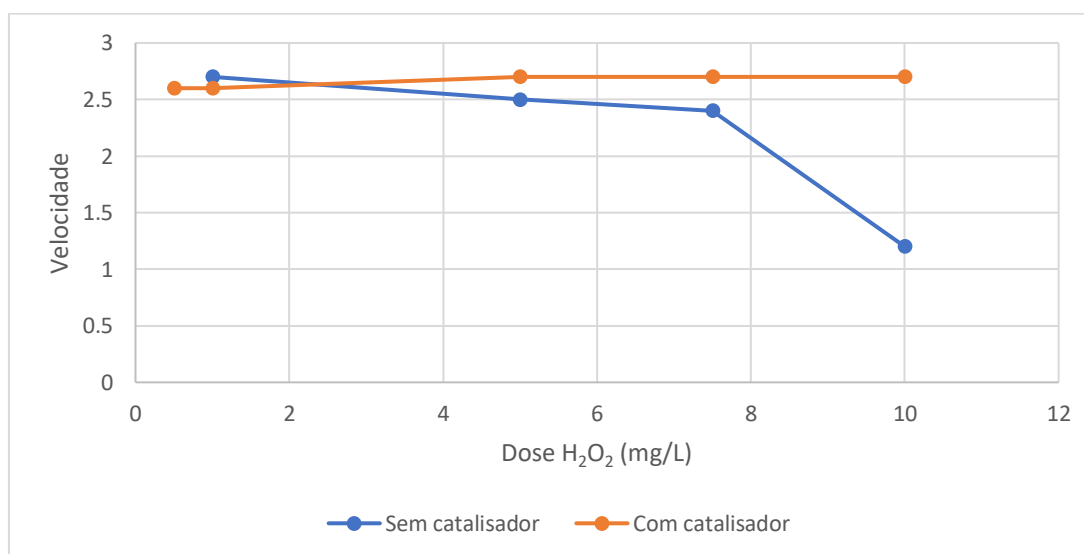


Figura 9 - Gráfico da velocidade entre 0 e 5 min x dose H₂O₂ que variou de 1x até 10x a concentração de TOG.

A figura 9 suporta a hipótese de um modelamento cinético simples que indica que a velocidade de oxidação do TOG segue uma reação de ordem zero $-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k$.

O gráfico da Figura 9 mostra a relação entre a velocidade de reação e a dose de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), tanto na presença quanto na ausência de um catalisador. As velocidades são medidas no intervalo inicial da reação (entre 0 e 5 minutos), que é muitas vezes considerado como a fase em que a taxa de reação é mais alta devido às maiores concentrações de reagentes.

São apresentadas duas linhas, a azul (sem catalisador), em que a velocidade de reação diminui significativamente à medida que a dose de H_2O_2 aumenta, e a linha laranja (com catalisador), em que a velocidade de reação permanece praticamente constante, independentemente da dose de H_2O_2 .

Para suportar uma hipótese de modelamento empírico de ordem zero com relação à $[H_2O_2]$, para a (hipotética) oxidação de TOG, foi necessário assumir que a velocidade é independente da concentração do reagente. A velocidade constante independentemente da concentração de H_2O_2 sugere que a reação pode ser modelada como uma reação de ordem zero em relação ao H_2O_2 . Isso implica que a reação ocorre a uma taxa constante até que o reagente (H_2O_2) seja completamente consumido.

Observando a reação com catalisador, indicada pela linha de cor laranja, a velocidade constante independentemente da concentração de H_2O_2 sugere que esta reação também pode ser modelada como uma reação de ordem zero em relação ao H_2O_2 .

A reação sem a presença de catalisador, indicada pela linha de cor azul, mostra uma redução na velocidade com doses mais altas de H_2O_2 , o que poderia indicar uma inibição pelo excesso de H_2O_2 ou a formação de produtos secundários que reagem com o H_2O_2 , consumindo-o de maneira não produtiva. Para confirmar a hipótese de cinética de ordem zero, seria necessário realizar análises adicionais, incluindo:

- Determinar a ordem de reação em relação ao TOG através de experimentos variando a concentração inicial do TOG e mantendo a dose de H_2O_2 constante.
- Realizar experimentos em diferentes intervalos de tempo para garantir que a taxa constante observada não é um fenômeno de curto prazo.
- Utilizar técnicas de regressão ou outro software de modelagem para ajustar os dados experimentais a diferentes modelos cinéticos e determinar qual fornece o melhor ajuste.

5.1.1. Variação da concentração de TOG em relação ao tempo

A Figura 10 mostra a variação da concentração de TOG ao longo do tempo sob diferentes dosagens de peróxido de hidrogênio 50% m/m (H_2O_2) e presença de um catalisador de ferro (Fe^{2+}). O eixo y representa a concentração de TOG em mg.L^{-1} , enquanto o eixo x representa o tempo em minutos. As Figuras 11 e 12 apresentam o gráfico da Figura 10 de forma separada para melhor visualização, permitindo uma melhor comparação dos resultados na presença e na ausência do catalisador.

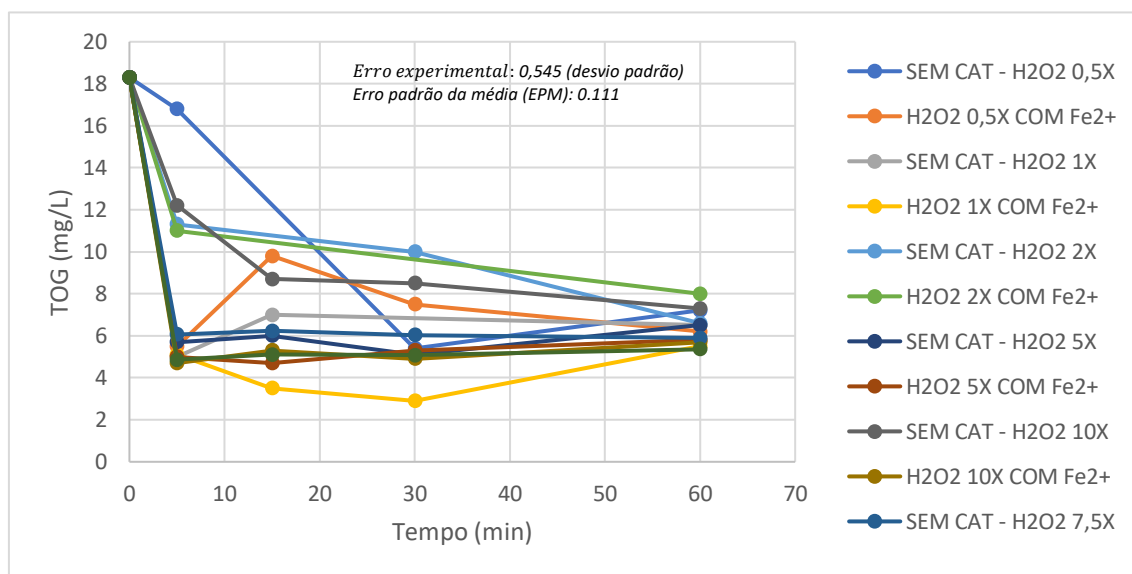


Figura 10 - Variação da concentração de TOG em relação ao tempo, sob diferentes dosagens de H_2O_2 , na ausência e na presença de catalisador Fe^{2+}

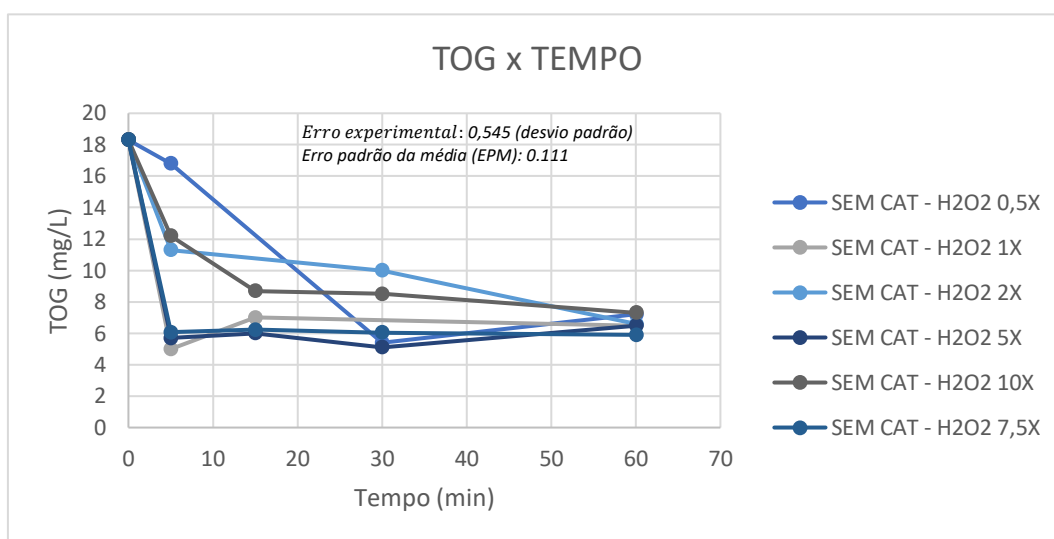


Figura 11 - Variação da concentração de TOG em relação ao tempo, sob diferentes dosagens de H₂O₂ na ausência de catalisador

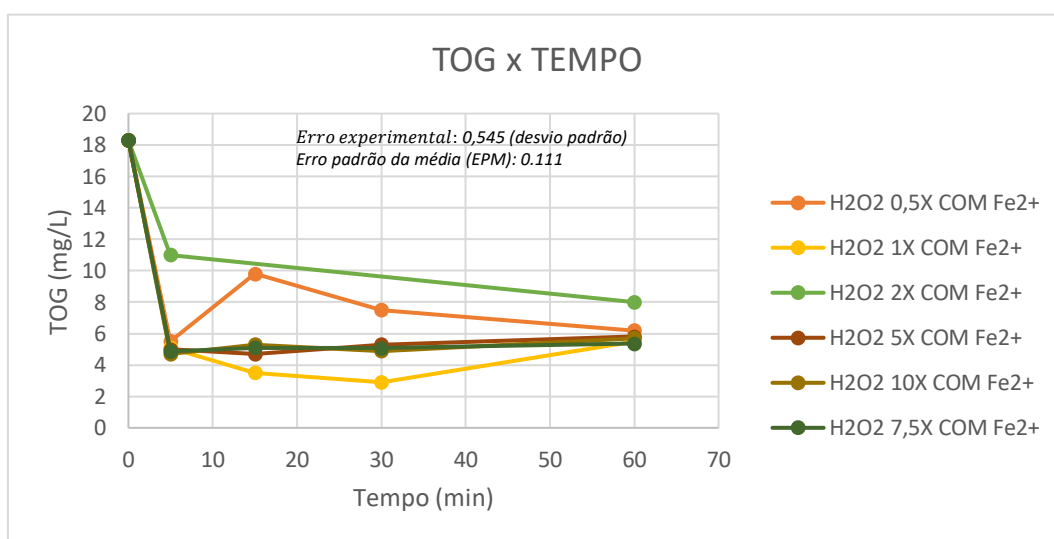


Figura 12 - Variação da concentração de TOG em relação ao tempo, sob diferentes dosagens de H₂O₂ na presença de catalisador

As linhas no gráfico representam séries de dados onde diferentes doses de H₂O₂ foram testadas, tanto na presença (COM Fe²⁺) quanto na ausência de catalisador (SEM CAT). Os tratamentos são diferenciados por um fator de diluição de H₂O₂, que varia de 0,5 vezes a concentração base de 333,2 mg.L⁻¹ a 10 vezes essa concentração.

As linhas representando os tratamentos sem catalisador (SEM CAT) mostram uma diminuição na concentração de TOG com o tempo. Para doses mais altas de H_2O_2 (1X, 2X, 5X, 10X) parecem ter uma eficácia maior na redução do TOG, principalmente nos primeiros 10 minutos. Já as linhas que indicam os tratamentos com catalisador (COM Fe^{2+}) apresentam um padrão semelhante de redução do TOG, mas a presença do catalisador parece aumentar a velocidade e a eficácia do tratamento, especialmente com doses mais altas de H_2O_2 .

A eficácia do tratamento em ambas as condições parece aumentar com a dose de H_2O_2 , até certo ponto, uma vez que as doses mais elevadas (5X e 10X) parecem alcançar uma maior redução de TOG nos primeiros 20 minutos. Contudo, as linhas se aproximam umas das outras após cerca de 30 minutos, sugerindo que aumentos adicionais na dose de H_2O_2 podem não oferecer vantagens significativas após esse ponto.

Algumas linhas mostram um comportamento anômalo, como um aumento temporário na concentração de TOG ou uma redução menos consistente. Isso pode estar associado a variações experimentais, ou erros de medição.

A presença do catalisador Fe^{2+} melhora a eficácia da remoção do TOG, o que é consistente com o mecanismo conhecido da reação de Fenton, onde o Fe^{2+} catalisa a decomposição de H_2O_2 , formando radicais livres que oxidam os compostos orgânicos. Todavia, seu uso não é imprescindível, pois é possível alcançar resultados positivos de degradação de TOG ao longo do tempo sem catalisador. Apesar da velocidade de reação ser menor, considerando um tempo de residência de pelo menos duas horas de um processo industrial real, há tempo suficiente para que a degradação ocorra sem a necessidade do Fe^{2+} .

A reação parece ser mais rápida nos estágios iniciais, o que é típico de reações de pseudo primeira ordem, onde a taxa de reação depende da concentração do reagente que está sendo consumido. À medida que o TOG é degradado, a velocidade de reação diminui.

A eficiência do tratamento parece atingir um platô depois de certo tempo, indicando que o sistema pode estar se aproximando do equilíbrio. O aumento do H_2O_2 além de um certo ponto não parece resultar em melhorias significativas na eficiência de remoção de TOG, sugerindo que pode haver um ponto ótimo de dosagem do oxidante.

Buscando o menor impacto ambiental e riscos de geração de possíveis compostos perigosos, percebe-se que o uso do peróxido de hidrogênio 50% em sua dose testada de 1X, trouxe resultados relevantes e interessantes, uma vez que, após 60 minutos, o resultado de TOG reduziu aproximadamente 64,6%, atingindo uma concentração média de 6,2 mg.L⁻¹. Esta para eficiência em termos absolutos não é alta, mas para o propósito da operação é suficiente.

5.1.2. Considerações quanto à viabilização de um processo para a escala industrial

Os resultados obtidos indicam:

Mecanismo com modelo empírico de ordem zero com relação à [H₂O₂], porém leve-se em conta que o “reatante” TOG, não é uma substância isolada com fórmula química, propriedades e reatividade definidas, mas sim uma mistura de diferentes compostos.

Acredita-se que o H₂O₂ possa reagir com os compostos do TOG de distintas maneiras, tais como:

- 1 – Oxidando parcial ou totalmente os compostos;
- 2 – Insolubilizando
- 3 – Volatilizando
- 4 – Alterando tensão superficial

Os resultados, mostraram ser suficiente um baixo tempo de contato entre o H₂O₂ injetado e a corrente de água produzida - com 5 minutos em regime de batelada, o que projeta aproximadamente no mínimo 10 minutos em regime contínuo. A implicação disso é a necessidade de equipamentos de baixo volume, o que é relevante face à necessidade de atender à compactidade de equipamentos embarcados.

Os experimentos mostram que a oxidação com H₂O₂ é uma estratégia prática e eficaz para o tratamento da AP, particularmente para reduzir seu conteúdo orgânico. Além disso, enfatiza a dependência do processo no balanço adequado de reagentes químicos, bem como a necessidade de gerenciar parâmetros operacionais para melhorar a eficiência do tratamento.

Este estudo lança luz sobre o uso de processos oxidativos no processamento de efluentes, especificamente no tratamento de águas residuárias de atividades industriais como a extração de petróleo e gás. Os resultados confirmam que a

oxidação com peróxido de hidrogênio, devido à sua simplicidade e custo-efetividade, pode ser ampliada para aplicações industriais se as condições de reação forem adequadamente controladas para máxima eficiência, uma vez que o consumo mínimo calculado de H_2O_2 em unidades de $\text{g H}_2\text{O}_2/\text{m}^3$ de água tratada indica um valor baixo levando em conta o preço referencial de H_2O_2 de 1 US\$/kg.

6. Conclusões

O presente trabalho teve por objetivo a redução da concentração por remoção ou degradação dos compostos orgânicos solúveis em água produzida através do uso de peróxido de hidrogênio, observando as alterações no resultado de TOG.

Como o volume de água produzida é superior ao do óleo na produção de petróleo e gás, ao se comparar com todo o processo de exploração, em uma proporção volumétrica aproximada de 3:1, com o crescimento progressivo da exploração de petróleo e consequente aumento na quantidade de água produzida, há crescente interesse das indústrias petrolíferas em encontrar técnicas custo-eficazes e cada vez mais simples, de tratamento desta água, a fim de atender as regulamentações exigidas pelos órgãos de controle ambiental, como a Resolução 393 de 8 de agosto de 2007 do CONAMA.

Levando em consideração o erro experimental inerente às dificuldades do processo estudado, os resultados e os cálculos usados para relacionar a dose aplicada de peróxido de hidrogênio em relação ao TOG, infere-se que H_2O_2 em dose de 1x a teórica sem necessidade de catalisador (Fe^{2+}) causa uma suficiente redução no TOG de $18,4 \text{ mg.L}^{-1}$ para $6,2 \text{ mg.L}^{-1}$ (66% dos orgânicos solúveis que podem impactar o meio ambiente com o descarte de água produzida).

A oxidação avançada com peróxido de hidrogênio, bem como a oxidação direta (sem catalisador) mostrou-se uma técnica viável para a remoção de TOG da água produzida, com capacidade para atender ou superar as regulamentações ambientais.

Os resultados apresentados certamente têm valor para a indústria de óleo e gás, porém há uma necessidade de novos testes com novas amostras como próximos passos, além de futuros testes em escala industrial, visando à confirmação e otimização do desempenho do processo estudado.

Referências

- ANDREOZZI, R. et al. **Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery** *Catalysis Today*. [s.l: s.n.].
- COSTA, R. DE O. et al. Tratamento de Água Cinza em Unidade de Produção Agrícola Controlada associada a Hidrociclone. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 3, p. e11110312884, 8 mar. 2021.
- DA MOTTA, A. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas revisão. p. 1–12, 2013.
- DANIEL ARTHUR, J.; BRUCE LANGHUS, P. G.; CHIRAG PATEL, C. **TECHNICAL SUMMARY OF OIL & GAS PRODUCED WATER TREATMENT TECHNOLOGIES**. [s.l: s.n.].
- DE ARAÚJO, K. S. et al. Advanced oxidation processes: a review regarding the fundamentals and applications in wastewater treatment and industrial wastewater. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 11, n. 2, p. 387, 15 abr. 2016.
- FAKHRU’L-RAZI, A. et al. **Review of technologies for oil and gas produced water treatment**. *Journal of Hazardous Materials*, 30 out. 2009.
- GOODARZI, F.; ZENDEHBOUDI, S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 1, p. 281–309, 1 jan. 2019.
- HART, P. R. **Removal of Water Soluble Organics from Produced Brine without Formation of Scale**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://onepetro.org/SPEOCC/proceedings-pdf/03OCS/All-03OCS/SPE-80250-MS/2905740/spe-80250-ms.pdf/1>>.
- HOSSEINI, A. et al. **Review of research on impacts to biota of discharges of naturally occurring radionuclides in produced water to the marine environment**. *Science of the Total Environment*, 1 nov. 2012.
- IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 9, n. 3, p. 157–177, 2014.
- JIMÉNEZ, S. et al. **State of the art of produced water treatment**. *Chemosphere* Elsevier Ltd, , 1 fev. 2018.
- MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. **Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review**. *Advances in Colloid and Interface Science* Elsevier B.V., , 15 set. 2010.
- NEFF, J. M.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. **Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water Produced Water: Overview of Composition, Fates and Effects**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/283591978>>.
- TEREZINHA, I.; ORIENTADOR, G.; SOUZA DE ARAUJO, A. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TESE DE DOUTORADO CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E TOXICOLÓGICA DA ÁGUA PRODUZIDA DESCARTADA EM PLATAFORMAS DE ÓLEO E GÁS NA COSTA BRASILEIRA E SEU COMPORTAMENTO DISPERSIVO NO MAR**. [s.l: s.n.].
- WALSH, J. M. SPE-170806-MS Understanding water soluble organics in upstream production systems. [s.l: s.n.].

Apêndice A – Tabela de siglas

Sigla	Significado
AP	Água Produzida
WSO	Water Soluble Organics (Orgânicos Solúveis em Água)
TOG	Óleos e Graxas Totais
TPH	Hidrocarbonetos Totais do Petróleo
HEM	Material Extraível de Hexano
SGT-HEM	Material Extraível de Hexano Tratado com Gel de Sílica
SGA-HEM	Material Extraível de Hexano Adsorvido em Gel de Sílica
NPM	Material Não Polar
DQO	Demanda Química de Oxigênio
TDS	Sólidos Dissolvidos Totais
TSS	Sólidos Suspensos Totais
COT	Carbono Orgânico Total
EPA	Environmental Protection Agency
SM	Standard Methods