



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Sabryna Isabelly Giordani da Costa

**OZONIZAÇÃO APLICADA AO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE
PLATAFORMAS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS**

Florianópolis

2024

Sabryna Isabelly Giordani da Costa

**Ozonização aplicada ao tratamento de água produzida em plataformas de
produção de petróleo e gás**

Tese de doutorado submetido ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de doutora em Engenharia Química

Orientador: Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.

Coorientadores: Prof^ª. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, Dra. e Silvio Edegar Picoli Weschenfelder, Dr.

Florianópolis

2024

Ficha de identificação da obra

Costa, Sabryna Isabelly Giordani da
Ozonização aplicada ao tratamento de água produzida em
plataformas de produção de petróleo e gás / Sabryna Isabelly
Giordani da Costa ; orientador, Antônio Augusto Ulson de
Souza, coorientador, Selene Maria de Arruda Guelli de
Souza, coorientador, Silvio Edegar Weschenfelder, 2024.
111 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Ozonização. 3. Ácidos
Naftênicos. 4. Nível de Maturidade Tecnológica. 5. Água
produzida. I. Souza, Antônio Augusto Ulson de. II. Souza,
Selene Maria de Arruda Guelli de. III. Weschenfelder,
Silvio Edegar IV. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Sabryna Isabelly Giordani da Costa

Ozonização aplicada ao tratamento de produzida em plataformas de produção de petróleo e gás

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado em 18 de julho de 2024 por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Belisa Marinho, Dra

Jozef Stefan Institute

Sálvio Lima de Carvalho Neto, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

Prof. Cristiano José de Andrade, Dr

Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de tese e doutorado foi julgado adequado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química

Prof^{ta}. Débora de Oliveira, Dra.

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2024

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e aos laboratórios Labsin e Labmassa, pela estrutura, professores e técnicos que possibilitaram o avanço e desenvolvimento desta tese de doutorado.

À Petrobras, pelo projeto de pesquisa APCLEAN, que foi o ponto de partida que deu início a esta tese com a gestão do Dr. Silvio Weschenfelder, que foi essencial para os direcionamentos desse estudo.

Nesse período do doutorado, de muito trabalho, esforço e dedicação, gostaria de agradecer à algumas pessoas que estiveram comigo nesta trajetória e me apoiaram para que este sonho se concretizasse.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e coorientadores Prof^a. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Dr. Silvio Weschenfelder, pela oportunidade, pela confiança e acreditarem na minha capacidade, pelo incentivo e todo apoio prestado durante este período. Sem a orientação, apoio e confiança por parte de vocês, nada disso seria possível.

Ao Prof. Dr. Adriano da Silva, que coordenou essa pesquisa, prestou auxílio técnico e até emocional nesse período.

Sou imensamente grata, a minha avó Maria Soares Giordani, mulher que me criou, mulher batalhadora, que nunca me deixou faltar nada e sempre me deu apoio juntamente com meu avô, Airto José Giordani (*in memoriam*), quem, se estivesse aqui, estaria orgulhoso.

Não tenho palavras para agradecer minha prima Thais Giordani, sem você, nada disso teria acontecido. Você foi e é como mãe, meu alicerce, minha amiga, minha inspiração, meu incentivo, meu porto seguro e meu abrigo.

Ao meu namorado Eduardo Nienkötter Boeing, por todo apoio, carinho e compreensão nos momentos ausência, nos meus estresses e falta de paciência. Obrigada por ser meu Norte quando o mundo começou a desmoronar e não havia mais nenhum caminho.

Aos meus familiares, Marta Giordani (Mãe), Enoque da Costa (Pai), Thaina (Prima), Thiago (Primo), Tia Creusa e Tio Marcos, Amélia (sogra), Danilo (Sogro), Paula (cunhada) e a todos que auxiliaram e me deram apoio nesse período.

Agradeço em especial, as pessoas do laboratório Labsin/Labmassa que fizeram esse trabalho acontecer, Luciana Prazeres, Belisa Marinho, Sálvio de Carvalho Neto e Maria Alice Cechinel, não tenho palavras para agradecer todo apoio prestado, obrigada por acreditarem que esse trabalho seria possível e por confiar na minha capacidade, além disso, por toda contribuição intelectual para o desenvolvimento da tese.

Às duas amigas especiais, Mileena Moreno, por dividir a vida comigo, por ser como uma irmã durante essa fase, principalmente durante a pandemia da COVID-19, por longas conversas, compartilhar choros e risadas no AP naturalista. E a Clara Mariana Calado, também uma irmã, por todos os momentos de aconchego, abraços e momentos compartilhados.

Aos amigos do Laboratório Labsin/Labmassa, João Vitor Fuck, Renata Jaeger, Tamires Costa, Bruna Menon, Stephanie Pascoal Damas, Ana Klemz, Letiane Hendges, obrigada por toda ajuda técnica, por companhias de laboratório pelo compartilhamento das tristezas e alegrias do laboratório.

Às amigadas que o doutorado me proporcionou, que foram além da pós-graduação, ficaram e ficarão pra sempre na minha vida: Karina, Stephanie, Neto, Clara, Jeovandro, Valdir, Clara, Mileena, Neyeli, Bruna, Pedro Henrique, Layrton, Fabrício, André, Rayane, Camila e Ingrid.

Aos meus amigos Danilo Andrade e Matheus Romeiro que foram e são minha base de apoio e torcem por mim sempre.

Ao time de trabalho da empresa Habitasul, que nesse período, me proporcionou crescimento profissional, apoio e incentivo para conclusão desse trabalho, meus sinceros agradecimentos a todos do Sistema de Água e Esgoto (SAE) de Jurerê In, em especial à Fabiana Thiesen por me incentivar, ouvir minhas lamentações e acreditar em mim, à Suhellen Barcelos que sempre esteve pronta pra ouvir e acolher, Marina, Vinícius, Claudia, Márcia, Eronildes, Paulo e todos, não citados aqui, que me incentivaram e torceram por mim.

Por fim, não posso deixar de agradecer a rede de profissionais da área da saúde que me acompanharam nessa jornada, em especial aos psicólogos Jéferson da Silva e Karla Rigoni, psiquiatra Rodolfo Hellmann e nutricionistas Ana Paula Soares e Jennifer Machado, sem vocês meu corpo e mente não aguentariam essa fase.

RESUMO

O gerenciamento da água produzida (AP) gerada durante a extração de petróleo e gás é um desafio para a indústria petroquímica, devido aos grandes volumes gerados diariamente e à dificuldade em atingir o limite de descarte do teor de óleos e graxas (TOG) estabelecidos pela legislação ambiental. O TOG é diretamente influenciado pela presença de compostos orgânicos solúveis, tais como os ácidos naftênicos. Dessa forma, esta tese investigou a aplicação da ozonização como método de degradação do ácido ciclohexanocarboxílico (CHC, usado nesse estudo como composto modelo para os ácidos naftênicos) presentes em amostras sintéticas de AP e para a redução do TOG da AP real. O objetivo principal foi determinar os parâmetros operacionais aplicados durante o processo de ozonização para obter a maior eficiência de tratamento da AP e avaliar a viabilidade técnica e econômica do processo em diferentes escalas. Para tanto, foram realizados ensaios em quatro protótipos de ozonização com diferentes capacidades de volume de efluente: um protótipo de bancada simplificado (200 mL), um protótipo de bancada ampliado (400 mL a 800 mL), um reator de cavitação hidrodinâmica com Venturi (5 L) e uma unidade piloto (25 L a 80 L). Os resultados obtidos em protótipo de bancada ampliado foram realizados utilizando uma coluna de borbulhamento para avaliar a cinética da degradação do CHC. Variáveis como volume da amostra (400, 600 e 800 mL), pH (8, 10 e 12) e concentração de ozônio foram testadas. Os melhores resultados de degradação foram obtidos em pH 12 com uma concentração de O_3 na fase gasosa de $63,6 \text{ mg L}^{-1}$, alcançando 100% de remoção do ácido CHC em 15 min de reação. O estudo avançou para um reator de cavitação hidrodinâmica, que permite maior transferência de massa entre as fases líquida e gasosa. Em experimentos com 5 L de AP sintética, foi possível obter 91% de degradação do ácido CHC em 60 min. O teste em escala piloto, com a ozonização de 80 L de AP sintética, resultou em 97% de degradação do CHC em 200 min de reação, demonstrando a eficácia do processo mesmo em escalas maiores. Na avaliação do tratamento da água produzida real em protótipo de bancada ampliado, observou-se uma redução de 90 % do TOG em 15 min de reação. Além disso, o tratamento por ozonização empregado é suficiente para atender os requisitos legais de descarte de AP em ambiente marinho, obtendo teor de óleos e graxas (pelo método gravimétrico) inferior a 29 mg L^{-1} , após 30 min de reação. O consumo de energia requerido para a degradação de uma determinada concentração do contaminante (E_{RC}) variou de 729 kWh m^{-3} a 46 kWh m^{-3} ao transitar de um sistema simplificado para escala piloto tratando 80 L de AP. Para a AP real, obteve-se um E_{RC} ainda menor, foi de 34 kWh m^{-3} . Esses resultados demonstram a efetividade da ozonização no tratamento de AP e destacam a importância dos estudos em diferentes escalas para avaliar a viabilidade técnica e econômica de uma tecnologia de tratamento, contribuindo para os avanços da gestão sustentável dos recursos hídricos em unidades de produção de petróleo e gás.

Palavras-chave: Ácidos Naftênicos. Água produzida. Petróleo. Ozônio. Nível de Maturidade Tecnológica. Consumo de energia.

ABSTRACT

The management of oilfield produced water (OPW) generated during oil and gas extraction presents significant challenges for the petrochemical industry due to the large volumes produced daily and the difficulty in achieving the discharge limits for Total Oil and Grease (TOG) stipulated by environmental regulations. TOG levels are directly influenced by the presence of soluble organic compounds, such as naphthenic acids. This thesis investigates the application of ozonation as a method for degrading cyclohexanecarboxylic acid (CHC, used in this study as a model compound for naphthenic acids) in synthetic PW samples and for reducing TOG in real PW samples. The primary objective is to determine the operational parameters during the ozonation process to maximize treatment efficiency and to evaluate the technical and economic feasibility of the process across various scales. This study includes experiments conducted on four different ozonation prototypes with varying effluent volumes: a simplified bench-scale prototype (200 mL), an expanded bench-scale prototype (400 mL to 800 mL), a hydrodynamic cavitation reactor with Venturi (5 L), and a pilot-scale unit (25 L to 80 L). Initial experiments with the expanded bench-scale prototype involved a bubbling column to understand the kinetics of CHC degradation. Variables such as sample volume (400, 600, and 800 mL), pH (8, 10, and 12), and ozone concentration were tested. Optimal degradation was achieved at pH 12 with an ozone concentration of 63.6 mg L^{-1} , reaching 100% removal of CHC within 15 minutes of reaction. The study progressed to a hydrodynamic cavitation reactor, which allows for enhanced mass transfer between liquid and gas phases. In experiments with 5 L of synthetic PW, 91% degradation of CHC was achieved within 60 minutes. Pilot-scale testing with the ozonation of 80 L of synthetic OPW demonstrated 97% CHC degradation in 200 minutes, indicating the process's effectiveness at larger scales. For real PW treatment in the expanded bench-scale prototype, a 90% reduction in TOG was observed within 15 minutes of reaction. Furthermore, the ozonation treatment proposed is sufficient to meet the legal requirements for the disposal of OPW in a marine environment, obtaining an oil and grease content (by gravimetric method) of less than 29 mg L^{-1} , after 30 min of reaction. Energy consumption required for degrading a specific concentration of contaminants (E_{RC}) varied significantly, from 729 kWh m^{-3} in the simplified system to 46 kWh m^{-3} in the pilot-scale system treating 80 L of PW. For real OPW, an even lower E_{RC} of 34 kWh m^{-3} was achieved. These findings highlight the effectiveness of ozonation in PW treatment and underscore the importance of scalability studies in assessing the technical and economic viability of a treatment technology, contributing to advancements in sustainable water resource management in oil and gas production units.

Keywords: Naphthenic Acids, Produced Water, Oil, Ozone, Technological Readiness Level, Energy Consumption

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas moleculares gerais de alguns ácidos naftênicos. O número z representa a deficiência de hidrogênio devido à formação do anel e R representa alguma ramificação alifática.	27
Figura 2 - Ilustração esquemática das vantagens e desvantagens dos POAs para tratamento de efluentes.....	30
Figura 3 - Diagrama esquemático do tratamento de água produzida por tratamento convencional e avançado.	31
Figura 4 - Estruturas ressonantes da molécula de ozônio.....	32
Figura 5 - Esquema de geração de ozônio a partir do efeito corona.	34
Figura 6 - Reação direta do ozônio com matéria orgânica: mecanismo Criegee.	35
Figura 7 - Substituição eletrofilica em um carbono aromático.	36
Figura 8 - Reação nucleofílica do ozônio com compostos que possuem grupos carbonilas.	36
Figura 9 - Representação esquemática de (a) Coluna de borbulhamento (b) Reator com difusor radial; (c) Coluna empacotada; (d) Reator misturador estático.	41
Figura 10 - Representação esquemática de um tubo de Venturi.	42
Figura 11 - Fluxograma do direcionamento da metodologia empregada para avaliação da eficiência da ozonização no tratamento de água produzida real e sintética.	52
Figura 12 - Representação esquemática do sistema de ozonização instalado no LABMASSA – UFSC.	55
Figura 13 - Sistema de ozonização com tubo de Venturi.	58
Figura 14 - Sistema de ozonização em escala piloto.	59
Figura 15 - Esquema com as dimensões (em mm) do Venturi instalado na tubulação de recirculação de AP no sistema de ozonização em escala piloto.	60
Figura 16 - Esquema geométrico do misturador estático tipo kenics instalado na tubulação de recirculação de AP no sistema de ozonização em escala piloto.	60
Figura 17 - Vazão de O ₃ (mg min ⁻¹) em função da vazão de alimentação de O ₂ (L min ⁻¹) no ozonizador (a) em função da potência do equipamento e (b) em função da vazão de O ₂ operando em potência máxima.	64
Figura 18 - (a) Cinética de degradação de CHC por ozonização. Condições experimentais: [CHC] ₀ = 500 mg L ⁻¹ , volume de AP sintética = 200 mL, vazão de O ₂ = 6 L min ⁻¹ , concentração de O ₃ na fase gasosa ≈ 43 mg L ⁻¹ , T ≈ 25°C. (b) Produtos de degradação identificados por técnica de CG-MS.	66

Figura 19 - Cinéticas de degradação do ácido CHC considerando (a) a variação do fluxo de O ₂ , (b) a variação da concentração de O ₃ na fase gasosa, (c) a variação do volume de efluente tratado e (d) a variação do pH da AP sintética. Condições experimentais fixas: [CHC] ₀ = 500 mg L ⁻¹ , temperatura ≈ 25 °C.....	69
Figura 20 - Eficiência de degradação do ácido CHC ozonizado por 15 min, considerando (a) o fluxo de O ₂ , (b) a concentração de O ₃ na fase gasosa, (c) o volume de efluente tratado e (d) o pH da AP sintética. Condições experimentais fixas: [CHC] ₀ = 500 mg L ⁻¹ , temperatura ≈ 25 °C.	70
Figura 21 - Ozônio residual para diferentes condições experimentais.....	73
Figura 22 - Cinética de reação da ozonização utilizando o tubo de Venturi. Condições experimentais: volume de AP sintética = 5 L a pH 12, [CHC] ₀ = 500 mg L ⁻¹ , vazão de O ₂ = 2 L min ⁻¹ , [O ₃] _g = 25,3 mg L ⁻¹ , temperatura ≈ 25 °C).	75
Figura 23 - Eficiência de degradação de AN quantificados por meio da técnica de FTIR, da mistura CHC + CHA. Condições experimentais: [ANs] ₀ = 3,9 mmol L ⁻¹ , pH 8, 10 e 12, [O ₃] _g = 25,3 mg L ⁻¹ e vazão de O ₂ = 2,0 L min ⁻¹ , temperatura ≈ 25 °C.....	77
Figura 24 - Cinética de ozonização de CHC utilizando a unidade piloto (a) em diferentes pHs e (b) em diferentes volumes.	78
Figura 25 - Comparação da eficiência de degradação do ácido CHC em termos das concentrações deste AN em relação à concentração inicial (C/C ₀) entre as escalas estudadas.	80
Figura 26 - Cinética de degradação da AP real nas seguintes condições experimentais: volume de AP real de 600 mL, concentração de O ₃ na fase gasosa de 25,3 mg L ⁻¹ , pH 12, T ≈ 25 °C e vazão de O ₂ de 2,0 L min ⁻¹	81
Figura 27 - Efeito do pH da AP real na redução do TOG. Condições experimentais: [O ₃] _g = 25,3 mg L ⁻¹ , vazão de O ₂ de 2,0 L min ⁻¹ , volume de AP real de 600 mL; TOG ₀ ≈ 200 mg L ⁻¹	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Tipos de reatores usados na ozonização.....	40
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características físicas e químicas de amostras de água produzidas de plataformas em diferentes regiões do Brasil e na Líbia, África.	25
Tabela 2 - Espécies oxidantes e seus respectivos potenciais (E°).	29
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do ozônio.	32
Tabela 4 - Parâmetros do sistema de reação de ozonização.	38
Tabela 5 - Estudos com ozonização para degradação de ANs e AP real.	45
Tabela 6 - Propriedades do composto modelo de ácido naftênico – Ácido ciclohexanocarboxílico.	53
Tabela 7 - Propriedades do ácido naftênico – Ácido ciclohexanoacético (CHA).	53
Tabela 8 - Parâmetros operacionais avaliados para a degradação de AN por ozonização em protótipo de bancada ampliado.	56
Tabela 9 - Resultados da vazão de O_3 ($mg\ min^{-1}$) em função da vazão de alimentação de O_2 ($L\ min^{-1}$) no ozonizador operando com diferentes potências.	64
Tabela 10 - Eficiência de degradação ($E\%$) do CHC ozonizado por 15 min e parâmetros cinéticos do modelo pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização do ácido CHC em diferentes condições de operação.	71
Tabela 11 - Comparação da $E\%$ e k_c entre as escalas experimentais.	79
Tabela 12 - Redução (%) de TOG para degradação de óleos e graxas da AP real em pH 12, com vazão de O_2 de $2\ L\ min^{-1}$, concentração de O_3 na fase gasosa de $25,3\ mg\ L^{-1}$ utilizando o volume de AP de 600 mL e temperatura $\approx 25\ ^\circ C$	81
Tabela 13 - Redução do TOG da AP real em relação à variação do pH do meio reacional.	82
Tabela 14 - Redução do TOG (método Horiba) e parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de AP real em diferentes condições de pH. Condições experimentais: $[O_3]_g = 25,3\ mg\ L^{-1}$, vazão de O_2 de $2,0\ L\ min^{-1}$, volume de AP real de 600 mL; $TOG_0 \approx 200\ mg\ L^{-1}$ e tempo de 15 min.	84
Tabela 15 - TOG para degradação de óleos e graxas da AP real em pH 8, com vazão de O_2 de $2\ L\ min^{-1}$, concentração de O_3 na fase gasosa de $25,3\ mg\ L^{-1}$ utilizando o volume de AP de 600 mL (ensaios realizados em duplicata para gerar mais de 1 L de amostra para execução do método gravimétrico) e temperatura $\approx 25\ ^\circ C$	85
Tabela 16 - Condições experimentais e resultados do valores de E_{RC} calculados para estimativa de consumo e custo (R\$) com energia por m^3 para cada experimento realizado.	86

Tabela 17- Comparação entre os principais resultados da ozonização da AP em diferentes escalas experimentais.	89
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

•OH	Radical hidroxila
AN	Ácido naftênico
AP	Água produzida
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
C ₀	Concentração inicial
C _f	Concentração final
CFC	Clorofluorcarbono
CHA	Ciclohexanoacético
CHC	Ciclohexanocarboxílico
CONAMA	Conselho nacional do meio ambiente
COT	Carbono orgânico total
CSTR	Tanque agitado de fluxo contínuo
C _t	Concentração no tempo (t)
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E%	Eficiência de degradação
E°	Potencial redox
<i>EPA</i>	<i>Environmental protection agency</i>
<i>E_{RC}</i>	Energia elétrica consumida para reduzir uma determinada concentração do contaminante
<i>FTIR</i>	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
<i>CG-MS</i>	<i>Gas chromatography mass spectroscopy</i>
<i>CG-DIC</i>	<i>Cromatografia gasosa acoplado a ionização de chama</i>
<i>HPLC</i>	<i>High performance liquid chromatography</i>
<i>HRMS</i>	<i>High resolution mass spectrometry</i>
<i>k_c</i>	Constante aparente de reação
<i>K_{La}</i>	Coefficiente de transferência de massa
kWh m ⁻³	Quilowatt-hora por metro cúbico
<i>LC-MS</i>	<i>Liquid chromatography with mass spectrometer</i>
NF	Nanofiltração
<i>NDIR</i>	<i>Non-dispersive infrared spectroscopy</i>
OR	Osmose Reversa
OSPAR	Convenção Oslo-Paris

POAs	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Parte por milhão
R ²	Coefficiente de determinação
TOG	Teor de óleos e graxas
<i>TRL</i>	<i>Technology Readiness Levels</i>
<i>UPLC-TOF-MS</i>	<i>Ultra-high performance liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry</i>
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta Visível
V	Volts
γ.	Gama

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	18
1.1.1	Objetivo Geral.....	18
1.1.2	Objetivos específicos	18
1.2	MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	INDÚSTRIA PETROQUÍMICA NO MEIO AMBIENTE	22
2.1.1	Água Produzida (AP) e legislação ambiental	23
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	28
2.2.1	Ozonização.....	32
2.2	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO	50
3	METODOLOGIA	51
3.1	EXPERIMENTOS REALIZADOS COM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA ..	52
3.1.1	Preparação da AP sintética.....	52
3.1.2	Determinação da vazão de ozônio (O₃).....	54
3.1.3	Ensaio de ozonização de AN em protótipo de bancada simplificado	54
3.1.4	Ensaio de ozonização de AN em protótipo de bancada ampliado	55
3.1.5	Ensaio de ozonização de AN em reator de cavitação hidrodinâmica (R-CH)	57
3.1.3	Ensaio de ozonização de AN em escala piloto.....	58
3.2	Ensaio com água produzida real (AP REAL)	61
3.2.1	Preparação da AP real	61
3.3	Consumo de energia elétrica (E _{RC})	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1	EXPERIMENTOS REALIZADOS COM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA ..	63
4.1.1	Determinação da vazão de ozônio (O₃).....	63
4.1.2	Ensaio de ozonização de AN em protótipo de bancada simplificado	65

4.1.3	Ensaio de ozonização de AN em protótipo de bancada ampliado	68
4.1.4	Ensaio de ozonização de AN em reator de cavitação hidrodinâmica (R-CH)	74
4.1.5	Ensaio de ozonização em protótipo de bancada ampliado para AP sintética bicomponente	76
4.1.6	Ensaio de ozonização em escala piloto	77
4.1.7	Ensaio de ozonização em protótipo de bancada ampliado para AP real	80
4.1.8	Análise do consumo de energia elétrica (ERC).....	85
5	CONCLUSÕES	88
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	90
	REFERÊNCIAS	91
	APÊNDICE A	107
A.1	Quantificação de ácidos naftênicos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Shimadzu modelo IRAffinity-1s).	107
A.2	Determinação do teor de óleos e graxas por espectrofotometria – Horiba OCMA-350	109
A.3	Determinação do teor de óleos e graxas pelo método gravimétrico SM 5520-B.....	111

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é um dos principais recursos explorados para geração de energia para atender a demanda global (Atallah; Tremblay; Mortazavi, 2017; Souza *et al.*, 2020). A água produzida (AP) é um efluente abundante na extração de petróleo, sendo que a quantidade gerada em relação ao volume extraído de petróleo aumenta em função da idade do poço, podendo chegar a 98% no final da vida útil de um campo produtor (Souza *et al.*, 2020). Sua composição pode variar de acordo com a geologia e localização do campo e período da extração. Mas independente dessas variações, a AP é uma mistura de água, óleo dissolvido e disperso, sólidos, gases e compostos dissolvidos, substâncias orgânicas e inorgânicas (Costa *et al.*, 2022; Klemz *et al.*, 2020). Na fração não solúvel estão presentes hidrocarbonetos, sólidos da formação (areia, silte, argila e carbonatos), produtos de corrosão e incrustação, bactérias, ceras e asfaltenos. Já a fração dissolvida é composta principalmente por compostos orgânicos solúveis, sais, gases e produtos químicos empregados durante o processo de extração e processamento do petróleo (Weschenfelder *et al.*, 2019).

Considerando o descarte desses efluentes no ambiente marítimo, diferentes agências ambientais do mundo estipulam que o teor de óleos e graxas (TOG) é parâmetro de qualidade padrão de lançamento contínuo de água produzida em regiões oceânicas e impõem limites à sua concentração. O TOG é formado pela combinação de compostos orgânicos dissolvidos e dispersos, onde os compostos orgânicos solúveis em água correspondem à soma das frações dissolvidas e dispersas polares presentes no TOG (Walsh; Vanjo-Carnell; Hugonin, 2014). Os compostos orgânicos dissolvidos são caracterizados por uma mistura complexa, predominantemente constituídos por benzeno, tolueno, etilbenzenos e xilenos (BTEX), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, ácidos naftênicos (ANs) e fenóis (Costa *et al.*, 2022; Gabardo, 2007; Jerrey M. Neff, 2002). O TOG da AP pode ser quantificado por diferentes métodos analíticos, que variam de acordo com o país, sendo a referência usual as metodologias de cromatografia gasosa acoplado a ionização de chama (CG-DIC) e métodos gravimétricos (CONAMA, 2007; EPA, 2016; OSPAR, 2001).

A legislação brasileira, através da Resolução CONAMA N° 393 de 8 de agosto de 2007 (CONAMA, 2007), estipula que os valores de TOG da água produzida descartada em regiões oceânicas não podem ultrapassar os limites diários de 42 mg L^{-1} e a média mensal não deve ultrapassar 29 mg L^{-1} . Apesar da Resolução CONAMA N° 393 indicar que o TOG deve ser determinado pelo método gravimétrico, ela não informa detalhes da metodologia a ser

adotada, sendo que usualmente o método adotado era o *Standard Methods* (SM) 5520F. Esse método passa por uma etapa de adsorção em sílica gel que filtra os hidrocarbonetos antes da quantificação gravimétrica. Entretanto, em março de 2018, tornou-se público o termo de compromisso (nº 1777032) firmado entre o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e as empresas do setor de petróleo e gás com o objetivo de disciplinar as ações para adequação das plataformas marítimas de produção de petróleo, em relação ao descarte de água de produção, regulado pelo artigo 5º da Resolução CONAMA nº 393/2007, mediante a realização das análises gravimétricas a partir do método SM 5520B (BRASIL, 2018). Este método não passa pela etapa de adsorção em sílica, presente no método SM 5520F, ou seja, muitos compostos orgânicos solúveis que não eram detectados pelo método anteriormente adotado, passam a ser quantificados pelo método SM 5520B, gerando um desafio para as empresas do setor de petróleo e gás, comprometidas em seguir as diretrizes do IBAMA (BRASIL, 2018; IBAMA, 2017). Além disso, as legislações ambientais internacionais estão constantemente ampliando as exigências para novos controles de contaminantes e indicadores de impacto ambiental resultantes do descarte de água produzida no mar. Os padrões de controle ambiental do Mar do Norte já indicam a necessidade de investigar vários compostos específicos, como BTEX, HPAs e metais pesados dissolvidos, associando suas concentrações de lançamento à dinâmica das correntes marítimas, com o objetivo de dimensionar o impacto ambiental causado pelas feições oleosas. Esse panorama destaca a necessidade de aprimorar os sistemas atuais de tratamento da água produzida para aumentar a capacidade de processamento e proporcionar maior eficiência na remoção de óleo disperso e compostos orgânicos dissolvidos.

Nesse cenário, a tecnologia de ozonização emerge como uma abordagem altamente promissora para o tratamento da água produzida em unidades de produção de óleo e gás devido à simplicidade do processo e ao espaço mínimo necessário para tratar grandes volumes de efluentes. Na fase aquosa, o ozônio (O_3) pode reagir diretamente com moléculas orgânicas através de interações eletrofílicas específicas com grupos funcionais, como ligações duplas, aminas e anéis aromáticos devido ao seu alto potencial redox (2,07 V) (reação direta) (Bolton *et al.*, 2001; Caniani *et al.*, 2021); ou pode reagir com íons HO^\cdot , formando radicais hidroxila ($^\cdot OH$), que atuam também como iniciadores para reações em cadeia subsequentes (reação indireta) (Beltrán, 2005; Caniani *et al.*, 2021; Papageorgiou *et al.*, 2017). Isto os torna adequados para o tratamento de poluentes recalcitrantes que são difíceis de degradar utilizando métodos convencionais.

Alguns trabalhos recentes têm abordado a ozonização para o tratamento de AP (Babazadeh; Rezaei; Liao, 2023; Cheng; Bi; Ni, 2011; Gamal El-Din *et al.*, 2011; Jiménez *et al.*, 2019; Jin *et al.*, 2023; Scott *et al.*, 2008; Vaiopoulou; Misiti; Pavlostathis, 2015; Zhang; Zhang; Gamal El-Din, 2019). Contudo, até o presente momento, são raros ou inexistentes os trabalhos na literatura que descrevem o uso de unidades de ozonização para tratamento de AP de em unidades de produção de óleo e gás, o que sugere um baixo nível de maturidade da tecnologia (*Technology Readiness Levels - TRL*) para tais processos. A maior parte dos estudos apresentados na literatura apresentam *TRL* que variam de princípios básicos observados (*TRL* 1) à tecnologia validada em laboratório (*TRL* 4), conforme classificação (John C. Mankins, 2004). É importante ressaltar que o *TRL* fornece uma estrutura de avaliação da prontidão tecnológica e orienta o desenvolvimento de novas tecnologias, possibilitando uma transição suave da fase de laboratório para a aplicação em campo.

Esse trabalho aborda, pela primeira vez, a avaliação da viabilidade da ampliação de escala da tecnologia de ozonização para a degradação de ácidos naftênicos presentes em água produzida de unidades de produção de óleo e gás. Para tanto, foram realizados ensaios em quatro protótipos de ozonização com diferentes capacidades de volume de efluente: um protótipo de bancada simplificado (200 mL), um protótipo de bancada ampliado (400 mL a 800 mL), um reator de cavitação hidrodinâmica com Venturi (5 L) e uma unidade piloto (25 L a 80 L). O ácido ciclohexanocarboxílico foi escolhido como composto modelo, por apresentar uma estrutura de cadeia curta de carbono de difícil remoção e alta afinidade com a água. Ao conseguir remover efetivamente esse ácido, é esperado que outras formas de AN com cadeias de carbono mais longas sejam também eliminadas da AP com facilidade, tal como apresentado em outros estudos (Damas Pascoal *et al.*, 2024; de Carvalho Neto *et al.*, 2022; Hendrikse *et al.*, 2018; Klemz *et al.*, 2020).

Embora a comprovada eficiência de tratamento de efluentes utilizando ozônio, a viabilidade econômico-financeira de um processo tem grande relevância para ser aplicada em uma indústria (Miklos *et al.*, 2018). Dessa forma, a eficiência energética do sistema foi avaliada com base na energia elétrica necessária para redução de determinada concentração do composto poluente. Ensaios de ozonização com amostras do efluente real, fornecidas por uma petrolífera brasileira, também foram realizados visando aproximar a tecnologia da aplicação em uma unidade de produção de óleo e gás. Ao abordar os desafios e oportunidades associados à ampliação de escala da ozonização para o tratamento de água produzida, este estudo visa contribuir para o avanço do conhecimento científico e ampliar o nível de *TRL* e contribuir para que a tecnologia possa ser implementada em ambientes de produção de óleo e gás.

1.1 OBJETIVOS

Neste tópico, serão apresentados o objetivo principal e os objetivos específicos propostos neste trabalho.

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a efetividade da aplicação do processo de ozonização para a degradação de ácidos naftênicos presentes em água produzida sintética e na redução do TOG da água produzida real proveniente de unidades de produção de petróleo e gás.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar o processo de ozonização utilizando protótipo simplificado (*TRL 2*) composto por coluna de borbulhamento para a degradação de ANs presentes em água produzida sintética;
- Avaliar o processo de ozonização utilizando um protótipo ampliado (*TRL 3*) composto por coluna de borbulhamento para a degradação de ANs presentes em água produzida sintética;
- Determinar os parâmetros reacionais pH e concentração de O₃ na fase gasosa mais eficientes na ozonização da água produzida sintética;
- Avaliar o processo de ozonização utilizando um protótipo ampliado (*TRL 3*) composto por coluna de borbulhamento para a remoção do TOG em água produzida real;
- Determinar os parâmetros reacionais pH e concentração de O₃ na fase gasosa mais eficientes na ozonização da água produzida real;
- Avaliar a eficiência de uma unidade reacional de ozonização com maior solução de AP real e sintética a partir das melhores condições reacionais utilizando um reator de cavitação hidrodinâmica (*TRL 4*);
- Avaliar a eficiência da ozonização em uma escala piloto (*TRL 5*) e elevar o nível de *TRL* dessa técnica.
- Avaliar a eficiência energética da ozonização de AP com base na energia elétrica consumida para redução de certa quantidade do contaminante.
- Apresentar as dificuldades, vantagens e desvantagens deste processo aplicado ao tratamento de água produzida em unidades de produção de petróleo e gás.

1.2 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

A literatura apresenta muitos estudos sobre a utilização do ozônio para degradação de compostos orgânicos solúveis em água produzida sintéticas e reais (Gamal El-Din *et al.*, 2011; He *et al.*, 2012; Islam *et al.*, 2014; Jiménez *et al.*, 2019; Klammerth *et al.*, 2015; Martin *et al.*, 2010; Messele; Chelme-Ayala; Gamal El-Din, 2020; Pérez-Estrada *et al.*, 2011; Scott *et al.*, 2008; Vaiopoulou; Misiti; Pavlostathis, 2015; Wang *et al.*, 2016; Zhang; Zhang; Gamal El-Din, 2019). No entanto, a maioria desses estudos são realizados para matrizes sintéticas contendo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno) ou fenol, monocomponente ou bicomponente, sendo pouquíssimos estudos a apresentarem resultados utilizando ácidos naftênicos e/ou efluentes reais. Os resultados desta pesquisa, no entanto, serão de grande relevância para determinar a viabilidade técnica do *scale-up* de um sistema de ozonização para a degradação de compostos orgânicos solúveis da água produzida, como os ácidos naftênicos, com base em dados experimentais de bancada e piloto, além de minimizar o TOG do efluente real após aplicação do processo de ozonização, para atender a legislação ambiental brasileira.

Para melhor compreensão de como este trabalho foi conduzido, foi elaborado um fluxograma, descrito abaixo, contendo a motivação, as hipóteses, a metodologia e as respostas obtidas neste trabalho.

Ozonização aplicada ao tratamento de água produzida em plataformas de produção de petróleo e gás

Por quê? Para quê?

- Toda geração de resíduos necessita destinação adequada, principalmente aquela de grande geração de volume, como água produzida em unidades marítimas, que é em média 3 vezes o volume produzido de petróleo e necessita tratamento adequado;
- Legislação ambiental estipula limites máximos de teor de óleos e graxas (TOG) a ser descartado em ambientes marítimos;
- Tratamentos convencionais englobam majoritariamente a separação de compostos dispersos na água produzida, não eficazes para compostos orgânicos dissolvidos;
- Tratamentos mais avançados como os POAs ainda necessitam estudos de maior *TRL* para verificar a viabilidade técnica e econômica;
- Contribuir para o desenvolvimento de técnicas mais eficazes e viabilizá-las para o tratamento de efluentes em escala industrial.

Hipóteses

- O processo de ozonização para o tratamento de água produzida pode ser mais eficiente devido ao alto poder de oxidação do ozônio podendo degradar os ANs facilmente;
- Parâmetros físico-químicos como: pH, concentração de ozônio na fase gasosa, fluxo de gás O_2 e O_3 , volume da amostra e concentração inicial do AN podem ser influentes na eficiência de degradação;
- Configuração e tamanho do reator (tipo de protótipo) podem influenciar a eficiência do processo;
- Parâmetros experimentais (ex. pH, concentração do ozônio, vazão de gás) podem influenciar na velocidade de degradação do AN;
- Estudos do tipo de protótipo para realização da ozonização em AP sintética podem

Metodologia

- Realização de ensaios experimentais em batelada de ozonização do ácido ciclohexanocarboxílico da água produzida utilizando coluna de borbulhamento e reator de cavitação hidrodinâmica;
- Quantificação dos ácidos naftênicos na água produzida antes e após ozonização;
- Observação de como eficiência de remoção destes ácidos é afetada por meio da variação de parâmetros físico-químicos: pH, concentração de ozônio na fase gasosa, potência do ozonizador, fluxo de gás O_2 e O_3 e concentração inicial de AN;
- Realização de ensaios de ozonização de AP real com as condições experimentais otimizadas;
- Quantificação do TOG da AP real pelo método gravimétrico ou Horiba®;
- Realização experimento de ozonização com AP sintética em escala piloto;



Respostas

- Eficiência da degradação de ANs em AP sintética utilizando a técnica de ozonização desde a escala laboratorial simplificada à escala piloto;
- Eficiência na redução do TOG em AP real utilizando a ozonização como técnica de tratamento;
- Determinação da velocidade de reação para degradação de ANs em experimento de ozonização de AP sintética;
- Determinação das condições experimentais de ozonização para tratamento de AP possíveis de ser aplicado em maiores escalas;
- Variação da eficiência de degradação e da velocidade de reação conforme o pH da solução de AP sintética;
- Eficiência no tratamento de AP sintética com os ácidos ciclohexanocarboxílico e ciclohexanoacético;
- Possibilidade do tratamento da AP real sem necessidade de alteração do pH natural do efluente;
- Eficiência de degradação de AN por ozonização em escala piloto;
- Consumo de energia necessário para degradar determinada concentração de contaminante para cada experimento realizado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentado o levantamento da literatura acerca dos assuntos pertinentes para a elaboração desse trabalho. Na seção 2.1 é abordada a geração de água produzida e suas características, sua relação com a legislação ambiental no limite do TOG quanto ao descarte em ambientes marítimos e uma descrição das características dos ácidos naftênicos e sua influência na composição do TOG.

Na seção 2.2 é descrito a ozonização como processo avançado de oxidação e sua atuação no tratamento de água produzida com a degradação dos compostos nela presente. Também é apresentado o estado da arte com a contribuição de trabalhos descritos na literatura para esse processo. Boa parte do conteúdo descrito nessa seção foi revisado por pares e publicado na revista científica de fator alto impacto *Process Safety and Environmental Protection* (Costa *et al.*, 2023).

2.1 INDÚSTRIA PETROQUÍMICA NO MEIO AMBIENTE

Com o aumento da demanda global de energia, a produção de petróleo e gás tem crescido rapidamente. São mais de 2500 produtos oriundos do petróleo e gás, que incluem: liquefeitos, gás de petróleo, gasolina, querosene, combustível de aviação, óleo diesel, óleo combustível, óleos lubrificantes e matérias-primas para a indústria petroquímica (Zheng *et al.*, 2016). Com essa grande demanda de produção, a indústria petroquímica tem uma relevância na economia mundial, e dessa forma, são necessárias a avaliação e investigação dos possíveis impactos ambientais que esse setor industrial pode causar, assim como propor formas de reduzir e remediar tais problemas (Scafutto; Souza Filho, 2016).

As principais operações com potencial impacto ambiental na indústria petrolífera são as fases de exploração e produção. A exploração marítima de petróleo e gás teve início na década de 1940 na região de Louisiana – EUA. Atualmente, 30% da produção mundial de petróleo e gás estão localizadas em plataformas marítimas (Zheng *et al.*, 2016). Nessas unidades, durante a produção de petróleo, grandes quantidades de água contaminada são produzidas e precisam ser gerenciadas (Weschenfelder *et al.*, 2019), pois sem descarte adequado, esse tipo de efluente pode ser responsável pela alteração da qualidade da água do

mar, aumentando a concentração de poluentes e contaminando os sedimentos marinhos (Li *et al.*, 2017).

Normalmente, em unidades *offshore*, a água do mar é dessalinizada por processos de separação por membrana para remoção de sólidos e sais dissolvidos e injetada no reservatório com o intuito de manter a pressão do reservatório suficientemente alta, permitindo a elevação do petróleo do poço até a superfície. A água co-produzida com petróleo e gás é tratada e descartada no mar ou pode ser reinjetada em poços de petróleo, chamando-a de água produzida (AP) (Weschenfelder *et al.*, 2019).

A AP representa a cota de efluentes líquidos de maior volume das atividades petroquímicas (Amini *et al.*, 2012). A produção de AP em níveis globais em 2022 foi de cerca de 93,9 milhões de barris por dia de produção *onshore* e *offshore* (Margan, 2023). Além disso, a estimativa global da fração água/óleo é de cerca de 3:1, isso significa que aproximadamente 70% do volume de produção em uma plataforma *offshore* consiste em AP (Ghafoori *et al.*, 2022). No Brasil, segundo o relatório Sustentabilidade (Petrobras, 2022), o volume de AP descartada de 76,9 milhões de m³ para uma produção de petróleo de 5,8 milhões de m³, sendo que a carga total de óleos e graxas na AP foi de aproximadamente 1,3 mil toneladas. Dessa forma, a disposição final deste grande volume gerado deve seguir as diretrizes com rigor na legislação que rege o descarte de efluente no corpo receptor marinho.

2.1.1 Água Produzida (AP) e legislação ambiental

A AP é considerada um subproduto indesejável durante a exploração e produção de petróleo e gás. Vários fluidos subterrâneos, incluindo petróleo, gás e água salina, permeiam as rochas naturais que existem nas formações subterrâneas. As rochas ficam saturadas com água salina antes do aprisionamento das misturas de hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos de baixa densidade deslocam-se e subsequentemente mitigam parte da água salina na formação e fazem com que as rochas do reservatório absorvam compostos de hidrocarbonetos e água salina. No processo produtivo, a água salina proveniente dos fluidos injetados (água de formação) chega à superfície (após ser misturada aos hidrocarbonetos) e gera a AP. Para superar a redução de pressão e aumentar a recuperação de petróleo, água suplementar é injetada no reservatório. Portanto, nas atividades de produção, além das misturas de hidrocarbonetos, são geradas águas de formação e águas injetadas que precisam ser separadas dos hidrocarbonetos na superfície. A origem da AP pode ser a água de formação do reservatório, a água injetada para melhoria da

recuperação de petróleo, a água do aquífero ou qualquer combinação delas juntamente com quaisquer produtos químicos injetados nos processos de perfuração e produção (Ghafoori *et al.*, 2022; Liang *et al.*, 2018).

A quantidade de produção de AP varia de acordo com a atividade petrolífera de exploração de cada país. Estima-se que os Estados Unidos gerem aproximadamente 12,9 milhões de barris de AP, equivalente a 4,8 bilhões de m³ por ano, de seu quase 1 milhão de poços produtores de petróleo e gás. Já a quantidade de barris gerada na Rússia é de aproximadamente 3,6 bilhões de m³/ano (EIA, 2023).

A AP é composta por uma mistura complexa de compostos dispersos e dissolvidos e suas propriedades químicas podem variar muito dependendo da idade geológica, profundidade, características geoquímicas e localização da formação rochosa, bem como a composição química do petróleo e gás no reservatório e processos adicionados durante a produção (Costa *et al.*, 2022; Jerrey M. Neff, 2002). Em geral, são de fração geogênica, que correspondem à formação geológica da rocha de origem, e uma fração da produção de sólidos, que envolvem os produtos químicos utilizados na extração de petróleo (Oetjen *et al.*, 2017). Dentre as frações geogênicas, estão:

- Óleo dissolvido e disperso: o óleo dissolvido é definido como produtos orgânicos solúveis em água na água produzida, incluindo BTEX, fenóis, hidrocarbonetos alifáticos, ácido carboxílico, e compostos aromáticos de baixo peso molecular. O óleo disperso normalmente ocorre quando pequenas gotículas de matéria orgânica ficam suspensas na água produzida, incluindo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e alquilfenóis. Na água produzida, a maioria dos hidrocarbonetos está na forma de óleo disperso, enquanto o óleo dissolvido ainda contém uma alta concentração de componentes tóxicos (Ghafoori *et al.*, 2022; Liang *et al.*, 2018);
- Minerais de formação dissolvidos: correspondem aos minerais naturalmente provenientes do reservatório. Esses compostos incluem sais dissolvidos, como Cl⁻, Na⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, CO₃²⁻, sendo o sódio e o cloreto as principais fontes de salinidade na AP. Dependendo da idade do poço e da geologia de formação, a AP pode conter vestígios de diferentes metais pesados, como cobre, cádmio, chumbo, mercúrio, prata, cromo, níquel e zinco. O rádio-226 e o rádio-228 são os materiais radioativos mais abundantes com origem natural em AP (Costa *et al.*, 2022; Ghafoori *et al.*, 2022; Liang *et al.*, 2018);
- Sólidos de formação: incluem os carbonatos, areia, silte, argila. O sólido produzido é um fator importante na determinação das propriedades da AP. Por exemplo, a

concentração de sólidos finos pode diminuir a eficiência de um separador de água/óleo, resultando em limites mais elevados de TOG na água produzida (Liang *et al.*, 2018);

- Gases dissolvidos: constituem os hidrocarbonetos voláteis, CO₂, O₂ e H₂S. Esses compostos afetam as propriedades físicas da AP, como a densidade e a viscosidade (Liang *et al.*, 2018).

Na Tabela 1 estão apresentados dados das características da água produzida com amostragem realizadas em diferentes anos da mesma localidade (Sirte, Líbia) e também em diferentes regiões no Brasil. Observa-se que a composição, assim como a quantificação dos compostos presentes da AP, varia para os diferentes locais, e também para um mesmo local em anos diferentes, evidenciando a complexidade desse efluente.

Tabela 1 - Características físicas e químicas de amostras de água produzidas de plataformas em diferentes regiões do Brasil e na Líbia, África.

Local	Bacia de Campos		Sirte, Líbia		Nordeste Brasileiro
	2005-2006	2018-2019	2019-2021	2018	
Ano de coleta					
Parâmetros					
pH	6,0-8,0	5,15-8,1	6,3-7,1	6,7	
Temperatura (°C)	33-90				
Sólidos suspensos totais (g L ⁻¹)	1,9-106			836	
Sólidos dissolvidos totais (g L ⁻¹)		11.800-220.718	38.387-78.975	1.387	
Densidade (mg L ⁻¹)	1,05		59.980-118.800		
Condutividade elétrica (µS/cm)		21.000-114.400		28.000	
Sulfatos (mg L ⁻¹)	481	120-533			
Bicarbonatos (mg L ⁻¹)	436				
Nitratos (mg L ⁻¹)	<0,1	6-13,8			
Fluoretos (mg L ⁻¹)	2,1				
Cloretos (mg L ⁻¹)	45.776	120-533		6200	
Salinidade (g L ⁻¹)	38-179	17 -207	47-84	14,40 (g Kg ⁻¹)	
Nitrogênio Amoniacal (g L ⁻¹)	22,3-91	13,4-115			
Carbono Orgânico Total (mg L ⁻¹)	86-971				
Hidrocarbonetos de Petróleo (mg L ⁻¹)	4-66		5-190		
Teor de óleo e graxas (TOG)(mg L ⁻¹)		28,9-50,2			
BTEX ¹ (mg L ⁻¹)	1,39-20				
Fenóis (mg L ⁻¹)	0,1-5,7				
Soma de ácidos acéticos e propiônicos (mg L ⁻¹)	45-928				

Local	Bacia de Campos	Sirte, Líbia		Nordeste Brasileiro
Ano de coleta	2005-2006	2018-2019	2019-2021	2018
Parâmetros				
Soma dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ($\mu\text{g L}^{-1}$)	438,5			
Zinco (mg L^{-1})			1,564-0,063	
Magnésio (mg L^{-1})		1.387-29.830		
Cálcio (mg L^{-1})		1.813-43.003		
Ferro (mg L^{-1})	1,1			
Fósforo (mg L^{-1})	0,05			
Manganês (mg L^{-1})	0,35		0,370 - 0,060	
Alumínio (mg L^{-1})	0,1			
Bário (mg L^{-1})	2			
Boro (mg L^{-1})	36,4			
Cobre (mg L^{-1})	0,12			

Fonte: Adaptado de Abou *et al.* (2021), Campos *et al.* (2018), Gabardo, 2007; Smeda *et al.* (2024).

Legenda: ¹Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno.

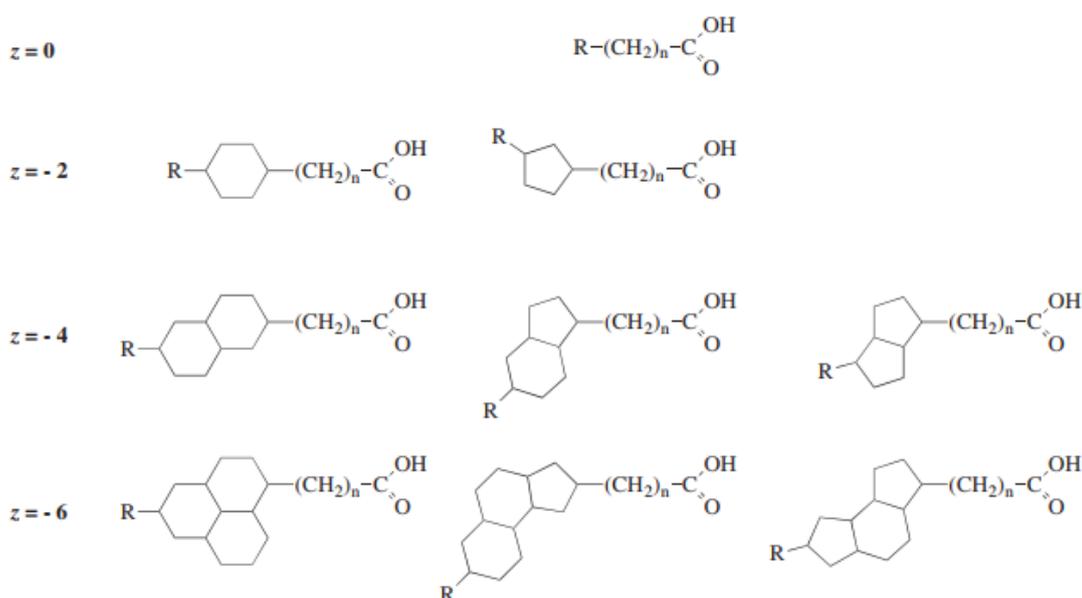
Os compostos orgânicos solúveis são os mais abundantes constituintes da AP e, desta forma, são os que mais preocupam do ponto de vista ambiental em relação ao seu descarte. Estes compostos correspondem à fração dissolvida e à fração polar dispersa do óleo. A soma dos compostos orgânicos dissolvidos na AP e da matéria orgânica apolar dispersa corresponde ao teor de óleos e graxas (TOG) (Walsh; Vanjo-Carnell; Hugonin, 2014).

Entre os principais compostos orgânicos estão os hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, ácidos e fenóis. Os ácidos carboxílicos saturados acíclicos alifáticos (R-COOH) com substituição alquil e pequenas quantidades de ácidos parafínicos ou graxos alifáticos cíclicos, são chamados de ácidos naftênicos (ANs) (Azad; Abedi; Iranmanesh, 2013).

Os ANs são geralmente líquidos viscosos que, quando destilados, variam a coloração de amarelo-claro a âmbar. Sua densidade é próxima à da água e através de seus índices de refração é possível distingui-los de outros compostos. São descritos pela fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+Z}\text{O}_2$, onde n é o número de átomos de carbono, $2n+Z$ é o número de átomos de hidrogênio e Z especifica a deficiência de hidrogênio devido à instauração, como por exemplo anéis alicíclicos (Clemente; Fedorak, 2005). O número de carbono n para a maioria dos ANs está tipicamente na faixa de 13-27. Moléculas de cadeias carbônicas longas estão preferencialmente dissolvidas na fase orgânica. Em particular, os cicloalcanos são geralmente mais resistentes à

degradação do que alcanos de cadeia linear de peso molecular equivalente (Quagraine; Headley; Peterson, 2005). Os ANs podem ser aromáticos, esteróides e multi-ácidos; algumas estruturas moleculares monoacídicas generalizadas de ANs são apresentadas na Figura 1 (Quinlan; Tam, 2015).

Figura 1 - Estruturas moleculares gerais de alguns ácidos naftênicos. O número z representa a deficiência de hidrogênio devido à formação do anel e R representa alguma ramificação alifática.



Fonte: Quinlan e Tam (2015).

Sua massa molar varia de 100 g mol^{-1} a 500 g mol^{-1} (Azad; Abedi; Iranmanesh, 2013; Brown; Ulrich, 2015; Gruber *et al.*, 2004). Os ANs são componentes naturais do petróleo que se originaram devido ao processo incompleto de catagênese, sem a conversão completa de querogênios em hidrocarbonetos ou devido à biodegradação do óleo por bactérias (Brown; Ulrich, 2015). Uma importante propriedade dos ANs é que são ácidos fracos que apresentam dissociação ácida (pKa) de 5,0 e, portanto, apresentam solubilidade em água dependendo do pH, sendo mais solúveis em pH mais básicos (Speight, 2014). Além disso, devido aos métodos de quantificação gravimétricos serem realizados em pH igual ou inferior a 2, os ANs acabam sofrendo protonação com íon H^+ , aumentando a solubilidade no solvente hexano e, dessa forma, sendo quantificados como TOG, desde que não evaporem na temperatura de $85 \text{ }^\circ\text{C}$ (Grewer *et al.*, 2010).

O resultado e o efeito do descarte de efluentes com alta concentração de ANs no meio ambiente pode se tornar um problema significativo de preocupação ambiental (Quagraine;

Headley; Peterson, 2005; Zhang *et al.*, 2024), resultando na necessidade de buscar tecnologias que permitam a reutilização do efluente para minimizar esses impactos. Além disso, ao longo dos anos a legislação vigente tem se tornado mais rigorosa em relação ao descarte da AP em ambiente marítimo, considerando questões técnicas e ambientais.

Nos EUA, a Agência de Proteção Ambiental (EPA, 2016) regulou dois limites de descarte de água produzida em regiões oceânicas, nos quais devem respeitar o limite máximo diário de 42 mg L⁻¹ do teor de óleos e graxas e uma concentração média mensal de 29 mg L⁻¹, calculada através de uma média aritmética simples, com base nos valores diários de TOG para os descartes realizados. No Brasil, a Resolução CONAMA 393 de 8 de agosto de 2007 (CONAMA, 2007) apresenta os mesmos valores de óleos e graxas estipulados nos EUA. Esses limites variam de acordo com as características e vulnerabilidade de cada área. A convenção Oslo-Paris (OSPAR, 2001) emitiu uma recomendação de aplicação dos últimos desenvolvimentos e práticas tecnológicas para reduções de descarte em ambiente marítimo de AP e que o “descarte zero” deveria ser considerado em novas instalações. O valor limite de TOG recomendado pela OSPAR é de 30 mg L⁻¹, calculado com base na massa total das substâncias relevantes descarregadas por mês, dividido pelo volume total de água durante o mesmo período (OSPAR, 2001).

Os processos oxidativos avançados podem apresentar resultados positivos no tratamento de água produzida como relatado na literatura (Afzal *et al.*, 2015; Babazadeh; Rezaei; Liao, 2023; Gu *et al.*, 2016; How *et al.*, 2023; Jiménez *et al.*, 2019; Liu *et al.*, 2016; McQueen *et al.*, 2016; Messele; Chelme-Ayala; Gamal El-Din, 2020; Petre *et al.*, 2015; Scott *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2017). Tais técnicas podem ser usadas para remover resíduos dissolvidos e óleo da água produzida antes do descarte para tornar a reinjeção ou a reutilização da AP possível. Além disso, com a aplicação de técnicas avançadas e de alto desempenho para remoção de compostos orgânicos, pode ser facilitado o atendimento dos parâmetros de TOG da legislação vigente do país e realizar o descarte de uma água produzida de alta qualidade no meio ambiente.

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Esta classe de processos envolve diferentes métodos de geração de espécies oxidativas, como radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), radicais superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), radicais sulfato ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), ozônio (O_3), dentre outros, conforme descrito na Tabela 2. Essas espécies podem reagir rapidamente e de

forma não seletiva com uma gama de substâncias orgânicas (Boczka; Fernandes, 2017; Glaze; Kang; Chapin, 1987).

O radical $\cdot\text{OH}$ é altamente reativo e possui o potencial redox (E°) mais alto quando comparado a outros oxidantes (Tabela 2). Essa característica pode promover a mineralização de diferentes compostos orgânicos presentes em efluentes, dependendo das condições operacionais aplicadas ao processo (Pignatello; Oliveros; MacKay, 2006).

Tabela 2 - Espécies oxidantes e seus respectivos potenciais (E°).

Espécies reativas	E° (V)
Radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Radical superóxido (O_2^\cdot)	2,4
Radical sulfato (SO_4^\cdot)	2,4-3,1
Ozônio (O_3)	2,07
Persulfato $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	2,0
Radical Hidrogênio (H^\cdot)	1,59
Oxigênio ($^1\text{O}_2$)	2,2
Radical Carbonato (CO_3^\cdot)	1,59
Radical Bicarbonato (HCO_3^\cdot)	1,7
Radical de Cloro (Cl^\cdot)	2,03
Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)	1,77
Dióxido de Cloro (ClO_2)	1,57
Cloro (Cl_2)	1,46
Oxigênio (O_2)	1,23

Fonte: Adaptado de M^a Arimi *et al.* (2020); Wang; Wang (2020).

O uso de POAs apresenta muitas vantagens para degradação de poluentes orgânicos, como alta taxa de reação, degradação de poluentes orgânicos presentes em baixa concentração, ausência de geração de lodo e possibilidade de mineralização completa. Porém, esses processos ainda enfrentam algumas barreiras tecnológicas, que necessitam de mais estudos para serem superadas (Miklos *et al.*, 2018). Na Figura 2 são resumidas as vantagens e desvantagens da aplicação de POAs no tratamento de efluentes.

Figura 2 - Ilustração esquemática das vantagens e desvantagens dos POAs para tratamento de efluentes.

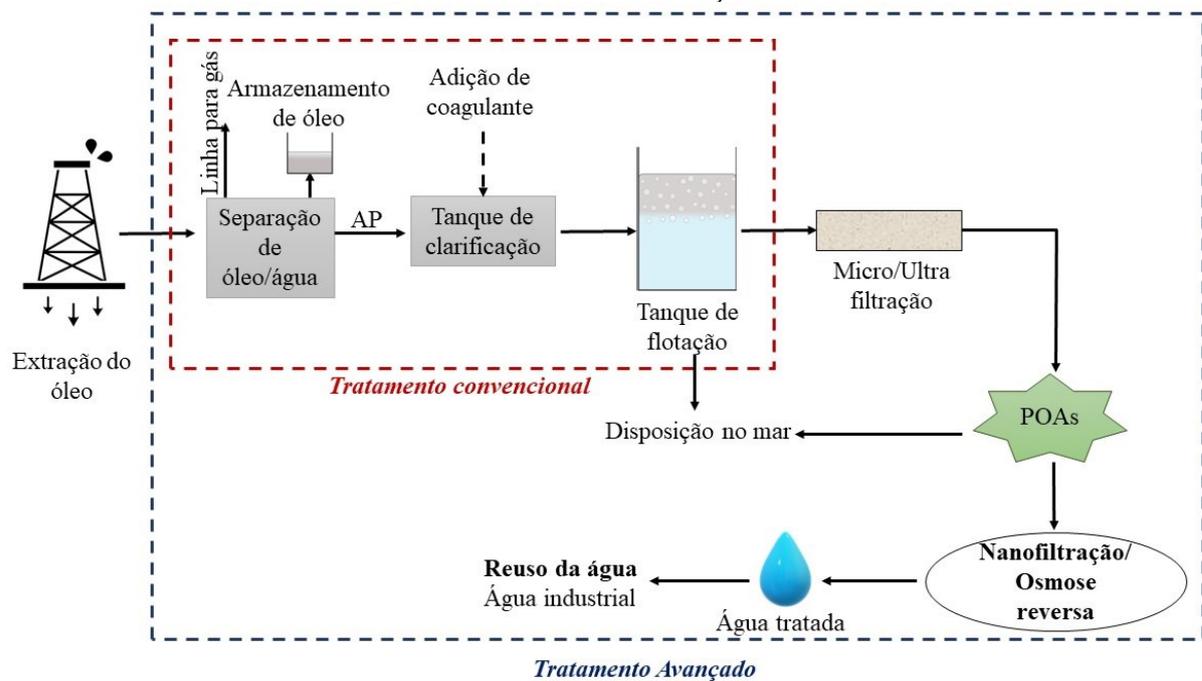


Fonte: Adaptado de Costa *et al.* (2023).

Os POAs podem ser categorizados em diferentes subclasses e de acordo com seu processo principal, como: processos eletroquímicos, baseados em ozônio, baseados em UV, processos catalíticos e POAs físicos (Miklos *et al.*, 2018). No entanto, estas classificações não são rigorosas, uma vez que vários processos podem estar envolvidos em cada tecnologia. Esses processos têm sido extensivamente estudados para a degradação de compostos orgânicos derivados da atividade petrolífera e, neste trabalho, será dado foco especial ao processo de ozonização (Chaplin, 2014; Garcia-Garcia *et al.*, 2011; Gu *et al.*, 2016). Na Figura 3 está apresentado um esquema do processo geral para tratamento de água produzida real e como os POAs podem ser integrados a eles. Os processos de tratamento convencionais são responsáveis

pela remoção de partículas sólidas e separação do óleo disperso. Além disso, pode eliminar o óleo disperso restante e alguns compostos dissolvidos por flotação. Portanto, a água produzida tratada não deve ultrapassar os valores máximos exigidos pela legislação vigente e ser descartada diretamente no mar. Dessa forma, se necessário, poderá passar por uma etapa de pré-filtração para minimizar as interferências de sólidos finos/óleo disperso antes do POA. A adição de uma etapa de nanofiltração (NF) ou osmose reversa (OR), após o POA, pode ser uma opção de dessalinização para se obter água limpa que pode ter diversos usos, como industrial. Portanto, as indústrias podem reduzir o uso de água doce utilizando água de reuso industrial, isso porque NF/OR é capaz de atribuir baixo teor de sólidos suspensos e dissolvidos à água tratada, evitando incrustações em equipamentos e tubulações durante o processo. Devido a isso a água de reuso pode ser utilizada para reinjeção, diminuindo custos operacionais da própria empresa exploradora de petróleo (Crespo; Ant; Santos, 2016; Huang *et al.*, 2011; Jin *et al.*, 2013). Além disso, a análise econômica do estudo realizado por Crespo; Ant; Santos (2016), mostrou que a reutilização de água tratada por nanofiltração pode beneficiar uma refinaria de petróleo em cerca de 1,3 milhões de euros por ano.

Figura 3 - Diagrama esquemático do tratamento de água produzida por tratamento convencional e avançado.

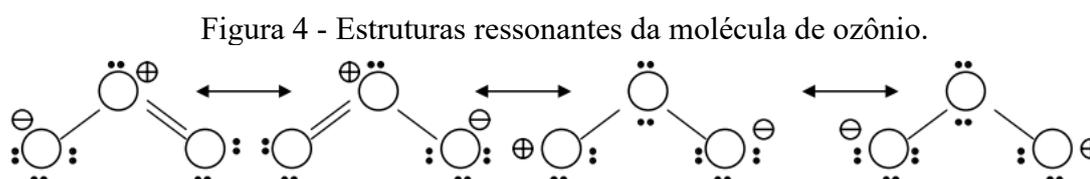


Fonte: Adaptado de Costa *et al.* (2023); Dwyer e McDonald (2016), Olajire (2020).

2.2.1 Ozonização

2.2.1.1 Características do Ozônio (O_3)

O ozônio é a forma triatômica do oxigênio, sendo considerado um híbrido de ressonância formado pelas possíveis estruturas, representadas na Figura 4, com ângulo de ligação de $116,49^\circ$ entre os átomos de oxigênio (Beltrán, 2005).



Fonte: (Beltrán, 2005).

A alta reatividade do ozônio pode ser atribuída à configuração eletrônica de cada átomo de oxigênio ($1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$). Assim, a ausência de elétrons em um dos átomos terminais de oxigênio em algumas das estruturas de ressonância confirma o caráter eletrofílico do ozônio. Por outro lado, o excesso de carga negativa presente em outros átomos de oxigênio, confere um caráter nucleofílico. Dessa forma, o O_3 é um gás instável, altamente corrosivo, tóxico, oxidante e pouco solúvel em água. A uma temperatura igual a $-112^\circ C$, o ozônio se condensa em um líquido azul escuro que explode facilmente, além disso, possui odor irritante e detectável em baixas concentrações de 0,02 a 0,05 $mg L^{-1}$ (Beltrán, 2005; PROTECTION, 1999). Na Tabela 3 são apresentadas algumas propriedades físico-químicas do ozônio.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do ozônio.

Propriedade	Valor
Massa molar	48 $g mol^{-1}$
Ponto de fusão	$-192^\circ C$
Ponto de ebulição	$-111^\circ C$
Pressão crítica	54,6 atm
Temperatura crítica	$-12,1^\circ C$
Densidade a $0^\circ C$ e 1 atm	2,14 $kg m^{-3}$
Tempo de meia-vida no ar	20-1524 min
Tempo de meia-vida na água	10-80 min
Comprimento de onda de máxima absorção	253,7 nm

Propriedade	Valor
Potencial redox a 25 °C	2,07 V
Solubilidade (a 1 atm)	
Solubilidade a 10 °C	0,390 m ³ O ₃ /m ³ H ₂ O
Solubilidade a 20 °C	0,240 m ³ O ₃ /m ³ H ₂ O
Solubilidade a 30 °C	0,150 m ³ O ₃ /m ³ H ₂ O

Fonte: Adaptado Beltrán (2005), Epelle *et al.* (2023).

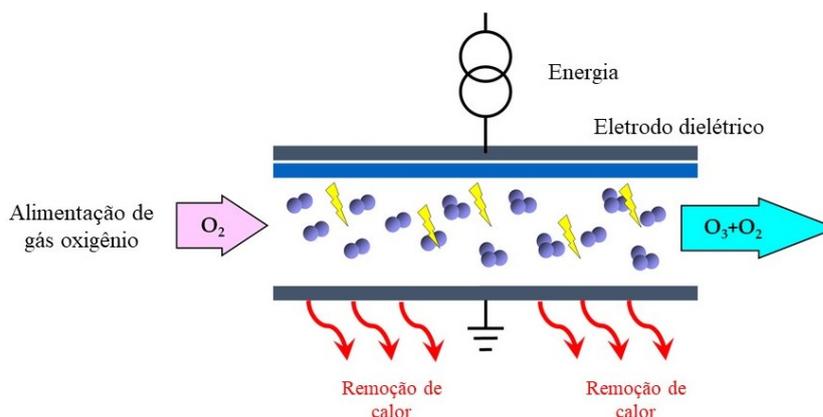
As características do ozônio podem variar de acordo com a temperatura, pressão e outros parâmetros físico-químicos do meio na qual ele está disponível. Por exemplo, a solubilidade do ozônio na água depende da temperatura e pressão da água, força iônica, presença e tipo de sais iônicos e concentração do gás ozônio. Também, vários tempos de meia-vida foram relatadas por diferentes pesquisadores (Epelle *et al.*, 2022; Harding *et al.*, 2013; Hirahara; Iwata; Nakamuro, 2019) e estas tendem a depender das condições ambientais (pH, temperatura, pressão, umidade, método de dissolução do ozônio e esterilidade do ambiente).

2.2.1.2 Geração do ozônio

A geração de ozônio envolve a formação intermediária de radicais atômicos de oxigênio que podem reagir com oxigênio molecular. Todos os processos com o potencial de dissociar o oxigênio molecular em radicais de oxigênio são reações onde há possibilidade de geração de ozônio. As fontes de energia que possibilitam essa ação são elétrons ou energia quântica de fótons. Os elétrons podem ser usados a partir de fontes de alta tensão na descarga de efeito corona, de fontes nucleares e de processos eletrolíticos. A energia quântica de fótons adequada inclui luz UV de comprimentos de onda inferiores a 200 nm e raios γ . Devido à instabilidade da molécula de O₃, sua geração deve ocorrer *in situ* sem que haja qualquer tipo de armazenamento ou transporte (Dezotti, 2008).

A técnica mais utilizada na geração de O₃ é a descarga elétrica, denominada também como efeito corona (Figura 5). O ozônio é gerado pela passagem de um gás contendo oxigênio através da alta energia na descarga elétrica (descarga corona) (Dezotti, 2008).

Figura 5 - Esquema de geração de ozônio a partir do efeito corona.



Fonte: Adaptado de Sarron, Gadonna-Widehem e Aussenac (2021).

Cada descarga elétrica gerada dura apenas alguns nanossegundos, durando cerca de 2,5 a 3 vezes mais no ar do que no oxigênio. Ao usar oxigênio ou enriquecer o ar do processo em oxigênio, a eficiência de um determinado gerador de ozônio pode ser aumentada em um fator que varia de 1,7 a 2,5 vezes, quando comparado com a capacidade de produção com ar, dependendo dos parâmetros de projeto. Quando o ar ou o ar enriquecido em O_2 é utilizado, é extremamente importante que o gás não contenha umidade, para limitar a formação de ácido nítrico. Se quantidades maiores de vapor de água estiverem presentes, quantidades maiores de óxidos de nitrogênio podem ser formadas quando ocorrem descargas elétricas e faíscas. Isso reduz a eficiência da geração de ozônio e a formação de ácido nítrico pode causar corrosão nos equipamentos (Langlais; Reckhow; Brink, 1991).

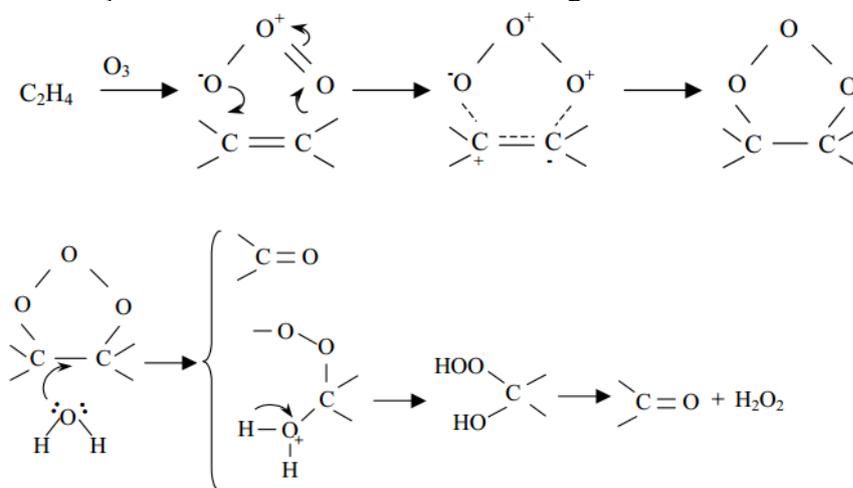
2.2.1.3 Reatividade do ozônio

O ozônio é um oxidante capaz de transformar os compostos orgânicos em compostos com cadeias menores ou em CO_2 , H_2O e minerais. Este agente reage principalmente com grupos funcionais com densidade de cargas negativas (N, P, O ou carbonos nucleofílicos) ou ligações duplas e triplas entre carbonos, carbono e nitrogênio, como aminas e anéis aromáticos (Brown; Ulrich, 2015; Gomes de Moraes; Sanches Freire; Durán, 2000). O ozônio em meio líquido pode interagir com as substâncias-alvo por meio de reação direta e indireta. Na reação direta, as substâncias orgânicas ou inorgânicas reagem diretamente com o ozônio molecular (O_3) e não há formação de radicais. Enquanto, na reação indireta o ozônio se decompõe em radicais $\cdot OH$,

estes reagem, por sua vez, com as substâncias presentes no meio reacional (Gottschalk; Libra; Saupe, 2009).

No mecanismo direto, em virtude de suas estruturas de ressonância, o ozônio pode agir como um dipolo, ou seja, sendo um agente eletrofílico ou nucleofílico (von Gunten, 2003). Em reações diretas de cicloadição, o O_3 reage com espécies químicas dissolvidas com ligações do tipo insaturada ($C=C$), formando ozonídeo primário que se decompõe em aldeídos, cetonas e peróxido de hidrogênio, conforme o mecanismo Criegee, apresentado na Figura 6 (Beltrán, 2005).

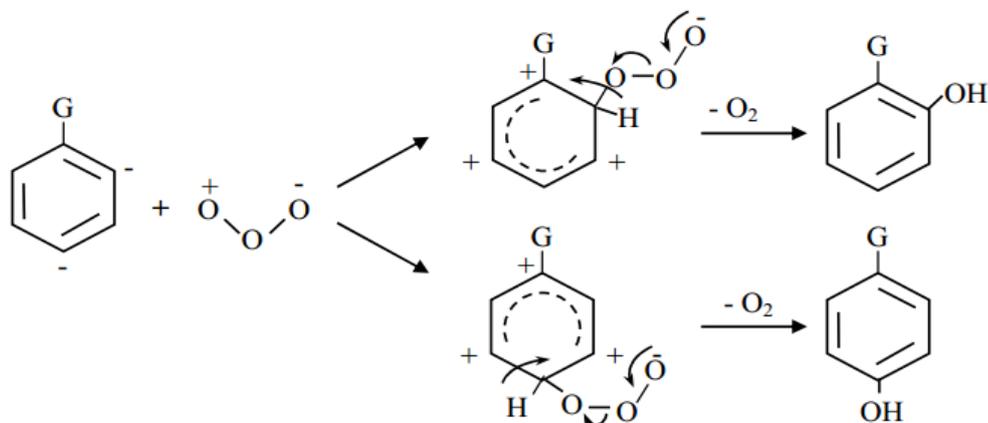
Figura 6 - Reação direta do ozônio com matéria orgânica: mecanismo Criegee.



Fonte: Mahmoud; Freire (2007).

Quanto à reação eletrofílica, o ozônio ataca compostos de alta densidade eletrônica, como aminas, compostos aromáticos e com enxofre. No caso dos compostos aromáticos, o ataque eletrofílico é favorecido em compostos cujo anel aromático é ativado por grupamentos doadores de elétrons como hidroxila ($-OH$), amina ($-NH_2$) e metoxilo ($-OCH_3$), pois induzem a uma densidade eletrônica elevada sobre o ciclo aromático, facilitando a substituição eletrofílica. A ação do O_3 sobre os compostos aromáticos favorece a formação de compostos hidroxilados e quinônicos, pois a formação de compostos alifáticos é originada da ruptura do ciclo aromático, como apresentado na Figura 7.

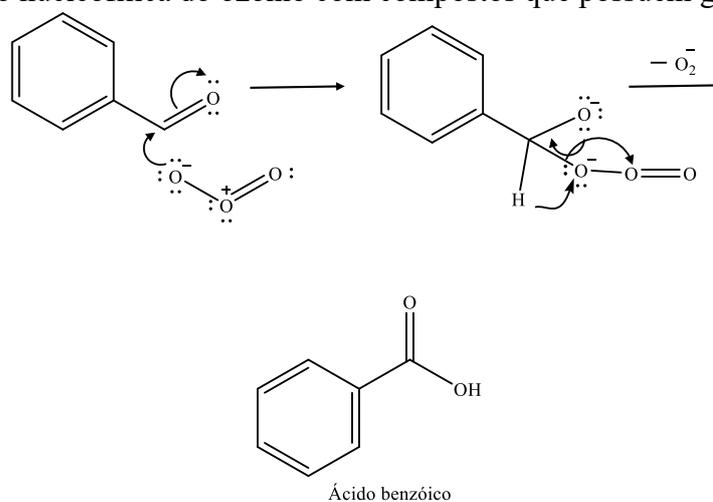
Figura 7 - Substituição eletrofilica em um carbono aromático.



Fonte: Reaungat (2007).

Por fim, quanto à reação nucleofílica, pode-se dizer que o ataque do ozônio molecular se limita aos compostos que possuem duplas ou triplas ligações carbono-nitrogênio ou grupos carbonila, como ilustrado na Figura 8 (Riebel *et al.*, 1960).

Figura 8 - Reação nucleofílica do ozônio com compostos que possuem grupos carbonilas.

Fonte: Bailey (1958), Riebel *et al.* (1960).

Reações de ozonização via mecanismo direto são seletivas e possuem constantes cinéticas lentas (Gottschalk; Libra; Saupe, 2009), pois a oxidação ocorre em condições ácidas e é dificultada devido à reação dos prótons (H^+) com o O_3 (Eq. (1)), que leva à formação de O_2 e H_2O e restringe a reação direta do ozônio com os poluentes (Shahidi; Roy; Azzouz, 2015).



Essas limitações podem ser contornadas utilizando a alta reatividade das reações indiretas do ozônio no meio aquoso (Mahmoud; Freire, 2007). As reações indiretas ocorrem em virtude dos radicais livres, como os radicais hidroxilas, com os compostos a serem degradados. Os radicais livres são provenientes da decomposição do ozônio em meio aquoso e são considerados fortes espécies oxidantes. Em soluções alcalinas a oxidação é favorecida, pois o ozônio ataca diretamente os íons OH^- para gerar os radicais $\cdot\text{OH}$ (Eqs. (2), (3) e (4)) (Shahidi; Roy; Azzouz, 2015).



Em razão disso, pode-se dizer que a oxidação dos compostos orgânicos e inorgânicos ocorre em um processo denominado de oxidação avançada ou também como processo oxidativo avançado (POA). Tal rota de reação é bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores experimentais tais como: pH, velocidade com a qual o ozônio molecular reage com o substrato e os solutos, presença de substâncias que favorecem a formação do radical $\cdot\text{OH}$ e pela natureza/concentração de espécies químicas presentes (Mahmoud; Freire, 2007). A variação do pH costuma ser a abordagem mais simples para se obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio. Geralmente sob condições ácidas ($\text{pH} < 3,0$) o mecanismo direto (ozonólise) predomina. Acima de $\text{pH} 10,0$ o mecanismo torna-se predominantemente indireto (reações radicalares) (Mahmoud; Freire, 2007).

2.2.1.4 Parâmetros que interferem na ozonização

A eficiência da reação de ozonização para degradação de compostos orgânicos é bastante dependente do sistema. Dessa forma, é de grande importância conhecer os mecanismos de reação assim como o projeto experimental para produzir bons resultados com pouco gasto. O sistema de reação consiste em uma fonte geradora de O_3 , solução a ser ozonizada com um ou mais compostos (M) e um reator que pode ter diferentes configurações. Os parâmetros necessários para caracterizar o sistema estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros do sistema de reação de ozonização.

Parâmetros	Símbolos
Vazão do gás e líquido	Q_G, Q_L
Volume do reator	V_L
$[O_3]$ na fase gasosa	c_{G0}, c_{Ge}, c_G
$[O_3]$ na fase líquida	c_{L0}, c_{Le}, c_L
$[M]$ na fase líquida	$c(M)_0, c(M)_e, c(M)$
$c(\text{iniciador}), c(\text{sequestrador}), c(\text{promotor})$	$c(I), c(S), c(P)$
Força iônica	μ
Tensão superficial	σ
pH	
Temperatura e pressão	T, P
Coefficiente de transferência de massa	K_{La}
Taxa de reação do ozônio na fase gasosa e líquida	r_G, r_L
Taxa de reação do poluente na fase líquida	$r(M)$

c = concentração.

Fonte: Adaptado de Gottschalk, Libra, Saupe (2009).

Uma análise sistêmica do efeito dos parâmetros operacionais, como concentração de ozônio no gás de alimentação, taxa de fluxo de oxigênio/ozônio, pH e mistura na eficiência da ozonização, deve ser realizado para obter maior eficiência do processo.

- Reatores utilizados na ozonização

Os reatores que podem ser utilizados para transferência de massa estão listados no Quadro 1. São eles: reator de tanque agitado contínuo (CSTR) em que a fase gasosa é dispersa usando energia mecânica; reatores acionados por líquidos nos quais a energia mecânica para a dispersão é obtida a partir da energia cinética do líquido; colunas compactadas em que o gás constitui a fase contínua; reatores, como uma coluna de bolhas, na qual a energia é fornecida principalmente pela fase gasosa; e Venturi convencional, que consiste em uma seção convergente acentuada, garganta e uma seção divergente suave, que garantem alto cisalhamento e baixa queda de pressão, aumentando a dispersão e reduzindo o consumo de energia ao mesmo tempo. Neste caso, a fase gasosa é geralmente injetada na garganta do Venturi, onde a velocidade é máxima e a pressão estática é mínima (Gourich *et al.*, 2007).

A escolha do reator depende da aplicação e da finalidade da ozonização. O tempo de contato gás-líquido (especialmente para reações lentas), a hidrodinâmica (para reações rápidas)

e a transferência de ozônio (especialmente em reações muito rápidas) devem ser levados em consideração para obter uma maior área interfacial (Schmitt *et al.*, 2020).

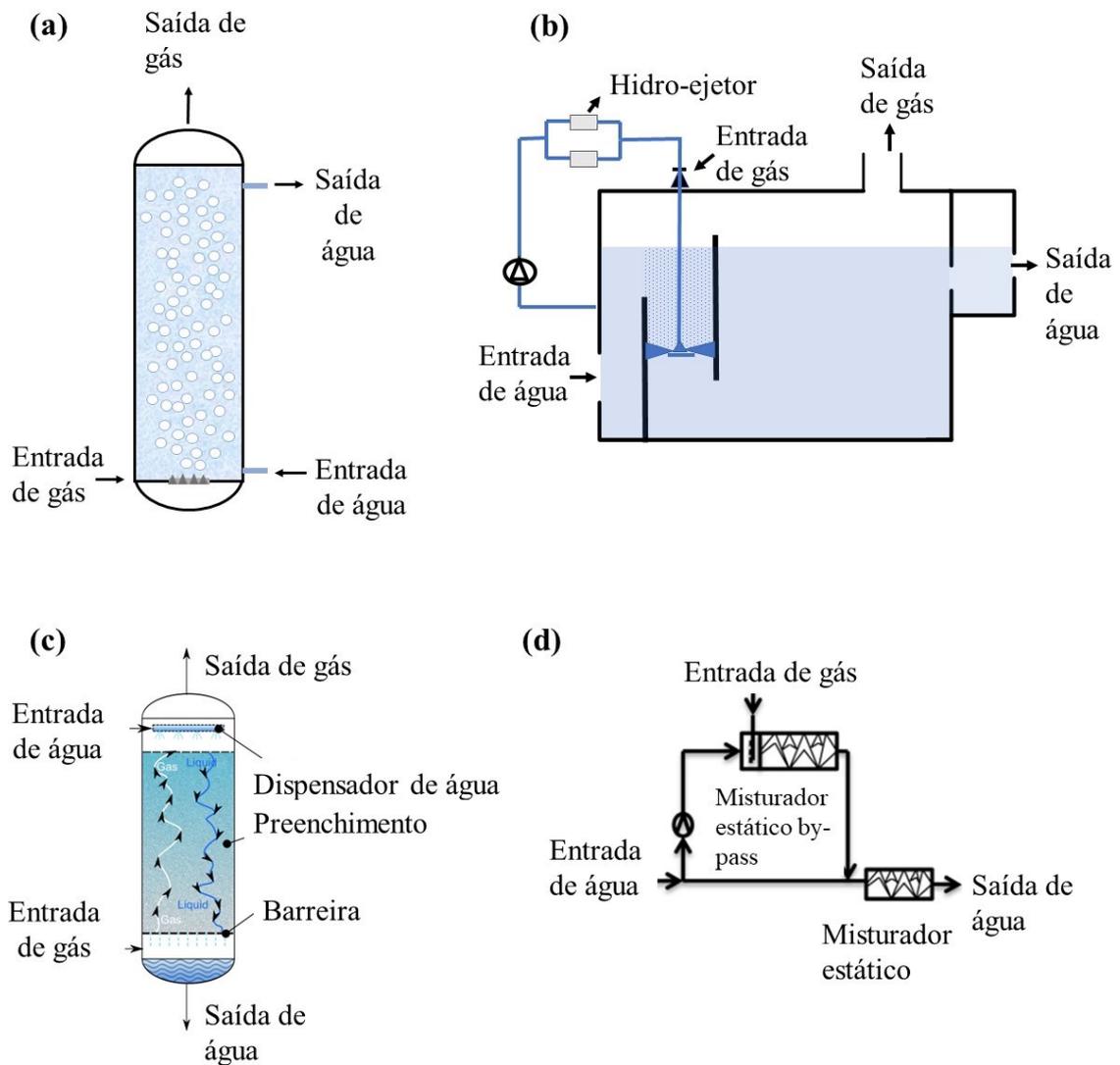
As colunas de borbulhamento (Figura 9a) são equipamentos geralmente usados para transferência de massa em que o gás é colocado em contato com a fase líquida e a dispersão do gás ocorre por meio de bolhas ascendentes (López-López *et al.*, 2007). O funcionamento da coluna de bolhas é relativamente simples. O gás entra na parte inferior da coluna através de um difusor ou distribuidor de gás, que pode estar em contracorrente ou concorrente com a fase líquida. A coluna borbulhante é caracterizada pela ausência de qualquer agitação mecânica. A razão L/d_c , na qual L é o comprimento da coluna e d_c é o diâmetro da coluna, geralmente varia entre 3 e 6, e o volume do reator também pode variar de acordo com a necessidade (Deckwer, 1991). Essa configuração do reator apresenta desvantagens como: altos custos operacionais, perdas de compostos orgânicos voláteis para o meio, baixa transferência de massa e espuma. Além disso, em alguns casos, nas colunas de borbulhamento, esses processos não garantem uma dosagem controlada de ozônio e podem levar à formação de subprodutos, às vezes mais perigosos que os produtos originais (Schmitt *et al.*, 2020).

Quadro 1 - Tipos de reatores usados na ozonização

Tipo de reator	Fase dispersa	Coefficiente de transferência de massa ($K_L a$)	Consumo ($KW m^{-3}$)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Coluna de borbulhamento com difusor de poros (Figura 9a)	Gás	0,005-0,12	0,01-1	Manutenção reduzida; maior área interfacial entre o gás líquido; fácil operação (Deckwer, 1991)	Risco de entupimento	Água potável (baixas doses de ozônio e reações lentas)
Reator com difusor radial (Figura 9b)	Gás	0,01-0,2	0,5-4	A mistura gás-líquido é favorecida e tem uma ampla variação de fluxo	Alto consumo de energia e maior manutenção de equipamentos mecânicos	Processos que requerem alta dose de ozônio; águas potáveis e residuárias; reações moderadas a rápidas
Coluna empacotada (Figura 9c)	Líquido	0,004-0,07	0,01-0,2	Quando há necessidade da utilização de um pistão para transferência de massa e baixo custo em manutenção	Risco de incrustações na coluna	Lavagem de gás; produção de água ozonizada (reações rápidas)
Misturador estático (Figura 9d)	Gás	0,1-10	10-200	Boa mistura e transferência de massa; baixo custo de manutenção; pequeno espaço para instalação	Alto consumo de energia; baixo tempo de contato; risco de entupimento	Águas potáveis e residuárias; reações muito rápidas
Tubo de Venturi (Figura 10)	Gás	0,06-0,21 (Roustan, 2003)	-	Alto cisalhamento; baixa queda de pressão; maior transferência de massa; a dispersão do gás pode estar em spray; coalescência rápida de bolhas; nenhum equipamento adicional é necessário; baixa manutenção; maior área interfacial gás-líquido (Gourich <i>et al.</i> , 2007)	Pode ser necessária uma bomba de recirculação ou água sob pressão (Cachon; Girardon; Voilley, 2019)	Refinamento de petróleo; hidrogenação, fermentação, tratamento de águas residuárias

Fonte: Adaptado de (Schmitt *et al.*, 2020)

Figura 9 - Representação esquemática de (a) Coluna de borbulhamento (b) Reator com difusor radial; (c) Coluna empacotada; (d) Reator misturador estático.

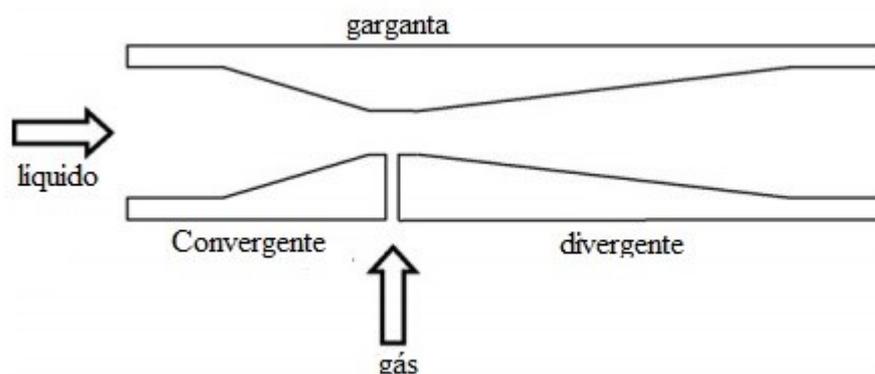


Fonte: Adaptado Deckwer (1991), Schmitt *et al.* (2020).

Pesquisas intensivas têm sido destinadas a melhorar o desempenho da técnica de ozonização. Neste sentido, a utilização de tubos de Venturi vem sendo estudada (Gourich *et al.*, 2007; Östman *et al.*, 2019; Patil *et al.*, 2020) visando a maior eficiência da transferência gás-líquido. Este tubo exibe a vantagem de evitar presença de peças em movimento mecânico e induzir maiores níveis de cisalhamento do que tanques agitados mecanicamente. O Venturi convencional (Figura 10) é constituído por uma seção convergente acentuada, garganta e uma suave seção divergente, o que garantem alto cisalhamento e baixa queda de pressão, aumentando a dispersão e reduzindo o consumo de energia ao mesmo tempo. A fase gasosa é

geralmente injetada na garganta do Venturi, onde a velocidade é máxima e onde a pressão estática é mínima (Gourich *et al.*, 2007).

Figura 10 - Representação esquemática de um tubo de Venturi.



Fonte: Gourich *et al.* (2007).

Outra vantagem do Venturi é que a dispersão do gás é alcançada pela energia cinética da fase contínua que pode ser o líquido ou o gás, que pode resultar em fluxos borbulhantes ou sprays, respectivamente. Além disso, podem ser usados como distribuidores quando a reação é lenta, mas também como reator químico quando a cinética é rápida. Quando são usados como reatores, a reação deve ser concluída no Venturi. Quando o Venturi é usado como distribuidor de gás em uma coluna de bolhas (Gourich *et al.*, 2007) a reação não pode ser completada neste dispositivo. Desta forma, a principal limitação é a rápida coalescência das bolhas no tanque de separação particularmente quando a velocidade do líquido é baixa.

- pH

O pH das águas residuárias tem um impacto significativo na eficiência da ozonização. Um pH mais alto promove mecanismos de radicais livres e uma decomposição mais rápida dos compostos, devido à presença de ânions hidróxido que favorecem a geração de radicais hidroxilas livres (Pérez-Estrada *et al.*, 2011; Shahidi; Roy; Azzouz, 2015). Isso mantém o gradiente de concentração de ozônio mais alto e promove maior fluxo de ozônio no sistema (Schmitt *et al.*, 2020).

No estudo de Pérez-Estrada *et al.* (2011) foi observado maior degradação de ANs em pH 10 (degradação de 45% de ANs), enquanto em pH 8 resultou em reatividade intermediária (degradação de 38% de ANs) e em pH 6 foi obtida a menor reatividade (degradação de 17% de ANs). Também foi comprovado no estudo de Al Jibouri e Wu (2015) que o aumento do pH de

10 para 12 melhorou a degradação de ANs devido a maior geração de radicais hidroxilas, que resultou em uma maior taxa de oxidação dos ácidos carboxílicos. A constante da taxa de reação teve um aumento drástico com o aumento do pH no trabalho realizado por Stylianou, Kostoglou e Zouboulis (2016). Em condições ácidas e neutras (pH = 4 e 6), o k permaneceu na faixa de 10^{-4} 1/s (L/mg) $^{-1}$ e para pH 9, cerca de 10^{-1} 1/s (L/mg) $^{-1}$.

- Concentração de O_3

A degradação de ANs depende significativamente da concentração de ozônio. De acordo com (Al Jibouri; Wu, 2015), quando as bolhas de mistura de ozônio foram transferidas através da solução aquosa de ANs, a diferença de concentração (força motriz) entre as fases gasosa e líquida controlou a taxa de absorção de ozônio na fase líquida e, posteriormente, a taxa de reação entre o ozônio dissolvido e os ANs. Portanto, à medida que a concentração de ozônio aumentou na fase gasosa, a taxa de absorção de ozônio também aumentou, resultando em um aumento na taxa de oxidação de ANs.

- Fluxo de gás

O aumento da taxa de fluxo da mistura de ozônio/oxigênio pode aumentar a área de superfície de transferência de massa entre as fases gasosa e líquida, o que por sua vez pode aumentar a taxa de absorção de ozônio e a taxa de reação com ANs (Al jibouri; Wu, 2015). No estudo de Graça et al. (2020), o coeficiente de transferência de massa (K_{La}) foi investigado nas vazões volumétricas de O_3 de 0,06 a 0,15 L min $^{-1}$ em reatores tipo coluna com fluxo de gás oscilatório na presença e ausência de bolhas de gás e oscilação de gás. Os autores verificaram que o K_{La} aumenta com a vazão de O_3 , tanto na presença quanto na ausência de oscilação, atingindo um valor de 4,07 min $^{-1}$ a 0,15 L min $^{-1}$ de O_3 na presença de oscilação de gás. Isso pode ser explicado por: (i) aumento da área interfacial devido ao aumento do número de bolhas e (ii) quebra da bolha e tempo de permanência da bolha, na presença de oscilação, devido ao aprisionamento nos vórtices circulantes, resultando em um aumento de K_{La} . Eles também observaram que os valores de K_{La} aumentam de 0,20 para 0,35 min $^{-1}$ na coluna de leito empacotado e de 0,11 para 0,22 min $^{-1}$ na coluna de bolhas, à medida que o fluxo de líquido aumenta até 0,018 L min $^{-1}$, indicando que a presença de mais bolhas melhora o processo de transferência de massa.

- Força iônica

Uma força iônica mais alta diminui a solubilidade do ozônio e, portanto, dificulta o processo de ozonização (Stylianou; Kostoglou; Zouboulis, 2016). No estudo realizado por Stylianou, Kostoglou e Zouboulis (2016), a adição de solução de NaCl à água deionizada, que causa maiores valores de força iônica, resultou em uma diminuição das concentrações de ozônio dissolvido em cerca de 1,25 vezes. Além disso, o NaCl também reduz a eficiência de oxidação indireta pois os íons cloretos (Cl⁻) competem com as moléculas orgânicas pelos radicais hidroxilas. A força iônica influencia a concentração de equilíbrio do ozônio entre a fase gasosa e aquosa, conforme descrito pela Lei de Henry, ou seja, $[]_{O_3(liq)_{eq}} = []_{O_3(gas)}/s$, onde s é o coeficiente de partição para o ozônio (adimensional) (Sotelo *et al.*, 1989). Portanto, um aumento da concentração de ozônio na fase gasosa pode aumentar a concentração de ozônio em equilíbrio na fase líquida. Por outro lado, um aumento da força iônica diminui a solubilidade do ozônio (Stylianou; Kostoglou; Zouboulis, 2016).

2.2.1.5 Utilização do O₃ para soluções contendo ácidos naftênicos e AP real

A ozonização vem sendo estudada como um potencial método de tratamento de efluente petroquímico, uma vez que estudos anteriores demonstraram que o ozônio tem sido eficaz para redução da concentração de ANs mais resistentes, assim como na diminuição da sua possível toxicidade. Na Tabela 5 são apresentados estudos que utilizam O₃ para tratar soluções contendo ácidos naftênicos e para a redução do TOG da AP real.

Tabela 5 - Estudos com ozonização para degradação de ANs e AP real.

Parâmetros operacionais	Degradação (%) de ácido naftênico (método de quantificação)	Poluente	Observações	Ref.
<p>Tipo de reator = Sistema de difusão com microbolhas de 5 µm Volume de amostra = NI* $[O_3]_g = 35 \text{ mg L}^{-1}$ $[AN]_0 = 59 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 8,0-8,2 Tempo de reação = 130 min</p>	95% (FTIR)	AP real	<p>A concentração de carbono orgânico total permaneceu praticamente constante (59-49 mg/L) durante a reação, sugerindo que os ácidos naftênicos não são mineralizados e sim transformado em outros produtos de degradação</p>	(Scott <i>et al.</i> , 2008)
<p>Tipo de reator = Frascos de vidro em agitação Volume da amostra = 1L $[AN]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ $[TOG] = NI^*$ $[O_3]_g = 10 \text{ e } 20 \text{ mg L}^{-1}$ para e 106 mg L^{-1} para AP real pH = 8 Tempo de reação na AP real = 60 e 90 segundos</p>	<p>AN: 51 (10 mg L⁻¹ de O₃) e 72% (20 mg L⁻¹ de O₃) ; AP real: 54% (60 s) e 73% (90 s) e (HPLC/HRMS)</p>	<p>Ácido tetradecanóico-1-¹³C e AP real</p>	<p>Os ANs residuais foram degradados mais rápido em AP real do que em solução com um AN comercial.</p>	(Martin <i>et al.</i> , 2010)
<p>Tipo de reator = Coluna de borbulhamento tipo Pyrex em sistema de semi-batelada Volume de amostra = 2 L $[O_3]_g = \text{Variou de } 0 \text{ a } 150 \text{ mg L}^{-1}$ $[E^*] = 75 \text{ mg L}^{-1}$; pH = 8,7 Tempo de reação = NI</p>	<p>64% de degradação a partir de 80 mg L^{-1} de O₃ (FTIR)</p>	AP real	<p>0,56 mg L⁻¹ de ácidos são degradados por mg L⁻¹ de O₃ utilizado.</p>	(Gamal El-Din <i>et al.</i> , 2011)
<p>Tipo de reator = NI* Volume de amostra = NI $[O_3]_g = 80 \text{ mg L}^{-1}$ $[AN]_0 = 19,7 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 8,35 Tempo de reação = NI*</p>	<p>90% de degradação (HPLC/HRMS)</p>	AP real	<p>A exposição de embriões de peixe boi ao efluente causou efeitos adversos no desenvolvimento do embrião e uma menor sobrevivência. Eclusão prematura e maior incidência de deformidades também foram observadas</p>	(He <i>et al.</i> , 2012)

Parâmetros operacionais	Degradação (%) de ácido naftênico (método de quantificação)	Poluente	Observações	Ref.
<p>Tipo de reator = Frasco de vidro com barra de agitação de teflon; Volume de amostra = 40 mL para AN e 1 L para AP real $[O_3]_g = 106 \text{ mg L}^{-1}$ $[AN]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 6,0, 8,0 e 10 para misturas de ANs e entre 7,6 e 8,2 para AP real Tempo de reação = 15 min</p>	<p>45% de degradação para pH 10,0, 38% para pH 8,0 e 17% para pH 6,0 (UV-Vis)</p>	<p>Ácido tetradecanóico-$1-^{13}C$; Ácido adamantanoacético</p>	<p>O pKa de ácidos carboxílicos, como os ANs, está na faixa de 5,0-6,0. Assim, a desprotonação de ANs em pH alcalino pode proporcionar maior reatividade</p>	<p>(Pérez-Estrada <i>et al.</i>, 2011)</p>
<p>Tipo de reator = Frascos de vidro com agitação magnética Volume de amostra = 30 mL $[O_3]_g =$ Para E1 e E2: 0, 10, 20 e 30 mg L^{-1}; E3 e E4: 0, 10 e 30 mg L^{-1} $[E^*] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ pH= 8,0 Tempo de reação = Foram agitados até todo O_3 dissolvido ser consumido</p>	<p>Com 30 mg L^{-1} de O_3 a degradação de ANs foram: 58,5% para E1, 36,9% para E2, 80,8% para E3 e 90,5% para E4, respectivamente (UPLC)</p>	<p>AP real</p>	<p>As inibições de <i>Vibrio fischeri</i> pós-ozonização para todos os ácidos extraíveis foram reduzidas para 20-23%. Ensaio realizado com macrófagos de peixe dourado revelaram que para E1 e E3 exibiram maior nível de toxicidade após a ozonização, indicando conclusão de que os produtos de degradação devem estar contribuindo para a toxicidade</p>	<p>(Klamerth <i>et al.</i>, 2015)</p>
<p>Tipo de reator = Frasco de vidro com borbulhamento Volume de amostra = 30 mL $[O_3]_g = 10-170 \text{ mg L}^{-1}$ $[AN]_0 = 17,4 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 8,4 (natural) Tempo de reação = 17 min</p>	<p>Com 50 mg L^{-1} de O_3 teve degradação de 65,8% e para 170 mg L^{-1} de O_3 a degradação foi de 99% (FTIR)</p>	<p>AP real</p>	<p>A reatividade das espécies individuais AN aumentou com o aumento do número de carências de carbono e hidrogênio</p>	<p>(Islam <i>et al.</i>, 2014)</p>
<p>Tipo de reator = Reator de vidro com borbulhamento Volume de amostra = 3,8 L $[O_3]_g = 24$ e 96 mg L^{-1} $[AN]_0 = 36,4 \text{ mg L}^{-1}$ pH = 8,0 Tempo de reação = NI*</p>	<p>Degradação de 56,5% e 97% para as doses de O_3 de 24 e 96 mg L^{-1}, respectivamente (UPLC TOF-MS)</p>	<p>AP real</p>	<p>A ozonização foi o processo mais eficiente dentre os processos utilizados (UV/peróxido de hidrogênio ferrato de potássio). Alcançou a degradação quase completa de aromáticos fluorescentes, e dos ANs com dois átomos de oxigênio</p>	<p>(Wang <i>et al.</i>, 2016)</p>

Parâmetros operacionais	Degradação (%) de ácido naftênico (método de quantificação)	Poluente	Observações	Ref.
Tipo de reator = Reator de vidro com borbulhamento Volume de amostra = 500 mL [O ₃] _g = 9,3 mg L ⁻¹ [ANs] ₀ = 25-35 mg L ⁻¹ pH = 7,2 Tempo de reação = 60 min	81 % para [AN] = 25 mg L ⁻¹ e 85% para [AN] = 35 mg L ⁻¹ (HPLC)	Mistura de ANs comerciais	Ozônio reagiu preferencialmente com ANs de maior ciclicidade e peso molecular e diminuiu tanto a ciclicidade quanto a toxicidade aguda	(Vaiopoulou; Misiti; Pavlostathis, 2015)
Tipo de reator = Coluna de borbulhamento Volume de amostra = 2 L [O ₃] _g = 30 mg L ⁻¹ [ANs] = 9,9 mg L ⁻¹ depois da biofiltração ANs] = 13,1 mg L ⁻¹ antes da biofiltração pH = 7 Tempo de reação = NI*	84,8% com pré biofiltração. 45% sem pré tratamento (UPLC-TOF-MS)	AP real	A biofiltração anterior beneficia a ozonização de ANs, reduzindo o valor de COT devido à biodegradação. O tratamento biofiltração/ozonização foi responsável por uma redução na concentração de ANs de 9,9 mg L ⁻¹ para 1,5 mg L ⁻¹	(Zhang; Zhang; Gamal El-Din, 2019)
Tipo de reator = Reator do tipo “headspace” Volume de amostra = 2 L [O ₃] _g = 30 mg L ⁻¹ [AN] = 50 mg L ⁻¹ pH = 8 Tempo de reação = 120 min	Em 15 min de reação a degradação de NA foi 33% por ozonização; 65% por reação catalítica (O ₃ + carvão ativado) (LC-MS)	Ácido 1,3-adamantanodicarboxílico.	Após 1 hora de reação com o carvão mais eficaz, obteve-se 97% de degradação do AN usado. Essa ocorrência pode ser explicada pelo catalisador com maior diâmetro e volume de poros, facilitando a difusão de O ₃ ou AN	(Messele; Chelme-Ayala; Gamal El-Din, 2020)
Tipo de reator = reator semi-descontínuo encamisado com agitação magnética Volume de amostra = 1 L [O ₃] _g = 4000 mg L ⁻¹ [COT] = 92 mg L ⁻¹ pH = 10 Tempo de reação = 120 min	42,6% degradação de COT e 77,8% de degradação de ácido acético (HPLC)	AP real	Os autores calcularam a energia gasta para todos os processos. Para a ozonização, foi necessário um consumo de energia de 0,084 KW h.	(Jiménez <i>et al.</i> , 2019)
Tipo de reator = reator semi-batelada Volume de amostra = 100 mL [O ₃] _g = 9,44 ou 23,6 mg L ⁻¹ [COT] = 27 mg L ⁻¹ pH = 7,0 8,5 e 12 Tempo de reação = 125 min	Eficiência de remoção COT foi de 13, 60 e 75% para os pH 7,0, 8,5 e 12 respectivamente.	Ácido 4-metil-1-ciclohexanocarboxílico	Os radicais hidroxilas e superóxidos tiveram maior efeito na degradação do ácido naftênico com o aumento do pH da solução.	(Babazadeh; Rezaei; Liao, 2023)

*E = ácidos orgânicos extraíveis; NI = Não informado.

Scott *et al.* (2008) foram os primeiros pesquisadores a tratar efluentes de atividades petrolíferas com moléculas orgânicas betuminosas e ANs. O estudo mostrou que o ozônio degradou preferencialmente ANs com alto peso molecular e ciclicidade. É visto que a técnica de ozonização é vantajosa por sua capacidade de degradar a maioria dos compostos orgânicos, o que é essencial no tratamento de resíduos orgânicos petrolíferos. Já foi demonstrado que o ozônio é capaz de degradar significativamente tanto os ANs (Anderson *et al.*, 2012; Gamal El-Din *et al.*, 2011; Garcia-Garcia *et al.*, 2011; He *et al.*, 2012; Hwang *et al.*, 2013; Martin *et al.*, 2010; Pereira *et al.*, 2013) quanto outros compostos orgânicos solúveis (Gamal El-Din *et al.*, 2011; Hwang *et al.*, 2013). Entretanto, é importante ressaltar que, apesar do tratamento com O₃ ser eficaz para degradação de ANs, muitas vezes a degradação não é completa, podendo levar à geração de outros produtos que podem aumentar a toxicidade do efluente (Anderson *et al.*, 2012; Hagen *et al.*, 2014; He *et al.*, 2012). No estudo conduzido por Garcia-Garcia *et al.* (2011), por exemplo, foi observado que os subprodutos da oxidação podem ter causado efeitos *in vivo* e imunotoxicidade de mamíferos. Por outro lado, também já foi verificado que o aumento da dose de ozônio processo de tratamento é capaz de reduzir a toxicidade para *V. fischeri* (Gamal El-Din *et al.*, 2011; Scott *et al.*, 2008).

No estudo de Zhang; Zhang e Gamal El-Din (2019), observou-se que um pré-tratamento com biofiltros pode resultar em uma redução significativa na concentração de ANs. No entanto, o resultado desse tratamento é um aumento na concentração de ANs oxidados. A ozonização subsequente provou ser um processo muito eficaz para a eliminação de ANs, uma vez que, com uma dose de O₃ de 30 mg L⁻¹, a concentração de ANs foi reduzida de 9,9 mg L⁻¹ para 1,5 mg L⁻¹, atingindo uma eficiência de ozonização de 0,3 mg de ANs por mg de O₃. Isso justifica o pré-tratamento, já que essa eficiência foi três vezes maior do que a obtida pela ozonização sem a etapa de biofiltração. Também foi observado que o tratamento com ozônio tem uma maior taxa de degradação de ANs com cadeias de carbono mais longas. Os mesmos autores ainda verificaram que, apesar do aumento da concentração de ANs oxidados pelo pré-tratamento, foi obtida uma concentração menor desses ANs ao final do estágio de ozonização.

No estudo de Pérez-Estrada *et al.* (2011), foi observada a maior degradação de ANs em pH 10 (45% de degradação de ANs), enquanto o uso de pH 8 resultou em reatividade intermediária (38% de degradação de ANs), enquanto a menor reatividade (17% degradação de ANs) foi alcançada ao usar pH 6. Da mesma forma Al Jibouri; Wu, (2015) também relataram que aumentando o pH de 10 para 12, a degradação de ANs foi melhorada devido à maior geração de radicais hidroxila. Além disso, já foi relatado por Stylianou; Kostoglou; Zouboulis,

(2016) que a constante de velocidade da reação também aumenta com o aumento do pH, ficando na faixa de 10^{-4} mg L⁻¹s⁻¹ em condições ácidas e neutras (pH = 4 e 6), enquanto em pH 9 foi cerca de 10^{-1} mg L⁻¹s⁻¹.

No estudo de Babazadeh, Rezaei e Liao (2023), foi avaliada a ozonização catalítica e não catalítica em pH 7,0, 8,5 e 12. Eles observaram que o aumento do pH de 8,5 para 12 resultou em maior desempenho da ozonização catalítica (60% para 75% de remoção de COT), enquanto que para reação catalítica teve menor desempenho com o aumento de pH (90% para 75% de remoção de COT). Dessa forma, para a compreensão de qual método seria mais viável, deve-se avaliar o estudo de custos dos catalisadores e sua viabilidade técnica de aplicação e reutilização, produtos químicos para alteração do pH, assim como o consumo de energia para degradar determinada concentração do contaminante.

Jiménez *et al.* (2019) observaram que a ozonização é um excelente método para a degradação de substâncias orgânicas ao analisar a eficiência e o custo de energia do processo de oxidação de fármacos, pois o gasto de energia com ozônio foi menor (188 kW h m³) em relação aos outros POAs estudados (245,13 kW h m⁻³, 1633,6 kW h m⁻³ e 722,64 kW h m⁻³, para foto-Fenton, Fenton, e sono-Fenton respectivamente.

Alguns autores fizeram considerações importantes para melhorar o desempenho da técnica de ozonização; uma das quais, já citada anteriormente, é a utilização de soluções alcalinas. Nestas condições, uma maior eficiência de remoção é observada, indicando que, para o caso das APs, não há necessidade do ajuste do pH, uma vez que esses efluentes normalmente apresentam pH mais alcalino (Gamal El-Din *et al.*, 2011; Scott *et al.*, 2008). Além disso, observou-se que o tamanho do reator não afeta significativamente a diminuição da demanda química de oxigênio (DQO) em diferentes doses de ozônio (Gamal El-Din *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2013). Nos estudos de Pérez-Estrada *et al.* (2011); Wang *et al.* (2013), foi verificado que o ataque preferencial pelo ozônio é para ANs com maior número de carbono e graus de ciclicidade. Essa observação é justificada pela preferência do ozônio ou dos radicais hidroxila em oxidar átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários, normalmente presentes em estruturas mais complexas, tais como anéis e ramificação de alquilo.

2.2 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO CAPÍTULO

Neste capítulo foi apresentada a possibilidade de melhoria na gestão da água produzida de plataformas de produção de óleo e gás. Foram descritas as características físico-químicas e a necessidade de estudos de tratamentos eficazes para redução do teor de óleos e graxas deste efluente, com o propósito de manter a conformidade junto aos órgãos ambientais e, também, se antecipar à recomendação de “descarte zero” da Convenção OSPAR para as novas instalações de extração de petróleo.

A ozonização foi apresentada como um processo oxidativo avançado eficaz no tratamento da AP e, por isso, tem se tornado objeto de estudo nos últimos anos. Diversos autores exploraram esta técnica abordando o tratamento de diferentes tipos de águas residuais, sintéticas e reais, oriundas de indústrias distintas, com o intuito de remover ou transformar compostos de diferentes classes. Comparando-os com outros métodos físicos e biológicos, a ozonização tem uma eficiência elevada na remoção de compostos de difícil degradação, proporcionando uma alta taxa de degradação em um curto período de tempo. Além disso, muitas vezes a ozonização pode ser utilizada como processo de polimento de processos anteriores, para que o descarte do efluente atinja os parâmetros exigidos por lei ou até mesmo para serem reaproveitados na indústria. Porém, mais estudos ainda necessitam de mais maturidade de pesquisa para compreender os mecanismos detalhados dos processos, as vias de degradação, os intermediários formados e o custo energético dessa técnica.

São vários os fatores que influenciam na eficiência do processo de ozonização, como: pH, fluxos de oxigênio e ozônio, concentração de ozônio na fase líquida e gasosa e do contaminante. Desta forma, o estudo deve ser realizado de forma criteriosa para entender a melhor condição operacional de ozonização para a oxidação de ácidos naftênicos e demais compostos orgânicos da AP e, assim, obter resultados satisfatórios para aumentar a escala do processo e confirmar a viabilidade em escala industrial.

3 METODOLOGIA

Neste capítulo está apresentada a metodologia experimental utilizada para realização desse trabalho. O fluxo de experimentos realizado nesse trabalho considerou a escala de nível de maturidade tecnológica (*TRL*) de cada ensaio, começando pelo ensaio com menor *TRL* (*TRL* 2) até o de maior *TRL* (*TRL* 5), conforme está representado no fluxograma da Figura 11.

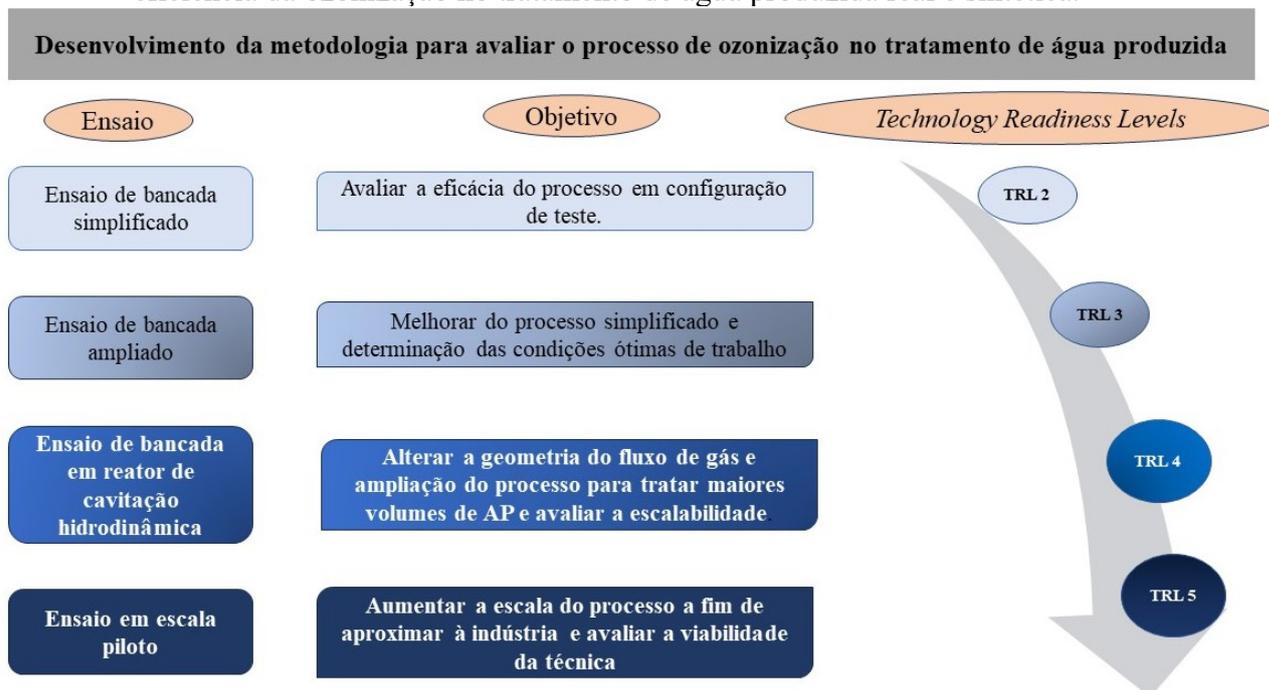
Todos os ensaios experimentais de ozonização foram realizados em batelada. A matriz sintética foi preparada utilizando o ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) como composto modelo. Este AN foi selecionado como modelo para o preparo da matriz sintética por apresentar grande influência no TOG (Ghafoori *et al.*, 2022; Liang *et al.*, 2018). Além disso, por esse ácido possuir cadeia carbônica curta e não possuir ligações duplas e triplas de carbono e nem anéis aromáticos, a probabilidade de reações diretas com ozônio é menor. Uma vez determinadas as melhores condições físico-químicas no processo de ozonização para este ácido, analogamente ácidos dotados de maiores cadeias carbônicas serão mais facilmente degradados. Para avaliar o comportamento da ozonização com mais de um composto presente na água produzida sintética, a oxidação com ozônio da AP sintética bicomponente foi avaliada, utilizando a mistura do ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) e do ciclohexanoacético (CHA). Também foram realizados testes com água produzida real fornecida por uma indústria brasileira.

Para avaliar o aumento de escalabilidade do processo, será apresentada a metodologia de cada unidade experimental: (i) protótipo de bancada simplificado e ampliado; (ii) protótipo em reator de cavitação hidrodinâmica e (iii) unidade piloto.

Por fim, para avaliar a eficiência energética de cada processo será apresentada a metodologia do cálculo da energia consumida para redução de determinada concentração do contaminante.

Os experimentos de ozonização, quantificação dos ANs em AP sintética por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (*FTIR*) e quantificação do TOG em AP real por espectroscopia no infravermelho não dispersiva (*NDIR*) foram realizadas no laboratório LABMASSA, pertencente ao Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos da UFSC. Os experimentos de quantificação dos ANs por cromatografia gasosa (CG) foram realizados na central analítica do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

Figura 11 - Fluxograma do direcionamento da metodologia empregada para avaliação da eficiência da ozonização no tratamento de água produzida real e sintética.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

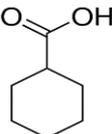
3.1 EXPERIMENTOS REALIZADOS COM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

3.1.1 Preparação da AP sintética

3.1.1.1 Monocomponente – composto modelo CHC

Para preparação da água produzida sintética foi utilizado o ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) ($C_7H_{12}O_2$, > 98%, Sigma-Aldrich), que foi detectado em amostras de água produzida real e é de difícil remoção (de Carvalho Neto *et al.*, 2022; Klemz *et al.*, 2020). Este ácido naftênico foi adicionado à água destilada na concentração de 500 mg L^{-1} e 100 g L^{-1} de cloreto de sódio (NaCl, > 99%, Anidrol), parâmetros estes escolhidos devidos as propriedades físico-químicas das águas produzidas reais em plataformas brasileiras (Tabela 6). Além disso foi adicionado $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio (NaOH, > 99%, Neon) para garantir a completa solubilidade do AN, uma vez que o ácido ciclohexanocarboxílico é solúvel em água em $\text{pH} > 8$ (Costa *et al.*, 2022). As principais propriedades do composto modelo de ácido naftênico são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades do composto modelo de ácido naftênico – Ácido ciclohexanocarboxílico.

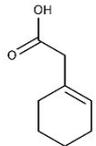
Composto modelo	Fórmula química	Massa molecular (g mol ⁻¹)	pKa (25 °C)	Estrutura química
Ácido ciclohexanocarboxílico	C ₇ H ₁₂ O ₂	128,2	4,9	

Fonte: The Human Metabolome (2024).

3.1.1.2 Bicomponente- *CHC + CHA*

Para avaliar de que maneira ocorre o processo de ozonização da água produzida sintética com mais de um composto, além do: ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) (Tabela 6) foi adicionado ao efluente sintético o ácido ciclohexanoacético (CHA) (Tabela 7). O método de preparação é semelhante ao descrito na seção 3.1.1.1. A concentração selecionada para a mistura foi de 500 mg L⁻¹, no entanto foi calculada em base molar, totalizando 3,9 mmol L⁻¹, dividida de maneira equimolar entre os dois componentes.

Tabela 7 - Propriedades do ácido naftênico – Ácido ciclohexanoacético (CHA).

Composto	Fórmula química	Massa molecular (g mol ⁻¹)	pKa (25 °C)	Estrutura química
Ácido ciclohexanoacético	C ₈ H ₁₂ O ₂	140,2	4,9	

Fonte: The Human Metabolome (2024).

3.1.1.3 Determinação de ácidos naftênicos em AP sintética

As amostras de água produzida sintética, antes e depois dos processos de tratamento por ozonização, foram quantificadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR* – Agilent Technologies Cary 600) descrita no Apêndice A.1.

3.1.2 Determinação da vazão de ozônio (O₃)

Para determinação da vazão de ozônio gerada em relação à vazão de alimentação de O₂ (em mg min⁻¹) foi utilizado um equipamento gerador de ozônio (Wier) e um equipamento de monitoramento deste gás - *Ozone Analyzer 964 BT (group BMT, UK)*. Variou-se a vazão de alimentação de O₂ de 1 a 12 L min⁻¹ e a potência do equipamento, qualitativamente definida como mínima (30 W), intermediária (90 W) e máxima (150 W). Os ensaios foram realizados em duplicata. A concentração de O₃ na fase gasosa em mg L⁻¹, (em condições normais de temperatura e pressão) gerada pelo ozonizador e a vazão de O₃ obtidas foram mensuradas pelo equipamento de monitoramento de ozônio. Essa etapa foi necessária para mensurar a concentração de ozônio gerada e avaliar de que maneira esta concentração influencia na degradação de AN.

3.1.3 Ensaios de ozonização de AN em protótipo de bancada simplificado

Ensaios de ozonização em protótipo de bancada para a degradação de AN foram realizados em um protótipo simplificado (*TRL 2*): (i) uma proveta de 500 mL e um erlenmeyer de 250 mL conectados em série, nos quais foram adicionados 200 mL de solução de água produzida sintética e 200 mL de solução de iodeto de potássio (2%), respectivamente, para garantir que todo o O₃ não consumido pelo sistema não fosse liberado no ambiente; e (ii) ozonizador (Wier) alimentado com ar comprimido em uma vazão de 6 L min⁻¹, operando em potência máxima. A solução de iodeto de potássio pode absorver rapidamente o gás que contém ozônio (Dong *et al.*, 2023). A transferência do gás O₃ para a solução de AP foi realizada por meio de um difusor de pedra microporosa. A reação aconteceu em regime de batelada, em diferentes tempos de ozonização, variando de 0 a 60 min.

Para avaliação da degradação de AN, as amostras foram analisadas por *FTIR*, como descrito no APÊNDICE A, na faixa de 1800 a 1600 cm⁻¹. Para verificar os subprodutos de degradação, a mesma amostra preparada para análise de *FTIR* foi analisada por *CG-MS* (Agilent Technologies 7890A, MSD-5975C com Triple-Axis Detector), operado nas seguintes condições: coluna HP de 5 MS, volume de injeção de 1 µL com taxa de *split*: 30:1, temperatura do injetor de 300 °C e fase móvel de He com vazão 1 mL min⁻¹; rampa de temperatura de 100°C durante 3 min com taxa de 8 °C min⁻¹ até 300 °C durante 5 min, tempo total foi de 33 min;

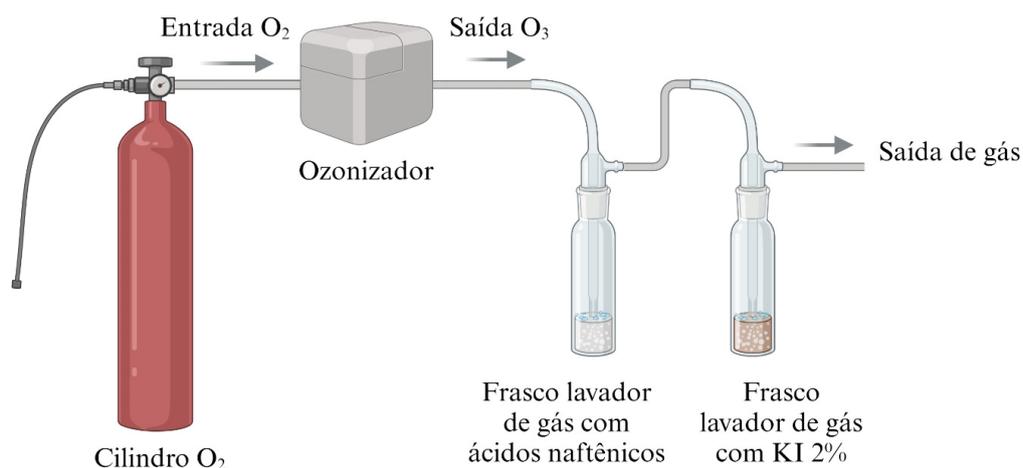
temperatura da *transfer line*: 290 °C, parâmetros de *scan*: de 50 a 550 m/z, solvente *delay*: 3 min, temperatura da fonte: 230 °C e do quadrupolo: 150 °C.

3.1.4 Ensaios de ozonização de AN em protótipo de bancada ampliado

Um sistema de ozonização de bancada ampliado (*TRL 3*) foi construído visando aumentar o volume de AP sintética tratada por ozonização. O sistema de tratamento (Figura 12) era composto por um ozonizador (Wier), alimentado por uma corrente de O₂, e ligado a dois frascos lavadores de gases de 1000 mL conectados em série: o primeiro frasco contendo a AP sintética a ser tratada e o segundo frasco contendo 200 mL de solução de iodeto de potássio 2 % para a remoção do O₃ não consumido pelo sistema.

Com o propósito de definir a condição ótima operacional para o processo de ozonização da AP sintética, uma série de experimentos foi conduzida avaliando a influência da vazão de O₂, do volume inicial de AP sintética, da concentração de O₃ na fase gasosa e do pH da matriz aquosa na eficiência da degradação do AN ao longo do tempo, tal como apresentado na Tabela 8.

Figura 12 - Representação esquemática do sistema de ozonização instalado no LABMASSA – UFSC.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Tabela 8 - Parâmetros operacionais avaliados para a degradação de AN por ozonização em protótipo de bancada ampliado.

Experimento	Vazão de O ₂ (L min ⁻¹)	[O ₃] _g (mg L ⁻¹)	Volume (mL)	pH
1	1,0	25,3	600	12
2	1,5	25,3	600	12
3	2,0	25,3	600	12
4	2,0	6,8	600	12
5	2,0	63,6	600	12
6	2,0	25,3	400	12
7	2,0	25,3	800	12
8	2,0	25,3	600	8
9	2,0	25,3	600	10

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Os ensaios experimentais foram conduzidos em batelada e as amostras de AP sintética foram coletadas em diferentes intervalos de tempo e analisadas por *FTIR*, conforme metodologia descrita anteriormente. A eficiência de degradação dos AN (E, %) foi mensurada conforme Eq. (5), e a constante aparente de reação (k_c) foi calculada por meio do ajuste de modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Eq. (6)).

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad (5)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-k_{c,1}t} \quad (6)$$

onde E (%) é a eficiência de degradação dos AN; C_0 , C_t e C_f são a concentração inicial, no tempo t e final do contaminante, respectivamente; k_c é a constante aparente de reação e t é o tempo de ozonização.

A quantidade de O₃ consumida durante o processo de ozonização da APS foi mensurada em sistema de ozonização com as seguintes condições: volume de solução = 600 mL, $[O_3]_g \approx 63,6 \text{ mg L}^{-1}$, Vazão de O₂ = 2 L min⁻¹, concentração de ácido ciclohexanocarboxílico = 500 mg L⁻¹. Para esse ensaio, diferentes matrizes aquosas foram utilizadas: água destilada, solução branco preparada com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e NaCl 100 g L⁻¹ e AP sintética com pH 8, 10 e 12.

O ozônio residual foi determinado com base no método colorimétrico com reagente índigo - método 5400-O₃ B (Baird; Eaton; Rice, 2017). Para isso, alíquotas de 9 mL foram coletadas em intervalos de tempo previamente estabelecidos entre 0 e 15 min. As amostras foram colocadas em tubos de ensaio contendo 1 mL do reagente índigo II. Em seguida, foram

feitas leituras em espectrofotômetro UV-Vis (Femto Cirrus 80) em comprimento de onda de 600 nm. A concentração residual de O₃, em mg L⁻¹, foi determinada pela Eq (7):

$$[O_3] = \frac{100 \times \Delta A}{f \times b \times V} \quad (7)$$

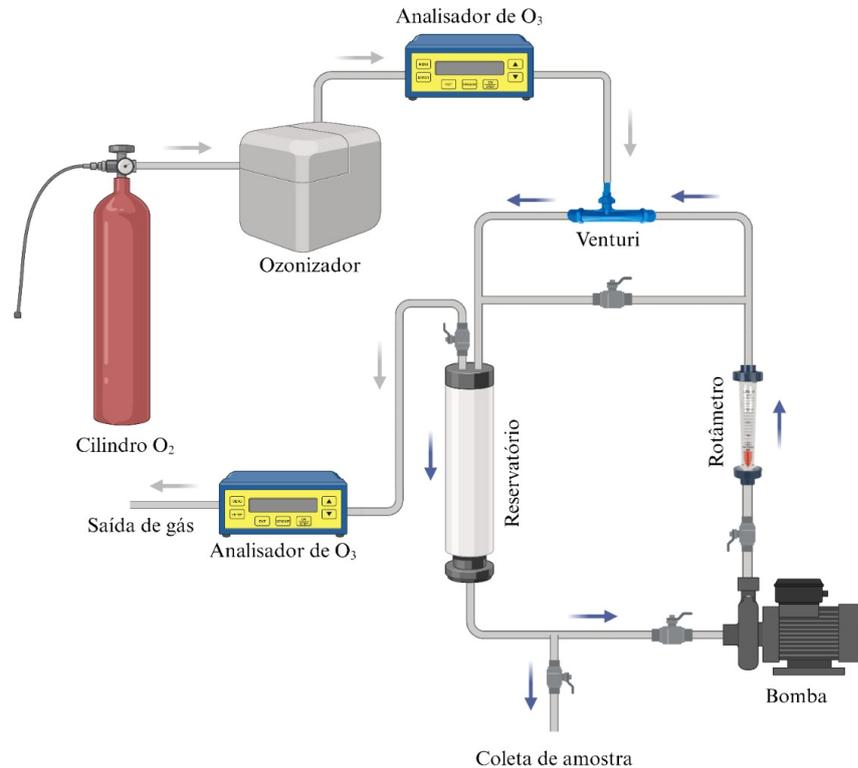
onde ΔA é a diferença na absorvância entre a amostra e o branco (amostra não ozonizada) a 600 nm, b é o caminho ótico da célula (em cm), V é o volume da amostra (em mL) e f é um fator de sensibilidade para a alteração da absorvância (600 nm) por mol de ozônio adicionado por litro de água, de valor igual a 0,42.

3.1.5 Ensaios de ozonização de AN em reator de cavitação hidrodinâmica (R-CH)

A fim de aumentar a eficiência do processo de ozonização, aumentar escala de maturidade tecnológica (*TRL* 4) e reduzir consumo de O₃, foram realizados testes em uma unidade de ozonização com reator de cavitação hidrodinâmica (R-CH) com tubo de Venturi como dispersor de O₃. O sistema (Figura 13) possui um reservatório de acrílico com capacidade de 7 L; uma bomba de deslocamento positivo com potência de 0,183 kW, conectada a um medidor de vazão (rotâmetro) com faixa de medida entre 100-3000 L h⁻¹; e um tubo Venturi de garganta circular, utilizado para inserir o O₃ no sistema e intensificar a mistura e a transferência de ozônio (O₃) para a matriz aquosa. A inserção do O₃ é feita no reservatório de acrílico por uma extensão do duto na região central. O objetivo desta extensão é possibilitar a inserção das bolhas formadas no Venturi no interior da solução de AN. O sistema trabalha em um circuito fechado, com uma saída na região superior do reservatório (*head space*), onde os gases residuais são acumulados e direcionados ao analisador de O₃. O reservatório também possui uma válvula para a coleta de amostras líquidas ao longo do tempo. O ozônio utilizado neste sistema de cavitação hidrodinâmica foi produzido por ozonizador (Wier), acoplado ao Venturi, e alimentado com O₂.

O ensaio foi realizado com um volume de 5 L de AP sintética, vazão de O₂ de 2 L min⁻¹, pH = 12, e ozonizador operando na potência intermediária ([O₃]_g ≈ 25,3 mg L⁻¹). Alíquotas de amostra líquida foram coletadas em diferentes tempos de reação e a concentração do AN modelo foi avaliada por *FTIR* seguindo a metodologia apresentada no APÊNDICE A.

Figura 13 - Sistema de ozonização com tubo de Venturi.



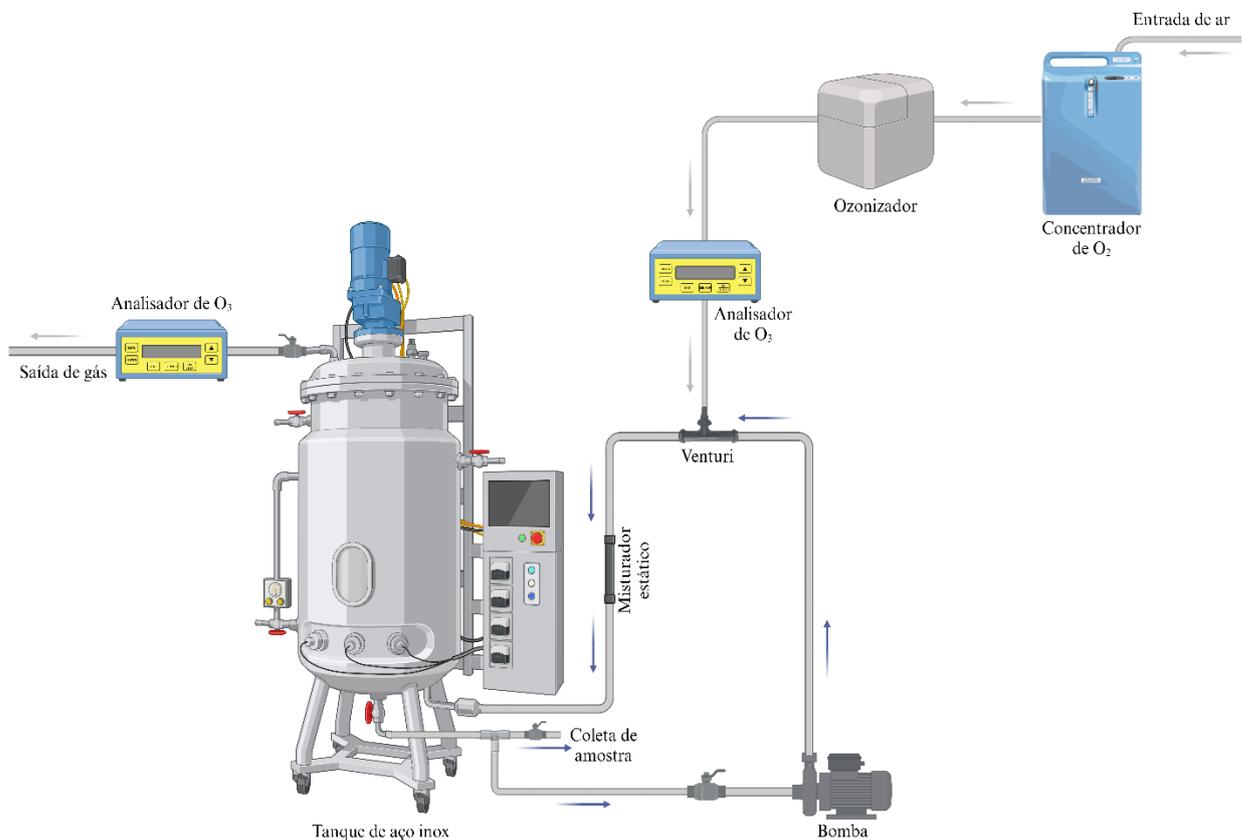
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

3.1.3 Ensaios de ozonização de AN em escala piloto

Para novo avanço de maturidade tecnológica (*TRL 5*), foi avaliada a ozonização da água produzida sintética em escala piloto. O efluente foi sintetizado combinando ácido ciclohexanocarboxílico (CHC – 500 mg L⁻¹) e cloreto de sódio (100 g L⁻¹), conforme descrito na seção 3.1.1.1, em 80 L de água destilada. Hidróxido de sódio (0,05 M) foi adicionado à solução para garantir completa solubilidade do ácido CHC que foi agitada por 24 h. O pH foi regulado com ácido clorídrico (1 M) e hidróxido de sódio (0,05 M). O sistema experimental em escala piloto (Figura 14) construída pela empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda, incluiu um reator de 80 L com entrada e saída de líquido na base e uma saída de degaseificação no topo. Uma bomba centrífuga recirculava a solução AP sintética através de um tubo de aço inoxidável de 3/4" a uma vazão volumétrica de 21 L min⁻¹. O ozônio foi gerado (Brazil Ozônio BRO₃ Plus 4) a partir de oxigênio concentrado (*Lumiar Healthcare, Modelo: Mercury*) e injetado diretamente em um Venturi (Figura 15) localizado na tubulação a uma taxa de 3 NL min⁻¹ com uma concentração de 74 mg L⁻¹ na fase gasosa. Após a injeção de ozônio, a

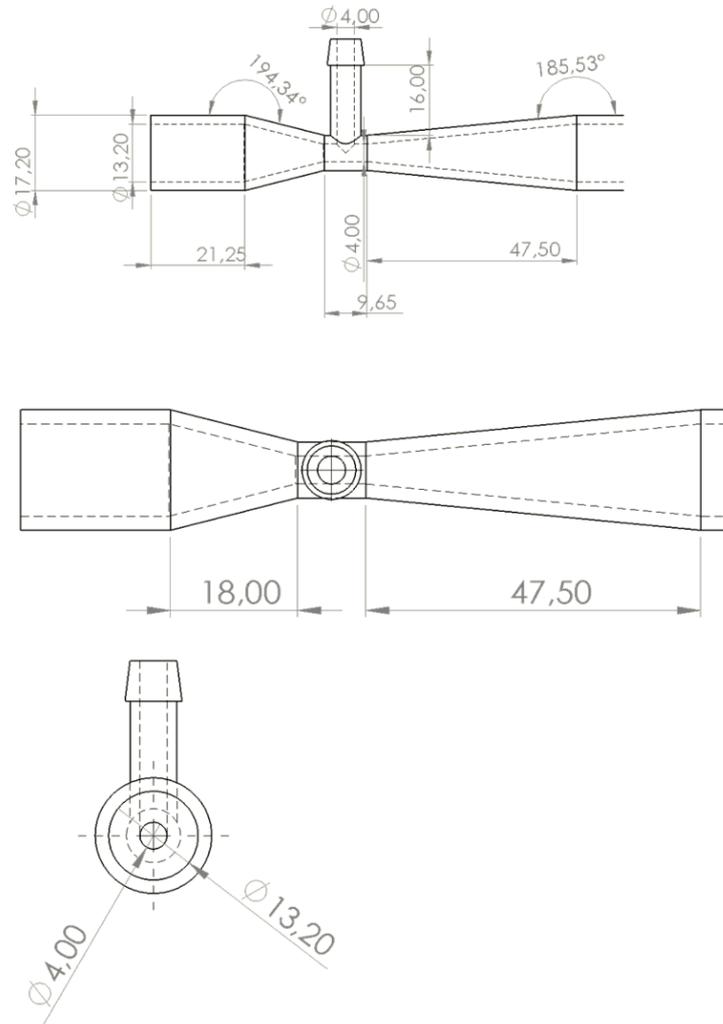
mistura passou por um misturador estático tipo *kenics* (Figura 16) de 0,2 m de comprimento e mesmo diâmetro interno da tubulação, construído em aço inoxidável, antes de retornar ao reator. O misturador estático consiste em uma série de elementos geométricos que fazem a mistura do ozônio na corrente de AP, fixados dentro da tubulação, e utilizam a energia turbulenta do escoamento para criar a mistura dos fluidos. Este estudo avaliou a oxidação do ácido CHC ao longo do tempo dentro do reator para dois valores de pH: 10 e 12, à temperatura de 27 °C. O tempo máximo de ozonização dos ensaios experimentais em escala piloto foi de 270 min. A quantificação do ácido CHC foi realizada de acordo com o procedimento descrito no APÊNDICE A.

Figura 14 - Sistema de ozonização em escala piloto.



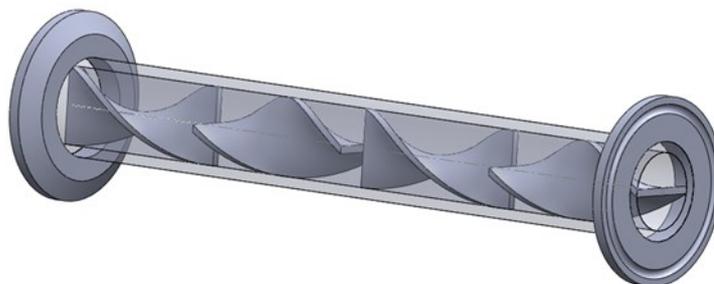
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 15 - Esquema com as dimensões (em mm) do Venturi instalado na tubulação de recirculação de AP no sistema de ozonização em escala piloto.



Fonte: Configuração fornecida pelo próprio fabricante.

Figura 16 - Esquema geométrico do misturador estático tipo kenics instalado na tubulação de recirculação de AP no sistema de ozonização em escala piloto.



Fonte: Albrecht Equipamentos Industriais Ltda.

3.2 ENSAIOS COM ÁGUA PRODUZIDA REAL (AP REAL)

3.2.1 Preparação da AP real

A AP real foi fornecida por uma plataforma *offshore* de produção de petróleo no Brasil. A AP real recebida, previamente tratada por processo convencional, foi misturado ao petróleo para preservar suas propriedades físico-químicas ao longo do tempo para realização dos experimentos. A amostra foi filtrada à vácuo usando filtros de microfibras de vidro grau GF/A (47 mm de diâmetro) para remover petróleo, sólidos suspensos e particulados. São várias as justificativas para a necessidade de filtração: (i) os compostos orgânicos solúveis correspondem a fração dissolvida e a fração polar dispersa do óleo que compõem o TOG, como descrito na seção 2.1.1 (Walsh; Vanjo-Carnell; Hugonin, 2014); (ii) A presença de sólidos suspensos na AP real pode causar um efeito adicional na decomposição do ozônio (Gamal El-Din *et al.*, 2011).

Foram realizados ensaios de ozonização com a AP real apenas para o protótipo de bancada ampliado, devido à limitação do volume de efluente disponível para os testes. O objetivo desta etapa do estudo foi aplicar a condição ótima dessa unidade de bancada obtida para a solução de ácido CHC e testá-la em uma amostra de água real. Os ensaios cinéticos foram realizados em diferentes condições de pH: 12, 10 e 8, sendo este último correspondente ao pH natural da AP real.

3.2.1.1 Determinação do TOG em AP real

O TOG das amostras da água produzida real, antes e depois dos processos de tratamento, foi quantificado por espectroscopia no infravermelho não dispersiva (*NDIR*), utilizando o instrumento Horiba OCMA-350, usando o solvente dímero-trímero de clorotrifluoroetileno (S-316, Horiba®), como descrito no APÊNDICE A.2. Essa metodologia foi utilizada para monitorar a eficiência do processo em diferentes condições operacionais, apesar de não ser a metodologia recomendada pelo IBAMA, devido a sua praticidade, rapidez e capacidade de quantificar pequenas quantidades de amostra. Além disso, a quantidade de AP real disponível era limitada e o procedimento aplicado no método gravimétrico demanda de 1 L de amostra. O método gravimétrico não detecta alguns compostos que podem ser quantificados pelo método de extração com solvente S-316, dessa forma, o valor de TOG quantificado pelo Horiba pode ser maior que o quantificado pelo método gravimétrico. Louzada (2023) observou

uma redução de aproximadamente 50% no valor do TOG quantificado pelo método gravimétrico quando comparado com o método utilizando o equipamento Horiba. Dessa forma, apenas um experimento foi quantificado pelo método gravimétrico para verificação do enquadramento do efluente na legislação brasileira, como descrito no APÊNDICE A.3.

3.3 CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA (E_{RC})

A energia elétrica consumida para reduzir uma determinada concentração do contaminante (E_{RC}) foi calculada para avaliar a viabilidade energética-econômica da ozonização para tratamento de AP. A E_{RC} foi calculada conforme Eq. 8 (Bolton *et al.*, 2001; Jiménez *et al.*, 2019).

$$E_{RC} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times \log\left(\frac{C_i}{C_f}\right)} \quad (8)$$

onde P é a potência nominal (kW), V é o volume (L) de AP tratada, t é o tempo de reação (h), e C_i e C_f é a concentração inicial e final, respectivamente, do composto alvo (mg L^{-1}).

O E_{RC} foi calculado para as melhores condições de cada protótipo experimental. Além disso, foi considerado a potência do ozonizador, da motobomba utilizada no experimento com reator de cavitação hidrodinâmica e todos os componentes elétricos da escala piloto. Salienta-se que as estimativas de consumo de energia são com base experimentais que diferem da escala industrial com grandes volumes de AP tratada, devido a necessidade de geradores, motobombas e sistemas de ozonização mais eficientes em maiores escalas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados do trabalho experimental composto pelas cinéticas de ozonização da água produzida sintética e real, o aumento do nível de maturidade tecnológica do teste em escala de bancada simplificado (*TRL 2*) à escala piloto (*TRL 5*) e, também, uma análise do consumo de energia elétrica no processo de ozonização para o tratamento da água produzida.

4.1 EXPERIMENTOS REALIZADOS COM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

4.1.1 Determinação da vazão de ozônio (O₃)

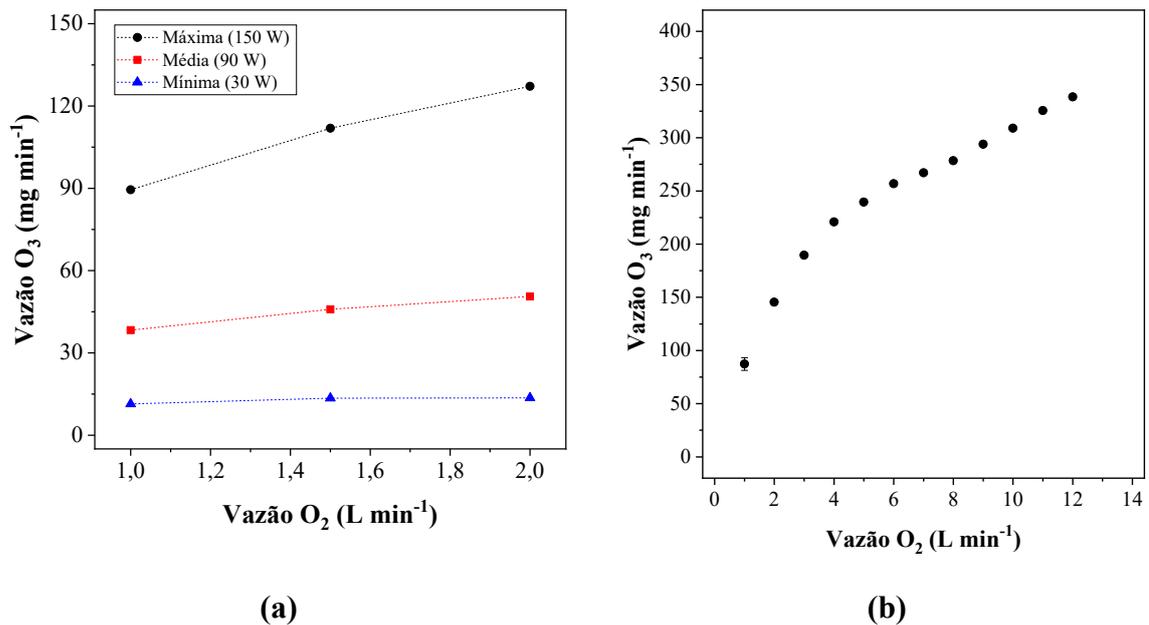
Um processo de ozonização deve ser projetado para fornecer a quantidade de ozônio necessária para a reação e as condições apropriadas do ozonizador e o seu modo de operação devem ser escolhidos com base nas taxas de reação, mas também na eficiência do equipamento em converter O₂ em O₃. Para a configuração de potência mínima no gerador de ozônio, observa-se na Tabela 9 que a vazão mássica de ozônio (O₃) variou entre 11,4 mg min⁻¹ e 13,6 mg min⁻¹ quando a vazão de vazão volumétrica de oxigênio (O₂) foi variada de 1 L min⁻¹ a 2 L min⁻¹, respectivamente. Em contrapartida, para a potência máxima, os valores de vazão de O₃ obtidos variam entre 89,5 mg min⁻¹ e 127,2 mg min⁻¹, para as mesmas vazões de O₂, aproximadamente 10 vezes mais em relação à potência mínima. Além disso, os desvios entre as duplicatas das medições da vazão em potência máxima (Figura 17) foram em média ±0,9, evidenciando a boa reprodutibilidade e estabilidade do equipamento, características necessárias para garantir um fornecimento adequado de ozônio para o processo reacional e a quantidade adequada de ozônio dissolvido no volume líquido.

Tabela 9 - Resultados da vazão de O₃ (mg min⁻¹) em função da vazão de alimentação de O₂ (L min⁻¹) no ozonizador operando com diferentes potências.

Potência	Vazão O ₂ (L min ⁻¹)	Vazão monitorador (L min ⁻¹)	[O ₃] _g (mg NL ⁻¹)	Vazão de O ₃ (mg min ⁻¹)
Máxima	1	0,1	89,5	89,5
	1,5	0,1	74,6	111,9
	2	0,1	63,6	127,2
Intermediária	1	0,1	38,3	38,3
	1,5	0,1	30,6	45,9
	2	0,1	25,3	50,6
Mínima	1	0,1	11,4	11,4
	1,5	0,1	9	13,5
	2	0,1	6,8	13,6

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura 17 - Vazão de O₃ (mg min⁻¹) em função da vazão de alimentação de O₂ (L min⁻¹) no ozonizador (a) em função da potência do equipamento e (b) em função da vazão de O₂ operando em potência máxima.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Nas configurações de potência mínima e média não houve uma variação expressiva na conversão para O₃ em relação à vazão de O₂. No entanto, ao aumentar a potência para a capacidade máxima do equipamento, observou-se um aumento de cerca de 42% na produção de O₃ ao dobrar a vazão de oxigênio fornecida ao gerador de ozônio de 1 L min⁻¹ para 2 L min⁻¹. Na Figura 17b estão apresentados esses resultados, indicando um aumento contínuo na vazão

mássica de O_3 ($mg\ min^{-1}$) ao aumentar a vazão de alimentação de O_2 ($L\ min^{-1}$), atingindo o valor máximo de $339,6\ mg\ min^{-1}$ com vazão de O_2 de $12\ L\ min^{-1}$.

Uma vez que a taxa de alimentação de ozônio necessária para a degradação do ácido CHC depende da sua concentração inicial (Gottschalk; Libra; Saupe, 2009), optou-se por operar os próximos ensaios com uma vazão de O_2 de $6\ L\ min^{-1}$. Essa escolha visa avaliar se a concentração de O_3 gerada será adequada para efetuar a degradação do AN em condições de vazão que não sejam críticas.

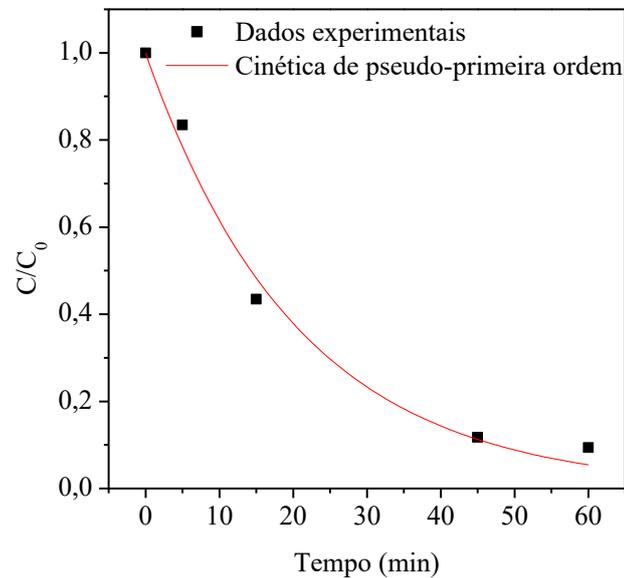
4.1.2 Ensaios de ozonização de AN em protótipo de bancada simplificado

A avaliação da cinética de degradação do ácido CHC em um protótipo de bancada simplificado foi realizada visando compreender a eficácia do processo de ozonização em configurações mais simples. Conforme mencionado por (John C. Mankins, 2004), essa fase corresponde ao nível *TRL 2*, onde são realizadas análises críticas e experimentais das funções e/ou características, demonstrando a viabilidade do conceito. Nessa etapa foi possível validar a efetividade da ozonização para a degradação do AN, verificar quais parâmetros de reação podem ser otimizados e identificar os produtos resultantes da degradação.

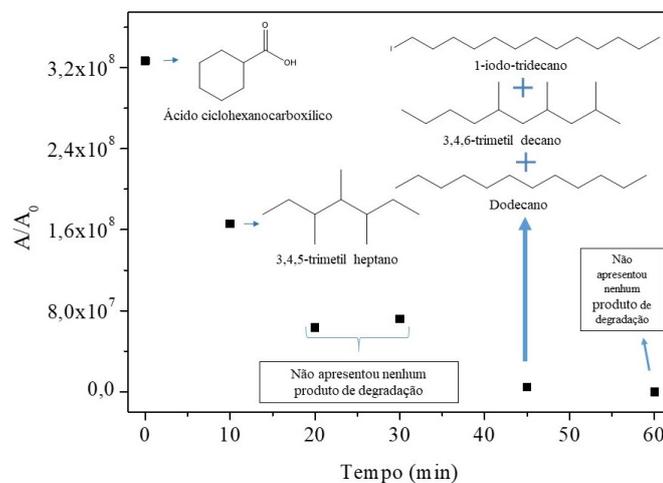
A ozonização do AN em condições de elevada salinidade e pH revelou uma eficiência de degradação de 91% em apenas 60 min, para uma vazão de O_2 de aproximadamente $6\ L\ min^{-1}$, com concentração de O_3 na fase gasosa de aproximadamente $43\ mg\ L^{-1}$ (Figura 18a). Esses resultados preliminares de degradação indicaram potencial da tecnologia para essa aplicação, uma vez que os resultados são equivalentes ou superiores aos apresentados na literatura. Scott *et al.* (2008) em seus estudos verificaram que a concentração de ácidos naftênicos em amostras de água produzida sintética caiu de $59\ mg\ L^{-1}$ para $2\ mg\ L^{-1}$ em 130 min a uma concentração de ozônio em excesso de aproximadamente $35\ mg\ L^{-1}$. No estudo conduzido por Al Jibouri e Wu (2015), uma solução contendo $100\ mg\ L^{-1}$ de uma mistura comercial de ANs foi submetida à ozonização com concentração de ozônio na fase gasosa de 3% (%m/m) e vazão de ozônio/oxigênio de $1\ L\ min^{-1}$. Como resultados obtiveram uma redução da concentração de AN para $4\ mg\ L^{-1}$ em 120 min. Em outro estudo, água produzida com salinidade de $69\ g\ L^{-1}$ e DQO total de $528\ mg\ L^{-1}$ foi submetida ao processo de ozonização com cinco doses de ozônio variando de $3,5\ mg\ L^{-1}$ a $151\ mg\ L^{-1}$, obtendo remoção máxima de 10 % na DQO, com sutil melhoria da biodegradabilidade da AP real quando comparado com a AP real não tratado (Ferreira *et al.*, 2022).

Um modelo cinético de pseudo-primeira ordem se ajustou bem aos dados experimentais, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,991, uma constante cinética aparente de reação (k_c) de $0,049 \pm 0,004 \text{ min}^{-1}$ e um tempo de meia-vida de 14,15 min. Na Figura 18a está apresentado o ajuste do modelo pseudo-primeira ordem aos dados experimentais de ozonização enquanto uma proposta de rota de degradação é apresentada na Figura 18b a partir dos resultados obtidos por CG-MS.

Figura 18 - (a) Cinética de degradação de CHC por ozonização. Condições experimentais: $[\text{CHC}]_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, volume de AP sintética = 200 mL, vazão de $\text{O}_2 = 6 \text{ L min}^{-1}$, concentração de O_3 na fase gasosa $\approx 43 \text{ mg L}^{-1}$, $T \approx 25^\circ\text{C}$. (b) Produtos de degradação identificados por técnica de CG-MS.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A análise identificou inicialmente apenas a presença da molécula de CHC na amostra. Após 10 min de reação, é identificado o subproduto de degradação 3,4,5-trimetil-heptano. Este resultado sugere uma modificação na estrutura da molécula com a quebra da cadeia aromática presente, uma vez que ozônio molecular reage seletivamente com compostos ricos em elétrons, como hidrocarbonetos insaturados e compostos aromáticos, por meio de adição eletrofílica (Huang *et al.*, 2019; Lee; von Gunten, 2010). Com 45 min de reação, os subprodutos dodecano e 2,4, 6-trimetil-decano foram detectados e com 60 min de reação, não foram detectados subprodutos de reação. Esse estudo inicial em sistema de bancada simplificado demonstra que a ozonização é capaz de decompor as frações carboxílicas cíclicas de ANs.

Em trabalhos reportados na literatura (Anderson *et al.*, 2012; Gamal El-Din *et al.*, 2011; He *et al.*, 2012; Hwang *et al.*, 2013; Martin *et al.*, 2010; Pereira *et al.*, 2013; Scott *et al.*, 2008; Xiao *et al.*, 2008) pode-se observar que na reação de ozonização de água produzida com presença de ácidos naftênicos, são gerados subprodutos de degradação. Xiao *et al.* (2008) verificaram uma alta formação de intermediários orgânicos na ozonização do 2,4 diclorofenol, dentre eles foram identificados ácidos alifáticos, como: ácido oxálico, ácido 2-hidroxi-propanóico, ácido 2,3-dihidroxisuccínico e ácido tartárico. Além disso, outros intermediários foram gerados em pequenas quantidades: anidrido maleico, glicerol e ácido pirúvico. Scott *et al.* (2008) relataram que, durante a reação de ozonização de AP real, a quantidade de carbono orgânico total (COT) apresentou pouca redução de 54 mg L⁻¹ para 46 mg L⁻¹ em 130 min de reação, enquanto que pela análise de *FTIR* para quantificação dos ácidos naftênicos presente na AP real, esta redução foi de 95% (59 mg L⁻¹ para 2 mg L⁻¹), referente à degradação dos ANs, sugerindo que as moléculas foram transformadas em subprodutos, e não completamente transformadas em CO₂, H₂O e minerais.

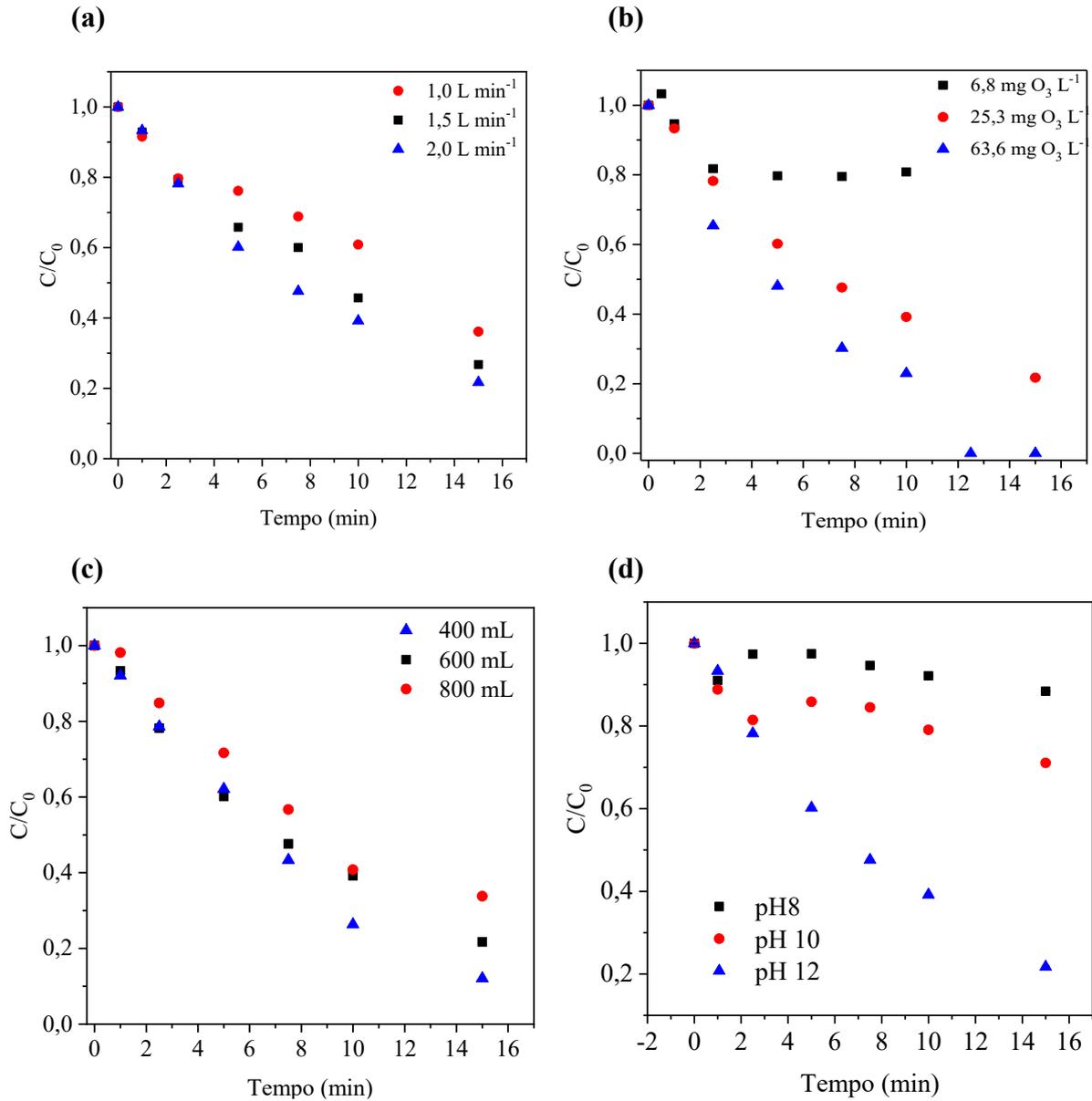
Os testes em protótipo de bancada simplificado foram conduzidos inicialmente para se obter resultados preliminares em relação à eficácia do ozônio na degradação de ácidos naftênicos. Em seguida, o sistema de ozonização foi modificado a fim de melhorar a transferência do gás para a solução. Com essa mudança, esperou-se melhorar a eficiência de degradação de AN, necessitando de menores tempos de reação e com menor consumo de O₃.

4.1.3 Ensaios de ozonização de AN em protótipo de bancada ampliado

Após ser verificado que a tecnologia se mostrou capaz de ser aplicada ao tratamento de AP a partir do modelo simplificado construído (ou modelo de prova de conceito), o nível *TRL* 3 teve por objetivo colocar em prática a prova desse conceito a partir de testes em escala de laboratório (John C. Mankins, 2004). Nesse sentido, embora os resultados obtidos de degradação tenham sido satisfatórios, 2 pontos de melhoria foram destacados para modificação no novo protótipo. O primeiro ponto está atrelado ao vaso de reação: no aparato simplificado, apenas um volume fixo de 200 mL pode ser tratado e a dispersão do gás foi feita por um difusor de pedra microporoso. Para o protótipo ampliado, utilizou-se frascos lavadores de gás que possibilitam o estudo da variação do volume de efluente e uma melhor dispersão do gás na mistura. O segundo ponto relaciona-se à vazão de O_2 , demandando uma escolha de operar o equipamento com redução na vazão de O_2 . Em um fluxo de gás muito elevado, pode ocorrer um processo de coalescência das bolhas de gás, tornando-se maiores e mudando a forma original, reduzindo assim a área de contato superficial (Cardoso; Bessegato; Boldrin Zanoni, 2016). Outro ponto positivo é em relação aos custos do processo, ao reduzir a vazão de O_2 , reduz-se também o custo associado ao seu consumo e, conseqüentemente, o custo total de tratamento. Nesse sentido, a vazão máxima de O_2 selecionada para essa etapa da pesquisa foi de 2 L min^{-1} . Esta decisão foi baseada na observação de que a concentração de O_3 gerada com uma vazão de 6 L min^{-1} de O_2 é apenas 1,67 vezes maior do que aquela alcançada com uma vazão de 2 L min^{-1} , mesmo ao triplicar a vazão de O_2 .

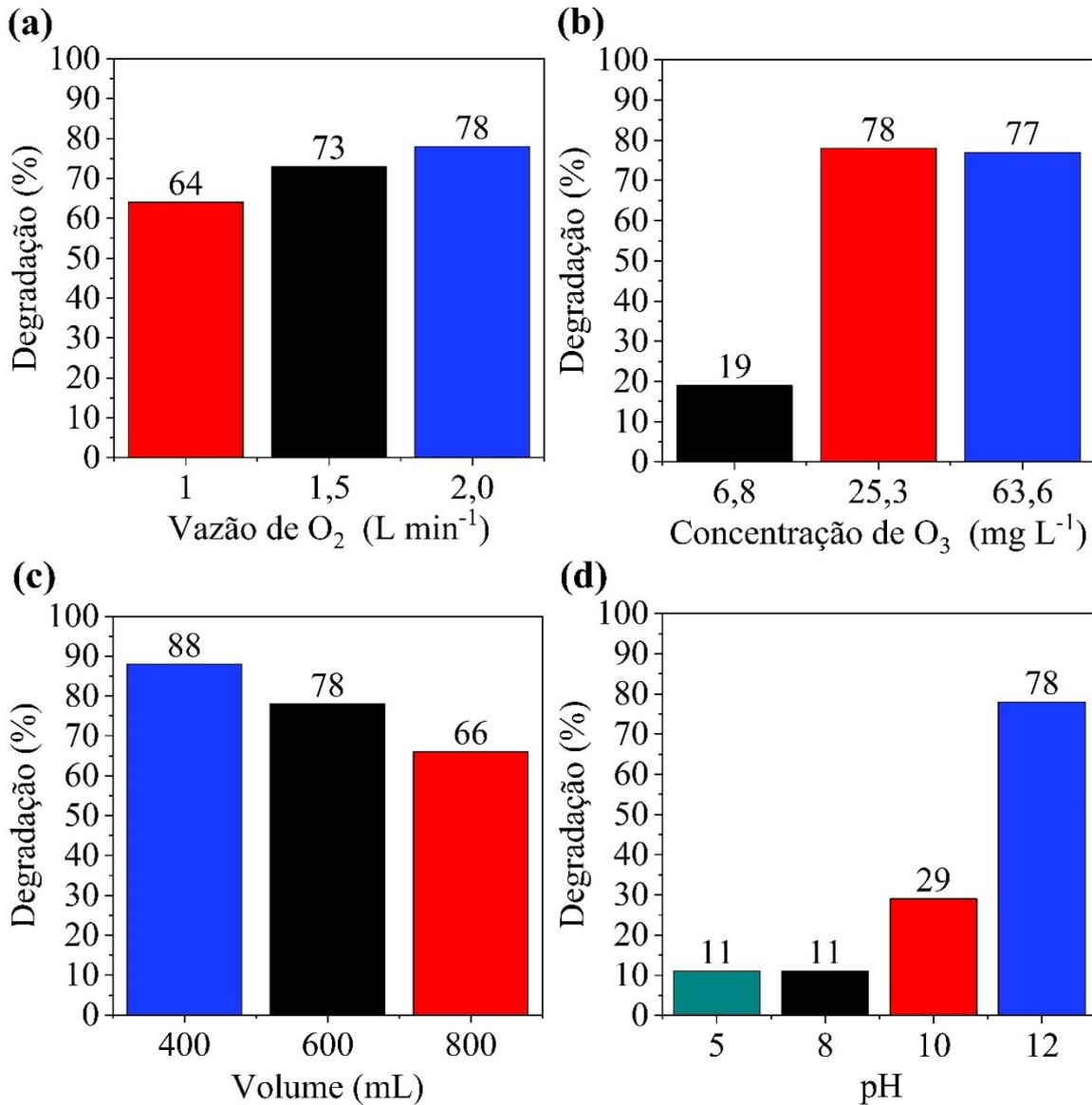
Definidas essas modificações, nas Figura 19 e Figura 20 estão apresentadas as cinéticas de degradação do ácido CHC e eficiências de degradação ($E\%$), respectivamente, nas diferentes condições investigadas: (a) variação do fluxo de O_2 , (b) variação da concentração de O_3 na fase gasosa, dado em função da variação de potência do ozonizador para um fluxo de O_2 fixo, (c) variação do volume de efluente tratado e (d) variação do pH da AP sintética. Na Tabela 10 são apresentados os valores de eficiência de degradação, as constantes cinéticas aparentes (k_c) para cada reação e o coeficiente de determinação (R^2) referente ao ajuste do modelo de pseudo-primeira ordem aos dados experimentais.

Figura 19 - Cinéticas de degradação do ácido CHC considerando (a) a variação do fluxo de O_2 , (b) a variação da concentração de O_3 na fase gasosa, (c) a variação do volume de efluente tratado e (d) a variação do pH da AP sintética. Condições experimentais fixas: $[CHC]_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 20 - Eficiência de degradação do ácido CHC ozonizado por 15 min, considerando (a) o fluxo de O_2 , (b) a concentração de O_3 na fase gasosa, (c) o volume de efluente tratado e (d) o pH da AP sintética. Condições experimentais fixas: $[CHC]_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 10 - Eficiência de degradação (E%) do CHC ozonizado por 15 min e parâmetros cinéticos do modelo pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização do ácido CHC em diferentes condições de operação.

Exp.	Vazão de O ₂ (L min ⁻¹)	[O ₃] _g (mg L ⁻¹)	Volume (mL)	pH	E (%)	k _c (min ⁻¹)	R ²
1	1,0	25,3	600	12	64	0,080 ± 0,003	0,988
2	1,5	25,3	600	12	73	0,058 ± 0,004	0,951
3	2,0	25,3	600	12	78	0,098 ± 0,002	0,997
4	2,0	6,8	600	12	20	0,040 ± 0,008	0,624
5	2,0	63,6	600	12	100	0,17 ± 0,01	0,968
6	2,0	25,3	400	12	88	0,116 ± 0,007	0,982
7	2,0	25,3	800	12	66	0,076 ± 0,004	0,980
8	2,0	25,3	600	8	8	0,004 ± 0,001	0,693
9	2,0	25,3	600	10	29	0,025 ± 0,004	0,626

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Com relação ao efeito do fluxo total de gás (O₂/O₃), observou-se que ao aumentar o O₂ fornecido, mantendo-se a potência do ozonizador fixa, há um incremento na eficiência de degradação de 64 % para 78 % em 15 min de reação, o que demonstra que um fluxo de 2 L min⁻¹ é mais eficiente para o protótipo proposto. Estudos apontam que fluxos de gás mais elevados podem reduzir a eficiência de degradação de compostos orgânicos, o que não foi observado na faixa de vazão aplicada ao estudo. Isso pode ocorrer devido à tendência das bolhas de gás de iniciarem um processo de coalescência; à alteração do transporte de massa, que tem tanto influência aceleradora quanto inibitória sobre a condição de transferência; e à diminuição do tempo de permanência do ozônio no vaso de reação quando o fluxo é aumentado (Cardoso; Bessegato; Boldrin Zanoni, 2016). Além disso, a solubilidade do ozônio no meio é aumentada com o aumento da vazão da mistura ozônio-oxigênio (Matheswaran; Moon, 2009). Assim, a escolha da vazão de 2 L min⁻¹ para os experimentos posteriores foi fundamentada na melhoria da eficiência de degradação do CHC, o que indica que o aumento da vazão não alterou expressivamente os efeitos de transporte, ao mesmo tempo em que se busca preservar a maior solubilidade do ozônio no meio aquoso.

Os resultados obtidos em diferentes concentrações de O₃ (Figura 20b) indicaram que o aumento da concentração de O₃ na fase gasosa resultou em maior eficiência de degradação, que pode estar associado a um aumento na força motriz para a transferência de ozônio da fase gasosa para a fase líquida, aumentando assim a geração de radicais hidroxila (Ghughe; Saroha, 2018). A avaliação cinética indicou que a ozonização pode ser descrita como uma reação de pseudo-primeira ordem para concentrações de O₃ de 25,3 mg L⁻¹ e 63,6 mg L⁻¹ e que o aumento da dose de ozônio refletiu em um sutil aumento em k_c. Para a concentração de 6,8 mg L⁻¹ de

O₃, o modelo cinético não teve bom ajuste e apenas 20% de redução na concentração de CHC foi observado. Ao aumentar a concentração de O₃ fornecida para 25,3 mg L⁻¹ (valor 3,7 vezes maior), o incremento na eficiência de degradação foi de 291 %. Esse resultado é corroborado por outros trabalhos que estudaram a ozonização de ácidos naftênicos e de AP (Caniani *et al.*, 2021; Ferreira *et al.*, 2022). Ao aumentar a concentração de O₃ para 63,6 mg L⁻¹, esse incremento na eficiência é de apenas 28%, mesmo com uma concentração 2,5 vezes maior, indicando que pode haver uma limitação na transferência do O₃ para a fase líquida. Dessa forma, como a concentração inicial de ácido CHC será mantida fixa em 500 mg L⁻¹, definiu-se operar com a concentração de O₃ de 25,3 mg L⁻¹.

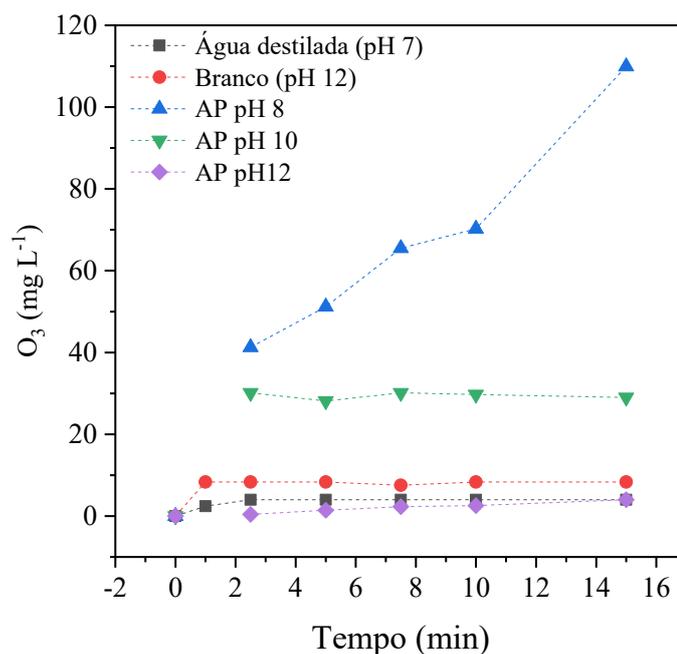
Em relação ao efeito do volume (Figura 20c), a maior eficiência de degradação foi obtida com 400 mL de solução de AN (88%). Como o sistema opera em batelada, um volume menor de solução terá uma menor quantidade, em massa, de AN para ser degradado a uma taxa constante de fornecimento de O₃, o que leva a uma taxa de reação mais elevada. No entanto, observou-se que, para o volume de 400 mL, a dispersão das gotículas foi menos uniforme do que para o volume de reação de 600 mL, o que pode prejudicar a transferência de massa entre as fases. Para os 15 min de reação, a diferença na eficiência de degradação entre os volumes de 400 mL e 600 mL foi de 10%, uma questão que pode ser minimizada ao ampliar o tempo de ozonização, por exemplo. Além disso, se analisar a relação mássica de O₃ pelo volume de AP sintética (m/v): 1:16, 1:24 e 1:32 para os volumes de 400, 600 e 800 respectivamente considerando 25 mg L⁻¹ de O₃ na fase gasosa, verificou-se que com 1 mg de O₃ é possível ter uma eficiência de degradação de 78% de CHC na ozonização de 24 mL de AP sintética, sendo mais vantajoso trabalhar com 600 mL de AP sintética, já que com a mesma quantidade mássica de ozônio é possível degradar 50% a mais de volume do efluente sintético em comparação aos 400 mL.

Por fim, o efeito do pH na eficiência de degradação do ácido CHC foi avaliado (Figura 20d), indicando uma forte influência desse parâmetro na ozonização do composto orgânico. O experimento realizado em pH 8 demonstrou a menor eficiência de degradação entre os testes conduzidos, registrando apenas 11%. No pH 10, a eficácia também foi reduzida, alcançando apenas 29%. Adicionalmente, a análise cinética revelou uma taxa de reação baixa e uma correlação insatisfatória do modelo com os dados experimentais. Os resultados são muito inferiores aos obtidos à pH 12. Em pH mais elevado, a ozonização torna-se mais eficiente devido à prevalência de reações indiretas. O ozônio se dissocia na presença de ⁻OH para formar HO₂[•]/O₂^{•-} e uma decomposição adicional via O₃⁻/HO₃[•] resulta na formação de [•]OH (Eq. 2 a 4, seção 2.2.1.3) (Gottschalk; Libra; Saupe, 2009; Shahidi; Roy; Azzouz, 2015)

Os resultados relatados na literatura mostram que em água real e sintética (água deionizada com ou sem tampão) um aumento no valor de pH aumenta a taxa de reação (Al-jibouri; Wu; Upreti, 2015; Pérez-Estrada *et al.*, 2011; Stylianou; Kostoglou; Zouboulis, 2016). Além disso, a dissociação em íons do ácido naftênico ($pK_a \approx 5,0$) em ambientes alcalinos poderia favorecer a geração de $\cdot OH$ sob a indução de íons hidróxido (Guo *et al.*, 2022). A degradação por ozonização em meio ácido é dificultada porque os prótons (H^+) reagem prontamente com o ozônio, consumindo-o e formando água (H_2O) e oxigênio (O_2)

A análise do ozônio residual (Figura 21) reforça a hipótese de predominância das reações indiretas na degradação do ácido CHC em pH alcalino. A concentração de ozônio residual na fase líquida no ensaio realizado a pH 12 foi muito baixa durante todo o experimento, aumentando gradualmente a sua concentração até aproximadamente 4 mg L^{-1} , em níveis equivalentes aos observados para a água destilada (pH 7,0), o qual é próximo a concentração de saturação do ozônio na água (Galdeano *et al.*, 2018) e para a água destilada com pH ajustado para 12. Essa baixa concentração pode indicar a conversão do ozônio em outros radicais reativos, que é favorecida em soluções alcalinas. Para os experimentos realizados a pH 10 e pH 8, o ozônio residual foi significativamente maior e atingiu concentrações de até 30 mg L^{-1} e 110 mg L^{-1} , respectivamente, indicando que o ozônio não reage de forma não seletiva com o ácido CHC e que a sua degradação ocorre principalmente pela ação de radicais $\cdot OH$ (Suh; Mohseni, 2004).

Figura 21 - Ozônio residual para diferentes condições experimentais.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

4.1.4 Ensaios de ozonização de AN em reator de cavitação hidrodinâmica (R-CH)

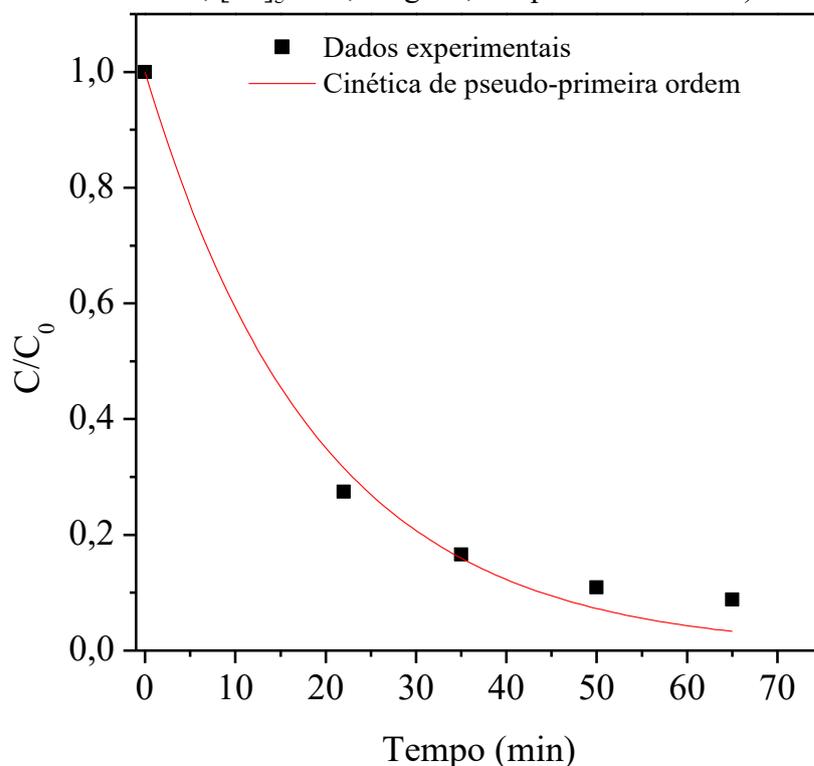
Nessa etapa do estudo, a degradação do ácido CHC foi realizada em sistema reacional com cavitação hidrodinâmica. A cavitação hidrodinâmica é o fenômeno de formação, crescimento e subsequente colapso de microbolhas ou cavidades que ocorre em intervalos de tempo extremamente pequenos (milissegundos), liberando grandes magnitudes de energia e que ocorre pela alteração da geometria de fluxo (Gogate; Pandit, 2004). As cavidades geradas pelo aumento, ao serem implodidas, são capazes de intensificar reações químicas e/ou promovendo a formação de radicais, como os radicais $\cdot\text{OH}$ quando em solução aquosa (Gogate; Pandit, 2004). Assim, nesse protótipo, a combinação da ozonização com cavitação hidrodinâmica possibilita que os mecanismos de oxidação direta, pelo ataque do ozônio, e indireta, através da produção de radicais hidroxila, possam acontecer de forma simultânea.

No protótipo, a alteração da geometria de fluxo foi provocada pela presença de um Venturi. Quando o líquido passa pelo Venturi, as bolhas de cavitação crescem devido à queda de pressão, sendo preenchidas e expandidas pelo ozônio dissolvido. Quando a pressão no líquido é alterada pela constrição da tubulação, essa pode atingir valor igual ou menor que a pressão de vapor do líquido, fazendo com que o volume da bolha aumente. Ao passar pela zona de aumento de pressão (saída do Venturi), as bolhas implodem criando espaços vazios que são preenchidos por líquido em alta velocidade, comprimindo os gases remanescentes. O gás fortemente comprimido passa por uma expansão, seguida de uma explosão, que aumenta o número de bolhas, fazendo com que a pressão novamente caia, possibilitando que o movimento da zona de cavitação ocorra além da parte de constrição (Karamah *et al.*, 2019).

A injeção do ozônio no Venturi também proporciona uma melhor dispersão do gás no fluido, através da sucção das microbolhas geradas, aumentando a transferência de massa da fase gasosa para a líquida e, conseqüentemente, proporcionando uma menor perda de ozônio no processo. Na literatura, relata-se o uso de tubos Venturi em diferentes configurações de R-CH para o aumento da dispersão e transferência de O_3 (Ekblad *et al.*, 2021; Gottschalk; Libra; Saupe, 2009; Karamah *et al.*, 2019; Rajoriya *et al.*, 2018).

A possibilidade de ampliar o volume tratado de 600 mL para 5 L e incorporar o Venturi como um instrumento para maximizar a dispersão de O_3 e para possibilitar o efeito da cavitação hidrodinâmica que representa um avanço da tecnologia para o nível *TRL* 4, evidenciada pela validação de componentes ou arranjos experimentais em um ambiente relevante (John C. Mankins, 2004). Na Figura 22 estão apresentados resultados de degradação de AN da AP sintética no sistema com R-CH.

Figura 22 - Cinética de reação da ozonização utilizando o tubo de Venturi. Condições experimentais: volume de AP sintética = 5 L a pH 12, $[\text{CHC}]_0 = 500 \text{ mg L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 2 \text{ L min}^{-1}$, $[\text{O}_3]_g = 25,3 \text{ mg L}^{-1}$, temperatura $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$.



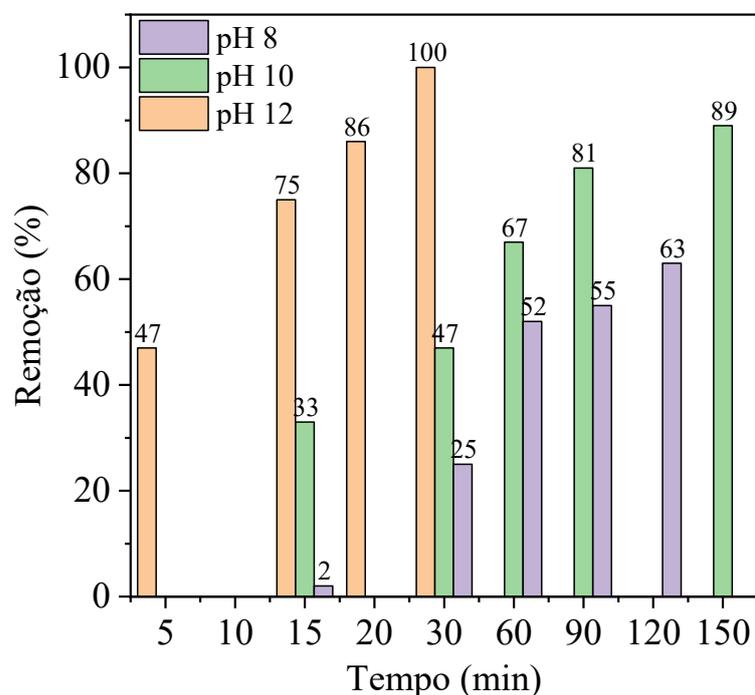
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Foi observado que a reação ocorre rapidamente nos primeiros 20 min, permitindo a degradação de 72% de AN apenas nesse intervalo. Após 65 min de reação, foi observada uma degradação de 91% de AN, com um consumo total de O_3 de $657,8 \text{ mg L}^{-1}$. Tal como observado nos protótipos de menor capacidade, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem se ajustou bem aos dados experimentais, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,990, uma constante cinética aparente de reação (k_c) de $0,052 \pm 0,004 \text{ min}^{-1}$ e um tempo de meia-vida de 18,55 min. O valor da constante k_c é convergente com os resultados obtidos para os protótipos de bancada simplificado ($k_c = 0,049 \pm 0,004 \text{ min}^{-1}$) e ampliado para o maior volume testado (800 mL, $k_c = 0,076 \pm 0,004$), demonstrando a possibilidade de escalabilidade do sistema. Não foi verificada a presença de O_3 residual na fase gasosa, medida pela sonda de *ozone analyzer*, indicando que o O_3 foi totalmente consumido durante a reação ou decomposto em O_2 .

4.1.5 Ensaios de ozonização em protótipo de bancada ampliado para AP sintética bicomponente

Para avaliar possíveis efeitos sinérgicos entre os diferentes ácidos naftênicos que viabilizem o tratamento da AP sintética em valores de pH mais baixos (8 e 10), foram realizados ensaios de ozonização da mistura ácido ciclohexanocarboxílico + ácido ciclohexanoacético em diferentes valores de pH (8, 10 e 12) e conduzidos por tempos de reações mais longos. Os resultados de degradação (%) obtidos podem ser visualizados na Figura 23. A degradação para a mistura em pH 12 foi de 100% em 30 min, em pH 10 foi de 89% em 150 min e pH 8 de 63% em 120 min. Observa-se que o experimento realizado em pH 12 teve degradação total dos ANs detectáveis por extração em n-heptano e mensuradas em *FTIR* em apenas 30 min de ozonização, demonstrando que a reação de ozonização da mistura binária também acontece de forma indireta via oxidação por radicais hidroxilas, como explicado na seção 4.1.3. Comparando com os resultados de degradação do ácido CHC apenas, em ozonização por 15 min, observa-se que em menores pH, como por exemplo em pH 8, na AP sintética monocomponente teve maior eficiência ($E\% = 11$) em relação a ozonização da AP sintética bicomponente ($E\% = 2$). Em pH 10 os valores foram de 29% e 33% de degradação para o ácido CHC e para mistura CHC+CHA respectivamente. E para pH 12 os valores foram de 78% e 75% de degradação para o ácido CHC e para mistura CHC+CHA respectivamente. O que não teve uma alteração tão significativa nos resultados de eficiência. Dessa forma, esse experimento demonstra a efetividade da técnica de ozonização para AP com misturas de ácidos naftênicos de difícil degradação.

Figura 23 - Eficiência de degradação de AN quantificados por meio da técnica de *FTIR*, da mistura CHC + CHA. Condições experimentais: $[ANs]_0 = 3,9 \text{ mmol L}^{-1}$, pH 8, 10 e 12, $[O_3]_g = 25,3 \text{ mg L}^{-1}$ e vazão de $O_2 = 2,0 \text{ L min}^{-1}$, temperatura $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

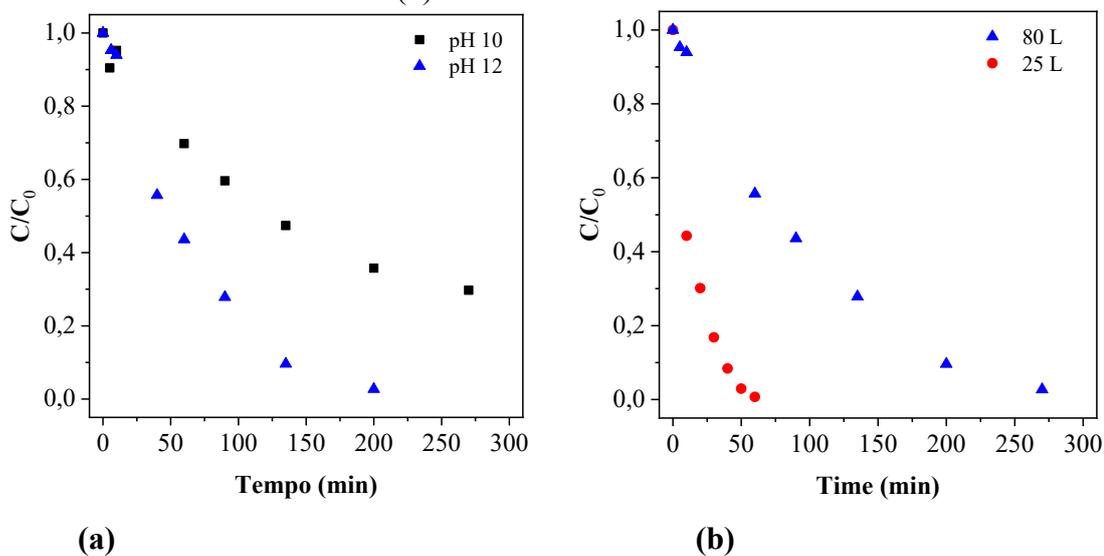


Fonte: Elaborado pela autora (2024).

4.1.6 Ensaio de ozonização em escala piloto

Com experimentos em escala piloto foi possível aumentar significativamente o volume de efluente tratado em situação próxima à escala industrial. A unidade piloto de ozonização foi capaz de processar 80 L de AP, ampliando o nível de maturidade tecnológica (*TRL 5*), uma vez que foi realizada a prova da tecnologia proposta em um protótipo funcional em ambiente operacional. Na unidade piloto, a potência do ozonizador é maior do que a utilizada nos protótipos de reação anteriores, resultando em uma concentração mais elevada de ozônio gerada na fase gasosa (74 mg L^{-1}). Levando em conta os resultados dos testes anteriores e a maior disponibilidade de ozônio para a reação, os testes de degradação foram conduzidos em pH 12 e pH 10 e os resultados são apresentados na Figura 24a.

Figura 24 - Cinética de ozonização de CHC utilizando a unidade piloto (a) em diferentes pHs e (b) em diferentes volumes.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Em pH 12, a degradação de CHC foi de 97 % após 200 min de reação, enquanto para pH 10, esse valor foi de 70 %. Vale destacar que, tal como observado no ensaio em escala de bancada (Figura 19d), a reação em pH 10 teve um desempenho na degradação do ácido CHC inferior ao observado em pH 12, justificada pela dissociação em íons desse ácido naftênico em ambientes alcalinos ($pK_a \approx 5,0$) e as moléculas de ozônio podem gerar mais $\bullet OH$ sob a indução de íons hidróxido (Guo *et al.*, 2022), favorecendo a ocorrência de reações indiretas. Contudo, as taxas de reação são menores do que as observadas para os ensaios pH 12 nas condições estudadas em bancada (Tabela 10). Isso sugere que, mesmo com uma maior concentração de O_3 , a reação ocorre mais lentamente devido a fatores que podem incluir a maior escala do sistema e limitações nos efeitos de difusão e na transferência de massa de O_3 . Outra hipótese é que a vazão de O_2 foi muito próxima à adotada na escala de bancada (3 L min^{-1} para a piloto contra 2 L min^{-1} para a de bancada), assim como a concentração de ozônio na fase gasosa apenas triplicou em relação à escala de bancada. Em contrapartida, o volume total de AP tratada foi aumentado em mais de 100 vezes (600 mL contra 80 L). Logo, a relação mássica entre o ozônio disponível para a reação e o volume de AP era muito menor na escala piloto do que na escala de bancada. Para protótipo de bancada simplificado foi necessário 1 mg L^{-1} de ozônio para tratar 8 mL de AP sintética, enquanto essa mesma concentração de ozônio tratou 1000 mL de AP sintética em escala piloto (Tabela 11).

Visando avaliar a flexibilidade da unidade piloto, um teste com o volume mínimo de operação (25 L) foi realizado para solução de ácido CHC a pH 12, mantendo-se as condições

operacionais anteriores de vazão e concentração de O₃ na fase gasosa (Figura 24b). Nesse ensaio, foi obtida a maior eficiência de degradação do ácido CHC dentre todos os ensaios realizados na unidade piloto, com 99% em 60 min. Com uma maior disponibilidade de ozônio, uma maior taxa de reação foi identificada ($k_c = 0,067 \text{ min}^{-1}$).

Como comparativo entre as escalas estudadas neste trabalho, foram avaliados os tempos de reação, eficiência de degradação do AN (E%), a constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem (k_c) e o coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 11).

Tabela 11 - Comparação da E% e k_c entre as escalas experimentais.

Experimento	Vazão de O ₂ (L min ⁻¹)	[O ₃] _g (mg L ⁻¹)	Volume (L)	pH	Tempo (min)	Relação mássica (m:v)*	E(%)	k_c (min ⁻¹)	R ²
Protótipo de bancada simplificado	1,0	25,3	0,2	12	60	1:8	91	0,049 ± 0,004	0,991
Protótipo de bancada ampliado	2,0	25,3	0,6	12	15	1:24	78	0,098 ± 0,007	0,997
Reator de cavitação hidrodinâmica	2,0	25,3	5	12	65	1:200	72	0,052 ± 0,004	0,99
Unidade piloto	3,0	74,0	80	12	200	1:1000	97	0,014 ± 0,001	0,991
	3,0	74,0	25	12	60	1:337	99	0,067 ± 0,004	0,989

*m:v = razão mássica de O₃ (mg L⁻¹) pelo volume de AP tratada (mL).

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

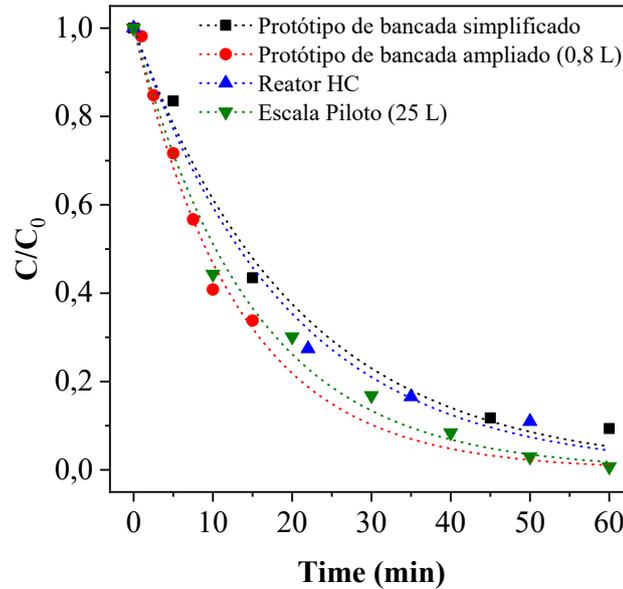
Em 60 min, houve uma degradação quase que completa (E% = 99%) do ácido CHC, na unidade piloto operando com a capacidade mínima (25 L), enquanto que, para a capacidade máxima (80 L), foi de 45%, mantendo-se as demais condições operacionais. Esse resultado corrobora com a hipótese de que uma menor disponibilidade de O₃ levou a uma menor taxa de reação, e que, para manter elevadas taxas de reação, a concentração de O₃ precisaria ser alterada. Para os ensaios em escala de bancada, em 60 min também já se havia atingido a degradação quase que completa (Figura 25).

Para vazões similares de O₂ que alimentava os geradores de ozônio em todos os experimentos, naqueles em que o volume de AP foi menor, ou seja, em menores escalas, se observou uma maior constante cinética e, por consequência, um menor tempo de reação, considerando concentrações de O₃ que variaram em até 3 vezes entre as escalas.

Em todos os ensaios, tal como já observado, o modelo de pseudo-primeira ordem se ajustou bem aos dados experimentais, evidenciando que o aumento de maturidade tecnológica

do processo de ozonização de AN da escala de bancada simplificada (*TRL 2*) até a escala piloto (*TRL 5*), foi capaz de manter as características reacionais por meio do processo oxidativo avançado de ozonização.

Figura 25 - Comparação da eficiência de degradação do ácido CHC em termos das concentrações deste AN em relação à concentração inicial (C/C_0) entre as escalas estudadas.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.1.7 Ensaio de ozonização em protótipo de bancada ampliado para AP real

Embora os ensaios de ozonização de uma matriz sintética sejam importantes para se compreender mecanismos e propriedades das reações de ozonização, esses estudos abrangem geralmente um pequeno número de contaminantes potenciais (ácidos naftênicos, benzeno, tolueno, xileno, fenóis e compostos aromáticos policíclicos) (Klemz *et al.*, 2020), que podem de forma sinérgica potencializar positiva ou negativamente a eficiência de tratamento.

As melhores condições experimentais obtidas para a ozonização da matriz sintética no protótipo de bancada ampliado foram utilizadas nos experimentos com a AP real na unidade de bancada ampliada. Ainda que essa etapa do estudo tenha sido feita em um protótipo com capacidade de tratamento inferior à testada para a solução de AP sintética com ácido CHC, devido à limitação de volume de efluente disponível para os testes, utilizar a água real também é considerada uma ampliação do nível de maturidade tecnológica, uma vez que se coloca em

prática a prova de conceito, que consiste em sua aplicação em ambiente similar ao real, podendo constituir testes em escala de laboratório (John C. Mankins, 2004).

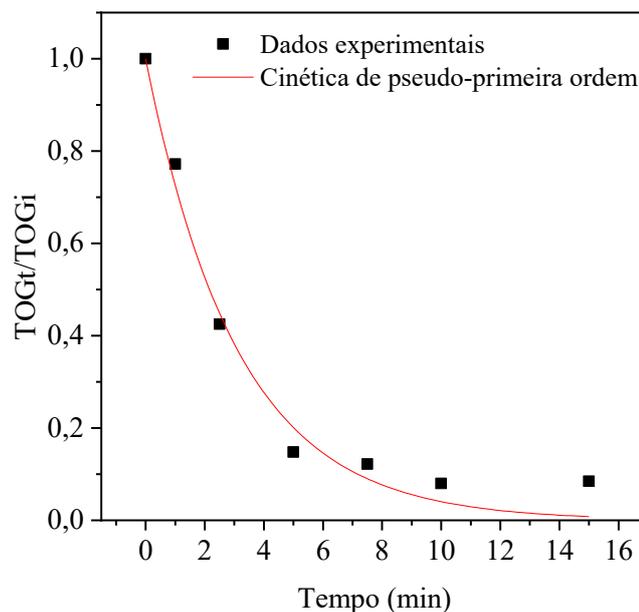
Foram utilizadas nos experimentos com a AP real, as seguintes condições: volume de AP de 600 mL; concentração de O_3 na fase gasosa de $25,3 \text{ mg L}^{-1}$; vazão de O_3 de aproximadamente $50,6 \text{ mg min}^{-1}$, pH da água real ajustado em 12. Na Tabela 12 estão apresentados os resultados da redução do teor de óleos e graxas (TOG) e a concentração de O_3 gerado em solução. O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi utilizado para descrever os dados experimentais de degradação e pode ser visualizado na Figura 26

Tabela 12 - Redução (%) de TOG para degradação de óleos e graxas da AP real em pH 12, com vazão de O_2 de 2 L min^{-1} , concentração de O_3 na fase gasosa de $25,3 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando o volume de AP de 600 mL e temperatura $\approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})	Redução de TOG (%)	O_3 gerado (mg L^{-1})
0	110	0	0
1	85	23	84,33
2,5	47	57	210,83
5	16	85	421,67
7,5	13	88	632,50
10	9	92	843,33
15	9	92	1265,00

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 26 - Cinética de degradação da AP real nas seguintes condições experimentais: volume de AP real de 600 mL, concentração de O_3 na fase gasosa de $25,3 \text{ mg L}^{-1}$, pH 12, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$ e vazão de O_2 de $2,0 \text{ L min}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Pode se observar na Figura 26 que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem se ajustou bem aos dados experimentais com R^2 de 0,98 e um k_c de $0,32 \pm 0,03 \text{ min}^{-1}$ com 92% de redução de TOG após 15 min de reação, mostrando que a fração de óleos e graxas extraível em pH 2 (de acordo com a metodologia de quantificação do TOG) pode ser facilmente degradada utilizando o sistema de ozonização.

4.1.7.1 Avaliação da influência do pH

A partir do resultado anterior, foram realizados ensaios com o objetivo de avaliar a influência do pH na degradação dos compostos orgânicos presentes na água produzida.

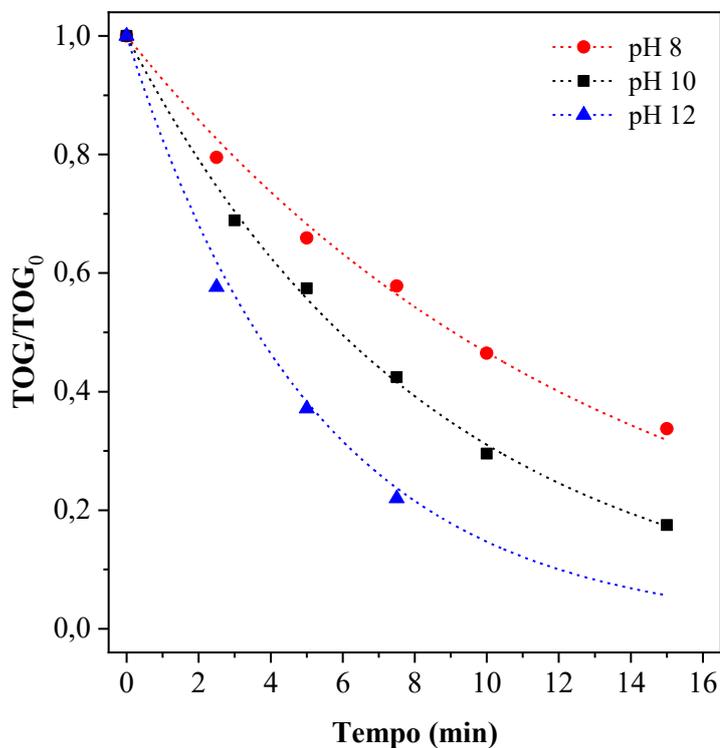
As condições operacionais do sistema foram as seguintes: volume de AP real = 600 mL, concentração de O_3 na fase gasosa = $25,3 \text{ mg L}^{-1}$, vazão de $\text{O}_2 = 2 \text{ L min}^{-1}$ e pH = 8 (natural), 10 e 12. As porcentagens de redução de TOG estão apresentados na Tabela 13. Na Figura 27 são apresentados os ajustes cinéticos de degradação dos compostos orgânicos da AP real por ozonização para os três valores de pH testados.

Tabela 13 - Redução do TOG da AP real em relação à variação do pH do meio reacional.

Tempo (min)	pH 8 (Natural)		pH 10		pH 12	
	TOG (m L^{-1})	Redução do TOG (%)	TOG (m L^{-1})	Redução do TOG (%)	TOG (m L^{-1})	Redução do TOG (%)
0	198	0	215	0	203	0
2,5	157	20	148	31	117	42
5	131	34	123	43	75	63
7,5	114	42	91	58	46	77
10	92	53	63	70	66	68
15	67	66	38	82	38	82

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 27 - Efeito do pH da AP real na redução do TOG. Condições experimentais: $[O_3]_g = 25,3 \text{ mg L}^{-1}$, vazão de O_2 de $2,0 \text{ L min}^{-1}$, volume de AP real de 600 mL ; $TOG_0 \approx 200 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Mesmo em condições operacionais idênticas, observa-se que a mudança de uma matriz aquosa sintética monocomponente (ácido CHC) para uma matriz aquosa complexa, foi induzindo um aumento da eficiência de redução do TOG em todas as faixas de pH testadas. Para pH 12 e 10, os valores de eficiência de redução atingiram valores de 82% para ambos, que correspondem a um TOG final de 38 mg L^{-1} .

Ao comparar os resultados de ozonização da matriz sintética e da AP real, algumas considerações podem ser feitas. Primeiramente, em pH 10 e 8, a degradação na solução sintética mostrou-se pouco eficaz, requerendo um aumento do pH para 12 para alcançar níveis de degradação do AN acima de 60%. Em contraste, com a matriz real não foi necessário ajustar o pH para alcançar eficiências de remoção acima de 60%. Além disso, é possível que o limite regulatório de 29 mg L^{-1} de TOG (pelo método gravimétrico) possa ser alcançado com um aumento no tempo de reação, uma vez que esses resultados foram obtidos para 15 min. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato da AP real conter ácidos naftênicos com cadeias maiores, com 8 a 30 carbonos (Jerrey M. Neff, 2002), mais apolares que o ácido testado em água sintética, e outros compostos orgânicos, que são mais facilmente degradados em condições

de pH mais brandas. Essas descobertas destacam a importância de considerar a complexidade das matrizes reais ao avaliar a eficácia dos processos de tratamento.

Novamente, o modelo de pseudo-primeira ordem demonstra uma boa capacidade de descrever a cinética do processo de ozonização para diferentes valores de pH também para AP real (Tabela 14). A constante k_c aumenta significativamente com o aumento do pH. Isso indica que a velocidade de degradação dos contaminantes orgânicos aumenta à medida que o pH aumenta, sugerindo uma maior eficiência do processo de ozonização em pH mais elevado. Contudo, vale destacar a viabilidade de utilizar o sistema de ozonização na redução do TOG do efluente real mesmo em pH natural, uma vez que a aplicação de maior tempo de ozonização poderia levar a uma completa remoção de óleos e graxas, visando obter os parâmetros estabelecidos na legislação.

Tabela 14 - Redução do TOG (método Horiba) e parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de AP real em diferentes condições de pH. Condições experimentais: $[O_3]_g = 25,3 \text{ mg L}^{-1}$, vazão de O_2 de $2,0 \text{ L min}^{-1}$, volume de AP real de 600 mL ; $TOG_0 \approx 200 \text{ mg L}^{-1}$ e tempo de 15 min.

pH	Redução do TOG (%)	k_c (min^{-1})	R^2
8 (natural)	66±0,0	0,076 ± 0,002	0,993
10	82±0,3	0,117 ± 0,002	0,998
12	82±0,0	0,19 ± 0,02	0,989

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Por fim, como foi observado que a reação não havia terminado após 15 min, um experimento foi realizado avaliando a redução de O&G durante 15 e 30 min e o TOG foi determinado pelo método gravimétrico (Tabela 15), parâmetro que limita o descarte da água produzida no mar. O teste foi realizado em pH natural (pH ~8), a fim de minimizar custos para aumentar o pH do efluente em unidades *offshore*. Sendo possível remover, aproximadamente, 51% do TOG com 15 min de reação e 100% após 30 min de reação, indicando que são necessários maiores tempos de residência para promover o enquadramento abaixo do limite estabelecido pela Resolução 393 (CONAMA, 2007), de 29 mg L^{-1} .

Tabela 15 - TOG para degradação de óleos e graxas da AP real em pH 8, com vazão de O₂ de 2 L min⁻¹, concentração de O₃ na fase gasosa de 25,3 mg L⁻¹ utilizando o volume de AP de 600 mL (ensaios realizados em duplicata para gerar mais de 1 L de amostra para execução do método gravimétrico) e temperatura ≈ 25 °C.

Tempo (min)	TOG (mg L ⁻¹)	Redução de TOG (%)
0	71	0
15	35	51
30	0	100

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.1.8 Análise do consumo de energia elétrica (ERC)

Calcular a energia necessária para remoção de determinada concentração do contaminante é de grande importância, visto que o consumo com energia elétrica dentro de uma indústria é um dos insumos de maior relevância no quesito financeiro que impacta diretamente na Demonstração do Resultado do Exercício (DRE) de uma empresa.

As condições experimentais das unidades experimentais, os resultados de consumo de energia expresso em kWh m⁻³ e custo em R\$ m⁻³ de efluente estão apresentados na Tabela 16. Como pode ser observado, a ozonização utilizando a unidade piloto foi a que apresentou menor consumo de energia para tratamento de AP sintética (30 kWh m⁻³). A determinação do consumo de energia para cada experimento realizado foi importante para avaliar e salientar, que o estudo de escalabilidade é necessário para melhorar a eficiência do processo, reduzir custos com a operação e ainda viabilizar seu uso industrial.

Tabela 16 - Condições experimentais e resultados do valores de E_{RC} calculados para estimativa de consumo e custo (R\$) com energia por m^3 para cada experimento realizado.

Matriz:	AP sintética				AP real	
Experimento	Protótipo de bancada Simplificado	Protótipo de bancada ampliado	Cavitação hidrodinâmica	Piloto		Protótipo de bancada ampliado
Condições experimentais						
Potência (kW)	0,15	0,09	0,24	1,63	1,63	0,09
Tempo (h)	1	0,25	1	3,33	1	0,25
Ci (mg L ⁻¹)	470	481	451	423	334	110
Cf (mg L ⁻¹)	44	104	40	11	2	9
V (L)	0,2	0,6	5,0	80,0	25,0	0,6
pH	12	12	12	12	12	12
Resultados						
E_{RC} (kWh m ⁻³)	729	56	46	43	30	34
Custo (R\$ m ⁻³)	460	34	27	26	18	20

*Considerando a tarifa média praticada na companhia de fornecimento de energia elétrica de Santa Catarina, Brasil, que é de 0,59 R\$/kWh (CELESC, 2024).

Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Com a ampliação do experimento para escala piloto foi possível, além de reduzir o custo de energia, aumentar o volume tratado de 600 mL para 80 L de AP sintética. Além disso, esse custo pode ser reduzido ainda mais no tratamento de AP real, pois quando foi tratada a AP real no protótipo de bancada ampliado, o consumo foi de 34 kW h m⁻³, menor do que para a AP sintética tratada no mesmo protótipo (56 kW h m⁻³) e do que a AP sintética em escala piloto com 80 L de AP sintética (43 kW h m⁻³), dessa forma, espera-se que para tratar AP real em escala piloto, esse consumo seja ainda menor. Na literatura, são poucos estudos que fazem investigação do consumo de energia no processo de ozonização para tratamento de água produzida. No estudo de Jiménez *et al.* (2019) o consumo de energia para ozonização de 1 L de água produzida sintética foi de 188 kWh m⁻³. Comparando E_{RC} da ozonização com outros POAs estudados (245,13 kWh m⁻³, 1633,6 kWh m⁻³ e 722,64 kWh m⁻³, para foto-Fenton, Fenton, e sono-Fenton respectivamente), fica evidente a melhor eficiência energética da ozonização (Jiménez *et al.*, 2019).

O valor de consumo de energia para o tratamento de esgotamento sanitário no sul do Brasil é em média 0,57 kWh m⁻³ de esgoto tratado (SNIS, 2022). Mesmo que esse resultado não seja comparável ao tratamento de água produzida, que é um efluente com maior complexidade de tratamento, é notável que os custos com energia para processos oxidativos avançados são consideravelmente altos. Entretanto, em operações *offshore*, o custo com energia pode não ser um limitante, pois a produção de energia na própria plataforma frequentemente é

suficiente para atender às necessidades de demanda energética. Como já foi discutido acima, os custos obtidos nesse estudo poderiam ser reduzidos se testes fossem conduzidos testes com AP real em unidade piloto, dessa forma, espera-se que para se tratar AP em escala real, a demanda energética seja ainda menor. Além disso, para avaliar a redução dos custos com o processo todo, deve-se considerar que a ozonização promove menor geração de lodo, e menor custo operacional com hora-homem trabalhada.

Uma importante indicação da aplicação de um POA, em especial a ozonização, é a utilização da técnica como um tratamento terciário do processo. Pois nesse trabalho, a AP real utilizada no tratamento, antes da ozonização, foi submetida apenas ao processo de remoção física de óleo disperso com hidrociclones e flotador, o que não é capaz de remover os compostos orgânicos dissolvidos com eficiência. Dessa forma a adição de um processo físico-químico ou biológico como tratamento secundário, precedente a ozonização, poderia resultar em menor demanda de ozônio para degradar as frações remanescentes de contaminantes e menor consumo de energia. Foi relatado na literatura que a E_{RC} reduziu de 57,43 para 51,41 kWh m⁻³ quando se utilizou a ozonização como pós tratamento de água residuais municipais (Irani; Khoshfetrat; Forouzesh, 2021). No entanto, é necessário estudar a viabilidade econômica entre apenas utilizar ozônio ou combinação de processos, tendo em vista que o método escolhido para complementar, também pode requerer demanda energética, produto químico e custos com equipamentos mais avançados.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho a escolha da ozonização para tratamento da AP foi motivada pelo poder oxidante do O_3 , pela possibilidade de geração *in situ* do mesmo e por ser uma tecnologia que não necessita de adição de produtos químicos e com isso. O objetivo geral do trabalho foi determinar os parâmetros operacionais que possibilitam uma alta eficiência de tratamento e economia do consumo de energia, além de impulsionar o avanço do nível de maturidade tecnológica desse processo. Este estudo revela uma oportunidade promissora em utilizar a técnica de ozonização para tratamento de água produzida. Na Tabela 17 estão apresentados os principais resultados obtidos com este trabalho. Observa-se que para escala de bancada simplificada foi possível comprovar o conceito da tecnologia, ou seja, de que é possível utilizar a ozonização para oxidar o CHC em condições de alta salinidade e pH elevado, resultando em uma eficiência de remoção de 91% em 65 min. A modificação do sistema para escala de bancada ampliado (reator de coluna de borbulhamento), com controle do volume tratado e da dispersão do gás, resultou em melhorias na eficiência de remoção do CHC. Sendo possível obter 100% de degradação do CHC em 15 min de ozonização e com um $k_c = 0,17 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$ (concentração de O_3 na fase gasosa de $63,6 \text{ mg L}^{-1}$, 2 L min^{-1} de O_2 , 600 mL de AP sintética e pH 12). A integração de um reator de cavitação hidrodinâmica com tubo Venturi para otimizar a dispersão de O_3 e promover a cavitação hidrodinâmica demonstrou um grande avanço tecnológico. Este sistema permitiu degradação simultânea por ataque direto de ozônio e oxidação por radicais $\bullet OH$, alcançando 91% de remoção de CHC em 65 min com um volume de 5 L de solução. Experimentos em escala piloto trataram volumes expressivamente maiores de efluente (80 L), aumentando a proximidade com condições reais de operação. A uma concentração de O_3 na fase gasosa de 74 mg L^{-1} e um fluxo de O_2 de 3 L min^{-1} , a degradação de CHC atingiu 97% após 200 min em pH 12. Testes adicionais com volumes menores (25 L) e pH 12 resultaram na maior eficiência de degradação (99% em 60 min), destacando a importância da disponibilidade da relação massa ozônio/CHC para manter altas taxas de reação.

Tabela 17- Comparação entre os principais resultados da ozonização da AP em diferentes escalas experimentais.

Matriz	AP sintética				AP real	
Nível de Maturidade Tecnológica	TRL 2	TRL 3	TRL 4	TRL 5	TRL 3	
Parâmetros experimentais/ Tipo do experimento	Bancada simplificado	Bancada ampliado	Cavitação hidrodinâmica	Piloto	Bancada ampliado	
Tempo de reação (min)	60	15	65	60	200	15
Volume de AP (L)	0,2	0,6	5	25	80	0,6
pH	12	12	12	12	12	12
[O ₃] _g (mg L ⁻¹)	43	25,3	25,3	74	74	25,3
Vazão de O ₂ (L min ⁻¹)	6	2	2	3	3	2
<i>k_c</i> (min ⁻¹)	0,049	0,116	0,052	0,067	0,014	-
Degradação (%)	91	78	91	99	97	92
E _{RC} (kWh m ⁻³)	729	56	46	30	43	34
Custo (R\$ m ⁻³)	460	34	27	18	26	20

Além da ozonização em AP sintética monocomponente, a técnica de tratamento foi testada para mistura bicomponente (ácido ciclohexanocarboxílico + ácido ciclohexanoacético). Comparando com os resultados de degradação do CHC e da mistura de CHC com CHA não foi possível observar diferenças expressivas, indicando a robustez do processo.

Também foi observada elevada eficiência para o tratamento de AP real em protótipo de bancada ampliado. A melhor condição testada para água real mostrou que a ozonização foi eficaz para a remoção de óleos e graxas presentes na água produzida real, removendo cerca de 92% do TOG, em 15 min de reação (determinado pelo Horiba). Verificou-se também a viabilidade do processo de ozonização em valores de pH mais baixos, próximo ao valor naturalmente encontrado na água produzida real (pH ~ 8). Além disso, o tratamento por ozonização empregado é suficiente para atender os requisitos legais de descarte de AP em ambiente marinho, obtendo teor de óleos e graxas (pelo método gravimétrico) inferior a 29 mg L⁻¹, após 30 min de reação.

No estudo do consumo de energia elétrica para diferentes protótipos de tratamento de água produzida, observou-se que a unidade piloto operando com 25 L de efluente apresentou o menor consumo de energia (30 kWh m⁻³ e 18 R\$ m⁻³). Comparando, o protótipo de bancada ampliado operando com AP sintética e AP real, observou-se que operar com matriz real leva a uma melhor eficiência energética (34 kWh m⁻³ e 20 R\$ m⁻³ para AP real e 56 kWh m⁻³ e 34 R\$ m⁻³ para AP sintética).

Podendo assim concluir que se a instalação piloto fosse operada com água real, seria possível obter um consumo ainda menor de energia, refletindo diretamente em menor custo.

Dessa forma, observou-se a importância do estudo de escalabilidade de um processo para se obter o refinamento das condições operacionais mais adequadas para atender maior demanda de volume de efluente tratado. Observou-se que o processo de ozonização, embora exija um investimento alto em energia, apresenta custos reduzidos em comparação com outros POAs. Além disso, para avaliar a redução dos custos com o processo todo, deve-se considerar que a ozonização não apresenta custos com o descarte de lodo, e apresenta menor custo operacional com hora-homem trabalhada.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando o que foi avaliado neste trabalho, tem-se como oportunidade a condução de estudo abordando os seguintes tópicos:

- Determinação dos melhores parâmetros experimentais utilizados na escala piloto;
- Avaliação da concentração de O₃ na fase gasosa necessária para reduzir uma determinada concentração de óleos e graxas;
- Avaliação da toxicidade do efluente ozonizado;
- Avaliação dos produtos de degradação possivelmente gerados;
- Avaliação dos riscos da implantação de um sistema de ozonização para tratamento de AP em unidades de produção de óleo e gás.

REFERÊNCIAS

ABOU, Ibrahim M *et al.* Physiochemical Characteristics of Produced Water in Oilfields and Its Environmental Impacts. [*s. l.*], v. 6, n. 2, p. 288–300, 2021.

AFZAL, Atefeh *et al.* Effects of Ozone and Ozone/Hydrogen Peroxide on the Degradation of Model and Real Oil-Sands-Process-Affected-Water Naphthenic Acids. **Ozone: Science & Engineering**, [*s. l.*], v. 37, n. 1, p. 45–54, 2015.

AL-JIBOURI, Ali Kamel H.; WU, Jiangning; UPRETI, Simant Ranjan. Ozonation of Naphthenic Acids in Water: Kinetic Study. **Water, Air, & Soil Pollution**, [*s. l.*], v. 226, n. 10, p. 338, 2015.

AL JIBOURI, Ali Kamel H.; WU, Jiangning. Model development for naphthenic acids ozonation process. **Environmental Science and Pollution Research**, [*s. l.*], v. 22, n. 4, p. 2558–2565, 2015.

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

ANDERSON, J. C. *et al.* Effectiveness of ozonation treatment in eliminating toxicity of oil sands process-affected water to *Chironomus dilutus*. **Environmental Science and Technology**, [*s. l.*], v. 46, n. 1, p. 486–493, 2012.

ATALLAH, Charbel; TREMBLAY, André Y.; MORTAZAVI, Saviz. Silane surface modified ceramic membranes for the treatment and recycling of SAGD produced water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [*s. l.*], v. 157, n. June, p. 349–358, 2017.

AZAD, Fakhry Seyedeyn; ABEDI, Jalal; IRANMANESH, Sobhan. Removal of naphthenic acids using adsorption process and the effect of the addition of salt. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, [*s. l.*], v. 48, n. 13, p. 1649–1654, 2013.

BABAZADEH, Mohammad; REZAEI, Ebrahim; LIAO, Baoqiang. Mineralization of 4-methyl-1-cyclohexane carboxylic acid by heterogeneous catalytic ozonation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 110909, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110909>.

BAILEY, Philip S. The Reactions Of Ozone With Organic Compounds. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 58, n. 5, p. 925–1010, 1958.

BAIRD, Rodger B.; EATON, Andrew D.; RICE, Eugene W. **Standard methods for the examination of water and wastewater:4500-O₃ Washington DC, American Public Health Association**. 23rd eded. [S. l.: s. n.], 2017.

BELTRÁN, Fernando J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**. London: Lewis Publishers, 2005.

BOCZKAJ, Grzegorz; FERNANDES, André. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 320, p. 608–633, 2017.

BOLTON, James R. *et al.* Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems. **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.

BRASIL. **DOU- Diário Oficial da união - Petróleo Brasileiro S.A - Extrato de compromisso**. Brasília: [s. n.], 2018.

BROWN, Lisa D.; ULRICH, Ania C. Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 127, p. 276–290, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.003>.

CAMPOS, Viviane De Oliveira *et al.* Electrochemical treatment of Produced Water using Ti / Pt and BDD anode. [s. l.], v. 13, p. 7894–7906, 2018.

CANIANI, Donatella *et al.* Effect of site-specific conditions and operating parameters on the removal efficiency of petroleum-originating pollutants by using ozonation. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 800, p. 149393, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149393>.

CARDOSO, Juliano Carvalho; BESSEGATO, Guilherme Garcia; BOLDRIN ZANONI, Maria Valnice. Efficiency comparison of ozonation, photolysis, photocatalysis and photoelectrocatalysis methods in real textile wastewater decolorization. **Water Research**, [s. l.], v. 98, p. 39–46, 2016.

CELESC. **Tarifas e taxas de energia**. [S. l.], 2024. Disponível em: <https://www.celesc.com.br/tarifas-de-energia>. Acesso em: 6 jun. 2024.

CHAPLIN, Brian P. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. **Environmental Sciences: Processes and Impacts**, [s. l.], v. 16, n. 6, p. 1182–1203, 2014.

CHENG, Lihua; BI, Xuejun; NI, Yantao. Oilfield Produced Water Treatment by Ozone-Enhanced Flocculation. *In:* , 2011. **2011 International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring**. [S. l.]: IEEE, 2011. p. 1589–1593.

CLEMENTE, Joyce S.; FEDORAK, Phillip M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. **Chemosphere**, [s. l.], v. 60, n. 5, p. 585–600, 2005.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 393 de 08/08/2007. *In: RESOLUÇÃO CONAMA Nº 393 08/08/2007*, 2007. **Resolução CONAMA nº 393 de 08/08/2007**. [S. l.: s. n.], 2007. p. pp.3.

COSTA, Tamires Cristina *et al.* Evaluation of the technical and environmental feasibility of adsorption process to remove water soluble organics from produced water: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.], v. 208, n. August 2021, 2022.

COSTA, Sabryna I.G. *et al.* Towards the removal of soluble organic compounds present in oilfield produced water by advanced oxidation processes: Critical review and future directions. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 174, p. 608–626, 2023.

CRESPO, G; ANT, Maria; SANTOS, Bruno. Oil refinery hazardous effluents minimization by membrane filtration: An on-site pilot plant study. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 181, p. 762–769, 2016.

DAMAS PASCOAL, Mayra Stéphanie *et al.* Intensification of naphthenic acids removal by liquid-liquid extraction of synthetic offshore produced water using onboard fuel. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 182, n. November 2023, p. 11–19, 2024.

DATABASE, The Human Metabolome. **Showing metabocard for Cyclohexaneacetic acid (HMDB0031403)**. [S. l.], 2024. Disponível em: Cyclohexaneacetic acid. Acesso em: 13 jun. 2024.

DATABASE, The Human Metabolome. **Showing metabocard for Cyclohexanecarboxylic acid (HMDB0031342)**. [S. l.], 2024. Disponível em: <https://hmdb.ca/metabolites/HMDB0031342>. Acesso em: 13 jun. 2024.

DE CARVALHO NETO, Sálvio Lima *et al.* Evaluation of petroleum as extractor fluid in liquid-liquid extraction to reduce the oil and grease content of oilfield produced water. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 161, p. 263–272, 2022.

DECKWER, W. D. **Bubble column reactors**. John Wileyed. [S. l.: s. n.], 1991.

DEZOTTI, Marcia. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: [s. n.], 2008.

DONG, Jiayu *et al.* Performance of alkali and Cu-modified ZSM-5 during catalytic ozonation of polyvinyl alcohol in aqueous solution. **Environmental Science and**

Pollution Research, [s. l.], v. 30, n. 32, p. 78988–79000, 2023.

EIA, Energy Information Administration's. **United States produces more crude oil than any country, ever.** [S. l.], 2023. Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=61545#:~:text=Crude oil production in the,than 13.3 million b%2Fd>. Acesso em: 8 jun. 2024.

EKBLAD, M. *et al.* Influence of operational conditions and wastewater properties on the removal of organic micropollutants through ozonation. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 286, n. February, 2021.

EPELLE, Emmanuel I *et al.* Stabilisation of Ozone in Water for Microbial Disinfection. **Environments Article**, [s. l.], v. 9, n. 45, p. 1–19, 2022.

FERREIRA, Ana Rita *et al.* Feasibility study on produced water oxidation as a pretreatment at offshore platform. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 160, p. 255–264, 2022.

GABARDO, Irene Terezinha. **Caracterização Química E Toxicológica Da Água Produzida Descartada Em Plataformas De Óleo E Gás Na Costa Brasileira E Seu Comportamento Dispersivo No Mar.** 2007. 250 f. - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, [s. l.], 2007.

GALDEANO, Melicia Cintia *et al.* Efek temperatur dan pH pada ozon.pdf. [s. l.], p. 1–7, 2018.

GAMAL EL-DIN, Mohamed *et al.* Naphthenic acids speciation and removal during petroleum-coke adsorption and ozonation of oil sands process-affected water. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 409, n. 23, p. 5119–5125, 2011.

GARCIA-GARCIA, Erick *et al.* Ozone treatment ameliorates oil sands process water toxicity to the mammalian immune system. **Water Research**, [s. l.], v. 45, n. 18, p. 5849–5857, 2011.

GHAFOORI, Samira *et al.* New advancements, challenges, and future needs on treatment of oilfield produced water: A state-of-the-art review. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 289, n. November 2021, p. 120652, 2022.

GHUGE, Santosh P.; SAROHA, Anil K. Catalytic ozonation for the treatment of synthetic and industrial effluents - Application of mesoporous materials: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 211, p. 83–102, 2018.

GLAZE, William H; KANG, Joon Wun; CHAPIN, Douglas H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association**, [s. l.], v. 9, n. 9, p. 335–352, 1987.

GOGATE, Parag R.; PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: Hybrid methods. **Advances in Environmental Research**, [s. l.], v. 8, n. 3–4, p. 553–597, 2004.

GOMES DE MORAES, Sandra; SANCHES FREIRE, Renato; DURÁN, Nelson. Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes. **Chemosphere**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 369–373, 2000.

GOTTSCHALK, Christiane; LIBRA, Judy Ann; SAUPE, Adrian. Ozonation of Water and Waste Water. **Ozonation of Water and Waste Water**, [s. l.], 2009.

GOURICH, B. *et al.* Influence of operating conditions and design parameters on hydrodynamics and mass transfer in an emulsion loop-venturi reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 139–149, 2007.

GREWER, David M. *et al.* Naphthenic acids and other acid-extractables in water samples from Alberta: What is being measured?. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 408, n. 23, p. 5997–6010, 2010.

GRUBER, John B. *et al.* Energy-level structure and spectral analysis of $\text{Nd}^{3+}(4f^3)$ in polycrystalline ceramic garnet $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 96, n. 6, p. 3050–3056, 2004.

GU, Frank *et al.* Photocatalytic degradation kinetics of naphthenic acids in oil sands process-affected water: Multifactorial determination of significant factors. **Chemosphere**, [s. l.], v. 165, p. 10–17, 2016.

GUO, Lei *et al.* Catalytic ozonation of high-salinity wastewater using salt-resistant catalyst $\text{Fe-Bi}@ \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 49, n. September, p. 103160, 2022.

HARDING, Kevin *et al.* Decomposition of Ozone in Water. **Chemical Technology**, [s. l.], p. 6–10, 2013.

HE, Yuhe *et al.* Toxicity of untreated and ozone-treated oil sands process-affected water (OSPW) to early life stages of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). **Water Research**, [s. l.], v. 46, n. 19, p. 6359–6368, 2012.

HENDRIKSE, Maas *et al.* Treatment of oil sands process-affected waters using a pilot-scale hybrid constructed wetland. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 115, n. February, p. 45–57, 2018.

HIRAHARA, Yoshichika; IWATA, Kazuyoshi; NAKAMURO, Katsuhiko. Effect of Citric Acid on Prolonging the Half-life of Dissolved Ozone in Water. [s. l.], v. 7, n. 4, p. 90–94, 2019.

HOW, Zuo Tong *et al.* Ozone-activated peroxymonosulfate (O_3/PMS) process for the removal of model naphthenic acids compounds: Kinetics, reactivity, and contribution of oxidative species. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 109935, 2023.

HUANG, C J *et al.* Application of membrane technology on semiconductor wastewater

reclamation : A pilot-scale study. **Desalination**, [s. l.], v. 278, n. 1–3, p. 203–210, 2011.

HUANG, Rongfu *et al.* Assessment of ozonation reactivity of aromatic and oxidized naphthenic acids species separated using a silver-ion solid phase extraction method. **Chemosphere**, [s. l.], v. 219, p. 313–320, 2019.

HWANG, Geelsu *et al.* The impacts of ozonation on oil sands process-affected water biodegradability and biofilm formation characteristics in bioreactors. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 130, p. 269–277, 2013.

IBAMA. **Parecer Técnico nº 43/2017**. [S. l.: s. n.], 2017.

IRANI, Reza; KHOSHFETRAT, Ali Baradar; FOROUZESH, Mojtaba. Real municipal wastewater treatment using simultaneous pre and post-ozonation combined biological attached growth reactor: Energy consumption assessment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 104595, 2021.

ISLAM, Md Shahinoor *et al.* Prediction of naphthenic acid species degradation by kinetic and surrogate models during the ozonation of oil sands process-affected water. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 493, p. 282–290, 2014.

JERREY M. NEFF. **Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water**. [S. l.]: Elsevier, 2002.

JIMÉNEZ, Silvia *et al.* Produced water treatment by advanced oxidation processes. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 666, p. 12–21, 2019.

JIN, Xuewen *et al.* Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose : Combining biological processes with ultrafiltration , nanofiltration and reverse osmosis. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 1565–1574, 2013.

JIN, Xin *et al.* Polymer-flooding produced water treatment using an electro-hybrid ozonation-coagulation system with novel cathode membranes targeting alternating

filtration and in situ self-cleaning. **Water Research**, [s. l.], v. 233, n. 28, p. 119749, 2023.

JOHN C. MANKINS. **TECHNOLOGY READINESS LEVELS**. [S. l.], 2004.
Disponível em: http://www.artemisinnovation.com/images/TRL_White_Paper_2004-Edited.pdf.

KARAMAH, E. F. *et al.* Treatment of Tofu Industry's Wastewater Using Combination of Ozonation and Hydrodynamic Cavitations Method with Venturi Injector. **Journal of Physics: Conference Series**, [s. l.], v. 1198, n. 6, p. 062007, 2019.

KLAMERTH, Nikolaus *et al.* Effect of ozonation on the naphthenic acids' speciation and toxicity of pH-dependent organic extracts of oil sands process-affected water. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 506–507, p. 66–75, 2015.

KLEMZ, Ana Caroline *et al.* The use of oilfield gaseous byproducts as extractants of recalcitrant naphthenic acids from synthetic produced water. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 248, n. xxxx, p. 117123, 2020.

LANGLAIS, Bruno; RECKHOW, David A.; BRINK, Deborah R. **Ozone in Water Treatment: Application and Engineering**. Paris, France: CRC Press, 1991.

LEE, Yunho; VON GUNTEN, Urs. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate VI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 2, p. 555–566, 2010.

LI, Chao *et al.* The toxicity of oil sands process-affected water (OSPW): A critical review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 601–602, p. 1785–1802, 2017.

LIANG, Yu *et al.* Special Focus on Produced Water in Oil and Gas Fields. *In: FORMATION DAMAGE DURING IMPROVED OIL RECOVERY*. [S. l.]: Elsevier, 2018. p. 515–586.

LIU, Juncheng *et al.* Photocatalytic degradation of commercially sourced naphthenic

acids by TiO₂-graphene composite nanomaterial. **Chemosphere**, [s. l.], v. 149, p. 328–335, 2016.

LÓPEZ-LÓPEZ, A. *et al.* Influence of t-butanol and of pH on hydrodynamic and mass transfer parameters in an ozonation process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 46, n. 7, p. 649–655, 2007.

LOUZADA, Tamires Cristina Costa. **Adsorção e dessorção (mono e multicomponente) de compostos orgânicos solúveis presentes em água produzida de campos petrolíferos: estudo experimental e modelagem matemática**. 2023. - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), [s. l.], 2023.

M'ARIMI, M. M. *et al.* Recent trends in applications of advanced oxidation processes (AOPs) in bioenergy production: Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 121, p. 109669, 2020.

MAHMOUD, Amira; FREIRE, Renato S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Química Nova**, [s. l.], v. 30, n. 1, p. 198–205, 2007.

MARGAN, Swamy. Technology Focus: Water Management (December 2023). **Journal of Petroleum Technology**, [s. l.], v. 75, n. 12, p. 86–87, 2023.

MARTIN, Jonathan W. *et al.* Ozonation of Oil Sands Process-Affected Water Accelerates Microbial Bioremediation. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 44, n. 21, p. 8350–8356, 2010.

MATHESWARAN, Manickam; MOON, Il Shik. Influence parameters in the ozonation of phenol wastewater treatment using bubble column reactor under continuous circulation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 287–292, 2009.

MCQUEEN, Andrew D. *et al.* Photocatalysis of a commercial naphthenic acid in water

using fixed-film TiO₂. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 227, n. 5, 2016.

MESSELE, Selamawit Ashagre; CHELME-AYALA, Pamela; GAMAL EL-DIN, Mohamed. Catalytic ozonation of naphthenic acids in the presence of carbon-based metal-free catalysts: Performance and kinetic study. **Catalysis Today**, [s. l.], n. September 2019, p. 0–1, 2020.

MIKLOS, David B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, [s. l.], v. 139, p. 118–131, 2018.

OETJEN, Karl *et al.* Emerging analytical methods for the characterization and quantification of organic contaminants in flowback and produced water. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 15, n. March, p. 12–23, 2017.

OSPAR. Overview assessment of the implementation of OSPAR Recommendation 2001/1 for the management of produced water from offshore installations Offshore Industry Series. *In:* , 2001. **Anais [...]**. [S. l.: s. n.], 2001.

ÖSTMAN, Marcus *et al.* Effect of full-scale ozonation and pilot-scale granular activated carbon on the removal of biocides, antimycotics and antibiotics in a sewage treatment plant. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 649, p. 1117–1123, 2019.

PAPAGEORGIU, Alexandros *et al.* Effects of ozonation pretreatment on natural organic matter and wastewater derived organic matter – Possible implications on the formation of ozonation by-products. **Chemosphere**, [s. l.], v. 170, p. 33–40, 2017.

PATIL, Vishal V *et al.* Treatment of laundry wastewater containing residual surfactants using combined approaches based on ozone, catalyst and cavitation. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, [s. l.], p. 116594, 2020.

PEREIRA, Alberto S. *et al.* Ozonation degrades all detectable organic compound classes in oil sands process-affected water; an application of high-performance liquid

chromatography/obitrap mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, [s. l.], v. 27, n. 21, p. 2317–2326, 2013.

PÉREZ-ESTRADA, Leónidas A. *et al.* Structure–Reactivity of Naphthenic Acids in the Ozonation Process. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 45, n. 17, p. 7431–7437, 2011.

PETRE, Alice L *et al.* Influence of water matrix on copper-catalysed continuous ozonation and related ecotoxicity. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 163, p. 233–240, 2015.

PETROBRAS. **Relatório de Sustentabilidade**. [S. l.], 2022. Disponível em: [https://api.mziq.com/mzfilemanager/v2/d/25fdf098-34f5-4608-b7fa-17d60b2de47d/0fa73576-2e20-87f0-a444-18404076e4d2?origin=1. .](https://api.mziq.com/mzfilemanager/v2/d/25fdf098-34f5-4608-b7fa-17d60b2de47d/0fa73576-2e20-87f0-a444-18404076e4d2?origin=1.)

PIGNATELLO, Joseph J.; OLIVEROS, Esther; MACKAY, Allison. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

PROTECTION, AGENCY ENVIRONMENTAL. Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Manual. *In:* , 1999, United States. **EPA**. United States: [s. n.], 1999.

QUAGRAINE, E. K.; HEADLEY, J. V.; PETERSON, H. G. Is biodegradation of bitumen a source of recalcitrant naphthenic acid mixtures in oil sands tailing pond waters?. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 671–684, 2005.

QUINLAN, Patrick James; TAM, Kam Chiu. Water treatment technologies for the remediation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 279, p. 696–714, 2015.

RAJORIYA, Sunil *et al.* Treatment of textile dyeing industry effluent using

hydrodynamic cavitation in combination with advanced oxidation reagents. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 344, p. 1109–1115, 2018.

REAUNGOAT, Julien. **Etude d ' un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l ' ozone . Application au traitement d ' effluents aqueux industriels .** INSA Toulouse: [s. n.], 2007.

RIEBEL, Alexander H. *et al.* Ozonation of Carbon-Nitrogen Double Bonds. I. Nucleophilic Attack of Ozone 1. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 82, n. 7, p. 1801–1807, 1960.

SARRON, Elodie; GADONNA-WIDEHEM, Pascale; AUSSÉNAC, Thierry. Ozone Treatments for Preserving Fresh Vegetables Quality: A Critical Review. **Foods**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 605, 2021.

SCAFUTTO, Rebecca Del'Papa Moreira; SOUZA FILHO, Carlos Roberto de. Quantitative characterization of crude oils and fuels in mineral substrates using reflectance spectroscopy: Implications for remote sensing. **International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation**, [s. l.], v. 50, p. 221–242, 2016.

SCHMITT, Alice *et al.* Ozonation using hollow fiber contactor technology and its perspectives for micropollutants removal in water: A review. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 729, p. 138664, 2020.

SCOTT, Angela C. *et al.* Ozonation of oil sands process water removes naphthenic acids and toxicity. **Chemosphere**, [s. l.], v. 71, n. 1, p. 156–160, 2008.

SHAHIDI, Dariush; ROY, René; AZZOUZ, Abdelkrim. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants – Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 174–175, p. 277–292, 2015.

SMEDA, Akram *et al.* An efficient integrative method for a sustainable environmental management of produced water: Application on the Zelten oil field, sirte basin, Libya.

Kuwait Journal of Science, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 100140, 2024.

SNIS. **Série Histórica Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento**. [S. l.], 2022. Disponível em: <http://app4.mdr.gov.br/serieHistorica/#>. Acesso em: 15 jun. 2024.

SOTELO, J. L. *et al.* Henry's law constant for the ozone-water system. **Water Research**, [s. l.], v. 23, n. 10, p. 1239–1246, 1989.

SOUZA, J. S.B. *et al.* Removal of oil contents and salinity from produced water using microemulsion. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 38, n. May, 2020.

SPEIGHT, J. G. Naphthenic Acids in Petroleum, High Acid Crudes. *In*: ELSEVIER. [S. l.: s. n.], 2014. p. 1–29.

STYLIANOU, Stylianos K.; KOSTOGLU, Margaritis; ZOUBOULIS, Anastasios I. Ozone Mass Transfer Studies in a Hydrophobized Ceramic Membrane Contactor: Experiments and Analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 55, n. 28, p. 7587–7597, 2016.

SUH, Jung Ho; MOHSENI, Madjid. A study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide. **Water Research**, [s. l.], v. 38, n. 10, p. 2596–2604, 2004.

VAIOPOULOU, Eleni; MISITI, Teresa M.; PAVLOSTATHIS, Spyros G. Removal and toxicity reduction of naphthenic acids by ozonation and combined ozonation-aerobic biodegradation. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 179, p. 339–347, 2015.

VON GUNTEN, Urs. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, [s. l.], v. 37, n. 7, p. 1443–1467, 2003.

WALSH, John M.; VANJO-CARNELL, James; HUGONIN, Jarid. Understanding water soluble organics in upstream production systems. **Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, [s. l.], v. 4, p. 3087–3113, 2014.

WANG, Chengjin *et al.* Comparison of UV/hydrogen peroxide, potassium ferrate(VI), and ozone in oxidizing the organic fraction of oil sands process-affected water (OSPW). **Water Research**, [s. l.], v. 100, p. 476–485, 2016.

WANG, Nan *et al.* Impact of Ozonation on Naphthenic Acids Speciation and Toxicity of Oil Sands Process-Affected Water to *Vibrio fischeri* and Mammalian Immune System. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 47, n. 12, p. 6518–6526, 2013.

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 401, p. 126158, 2020.

WESCHENFELDER, S. E. *et al.* Influence of the use of surfactants in the treatment of produced water by ceramic membranes. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 32, n. July, p. 100955, 2019.

XIAO, Hua *et al.* Effect of manganese ion on the mineralization of 2,4-dichlorophenol by ozone. **Chemosphere**, [s. l.], v. 72, n. 7, p. 1006–1012, 2008.

ZHANG, Ying *et al.* Application of UV-irradiated Fe(III)-nitrilotriacetic acid (UV-Fe(III)NTA) and UV-NTA-Fenton systems to degrade model and natural occurring naphthenic acids. **Chemosphere**, [s. l.], v. 179, p. 359–366, 2017.

ZHANG, Huanxin *et al.* Environmentally relevant concentrations of naphthenic acids initiate intestinal injury and gut microbiota dysbiosis in marine medaka (*Oryzias melastigma*). **Aquatic Toxicology**, [s. l.], v. 273, n. June, p. 106996, 2024.

ZHANG, Lei; ZHANG, Yanyan; GAMAL EL-DIN, Mohamed. Integrated mild ozonation with biofiltration can effectively enhance the removal of naphthenic acids from hydrocarbon-contaminated water. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 678, p. 197–206, 2019.

ZHENG, Jisi *et al.* Offshore produced water management: A review of current practice

and challenges in harsh/Arctic environments. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 104, n. 1–2, p. 7–19, 2016.

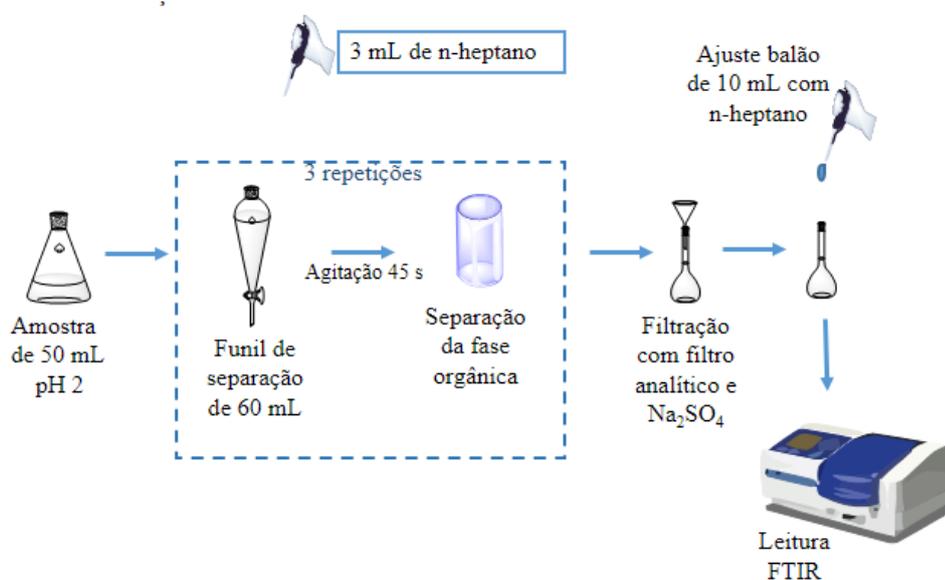
APÊNDICE A

A.1 Quantificação de ácidos naftênicos por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Shimadzu modelo IRAffinity-1s).

Para a análise, realizou-se a extração de 50 mL de amostra com n-heptano, armazenando a fase orgânica em um frasco com tampa. Após o processo de extração, a fase orgânica foi filtrada em filtro analítico contendo sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro, para a remoção da umidade residual, e o filtrado foi recolhido em um balão de 10 mL. O frasco onde estava a fase orgânica e o filtro foram lavados com n-heptano até completar o volume do balão.

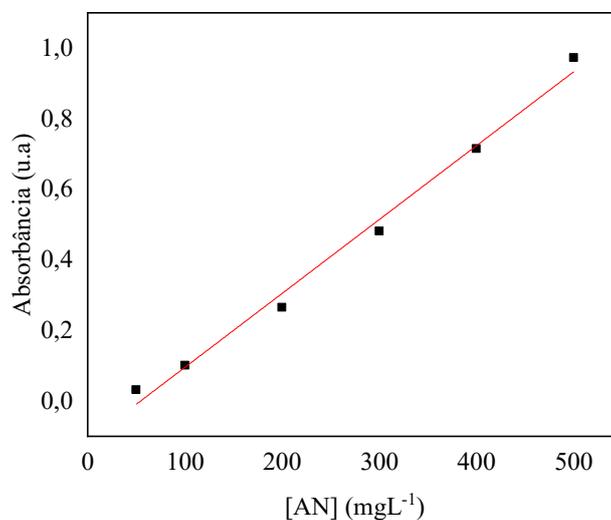
Com a amostra extraída, a leitura da absorbância foi feita no FTIR na faixa de 1800 a 1600 cm^{-1} , utilizando uma cápsula selada, com janelas de KBr ou SeZn, com espaçamento de 1 mm, a ilustração do processo pode ser visualizada na Figura A.1a. Para o ácido ciclohexanocarboxílico, a absorbância máxima observada foi em 1708 cm^{-1} . A curva de calibração, na faixa de 50 a 500 mg L^{-1} , utilizada para a quantificação do modelo de ácido naftênico estudado, é apresentada na Figura A.1b. E para quantificação dos ANs AP sintética bicomponente a curva de calibração está apresentada na Figura A.1c

Figura A.1 - Representação esquemática da análise de quantificação de ácidos naftênicos de água produzida sintética por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.



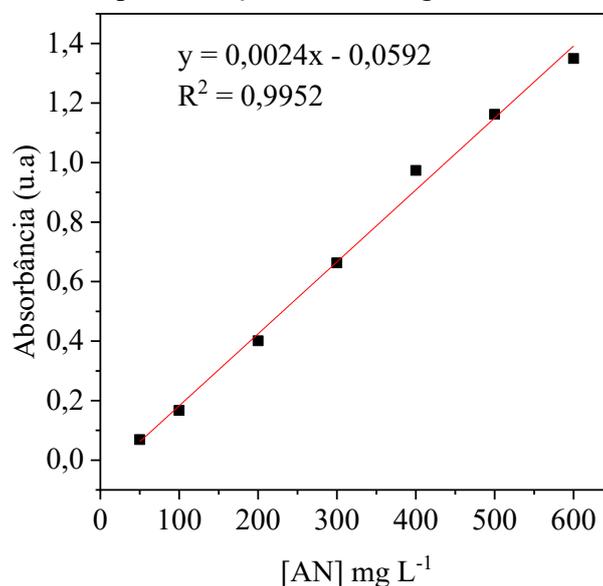
Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura A.1b - Curva de calibração entre a absorbância e concentração do ácido ciclohexanocarboxílico (mg L^{-1}) por *FTIR*. Inclinação: 0,0021; Ordenada na origem: -0,1130; R^2 : 0,991; Limite de detecção: $42,9 \text{ mg L}^{-1}$, Limite de quantificação: $143,22 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

Figura A.1c - Curva de calibração entre a absorbância e concentração total dos ácidos ciclohexanocarboxílico e ciclohexanoacético (mg L^{-1}) por *FTIR*. Inclinação: 0,0024; Ordenada na origem: -0,0592; R^2 : 0,9952; Limite de detecção: $12,263 \text{ mg L}^{-1}$, Limite de quantificação: $40,875 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: Elaborado pela autora (2024).

A.2 Determinação do teor de óleos e graxas por espectrofotometria – Horiba OCMA-350

Esse equipamento oferece um intervalo de leitura de 0 a 200 mg L⁻¹, sendo a análise realizada através da absorção de energia na faixa de comprimento de onda de 3,4 e 3,5 µm. Como a água também absorve energia nesta faixa, utilizou-se nas análises um solvente insolúvel em água, o S-316, que é um composto à base de cloro-fluor-carbono (CFC) e não absorve energia nesta faixa de comprimento de onda. Tendo em vista que o equipamento identifica as ligações carbono-hidrogênio presentes na amostra avaliada, a limpeza das vidrarias empregadas durante os ensaios e nas análises foi fundamental para a obtenção de resultados consistentes. Inicialmente, toda a vidraria foi lavada com querosene, visando à remoção do excesso de material orgânico; em seguida, lavada com água e detergente, enxaguando bastante ao final da lavagem. Na sequência, foi seca com álcool, acetona e ar comprimido, nesta ordem, e rinsadas com o solvente S-316.

Para a análise, realizou-se a extração de 50 mL de amostra de AP real com solvente S-316, seguindo as seguintes etapas:

Transferiu-se a amostra de 40 mL de AP real (realizou-se cálculo de diluição para 50 ml de amostra), com o pH ajustado para 2,0, para um funil de separação de 250 mL;

Separou-se três parcelas de solvente, respectivamente 20, 15 e 15 mL. Utilizou-se a primeira parcela para rinsar o frasco de amostragem, visando à completa remoção de óleo eventualmente aderido às paredes;

Adicionou-se o solvente no funil de separação e procedeu-se a extração mediante a homogeneização da mistura formada (água/solvente) utilizando uma mesa agitadora (120 rpm), durante 2 min, permitindo a saída dos vapores;

Aguardou-se a completa separação das fases, por aproximadamente 5 min;

Drenou-se a fase orgânica para um balão volumétrico de 50 mL, utilizando um funil de vidro contendo no seu interior um papel filtro Whatman nº 41, com 10 g de sulfato de sódio anidro P.A., a fim de reter a água remanescente na fase orgânica;

Repetiu-se o processo de extração com as duas parcelas de solvente remanescentes de 15 mL cada;

Após a extração, o balão de 50 mL foi avolumado com o solvente para leitura da amostra no equipamento Horiba.

A eficiência de remoção obtida na etapa de tratamento foi calculada pela Eq.

A.2.

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{(\text{concentração inicial}) - (\text{concentração final})}{\text{concentração inicial}} \cdot 100 \quad (\text{A.2})$$

A.3 Determinação do teor de óleos e graxas pelo método gravimétrico SM 5520-B

O teor de óleos e graxas, para enquadramento na resolução do CONAMA N° 393/2007, e que é atualmente requisitado pelo IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis), deve ser quantificado pelo método gravimétrico descrito pela norma 5520-B (sem adsorção em sílica) do Standard Methods.

Em síntese, realiza-se a extração de 1 L de amostra de água produzida utilizando n-hexano (> 99,9%) como fluido extrator em pH 2. Para a completa extração da amostra, três alíquotas de 30 mL de n-hexano foram utilizadas. Após a extração, a fase orgânica foi drenada em um funil analítico contendo papel de filtro umedecido com n-hexano e 10 g de sulfato de sódio anidro P.A. Este filtrado foi recolhido dentro de um balão de ebulição previamente pesado. Em seguida, o solvente foi destilado a 85°C e o balão resfriado em dessecador até atingir a temperatura ambiente, para nova pesagem. Com as massas determinadas nesta etapa, mais o volume da amostra, torna-se possível determinar a concentração de óleos e graxas, em unidades de massa por volume (mg L^{-1}), utilizando a Equação A.3

$$TOG = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (\text{A.3})$$

onde TOG é o teor de óleos e graxas, em mg L^{-1} ; m_2 é a massa final do balão de destilação, em mg; m_1 é a massa inicial do balão de destilação, em mg; $(m_2 - m_1)$ é a massa de material extraído, em mg; V é o volume de amostra, em L.