UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

VANESSA AUGUSTA PIRES DE MACEDO

**Tratamento de água de produção de petróleo através de
membranas e processos oxidativos avançados**

Lorena-SP

2009

VANESSA AUGUSTA PIRES DE MACEDO

**Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e
processos oxidativos avançados**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de
Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Catalíticos e
Biocatalíticos

Orientador: Prof. Dr. Luis Fernando Figueiredo Faria

Lorena- SP

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Universitária
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Macedo, Vanessa Augusta Pires de

Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados / Vanessa Augusta Pires de Macedo ; orientador Luís Fernando Figueiredo Faria.—Lorena : 2009.

92 p: fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Catalíticos e Biocatalíticos) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

1. Água de petróleo 2. Membranas de separação 3. Processos oxidativos avançados (POA) 4. Coagulação/Floculação. I. Título.

628.16.0 - CDU

DEDICATÓRIA

A Deus.

Aos meus pais Augusto e Aparecida.

As minhas irmãs Jacqueline e Jéssica.

A todos aqueles que nunca deixaram de me apoiar.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todo o bem que tem me feito e sustentado meus pés durante as adversidades e guiar meus passos. E hoje, por ter me ajudado a cumprir mais uma etapa de minha vida.

Aos meus pais, Augusto e Aparecida, por terem me ensinado que vale a pena lutar pelos nossos sonhos e por todo o apoio para que eu chegasse onde hoje estou.

As minhas irmãs, Jacqueline e Jéssica, pelo amor, amizade e companheirismo.

A minha família lorenense (Rosana, Luciano, Tabata, Tassiane e Tayná Alves) e a guaratinguetaense (tias Dalva e Cássia Cavalcanti da Silva), por terem me acolhido como uma filha/irmã ou sobrinha (tia Cássia).

Ao meu amigo-irmão Rodrigo Neder Alvarenga pelo companheirismo e amizade. Não há palavras que expressem o quanto foi importante tê-lo ao meu lado durante o mestrado.

A Transpetro e a Petrobras pelo apoio financeiro, em especial a C. A. Agostini (Tebar); João Eugênio Avelar (Tebar) e Vânia Santiago (Cenpes).

A Capes pelo fornecimento da bolsa de pesquisa.

A Ana Luisa, Gleydson e Camila que juntos formavam a equipe do laboratório, em especial a Camila por ter realizado minhas últimas análises e a Leonardo pelo apoio na finalização do trabalho.

A Escola de Engenharia de Lorena pela oportunidade de realizar o curso de mestrado.

A COPG pelo apoio e incentivo.

Ao Prof. Luis F. Figueiredo Faria pela orientação, paciência e amizade.

Aos professores doutores Antonio Carlos Teixeira; Amílcar Machulek Jr e Hécio José Izário Filho por todo apoio durante a realização deste trabalho.

A todos os meus professores e mestres.

Aos meus companheiros da VWS Brasil pela amizade, compreensão e apoio nos momentos onde eu pensava jamais conseguir terminar este trabalho.

A todos os meus amigos e a CCB de Caraguatatuba por terem compreendido minha ausência durante o período do mestrado.

A toda equipe da Escola de Engenharia de Lorena.

RESUMO

MACEDO, V., **Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

A exploração de petróleo é uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna e seus derivados tem inúmeras aplicações em relação processos industriais. A água que é separada do petróleo é chamada água de produção de petróleo. A composição da água de produção de petróleo é muito complexa, sendo a alta salinidade sua característica marcante podendo chegar a 120 g .L⁻¹. em cloretos. Devido ao volume e a complexidade da água de produção de petróleo o seu tratamento é um grande problema para as indústrias petrolíferas. Neste trabalho foi possível concluir que a combinação das técnicas de coagulação/floculação, microfiltração e processos oxidativos avançados (TiO₂/UV/H₂O₂) foi eficiente para a remoção de fenol da água de produção de petróleo. Na etapa de coagulação/floculação o tempo de repouso, a interação entre o agente coagulante e o pH assim como a interação dos três parâmetros analisados foi estatisticamente significativa para remoção de turbidez considerando um grau de 95% de confiança. Nesta etapa a maior redução de turbidez foi obtida utilizando PAC como agente coagulante em pH 3 e tempo de repouso da amostra de 10 min. A seqüência de tratamentos proposta (coagulação/floculação; membranas; POAs) não se mostrou economicamente viável devido à necessidade de remoção do TiO₂ no final do processo.

Palavras chave: Água de petróleo. Coagulação/floculação. Membranas de separação. Processos oxidativos avançados (POA).

ABSTRACT

MACEDO, V. **Treatment of produced-water by membranes and advanced oxidative processes**. 2009, 98 f. Dissertation (Master of Science in Chemical Engineering) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

Oil exploration is one of the most important industrial activities of modern society and their products have numerous applications in industrial process. The water that is separated from oil production is called produced water. The composition of this water is very complex, high salinity and phenol are its principal characteristics, chlorides may reach 120 g.L^{-1} . Due to the volume and complexity of the produced water its treatment is the major problem of the oil industries. In this study it was concluded that the combination of the techniques of coagulation / flocculation, microfiltration and advanced oxidation processes ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) was efficient for phenol removal. During the coagulation / flocculation step, the rest time, the interaction between coagulant agent and pH as well as the interaction of the three analyzed parameters was significant for turbidity removal considering a 95% of confidence. At this stage the greatest reduction of turbidity was obtained using PAC as coagulant agent at pH 3 and 10 minutes sample of rest time. The proposed treatment sequence (coagulation / flocculation; membranes; AOPs) was not economically viable due to necessity of TiO_2 removal at the end of the process..

Keywords: Produced water. Coagulation/flotation. Membranes of separation. Advanced oxidative process (AOP).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema representando o processo de separação por membranas: força motriz e transporte em membranas densas e porosas.....	26
Figura 2 - Representação esquemática dos fluxos em uma membrana.....	27
Figura 3 - Comparação entre a filtração convencional (“ <i>dead end filtration</i> ”) e a filtração em fluxo cruzado (“ <i>cross flow filtration</i> ”) ou filtração tangencial.....	31
Figura 4 - Camada gel e perfil de concentração para uma membrana	32
Figura 5 - Fenômeno da polarização da concentração.	33
Figura 6 - Queda de fluxo permeado ocasionado com o tempo pelo fenômeno de polarização de concentração e incrustações “ <i>fouling</i> ”.....	34
Figura 7 - Mecanismo simplificado para a fotoativação do TiO_2	41
Figura 8 – Foto do sistema de coagulação/floculação.	54
Figura 9 – Sistema de membranas utilizado na microfiltração.	56
Figura 10 – Espectro de Transmitância do poço de quartzo do foto-reator.....	57
Figura 11 – Diagrama esquemático do reator fotoquímico.....	57
Figura 12 – Sistema de foto-reação utilizado nos processos oxidativos avançados.	58
Figura 13 – Espectro de emissão de lâmpadas Philips HPLN HP.	59
Figura 14 – Gráfico comparativo dos ensaios de flotação.	63
Figura 15 – Gráfico de Pareto dos testes de coagulação/floculação/flotação utilizando como resposta a redução de turbidez, com 95% de confiança.....	64
Figura 16 – Curva de contorno para redução de turbidez em função do polieletrólito e do sulfato de alumínio.....	65
Figura 17 – Gráfico de Pareto dos ensaios de otimização da etapa de coagulação/floculação para o planejamento fatorial completo 2^2	67
Figura 18 – Gráfico de Pareto dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio isolados.....	69
Figura 19 – Curvas de contorno dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio isolados.....	70
Figura 20 – Gráfico de Pareto dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC ou sulfato de alumínio juntamente com o polieletrólito.	72

Figura 21 – Curvas de contorno de polieletrólito versus PAC dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio na presença de polieletrólito.	73
Figura 22 – Curvas de contorno de polieletrólito versus pH dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio na presença de polieletrólito.	73
Figura 23 – Curvas de contorno de pH versus PAC dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio na presença de polieletrólito.	74
Figura 24 – Permeabilidades hidráulica e da água de produção pré-tratada por coagulação/floculação.	75
Figura 25 – Comparação do COT e da turbidez da água de petróleo bruta e após os tratamentos de coagulação/floculação (C/F) e membranas (permeado).	77
Figura 26 – Variação do fluxo permeado no processo de microfiltração da água de produção após etapas de limpeza.	79
Figura 27 – Gráfico de Pareto para a remoção de fenol durante o processo fotocatalítico.	82
Figura 28 – Curva de contorno para redução de fenol, considerando a interação entre a concentração de TiO_2 e pH.	83
Figura 29 – Curva de contorno considerando a interação entre a concentração de TiO_2 e H_2O_2	83
Figura 30 – Gráfico de Pareto para a remoção de COT durante o processo fotocatalítico.	84
Figura 31 – Curva de contorno para redução de COT , considerando a interação entre a concentração de TiO_2 e H_2O_2	85
Figura 32 – Curva de contorno para redução de COT , considerando a interação entre a concentração de TiO_2 e pH.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diâmetro de poros e exemplos do uso de membranas (Nóbrega et al., 2003)...	28
Tabela 2 - Processos de separação com membranas comerciais.....	29
Tabela 3 - Técnicas para melhorar o fluxo de permeado.	37
Tabela 4 – Caracterização da água de produção.	60
Tabela 5 – Variáveis de controle e seus respectivos níveis para o planejamento experimental dos testes preliminares.	61
Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} utilizado na etapa preliminar de coagulação/floculação/flotação.	62
Tabela 7 - Novo planejamento de experimentos, fatorial completo 2^2 com triplicata no ponto central.....	66
Tabela 8 - Planejamento fatorial completo 2^2 utilizando como variáveis de controle o polieletrólito e o sulfato de alumínio.	66
Tabela 9 – Níveis das variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 avaliando os coagulantes PAC ou sulfato de alumínio (SA) isolados.	68
Tabela 10 - Redução de turbidez nos ensaios de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio.....	68
Tabela 11 – Níveis das variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 avaliando os coagulantes PAC ou sulfato de alumínio (SA) na presença de polieletrólito.	71
Tabela 12 - Redução de turbidez nos ensaios de coagulação/floculação utilizando PAC ou sulfato de alumínio juntamente com o polieletrólito.	71
Tabela 13 – Caracterizações da água de produção bruta, tratada por coagulação/floculação e permeada por membrana.	76
Tabela 14 – Variáveis de controle e respectivos níveis usados para os experimentos do processo fotocatalítico.....	80

Tabela 15 – Matriz do planejamento fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central aplicada no processo fotocatalítico e respectivas variáveis de respostas.....	80
Tabela 16 – Comparação dos valores de COT, fenol e pH antes e após o tratamento da água de petróleo.	86

LISTA DE SIGLAS

BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CI	Carbono Inorgânico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CT	Carbono Total
D	Diálise
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ED	Eletrodiálise
EPS	Substâncias Poliméricas Extracelulares (Extracellular Polymeric Substances)
ICP/AES	Espectrometria de Absorção Atômica com Detector de Chama ou Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
MF	Microfiltração
NDIR	Infravermelho Não-Dispersivo
NF	Nanofiltração
NOM	Materiais Orgânicos Naturais (Natural Organic Matters)
OI	Osmose Inversa
PAC	Policloreto de Alumínio
PC	Pré-Coagulação
PEI	Polieterimida

PG	Permeação Gasosa
POAs	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Miligrama por litro
PV	Pervaporação
S A	Sulfato de Alumínio
THM	Trihalometanos
UF	Ultrafiltração
UV	Radiação Ultravioleta
WAC	Cloro-Sulfato de Alumínio Parcialmente Hidrolisado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1. Coagulação/Floculação	22
2.2. Processos de Separação por Membranas.....	25
2.2.1. Morfologia das Membranas	28
2.2.2. Modos Operacionais em Membranas.....	30
2.2.3. Camada Gel	31
2.2.4. Polarização de Concentração e Incrustações.....	32
2. 3. Processos Oxidativos Avançados	38
2. 3.1. Processos Oxidativos Heterogêneos.....	39
3. OBJETIVOS.....	47
3.1 Objetivo Geral.....	47
3.2. Objetivos Específicos	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1. Efluente	48
4.2. Materiais e Equipamentos.....	48
4.3. Métodos Analíticos.....	49
4.3.1. Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)	49
4.3.2. Determinação de Sólidos Totais.....	50
4.3.3. Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)	50
4.3.4. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	50
4.3.5. Determinação do Teor de Óleos e Graxas	51

4.3.6. Determinação do Teor de Nitrogênio Amoniacal.....	51
4.3.7. Determinação do Teor de Sulfeto	51
4.3.8. Determinação da Concentração de Compostos Fenólicos.....	52
4.3.9. Determinação da Concentração de Metais	52
4.3.10. Determinação de Cloretos	52
4.3.11. Determinação de Turbidez.....	52
4.3.12. Determinação do pH.....	53
4.3.13. Determinação do H ₂ O ₂ Residual.....	53
4.3.14. Determinação de Sólidos Voláteis e Fixos Totais	53
4.4. Experimentos preliminares do tratamento da água de petróleo por	54
4.5. Avaliação das influências das variáveis de controle durante a etapa de.....	55
4.6. Processo de Separação por Membranas de Microfiltração	55
4.7. Processos oxidativos avançados (TiO ₂ /UV)	56
4.7.1. Actinometria	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Caracterização da Água da Produção.....	60
5.2. Experimentos preliminares de tratamento da água de petróleo por Coagulação/Floculação	61
5.3. Avaliação das Influências das Variáveis de Controle Durante a Etapa de Coagulação/Floculação	67
5.4. Tratamento da Água de Produção Após Coagulação/Floculação por Membranas de Microfiltração	74
5.5. Tratamento da Água de Produção Permeada por Membranas Através do Processo Oxidativo Fotocatalítico.....	79

5.5.1. Análises Estatísticas do Processo Redutivo Para a Variável de Resposta	
Redução de Fenol.	81
5.5.2. Análises Estatísticas do Processo Redutivo Para a Variável de Resposta	
Redução de COT.	83
6. CONCLUSÕES	88
REFERÊNCIAS	89

1. INTRODUÇÃO

Para garantir a qualidade de vida das gerações futuras faz-se necessário preservar o meio ambiente. Neste sentido a água tem papel primordial, pois é de extrema importância no ciclo de vida de animais e vegetais. Sendo assim, o homem vem buscando tecnologias que garantam a qualidade da água, bem como a recuperação de fontes já degradadas.

De forma a minimizar o impacto ambiental das indústrias, os órgãos ambientais (Federal, Estadual e Municipal) atualmente vem adotando normas de descarte de efluentes cada vez mais rígidas. Muitas indústrias produzem compostos de alta toxicidade e, estes produtos estarão presentes em seus rejeitos, como é o caso da indústria petrolífera. Os efluentes geralmente apresentam composições complexas e muitas dessas águas não são biodegradáveis ou apresentam baixo índice deste, inviabilizando a aplicação de processos convencionais como o tratamento biológico.

As indústrias químicas e petroquímicas são tidas como as grandes vilãs do meio ambiente devido às condições da água residual (efluente) que geram em seus processos. As indústrias de exploração de petróleo geram uma grande quantidade de efluente ao longo de exploração com um alto custo para sua disposição ou tratamento. (FAKSNESS et al, 2004).

Mais especificamente, a água de produção de petróleo, ou simplesmente água de produção, pode ser considerada a corrente com maior volume de efluente no processo de produção e exploração do petróleo (UTIVIK, 1999). A água de produção tem como característica alta concentração de sais, tais como cloretos, sulfatos e carbonatos, gerando um efluente de composição complexa contendo óleo disperso, metais dissolvidos, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, fenol entre outros (GRIGSON et al, 2000; CAMPOS et al., 2002).

Assim, a disposição da água de petróleo tem um custo significativo bem como as tecnologias para o seu tratamento que atendam à legislação. Dentro deste contexto, este trabalho visa estabelecer uma tecnologia alternativa para o tratamento da água de produção através da combinação dos processos de coagulação/ floculação, filtração por membranas e processos oxidativos avançados.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A exploração de petróleo é uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna e seus derivados tem inúmeras aplicações em relação aos processos industriais. Devido à necessidade de suprir a crescente demanda pelo produto, a exploração do petróleo em plataformas marítimas (*offshore*) tem aumentado nas últimas décadas devido à depreciação dos poços de petróleo em terra (*onshore*). No entanto o suprimento da demanda mundial de petróleo tem causado prejuízos ao meio ambiente e o principal deles se refere à água de produção de petróleo (OLIVEIRA, 2005; ÇAKMAKCI, 2008).

Como estes poços estão sob águas marítimas, grandes quantidades de água são extraídas junto com o petróleo. O volume desse resíduo pode chegar a 70% de todo o efluente gerado durante a produção de petróleo e ser de 7 a 10 vezes maior que o petróleo extraído num determinado poço (OLIVEIRA et al., 2005; DÓREA et al., 2007).

A água é separada do petróleo ou gás no topo do vaso de produção. Enquanto 65% desta água é reinjetada no vaso para manter a pressão do mesmo, 30% do total desta água pode ser injetado no poço para disposição final, se houver condições geológicas adequadas, e o restante é descartado nas águas superficiais (OLIVEIRA et al., 2005; ÇAKMAKCI et al., 2008).

Os termos água de produção de petróleo, água de petróleo, água de formação (de petróleo), água produzida e licor de petróleo são utilizados para se referir à água extraída junto com o petróleo (DANIELS e MEANS, 1989; STROMGREN et al. 1994, UTIVIK, 1999; WOODALL et al., 2003; OLIVEIRA et al. 2005; ÇAKMAKCI et al., 2008).

A composição da água de produção de petróleo é muito complexa, dependendo da sua origem pode conter uma grande variedade de substâncias químicas como sais

orgânicos, óleo e graxas, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, metais e, ocasionalmente, materiais radioativos. Uma característica marcante da água de petróleo oriunda das operações *offshore* é a sua alta salinidade (SOMMERVILLE et al., 1987; DANIELS e MEANS, 1989; HENDERSON et al, 1999; WOODALL, 2003; OLIVEIRA et al., 2005; DÓREA, 2006) que, expressa por íons cloreto (Cl^-), pode chegar a 120 g L^{-1} (CAMPOS et al., 2002).

A água não reinjetada nos vasos de produção carece de tratamento. Ocasionalmente a mesma água também deve ser tratada devido ao impacto que pode causar sobre a composição do reservatório (ÇAKMAKCI et al., 2008). O impacto do descarte de água de produção de petróleo em canais marítimos e baías é maior que em outras áreas, pois a queda de fluxo aliada as suas características (alta turbidez, alta concentração de material orgânico etc.) facilitam a persistência de hidrocarbonetos e outras substâncias orgânicas na coluna de água (DANIELS e MEANS, 1990). A composição da água de produção de petróleo é variável em função das características do poço de onde é extraída como o tipo, a idade entre outros (ÇAKMAKCI et al., 2008).

Devido ao volume e a complexidade da água de produção de petróleo o seu tratamento é um grande problema para as indústrias petrolíferas que estimulam o desenvolvimento de tecnologias em relação ao tratamento da mesma. Diversos estudos tem sido realizados para desenvolver uma tecnologia adequada para o tratamento deste resíduo tais como coagulação/floculação, acidificação, filtração, processos de separação por membranas, processos oxidativos avançados (POAs) e tratamento biológico (CAMPOS et al., 2002; AZEVEDO et al., 2004; ÇAKMAKCI et al., 2008). Entretanto, estes processos utilizados isoladamente são ineficazes para tratar este resíduo em sua

totalidade (LEFEBVRE e MOLETTA, 2006). Portanto, para tratar a água de petróleo com eficiência é necessário combinar duas ou mais tecnologias (ÇAKMAKCI et al., 2008).

Um exemplo de aplicação de sistema integrado promissor é citado por Campos e colaboradores (2002), sendo proposto o uso combinado de processos de separação por membranas e sistema biológico convencional, visando a degradação da água de petróleo. Os autores mostraram que tal processo foi efetivo para a remoção de fenol e nitrogênio amoniacal, apresentando uma redução da carga orgânica expressa em valores de carbono orgânico total, (COT) de 386 mg.L^{-1} para 45 mg.L^{-1} .

Visando encontrar uma tecnologia adequada para o tratamento da água de petróleo, este trabalho propõe a combinação das seguintes tecnologias: coagulação/floculação, processos de separação por membranas (microfiltração) e processos oxidativos avançados ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). Neste capítulo será feita uma revisão das técnicas propostas.

2.1. Coagulação/Floculação

Segundo Hammer (1979) uma grande variedade de substâncias encontradas em águas poluídas e que provocam turbidez não é capaz de decantar compostos que causam coloração, como por exemplo, partículas de argila, organismos microscópicos e outros tipos de matéria orgânica provenientes de despejos municipais ou da decomposição da matéria de vegetais. Muitas destas substâncias possuem natureza coloidal.

As dispersões coloidais são misturas heterogêneas em que as partículas do disperso podem ser agregadas de átomos, íons ou moléculas, macromoléculas ou macroíons, sendo o diâmetro das partículas do disperso entre $10\text{\AA}$ e $1000\text{\AA}$. Assim, a alteração no pH, tanto na força iônica da solução como nos tipos de íons presentes, influencia significativamente

na floculação, o que interfere na agregação das partículas (SETA e KARATHANASIS, 1997).

Os colóides, de forma geral, podem ser classificados em hidrófilos e hidrófobos. O primeiro apresenta cargas positiva e negativa, ou não apresentam carga, tendo em torno de si uma camada de moléculas de água adsorvidas, o que dificulta sua complexação. O segundo apresenta cargas positivas ou negativas se mantendo em suspensão devido aos choques entre suas moléculas e as da água, assim como seu reduzido tamanho.

As partículas coloidais estão sujeitas a duas forças distintas: uma de repulsão, devido às suas cargas semelhantes, e outra de atração, devido às forças de Van der Waals. As cargas elétricas presentes na dispersão servem para manter os colóides estáveis quando as partículas igualarem suas cargas elétricas. Para que a força de atração seja maior que a de repulsão é necessário a introdução de íons que estabeleçam um elo entre partículas de cargas iguais e energia para que haja maior número de colisões entre as moléculas. Se essas partículas forem eliminadas pela adição de um eletrólito ou por uma dispersão coloidal de carga oposta, irão precipitar e a dispersão coloidal será destruída. Para tanto, podem ser usados agentes coagulantes introduzidos ao meio sob agitação (KOBLITZ, 1998; GIULIETTI et al, 2001; BARROS e NOZAKI, 2002).

A coagulação é um processo de tratamento que consiste na alteração das propriedades físicas ou químicas de colóides ou partículas suspensas, tendo em vista a aglomeração destes em flocos com tamanho grande o suficiente para serem removidos por sedimentação e/ou filtração. As partículas desestabilizadas pela ação do coagulante podem agregar-se em flocos por meio de mecanismos de transporte tais como o movimento Browniano, a força da gravidade ou a convecção forçada do fluido.

O processo de coagulação/floculação é amplamente utilizado para o tratamento de efluentes em função de sua eficiência e simplicidade de operação. De forma geral, a coagulação do material disperso em suspensões naturais é afetada por propriedades da água, tais como temperatura, alcalinidade, carbono orgânico total (COT) e pH, por parâmetros operacionais que afetam as condições operacionais hidrodinâmicas do meio (temperatura, velocidade e tempo de agitação) pela presença, natureza e dosagem do agente coagulante.

Os agentes coagulantes promovem a desestabilização dos colóides presentes na água, o que permite a aglutinação destes, formando flocos passíveis de serem separados por sedimentação ou na filtração (BARROS e NOZAKI 2002). Os agentes coagulantes, em geral, são sais de cátions trivalentes (Al^{+3} , Fe^{+3}) cujo poder complexante é, muita vez, maior que o de cátions bi e monovalentes.

Atualmente, os floculantes químicos mais empregados no tratamento de água são sais de ferro [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3], alumínio [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] ou WAC (cloro-sulfato de alumínio parcialmente hidrolisado). Entretanto, o uso de coagulantes metálicos polimerizados vem aumentando nos últimos anos, principalmente o policloreto de alumínio (PAC). Os policloreto de alumínio constituem um grupo de coagulantes de alta eficiência no tratamento de água, tendo superado grande parte dos coagulantes que contém alumínio devido à alta eficiência frente à baixa dosagem em relação aos outros coagulantes (ZHANG et al, 2004). Este tipo de coagulante é tido como superior em relação aos convencionais na remoção de material particulado e/ou orgânicos, com vantagens de baixo consumo e pequeno volume de lodo gerado Apesar da possibilidade de coagulação e floculação somente com os sais de alumínio ou ferro, existem casos em que é necessário o uso de auxiliares nestes processos (BARROS e NOZAKI, 2002).

Freqüentemente, as dificuldades com a coagulação decorrem dos precipitados de baixa decantabilidade ou flocos frágeis, que são facilmente fragmentados sob forças hidráulicas nos decantadores e filtros de areia. Os auxiliares de coagulação beneficiam a floculação aumentando a decantabilidade e o enrijecimento dos flocos. Os materiais mais usados são os polieletrólitos, a sílica ativada, agentes absorventes de peso e oxidantes.

Os polieletrólitos sintéticos são substâncias químicas orgânicas, de cadeia longa e alto peso molecular, disponíveis numa variedade de nomes comerciais. Os polieletrólitos são classificados de acordo com a carga elétrica na cadeia do polímero, em que os de carga negativa são chamados aniônicos e os carregados positivamente, catiônicos; os que não possuem carga elétrica são os não-iônicos. Os aniônicos e/ou não-iônicos são frequentemente usados com coagulantes metálicos para proverem a ligação entre os colóides, a fim de desenvolver flocos maiores e mais resistentes. A dosagem requerida de um auxiliar de coagulação é, geralmente, da ordem de 0,1 a 1,0 mg.L⁻¹. Além de aumentar a eficiência do processo, o uso de polieletrólitos permite a redução da dosagem de coagulantes (HAMMER, 1997).

2.2. Processos de Separação por Membranas

Uma membrana ou, mais corretamente, uma membrana semipermeável pode ser definida como um filme fino sólido que atua como barreira seletiva para uma solução, permitindo a passagem de alguns constituintes da solução e retraindo outros, deste modo, sendo capaz de separar misturas líquidas ou gasosas (JACANGELO et al, 1996; STRATHMANN, 2001).

Para que ocorra o transporte de uma espécie química através de uma membrana é necessário que uma força motriz atue sobre a mesma (SUDAK, 1997). As forças motrizes

usadas em separações com membranas são o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico, conforme ilustrado na figura 1 (NOBREGA et al., 2003).

Figura 1 - Esquema representando o processo de separação por membranas: força motriz e transporte em membranas densas e porosas (Nóbrega et al., 2003).

Os processos de separação por membranas são caracterizados pelo fato da alimentação produzir duas correntes distintas (Figura 2); uma que atravessa a membrana da qual, em princípio, foram removidos os contaminantes que se deseja retirar chamada de permeado, e a corrente que contém a maior parte dos contaminantes inicialmente presentes na alimentação, denominado concentrado ou rejeito (MULDER, 2000).

Os processos de membranas são usados numa grande variedade de aplicações e o número destes continua crescendo. Um fator fundamental nos processos baseados em membranas é o fato de efetuarem a separação sem mudança de fase e, quase sempre, em processos isotérmicos o que torna tais processos energeticamente mais vantajosos em comparação a alguns processos clássicos de separação (NOBLE e STERN, 1995).

Figura 2 - Representação esquemática dos fluxos em uma membrana (MULDER, 1991).

Devido a esta habilidade que permite alta seletividade sem mudança de fase, as membranas e os processos que as envolvem têm encontrado um campo muito vasto de aplicações, entre eles o de dessalinização, que gera água potável a partir da água do mar, além de tratamento de efluentes, tratamento de despejos industriais, separação de água/óleo, entre outros.

Em função das aplicações a que se destinam as membranas apresentam diferentes estruturas. As membranas sintéticas comerciais podem ser produzidas a partir de qualquer material que permita a síntese de filmes com porosidade controlada. São usados uma série de materiais poliméricos (acetato de celulose, polissulfona, polietersulfona, poliacrilonitrila, policarbonato e outros) ou materiais inorgânicos (cerâmica e metais) que, embora tenham custos mais elevados, apresenta maior durabilidade. A classificação dos processos de separação com membranas é feita de acordo com o tamanho das partículas ou moléculas a serem separadas, conforme tabela 1.

Tabela 1 - Diâmetro de poros e exemplos do uso de membranas (Nóbrega et al., 2003).

Tipo de Membrana	Diâmetro do Poro	Aplicação Típica
Microfiltração (MF)	0,1 a 2,0 μm	Remover sólidos em suspensão.
Ultrafiltração (UF)	0,01 a 0,1 μm	Remover substâncias coloidais, bactérias, pirogênio.
Nanofiltração (NF)	0,001 a 0,01 μm	Remover vírus, íons inorgânicos e substâncias com peso molecular > 400.
Osmose Inversa (OI)	0,0001 a 0,001 μm	Remover compostos orgânicos, sais dissolvidos, vírus, bactérias, e pirogênio.

2.2.1. Morfologia das Membranas

Do ponto de vista morfológico, as membranas em geral podem ser classificadas em duas grandes categorias: *densas* e *porosas*. A morfologia da membrana define os princípios em que se baseia a sua seletividade (FREEMAN et al, 1999). Na permeação de misturas, o transporte preferencial dos componentes de maior afinidade com a membrana levará à formação, próximo à sua superfície, de uma mistura com maior teor de componentes permeáveis, criando barreiras adicionais ao transporte (camada-limite).

O termo permeação é usado para descrever o transporte global de massa através da membrana, enquanto o termo difusão se refere somente ao movimento das moléculas do permeante dentro da matriz polimérica, podendo ser visualizado como uma sequência de etapas sucessivas de difusão. Como há um gradiente de concentração a difusão em uma direção será maior que na outra, resultando em um fluxo.

O transporte através de membranas porosas, que são utilizadas nos processos de microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração ocorre, principalmente, através dos poros. A

seletividade do processo é determinada pelas dimensões dos poros e o escoamento através dos poros depende do tipo de força motriz aplicada à membrana.

A associação da morfologia da membrana com a força motriz aplicada ao processo define como ocorre o transporte das espécies permeantes através da membrana. Na Tabela 2 tem-se um esquema das relações entre força motriz quanto à morfologia das membranas, o tipo de transporte esperado e os principais fatores que determinam a seletividade do processo (NASCIMENTO, 2004).

Tabela 2 - Processos de separação com membranas comerciais.

Processo de Separação	Tipo de Membrana	Força Motriz	Mecanismo de Ação	Aplicações
Microfiltração (MF)	Microporosa	Gradiente de pressão (0,1–1 bar)	Exclusão	Clarificação, filtração estéril.
Ultrafiltração (UF)	Assimétrica	Gradiente de pressão (0,5–5 bar)	Exclusão	Separação de sol.macromoleculares
Nanofiltração (NF)	Assimétrica	Gradiente de pressão (1,5–40 bar)	Exclusão / Difusão	Separação de compostos orgânicos e sais divalentes.
Osmose Inversa (OI)	Assimétrica Filme denso	Gradiente de pressão (10–80 bar)	Difusão	Separação de micro solutos e sais mono.
Diálise (D)	Microporosa	Gradiente de Concentração	Difusão	Separação de micro solutos e sais de sol.macromoleculares
Permeação Gasosa (PG)	Homogênea	Gradiente de pressão e concentração	Solubilidade / Difusão	Separação de misturas de gases
Pervaporação (PV)	Simétrica e Assimétrica	Gradiente de Concentração	Solubilidade / Difusão	Separação de misturas de líquidos voláteis
Eletrodíálise (ED)	Homogênea ou Polímero Microporoso	Gradiente de potencial elétrico	Migração num campo elétrico	Separação de íons da água e solutos não iônicos.

Fonte: Nascimento, 2002.

2.2.2. Modos Operacionais em Membranas

Uma das principais características dos processos de separação com membranas é que elas podem ser operadas em fluxo cruzado (*cross flow filtration*) e na forma clássica perpendicular (*dead end filtration*). No processo clássico uma solução ou suspensão de interesse é submetida à pressão contra a membrana e o permeado a atravessa. Os solutos ou os materiais em suspensão são retidos, acumulando-se na interface membrana/solução e, do mesmo modo que na filtração clássica, há formação de um depósito. Nesta forma de operação ocorre um fenômeno chamado polarização de concentração e, uma vez que o mesmo ocorre, a concentração do soluto próximo à membrana aumenta com o tempo, tornando o modo de operação fundamentalmente transiente.

No processo em fluxo cruzado a solução escoar paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Assim é possível operar o sistema em condições de regime de transferência de massa, onde somente uma pequena fração do fluido que escoar sobre a membrana passa através dela. Mantendo-se a velocidade do fluxo através da membrana a polarização de concentração do material retido sobre a mesma se torna contínua. Esta é a principal vantagem sobre o processo convencional, pois se altera a hidrodinâmica do escoamento da corrente de alimentação, o escoamento paralelo tende a limpá-la, reduzindo a tendência de formação de depósito nas superfícies das membranas.

Na Figura 3 estão ilustrados os dois tipos de operação discutidos, bem como a típica curva de fluxo permeado em função do tempo para cada caso (NASCIMENTO, 2004).

Figura 3 - Comparação entre a filtração convencional (*"dead end filtration"*) e a filtração em fluxo cruzado (*"cross flow filtration"*) ou filtração tangencial.

2.2.3. Camada Gel

A camada gel, também chamada de torta de filtro, é formada pelo material oriundo da solução de alimentação retido na superfície da membrana. Sua formação se inicia com a retenção de partículas com diâmetro maior do que o diâmetro dos poros. Após a formação da primeira camada, a torta passa a atuar como uma membrana adicional (Figura 4). Esta geralmente tem uma estrutura irregular e uma dinâmica de crescimento própria devida não somente à incorporação de material particulado com diâmetro maior do que os poros da torta, mas também pela incorporação de colóides, partículas e moléculas de tamanho menor do que os poros da torta, que são retidos por uma variedade de processos.

Não é possível evitar a formação da camada de gel. A formação dessa camada depende das características da suspensão em circulação e, também, das condições em que

é operado o sistema. O controle da camada de gel pode ser feito através do aumento da turbulência ou da diminuição da pressão, ou, ainda, pela utilização de membranas fabricadas com outros materiais capazes não permitam a adsorção de solutos em sua estrutura (JÖNSSON e JÖNSSON, 1995).

Figura 4 - Camada gel e perfil de concentração para uma membrana (NOBREGA, 2003).

2.2.4. Polarização de Concentração e Incrustações

Durante a operação de sistemas de separação por membranas, particularmente em microfiltração e em ultrafiltração, o solvente (no caso de uma solução) passa através da membrana e as espécies rejeitadas acumularão na vizinhança imediata a superfície desta formando uma região altamente concentrada. Observa-se nestes processos uma queda no fluxo permeado em função do tempo, juntamente com um decréscimo na rejeição do soluto. Este fenômeno é chamado polarização de concentração (MULDER, 1991).

Com o aumento da concentração de soluto na superfície da membrana (C_m) inicia-se imediato uma retrodifusão (J_d) deste soluto em direção ao seio da solução. Assim é estabelecido com rapidez um perfil de concentração do soluto nesta região (δ), conforme pode ser observado na Figura 5. O nível desta polarização é função direta das condições hidrodinâmicas de escoamento da alimentação. Torna-se evidente que a operação por fluxo cruzado minimiza este fenômeno. Caso não ocorra adsorção de soluto na membrana ou um eventual entupimento de seus poros a polarização de concentração pode ser considerada reversível, ou seja, em sistemas especiais, caso a membrana volte a ser alimentada com solvente puro, o fluxo permeado é totalmente recuperado (HABERT, 1997).

Figura 5 - Fenômeno da polarização da concentração.

Além da polarização de concentração ocorrem também incrustações capazes de provocar uma queda no fluxo de permeado. As incrustações são caracterizadas pela adsorção ou depósito de materiais provenientes do meio de alimentação, levando também à perda de eficiência de separação e mudança na difusão da solução (MIERZWA, 2007).

No caso de sistemas operando à pressão constante, estes fenômenos ocorrem devido à deposição de substâncias inorgânicas e orgânicas na superfície da membrana e/ou bloqueio de canais de alimentação; em sistemas com vazão de permeado constante, tal fato se dá devido o aumento da pressão de operação. Na prática, este depósito representa uma segunda membrana sobre o polímero desta, o que reduz a sua permeabilidade e modifica as suas propriedades de rejeição de sais. A extensão das incrustações depende da natureza da solução estudada; contudo está relacionada, também, e de modo acentuado, às condições de operação do sistema em questão. Por menor que seja, a formação de incrustações é inevitável e prejudica o desempenho da membrana podendo alterar a qualidade do permeado.

Na Figura 6 ilustra-se o efeito da polarização de concentração e das incrustações na membrana na variação do fluxo de permeado com o tempo. Como pode ser observado, há uma redução do fluxo do permeado tão acentuada que, em alguns casos, pode inviabilizar uma dada aplicação.

Figura 6 - Queda de fluxo permeado ocasionado com o tempo pelo fenômeno de polarização de concentração e incrustações “fouling”.

Os fatores que influenciam na formação das incrustações são: propriedades físico-químicas da membrana e do soluto (interações), morfologia da membrana, parâmetros operacionais, parâmetros físico-químicos da solução de alimentação (pH, concentração de sal) e o histórico operacional da membrana (tempo de operação, por exemplo).

As interações entre membrana e soluto, tais como eletrostática e hidrofóbica, também influenciam na formação de incrustações. As interações eletrostáticas ocorrem segundo a distribuição de cargas sobre a superfície da membrana, havendo a adsorção de partículas com cargas opostas; assim sendo, somente forças iônicas podem reduzir estas interações. Já as interações hidrofóbicas podem ser explicadas através da hidrofobia da membrana e do soluto, em que partículas de um soluto hidrofóbico são adsorvidas por membranas hidrofóbicas e, neste caso, forças iônicas intensificam esta interação. As membranas hidrofílicas, em geral, têm menor propensão à formação de depósitos em comparação às membranas hidrofóbicas. As incrustações não podem ser confundidas com polarização da concentração, já que esta pode influenciar a sua formação (MIERZWA, 2007). Lembrando também que as incrustações interferem diretamente no fluxo pela membrana, causando resistência e eventual declínio do mesmo entre as paredes. Existem três mecanismos de resistência ao fluxo: tamanho do poro, bloqueamento do poro e formação de uma torta/gel próxima à parede da membrana.

Estas incrustações são geralmente identificadas devido à redução no fluxo de permeação pela membrana como resultado do aumento da resistência devido ao bloqueamento dos poros, polarização por concentração e formação de torta (BAI e LEOW, 2002a). O efeito destes mecanismos no declínio do fluxo depende de fatores como: tamanho de poro, concentração de soluto e distribuição do tamanho da partícula, material da membrana, condições operacionais, etc. (BAI e LEOW, 2002b). A consequência imediata é a redução do fluxo operacional, no entanto, com o tempo podem ocorrer

incrustações irreversíveis, provocadas pela ação de microrganismos e, assim, a redução da vida útil da membrana. A Figura 6 ilustra a diminuição do fluxo do permeado devido à formação das incrustações na membrana.

As incrustações possuem quatro classificações, as **incrustações inorgânicas** que é consequência da precipitação de hidroxilas e carbonatos de metais sobre e dentro das membranas devido às alterações químicas. As **incrustações de partículas coloidais** que ocorrem devido às suspensões coloidais ou de sólidos na solução de alimentação. As **incrustações biológicas** (*biofouling*) é resultado da formação do biofilme. Uma vez que a bactéria se adere à membrana ela se multiplica e produz substâncias poliméricas extracelulares (extracellular polymeric substances – EPS), formando um gel viscoso e oleoso. E, finalmente, as **incrustações orgânicas** que é muito comum em águas superficiais as quais contém materiais orgânicos naturais (natural organic matters – NOM), assim o material orgânico é adsorvido pela membrana (CAOTHIEN e O'CONNEL, 2003).

Para manter a viabilidade econômica dos processos com membranas devem-se minimizar os efeitos prejudiciais das incrustações. Vários métodos podem ser empregados para minimizar o efeito de redução de fluxo durante a operação com membranas. Uma regra básica de todos os fabricantes de membranas é que os processos de limpeza devem ser realizados quando a produção de permeado diminuir entre 10% e 15% ou a pressão de operação tiver que ser aumentada entre 10% e 15% para se manter a mesma produção. Na Tabela 3 apresentam-se alguns destes métodos (ZAIDI et al., 1992).

Tabela 3 - Técnicas para melhorar o fluxo de permeado.

Métodos Indiretos	Métodos Diretos
Pré-tratamento (químico/filtração)	Limpeza hidráulica ou química
Tratamento da superfície da membrana	Limpeza mecânica
Seleção de condições ótimas de operação	Melhoramento ultra-sônico
Seleção do modo apropriado de operação	Uso de partículas abrasivas

Fonte: ZAIDI et al, 1992.

A aplicação da tecnologia de membranas é restrita pelo fenômeno da formação de incrustações que, em muitos casos é devido à acumulação da matéria orgânica nas paredes das membranas. Este problema pode ser minimizado pela pré-coagulação com coagulantes derivados do ferro e do alumínio, os quais, além de melhorar a remoção da matéria orgânica, contribuem na redução da formação de trihalometanos. Tem sido observado um decréscimo na resistência da camada de gel em proporção ao aumento da dosagem de coagulantes, apesar de alguns estudos mostrarem que os coagulantes podem ser adsorvidos pela superfície da membrana (PIKKARAINEN et al., 2003).

Zhong et al. (2003) pesquisaram utilizando águas residuais oleosas provenientes do pós-tratamento de uma refinaria, usando a floculação e a microfiltração com uma membrana de zircônio. Os resultados mostram que o conteúdo de óleo e a DQO foram reduzidas notavelmente após a floculação, sendo utilizados sete coagulantes diferentes e testados em dosagens de 40, 70 e 100 mg.L⁻¹. A formação de incrustações na membrana teve um decréscimo e o fluxo do permeado e sua qualidade aumentou devido ao pré-tratamento de floculação. Para este caso, as condições foram de 70 mg.L⁻¹ de dosagem de coagulante, pressão de 0,11 MPa e velocidade tangencial de 2,56 m/s.

2.3. Processos Oxidativos Avançados

Na indústria petroquímica há um grande interesse no desenvolvimento de tecnologias para o gerenciamento de efluentes através da otimização do uso da água e introdução do reuso em suas unidades de produção. Muitas soluções têm sido propostas com este objetivo incluindo o uso de coagulantes, coagulação seguida de centrifugação, ultrafiltração e adsorção sobre organo-minerais (SAIEN e NEJATI, 2007). As técnicas tradicionais de tratamento do efluente petroquímico são baseadas em métodos mecânicos e físico-químicos e adicionalmente, tratamento biológico (CAMPOS et al., 2002; VLASOPOULOS et al., 2006).

No entanto, há compostos orgânicos alifáticos e aromáticos presentes no efluente petroquímico, em diferentes concentrações. Uma grande quantidade destes, em especial a fração aromática, não é totalmente removida nos processos convencionais e representa a fração mais tóxica.

Nos últimos anos vem destacando-se uma classe especial de técnicas de oxidação definidas como processos oxidativos avançados (POAs) como uma alternativa para a remoção de substâncias recalcitrantes. Os processos oxidativos avançados foram desenvolvidos para transformar poluentes em substâncias menos tóxicas, ou seja, estes processos podem degradar completamente contaminantes orgânicos em substâncias inorgânicas como CO_2 e H_2O (ESPLUGAS et al., 1994). Os POAs caracterizam-se pela produção de radicais hidroxila ($\text{OH}^\cdot$) que são espécies altamente reativas (potencial de oxidação 2.8 V) e possuem baixa seletividade de ataque, que é um atributo adequado para o uso em tratamento de efluentes (ESPLUGAS et al., 1994).

Para a remoção eficaz dos compostos orgânicos refratários a geração dos radicais hidroxilas deve ser feita continuamente in situ através de reações químicas ou

fotoquímicas devido à instabilidade dos radicais hidroxilas. A geração dos radicais $\text{OH}^\bullet$ é geralmente acelerada através da combinação de alguns agentes oxidantes como ozônio (O_3), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), radiação ultravioleta (UV), sais ferroso e férrico (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e catalisadores como o TiO_2 (BAUER et al, 1999).

Os POAs apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar: mineralização do poluente e não somente transferência de fase; podem ser usados para a remoção de compostos refratários; podem ser associados a outros processos para pré ou pós tratamento; possibilitam tratamento “in situ” (BRAUN et al., 1991; ESPLUGAS, 1994).

Os POAs, utilizando diferentes sistemas de reações, caracterizam-se por produzir radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$). A produção de radicais $\text{OH}^\bullet$ pode ser feita através de reações homogêneas (na ausência ou presença de luz) ou alternativamente por reações heterogêneas onde a degradação do contaminante ocorre na superfície do catalisador como o TiO_2 (SILVA et al., 2004).

Os métodos mais promissores para a degradação e mineralização de poluentes são: UV adicionado de H_2O_2 (UV/ H_2O_2); reação de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$); foto-Fenton (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$); fotocatalise heterogênea (UV/ TiO_2); UV/ TiO_2 / H_2O_2 ; O_3 / H_2O_2 e O_3 /UV (BOLTON e CARTER, 1994; BOSSMANN et al, 1998; FALLMANN et al, 1999; BLANCO, 2002; CATALKAYA e KARGI, 2007).

2. 3.1. Processos Oxidativos Heterogêneos

Os sistemas oxidativos heterogêneos caracterizam-se pela presença de um catalisador, geralmente um semicondutor, que aumenta a velocidade da reação sem sofrer alterações.

Os semicondutores em estado normal não são contínuos e, com isso, não conduzem eletricidade. Eles possuem duas regiões energéticas, uma de baixa energia e outra de alta energia. A região de baixa energia é a banda de valência (BV), onde não há elétrons livres. Já na região de alta energia, chamada banda de condução (BC), os elétrons são livres para moverem-se através do cristal, produzindo condutividade elétrica similar aos metais. Entre essas duas regiões existe a zona de "band-gap", os elétrons podem ser promovidos da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) e, com isso, apresentar condutividade elétrica. A energia mínima para excitar um elétron e promovê-lo da banda de menor energia para a região de maior energia é chamada energia de "band-gap" (FERNANDEZ et al. 2004; TEIXEIRA et al., 2004).

Diversos semicondutores podem ser usados como fotocatalisadores são WO_3 , $SrTiO_3$, $\alpha-Fe_2O_3$, ZnO e ZnS . Entre os processos fotocatalíticos que combinam um semicondutor com luz UV os semicondutores TiO_2 e ZnO são os mais utilizados. No entanto, o TiO_2 é mais eficiente que o ZnO por realizar a transferência de elétrons para o oxigênio molecular mais rapidamente (DANESHVAR et al. 2004). O TiO_2 na forma anatase é inerte quimicamente e biologicamente, resistente à corrosão e barato (PIRKANNIEMI e SILLANPAA, 2002; BANDARA et al., 1997).

A luz solar e até mesmo luz visível ($\lambda > 420$ nm) são reportadas na literatura como passíveis de serem usadas com sucesso na fotocatalise heterogênea (SURI et al., 1993; BANDALA et al, 2002; MALATO et al., 2002). As principais desvantagens da degradação fotocatalítica de efluentes são a necessidade de transparência do efluente a ser tratado na região de absorbância do semicondutor e em alguns casos, a mineralização ocorre lentamente (BESSA et al, 2001; PIRKANNIEMI e SILLANPAA, 2002).

Muitos compostos orgânicos em soluções aquosas aeradas são oxidados a dióxido de carbono na presença de TiO_2 iluminado na região do UV-próximo. Nos processos de oxidação o TiO_2 atua como um verdadeiro catalisador permanecendo intacto. Desde que a oxidação seja de natureza geral, a presente técnica tem grande potencial na purificação de água e no tratamento de efluentes industriais (ABDULLAH et al, 1990).

Quando o TiO_2 é irradiado com fótons ($h\nu$) de energia igual ou superior à sua energia de "band-gap" (3,2 eV) ele fica excitado eletronicamente. Com isso, o elétron é promovido da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron/lacuna. Esse par pode sofrer recombinação interna ou migrar para a superfície do catalisador. Na superfície, ele pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com absorção de espécies como H_2O , $\text{OH}^\cdot$, O_2 e compostos orgânicos. Um mecanismo simplificado para a fotoativação do TiO_2 é mostrado na Figura 7 (SURI et al., 1993).

Figura 7 - Mecanismo simplificado para a fotoativação do TiO_2 (SURI et al, 1993).

Quando uma solução aquosa contendo um semicondutor fotocatalítico como o TiO_2 é excitada com luz ultravioleta ($\lambda < 380 \text{ nm}$), um par elétron-lacuna é formado (Equação 1). Este par elétron-lacuna tem um potencial de oxidação de 2,9 V que é suficiente para oxidar a maioria dos poluentes presentes nas correntes de efluentes aquosos.

A lacuna produzida pela irradiação reage com água ou com os íons hidroxila presente na superfície do catalisador produzindo radicais hidroxila, Equações 2 e 3:

Os elétrons liberados pela irradiação do fotocatalisador se combinam com o oxigênio molecular dissolvido na água produzindo radicais superóxidos $\text{O}_2^\bullet$. Se houver a adição de H_2O_2 , ele atuará como um oxidante, mas também poderá atuar como um sequestrador de elétrons ao invés de reagir com oxigênio molecular dissolvido (Equação 4). O $\text{H}_2\text{O}_2^\bullet$ dissocia em radical hidroxila e em íon hidroxila mais facilmente que H_2O_2 por possuir um elétron extra.

A presença de ânions orgânicos (Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^- e PO_4^-) diminui a taxa de degradação dos compostos orgânicos por competir pelos radicais oxidantes ou bloquear os

sítios ativos do catalisador (ABDULLAH et al, 1990; DOMINGUEZ et al, 1998; ESPLUGAS et al, 2002).

A dosagem de TiO_2 não pode ser aumentada ilimitadamente para promover o aumento da eficiência de fotodegradação, pois o excesso de partículas de TiO_2 no meio causa espalhamento de luz e aumenta a velocidade de recombinação do par elétron-lacuna. Portanto o excesso de TiO_2 causa diminuição da velocidade de degradação dos contaminantes. O mesmo fenômeno ocorre quando a carga de contaminante é muito alta.

A eficiência da fotocatalise heterogênea pode ser aumentada através da modificação da superfície do catalisador ou pela adição de aditivos (CHU et al., 2007).

Nos processos fotocatalíticos utilizando TiO_2 a maior perda de energia deve-se a recombinação do par elétron-lacuna gerando perda de rendimento quântico. Portanto é necessário prevenir a recombinação do par elétron-lacuna, isto pode ser alcançado pela adição de um aceptor de elétrons ao sistema. Usualmente utiliza-se oxigênio molecular como aceptor de elétrons em reações fotocatalíticas heterogêneas. Além da adição de oxigênio molecular, a recombinação do par elétron-lacuna pode ser evitada pela adição de aceptores de elétrons irreversíveis (sais inorgânicos) como H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, BrO_3^- , IO_4^- e ClO_3^- .

Nas oxidações fotocatalíticas o oxigênio é o aceptor de elétrons mais comum, sendo relativamente eficiente na inibição da recombinação do par elétron-lacuna. Estudos recentes vêm apontando o H_2O_2 como um aceptor de elétrons alternativo devido ao H_2O_2 ter potencial de redução (0,72 V) maior que o do oxigênio (-0,13 V) (CORNISH et al., 2000). O uso de H_2O_2 em processos fotocatalíticos pode ter efeitos benéficos ou prejudiciais na degradação de contaminantes orgânicos dependendo da concentração utilizada (POULIOS et al., 2003; BANDALA et al, 2002). A dosagem ótima de H_2O_2

depende das características do efluente (tipo e concentração do composto orgânico, pH, presença e tipo de íons inorgânicos), da concentração de oxigênio na solução, da intensidade e comprimento da luz UV, da extensão desejada do tratamento e custo do H_2O_2 . Portanto, devemos otimizar a dosagem de H_2O_2 para cada tipo de efluente (CHU et al., 2007; DILLERT et al., 1996).

Quando pequenas doses de H_2O_2 são adicionadas em um sistema TiO_2/UV a velocidade da reação aumenta significativamente devido ao aumento da geração de radicais hidroxilas pela fotólise direta do H_2O_2 ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$). Além disso, como o H_2O_2 é um aceptor de elétrons mais forte que o oxigênio, o H_2O_2 reage com os elétrons que são formados na banda de valência do fotocatalisador gerando $\text{HO}^\cdot$ e OH^- (ao invés de produzir $\text{O}_2^\cdot$). Se não houver a presença de aceptores de elétrons, como o oxigênio e o H_2O_2 , próximos a superfície do TiO_2 os pares elétrons-lacuna irão se recombinar e a energia absorvida será dissipada como calor. A presença de H_2O_2 em pequenas quantidades suprime a recombinação do par elétron-lacuna aumentando a eficiência do processo (OLLIS, 1983; TURCHI e OLLIS, 1990; MATTHEWS, 1992).

A adição de altas doses de H_2O_2 no sistema TiO_2/UV causa diminuição da taxa de degradação devido ao sequestro das moléculas de $\text{HO}^\cdot$ que são geradas pelo $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ na fotoxidação dos íons OH^- pelas lacunas (h^+) gerando radicais hidroperoxila ($\text{HO}_2^\cdot$). Como mostrado na Equação 5, o radical hidroperoxil pode reagir com os radicais hidroxila remanescentes formando H_2O e O_2 . Adicionalmente, a oxidação fotocatalítica pode ser inibida quando o H_2O_2 em excesso reage com as lacunas (h^+) na superfície do catalisador (Equação 6), reduzindo a capacidade de oxidação do sistema devido a geração de oxigênio (FERNÁNDEZ et al., 2004).

A formação do par elétron-lacuna na superfície do TiO_2 , na presença de luz, nos processos fotocatalíticos ocorre conforme a reação a seguir (Equação 7):

Imediatamente são formadas espécies redutoras de oxigênio próximo a superfície do catalisador. Os radicais hidroxilas são formados pelas lacunas (h_{bc}^+) pela abstração de elétron da água adsorvida no catalisador ou dos ânions hidroxil. Por outro lado, os elétrons (e_{bc}^-) contribuem para a produção de ânions superóxidos (O_2^-) ou radicais hidroperóxil ($\text{HO}_2^\cdot$). Estes radicais são precursores de H_2O_2 , gerados durante o processo fotocatalítico.

De acordo com a literatura, a degradação fotocatalítica dos poluentes envolvendo processos de oxidação ou redução depende das condições experimentais. A adição de oxidantes externos como ozônio ou peróxido de hidrogênio durante o processo fotocatalítico pode aumentar a degradação dos poluentes orgânicos.

O uso de H_2O_2 como um acceptor de elétrons de alta atividade e eficiência maior que a do oxigênio para a banda de condução de elétrons conforme é mostrado na Equação 8, (FERNÁNDEZ et al., 2004):

Alguns íons, como Cl^- e H_2PO_4^- , podem reduzir a eficiência de sistemas que utilizam radicais $\text{OH}^\cdot$ como agente oxidante. Os íons cloreto são encontrados em muitos efluentes industriais, incluindo água de produção de petróleo, efluentes de reuso industrial,

resíduos de processos de cristalização e outros processos químicos (CAMPOS et al., 2002).

Na literatura são encontrados diversos trabalhos sobre tratamento de efluentes sintéticos de alta salinidade utilizando POAs. Maciel e colaboradores (2004), por exemplo, estudaram a remoção de poluentes orgânicos em meio de alta salinidade utilizando os processos Fenton e foto-Fenton. Utilizando fenol (concentração inicial 50 mg.L^{-1}) como um modelo de poluente, o autor avaliou a influência da concentração de sulfato ferroso (FeSO_4), H_2O_2 e salinidade sobre a remoção de carbono orgânico total (COT) e fenol. Em um meio contendo 50.000 mg.L^{-1} de NaCl houve a remoção de 100% do fenol após 40 minutos de reação utilizando 200 mg.L^{-1} de H_2O_2 e 55 mg.L^{-1} de FeSO_4 , porém não houve remoção de COT. O processo foto-Fenton, utilizando as mesmas concentrações de reagentes, conseguiu remover todo o fenol em 35 minutos, já a remoção de 50% do COT só foi possível após 100 minutos de reação.

Existem diversos processos físico-químicos e biológicos que podem ser aplicados para o tratamento de águas residuais que contenham alta salinidade, contudo, há uma carência de informações sobre tratamento de efluentes reais deste tipo na literatura. Todas estas técnicas apresentam vantagens e desvantagens e, frente a isso, acredita-se que o tratamento adequado de águas residuais salinas envolve uma combinação de várias tecnologias. Dessa forma, o presente trabalho avaliou o uso sequencial das seguintes técnicas para o tratamento da água de petróleo: coagulação/ floculação; processos de separação por membranas e processos oxidativos avançados ($\text{UV/TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é desenvolver um sistema de tratamento para a água de produção de petróleo através de processos combinados visando a adequação deste efluente a legislação ambiental (CONAMA).

3.2. Objetivos Específicos

- ✓ Aplicação de técnicas de coagulação/precipitação de colóides utilizando diferentes agentes coagulantes;
- ✓ Utilização de microfiltração para remoção de contaminantes macromoleculares em suspensão;
- ✓ Utilização de processos oxidativos fotocatalíticos sobre o efluente tratado por membranas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Efluente

A água de produção de petróleo foi gentilmente cedida pelo Terminal Aquífero Almirante Barroso (TRANSPETRO/SA) situado em São Sebastião/SP. Foram coletados 300L de água de produção de petróleo e armazenados em frascos de 10L a 4°C. Como coagulantes foram usados: Policloreto de alumínio (Panclar 1010) e sulfato de alumínio Suall (98% de pureza) e Floculante (Praestol 144K). Foram usadas as membranas: Microfiltração (0,20µm) do tipo fibra oca em polieterimida; Ultrafiltração (100kDaltons) do tipo fibra oca em polietersulfona. Catalisador para o POA: TiO₂ P25 Evonik Degussa. Os demais reagentes foram de grau analítico.

4.2. Materiais e Equipamentos

- ✓ Água de produção de petróleo gentilmente cedida pelo Terminal Aquaviário de São Sebastião (Transpetro S/A);
- ✓ H₂O₂ P.A. 35 % (Synth);
- ✓ Membrana de Microfiltração (0,45 µm) de Polieterimida (PEI) do tipo fibra oca gentilmente cedida pela Pam-Membranas;
- ✓ Reagentes analíticos de grau P.A. (Merck, Aldrich, Vetec, Synth);
- ✓ Fotorreator encamisado de 2,5 litros e poço de quartzo isolado – (FGG – Provermex);
- ✓ Espectrofotômetro de UV-visível VARIAN CARY 50;
- ✓ TOC Shimadzu 5000A com amostrador automático ASI 5000A (gentilmente disponibilizado pelo laboratório CESQ-EPUSP);

- ✓ OXITOP para medição de DBO_5 (gentilmente disponibilizado pelo laboratório CESQ-EPUSP);
- ✓ Medidor de pH de bancada MELHER TOLEDO – FIVE EASY;
- ✓ Turbidímetro de bancada Tecnozon TB 1000;
- ✓ Espectrofotômetro de Absorção Atômica – Analytik Jena – Carl Zeiss modelo AAS 6 VARIO.

4.3. Métodos Analíticos

A água de produção foi caracterizada quanto à: carbono orgânico total (COT); metais (Ba, Pb, Fe etc.); demanda bioquímica de oxigênio (DBO); demanda química de oxigênio (DQO); óleos e graxas; fenóis; sulfeto; nitrogênio amoniacal ; pH.

4.3.1. Determinação de Carbono Orgânico Total (COT)

As medidas de COT foram realizadas seguindo-se a metodologia padrão utilizando um analisador de carbono orgânico total (STANDARD ..., 1998).

A amostra foi injetada em uma câmara em alta temperatura (680 °C) contendo platina adsorvida em alumina para determinar o carbono total (CT). Outra alíquota da amostra foi injetada no equipamento em outra câmara de reação contendo ácido fosfórico para determinar o carbono inorgânico (CI).

Curvas de calibração foram preparadas a partir de um padrão de biftalato de potássio para determinação do carbono total e, para a determinação do carbono inorgânico, foi preparada uma curva com um padrão misto de Na_2CO_3 e NaHCO_3 .

O carbono orgânico é oxidado e convertido em CO₂ sendo analisado por meio de infravermelho não-dispersivo (NDIR) e as concentrações determinadas pela diferença entre CT e CI segundo a expressão abaixo (Equação 9):

$$COT = CT - CI \quad (9)$$

Em que:

COT = Carbono Orgânico Total

CT = Carbono Total

CI = Carbono Inorgânico

4.3.2. Determinação de Sólidos Totais

A determinação da concentração de sólidos totais foi feita através de análise gravimétrica, que consistiu em levar os cadinhos (com e sem amostra) a peso constante, submetidos à temperatura de aproximadamente 105°C. Os resultados serão expressos em mg/L (STANDARD ..., 1998).

4.3.3. Determinação da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)

A análise de DBO₅ foi realizada conforme Standard ... (1998), pela determinação de oxigênio dissolvido através do método respirométrico. Este método consiste em medir diretamente o oxigênio do ar consumido pelos microorganismos ou oxigênio injetado ambientalmente num vial sob condições constantes de agitação e temperatura. O oxigênio foi medido após cinco dias de incubação das amostras a 20 °C.

4.3.4. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A determinação da DQO foi realizada de acordo com metodologia padrão do Standard Methods, fundamentada no sistema de refluxo fechado seguido de determinação

espectrofotométrica. Esta análise baseia-se na oxidação química da matéria orgânica por dicromato de potássio, a temperatura elevada e controlada, e, em meio ácido contendo catalisador. Devido a alta concentração de cloretos foi utilizado uma concentração maior de sulfato de mercúrio (SANT'ANNA JR et al., 1998).

4.3.5. Determinação do Teor de Óleos e Graxas

A determinação do teor de óleos e graxas foi realizada por gravimetria. Os óleos e graxas emulsificados ou dissolvidos foram extraídos utilizando-se n-hexano através de destilação (STANDARD ..., 1998).

4.3.6. Determinação do Teor de Nitrogênio Amoniacal

A determinação do teor de nitrogênio amoniacal ($N_{NH_4^+}$) foi feita utilizando o método do eletrodo de íon seletivo (STANDARD ..., 1998). O eletrodo seletivo para amônia possui uma membrana semi-permeável hidrofóbica que separa a amostra da solução interna que contém cloreto de amônio. A amônia dissolvida ($NH_{3(aq)}$ e NH_4^+) transforma-se em NH_3 com o aumento do pH para 11. Foi preparada uma curva de calibração utilizando cloreto de amônio anidro (STANDARD ..., 1998).

4.3.7. Determinação do Teor de Sulfeto

A determinação do teor de sulfeto foi feita segundo o método do azul de metileno (STANDARD ..., 1998). Em soluções aquosas de sulfetos existe um equilíbrio, dependente do pH, entre o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e os íons hidrogeno-sulfetos (HS^-) e sulfetos (S^{2-}). Em meio ácido somente estão presentes íons sulfeto que ao reagir com dimetil-p-fenilenodiamina e íons Fe^{3+} formam azul de metileno.

4.3.8. Determinação da Concentração de Compostos Fenólicos

A determinação de compostos fenólicos foi efetuada utilizando a metodologia da aminoantipirina (STANDARD ..., 1998). O procedimento analítico baseia-se na reação entre os compostos fenólicos e a 4-aminoantipirina na presença de ferrocianato de potássio produzindo um complexo de coloração avermelhada.

4.3.9. Determinação da Concentração de Metais

A determinação de metais foi feita através da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com detector de chama ou Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) – Central Analítica do Instituto de Química-USP (STANDARD ..., 1998).

4.3.10. Determinação de Cloretos

A análise de cloretos foi feita utilizando o método argentométrico (STANDARD ...,1998). Nesta metodologia uma alíquota da amostra é titulada com Nitrato de Prata 0,1N utilizando cromato de potássio como indicador.

4.3.11. Determinação de Turbidez

O método de determinação de turbidez é baseado na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão de formazina (STANDARD ..., 1998).

4.3.12. Determinação do pH

O pH foi medido potenciometricamente utilizando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. O potenciômetro foi calibrado com soluções tampão conforme indicado pelo STANDARD ... (1998).

4.3.13. Determinação do H₂O₂ Residual

As concentrações de H₂O₂ residual foram determinadas através de metodologia espectrofotométrica baseado na formação do cátion peroxivanádio (que absorve fortemente em 450 nm) após reação com metavanadato (NH₄VO₃) em meio ácido conforme a Equação 10 (OLIVEIRA et al., 2001).

A solução de vanadato de amônio foi preparada dissolvendo-se 1,17 g de NH₄VO₃ em 5,65 mL de H₂SO₄ 9 mol.L⁻¹ e completando-se o volume até 100 mL com água destilada. A determinação foi feita adicionando-se 1 mL de amostra a 2 mL de solução de vanadato de amônio. As determinações foram feitas através de curva padrão previamente preparada.

4.3.14. Determinação de Sólidos Fixos e Voláteis Totais

Após determinação dos sólidos totais, as amostras contidas nos cadinhos foram levadas à mufla a uma temperatura de 550 °C até peso constante, determinando assim os sólidos fixos e voláteis totais (STANDARD ..., 1998).

4.4. Experimentos preliminares do tratamento da água de petróleo por Coagulação/Floculação

Após a caracterização da água de produção de petróleo, a mesma foi submetida a um tratamento de coagulação/floculação onde foram testados três agentes coagulantes: policloreto de alumínio (Panclar 1010), sulfato de alumínio (Suall) e um polieletrólito catiônico (Praestol 144K). Os ensaios foram realizados em coluna de vidro de 40cm de altura e 4cm de diâmetro, totalizando um volume de 500mL conforme mostrado na figura 8. Foram avaliados os seguintes parâmetros: pH, concentração de cada um dos agentes coagulantes e tempo de aeração. Para auxiliar a homogeneização e a separação dos flocos formados o sistema foi aerado com microbolhas na parte inferior da coluna a uma vazão de ar de 1 L.min^{-1} . Após cada corrida, a aeração era desligada e o sistema mantido em repouso por 15min.

Figura 8 – Foto do sistema de coagulação/floculação.

Nestes testes preliminares foram realizados dois planejamentos experimentais, sendo um do tipo fatorial fracionado 2^{5-1} e outro do tipo fatorial completo 2^2 , onde foram avaliados os parâmetros citados anteriormente em diferentes níveis.

4.5. Avaliação das influências das variáveis de controle durante a etapa de Coagulação/Floculação

Baseado nos resultados dos testes preliminares foram realizados outros planejamentos experimentais específicos na busca da otimização do processo. Nesta etapa os experimentos foram realizados em jar-tests utilizando 300 mL de água de petróleo, a agitação rápida foi de 200 rpm durante 1min e a agitação lenta 40 rpm durante 5min.

4.6. Processo de Separação por Membranas de Microfiltração

Após a otimização da etapa de coagulação/floculação, a água de produção foi submetida a testes de separação por membranas.

Para realização destes testes foram utilizadas membranas de microfiltração de 0,45 μm de fibras ocas de 0,7 mm de diâmetro externo em polieterimida. Os módulos de bancada possuem uma densidade de empacotamento de 800 m^2/m^3 , comprimento útil de 0,26 m, número de fibras igual a 138 e área de permeação útil de 0,08 m^2 . O sistema piloto de permeação por membranas é composto de um módulo com 0,65 m de comprimento, uma densidade de empacotamento de 540 m^2/m^3 , número de fibras igual a 900 e área de permeação útil de 1 m^2 , sendo seu material também de polieterimida. O efluente foi submetido a este procedimento antes da realização dos experimentos de oxi-redução com o objetivo de reduzir a quantidade de materiais em suspensão presente no efluente, determinando as melhores condições operacionais capazes de garantir fluxos permeados elevados com alto grau de purificação. Os sistemas utilizados para filtração com membranas de microfiltração são apresentados na figuras 9.

Figura 9 – Sistema de membranas utilizado na microfiltração.

4.7. Processos oxidativos avançados (TiO_2/UV)

O efluente tratado por membranas foi submetido ao processo TiO_2/UV . Devido a alta concentração de cloretos no efluente, optou-se por avaliar o acréscimo de H_2O_2 no processo.

O sistema para realização das reações de fotocatalise heterogênea foi composto de um reator fotoquímico e um tanque de recirculação com volume útil de 1500 mL encamisado e equipado com controlador de temperatura (banho termostático de aquecimento/resfriamento). A lâmpada emissora de radiação ultravioleta utilizada foi uma de mercúrio de média pressão Philips HPL-N400 (250 W) sem o bulbo protetor imersa num poço de quartzo encamisado (espectro de varredura UV-visível sob o poço de quartzo apresentado na figura 10), permitindo o resfriamento da mesma (Figuras 11 e 12). Os fótons gerados pela lâmpada foram medidos através de actinometria.

Figura 10 – Espectro de Transmitância do poço de quartzo do foto-reator.

Figura 11 – Diagrama esquemático do reator fotoquímico.

Figura 12 – Sistema de foto-reação utilizado nos processos oxidativos avançados.

4.7.1. Actinometria

A actinometria consiste em determinar a taxa de incidência de fótons para um sistema de geometria específica e um domínio espectral determinado. Para a realização da técnica de actinometria utilizou-se ferrioxalato de potássio (HASSEMER, 2006) em que o actinômetro (solução de ferrioxalato) foi irradiado sob as mesmas condições utilizadas nas reações fotocatalíticas determinando, assim, a fração de fótons incidentes que efetivamente é absorvida pelo sistema.

O complexo de Fe^{3+} submetido a radiação é reduzido a Fe^{2+} e este foi dosado, após 10 minutos de radiação, espectro de emissão da lâmpada na figura 13, Teixeira (2008) (informação pessoal)², através do método espectrofotométrico com orto-fenantrolina com

$\lambda_{\text{máx}}$ em 510 nm. A partir do ensaio actinométrico foi calculado o fluxo fotônico em Einstein/s.

Figura 13 – Espectro de emissão de lâmpadas Philips HPLN HP.

²Teixeira, A. C. S. C. Notas da aula 4 do curso Engenharia de processos oxidativos fotoquímicos para tratamento de efluentes industriais, 2008.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da Água da Produção

A água de produção foi coletada em volume suficiente para ser utilizada durante todo o projeto e armazenada sob refrigeração. A caracterização da água de produção bruta e o limite para lançamento segundo a Resolução nº 357/2005 são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização da água de produção.

Parâmetro	Concentração * (mg.L ⁻¹)	Limite Conama (mg.L ⁻¹)
DQO	12.000	***
DBO ₅	349,8	***
Turbidez *	814	***
Alumínio	7,8	***
Bário	1690	5
Cálcio	1120	***
COT	202	***
Chumbo	6,4	0,5
Cloreto de sódio	87.750	***
Fenol	2,5	0,5
Ferro	1,01	15
Fósforo	31	***
Magnésio	188	***
Níquel	2,1	2
Nitrogênio amoniacal	55,3	20
Óleos e graxas	22,6	20
pH	7,2	5 a 8
Potássio	116	***
Sólidos totais	87,26	***
Sólidos fixos	80,28	***
Sólidos voláteis	6,99	***
Sulfeto	20	1
* Turbidez expressa em NTU		
*** Não aplicável		

Na Tabela 4 os itens que não estão em conformidade com a Resolução 357/2005 estão mostrados em destaque e é possível observar que, entre os parâmetros fiscalizados pelo CONAMA, somente o pH e o ferro estão dentro dos limites estabelecidos pelo órgão federal. Conforme esperado, a água de produção possui alta salinidade, aproximadamente 90 g.L^{-1} de NaCl e alto teor de fenol ($2,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Contrariando o histórico do TEBAR, a água de produção possui baixo teor de sulfeto e óleos e graxas, 20 mg.L^{-1} e $22,6 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente.

5.2. Experimentos preliminares de tratamento da água de petróleo por Coagulação/Floculação

Nesta etapa de coagulação/floculação da água de petróleo foram testados três agentes coagulantes diferentes, sendo eles o policloreto de alumínio (Panclar 1010), sulfato de alumínio (Suall) e um polieletrólito catiônico (Praestol 144K). Estes testes foram baseados em um planejamento experimental em que as variáveis de controle foram o pH, a concentração de cada um dos agentes aglutinantes e o tempo de aeração. Os níveis avaliados para estas variáveis podem ser vistos na Tabela 5. Para todos os experimentos, a vazão de ar foi mantida constante em 1 L.min^{-1} . Como variável resposta foi utilizada a redução de turbidez. Na Tabela 6 são mostrados os ensaios realizados e a redução percentual de turbidez.

Tabela 5 – Variáveis de controle e seus respectivos níveis para o planejamento experimental dos testes preliminares.

Parâmetros	Níveis		
	Menos (-)	Ponto central (0)	Mais (+)
pH	3	6,5	10
PAC (mg.L^{-1})	0	50	100
Polieletrólito (mg.L^{-1})	0	50	100
Sulfato de alumínio (mg.L^{-1})	0	50	100
Tempo de aeração (min)	15	22,5	30

Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial fracionado 2^{5-1} utilizado na etapa preliminar de coagulação/floculação/flotação.

Ensaio	pH	Policloreto de alumínio	Polieletrólito	Sulfato de alumínio	Tempo de aeração	Redução de turbidez (%)
1	-	-	-	-	+	91,99
2	-	-	-	-	-	89,91
3	-	-	-	-	-	58,97
4	+	+	-	-	+	35,75
5	-	-	+	-	-	66,83
6	+	-	+	-	+	70,27
7	-	+	+	-	+	97,52
8	+	+	+	-	-	73,46
9	-	-	-	+	-	91,19
10	+	-	-	+	+	89,42
11	-	+	-	+	+	31,94
12	+	+	-	+	-	39,56
13	-	-	+	+	+	72,48
14	+	-	+	+	-	58,97
15	-	+	+	+	-	93,96
16	+	+	+	+	+	94,50
17	0	0	0	0	0	89,95
18	0	0	0	0	0	88,19
19	0	0	0	0	0	90,55

A figura 14 mostra um gráfico comparativo dos resultados obtidos. Analisando estes resultados é possível observar que o ensaio que obteve a maior redução percentual de turbidez foi o ensaio 7. No entanto este resultado é apenas um indício da influência dos parâmetros que interferem no processo de flotação. Para uma análise mais precisa foi realizado um tratamento estatístico destes resultados com o auxílio do software Minitab 15.1.

Figura 14 – Gráfico comparativo dos ensaios de flotação.

Com os resultados obtidos foi construído o gráfico de Pareto (Figura 15) considerando um nível de confiança de 95% em teste bilateral. Através deste gráfico é possível avaliar quais fatores, e interações entre eles, apresentam significância no modelo proposto. Os efeitos mais significativos para a redução de turbidez foram conseguidos com a interação entre o polieletrólito e o sulfato de alumínio; o polieletrólito; o sulfato de alumínio; a interação entre o sulfato de alumínio e o tempo de aeração; o policloreto de alumínio. Por outro lado, as variáveis de controle pH e tempo de aeração não apresentaram significância estatística.

Figura 15 – Gráfico de Pareto dos testes de coagulação/floculação/flotação utilizando como resposta a redução de turbidez, com 95% de confiança.

Como o efeito da interação entre o polieletrólito e o sulfato de alumínio para esta sequência de experimentos foi bem mais significativa que os outros fatores e, tendo em vista que, o sulfato de alumínio e o policloreto de alumínio apresentam maneiras semelhantes de atuação no processo de coagulação/floculação, optou-se por avaliar graficamente a influência das concentrações do polieletrólito e do sulfato de alumínio em relação a redução de turbidez. Para isso, construiu-se a curva de contorno da redução de turbidez em função dos dois agentes de coagulação/floculação (Figura 16), que foi baseada no modelo matemático representado pela equação 11. Observa-se a existência de duas regiões onde a redução de turbidez é alta, sendo mais evidente quando as concentrações dos agentes de coagulação/floculação estão em baixos valores.

$$\begin{aligned}
 \text{Remoção de turbidez} = & 72,30 - 3,32(\text{pH}) - 6,59(\text{PAC}) + 6,20(\text{Poliel.}) - 0,792(\text{SA}) + 0,69(\text{aeração}) \\
 & - 1,58(\text{pH} \cdot \text{PAC}) - 0,89(\text{pH} \cdot \text{Poliel.}) + 2,46(\text{pH} \cdot \text{SA}) + 2,82(\text{pH} \cdot \text{aeração}) + 17,95(\text{PAC} \cdot \text{Poliel.}) \\
 & + 0,08(\text{PAC} \cdot \text{SA}) - 1,47(\text{PAC} \cdot \text{aeração}) + 2,27(\text{Poliel.} \cdot \text{SA}) + 4,51(\text{Poliel.} \cdot \text{aeração}) - \\
 & 0,106(\text{SA} \cdot \text{aeração})
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

Figura 16 – Curva de contorno para redução de turbidez em função do polieletrólito e do sulfato de alumínio.

Assim, visando melhorar a otimização em estudo, e considerando que em qualquer processo é interessante utilizar a menor concentração de reagentes, foi realizado um novo planejamento experimental com menores concentrações dos agentes de coagulação/floculação. Para este novo tratamento estatístico do tipo planejamento fatorial completo com três repetições no ponto central, foram usadas apenas como variáveis de controle as concentrações de sulfato de alumínio e polieletrólito e os novos níveis podem ser observados na Tabela 7.

Os ensaios para este novo planejamento foram realizados em pH constante de 7.2 (pH original da água de formação) tendo em vista que esta variável não foi significativa no processo. A aeração foi mantida em 1L. min^{-1} , durante 15 minutos e igual tempo de repouso.

Tabela 7 - Novo planejamento de experimentos, fatorial completo 2^2 com triplicata no ponto central.

Parâmetros	Níveis		
	(-)	(0)	(+)
Polieletrólito (mg.L^{-1})	5,0	17,5	30,0
Sulfato de alumínio (mg.L^{-1})	5,0	20,0	35,0

Com os resultados obtidos neste novo planejamento experimental (Tabela 8) foi construído um novo gráfico de Pareto, mostrado na figura 17. Através da análise deste gráfico é possível observar que somente a interação entre os agentes coagulantes (sulfato de alumínio e polieletrólito) apresentou significância estatística, com 95% de confiança em teste bilateral. Por outro lado, os efeitos das variáveis isoladas não apresentaram significância estatística. Esta influência mais preponderante do efeito combinado entre os dois coagulantes confirma os resultados dos experimentos do primeiro planejamento, que mostraram as mesmas tendências.

Tabela 8 - Planejamento fatorial completo 2^2 utilizando como variáveis de controle o polieletrólito e o sulfato de alumínio.

Ensaio	Polieletrólito	Sulfato de alumínio	Redução de Turbidez (%)
1	-	-	80,1
2	+	-	95,9
3	-	+	95,1
4	+	+	81,0
5	0	0	81,0
6	0	0	80,8
7	0	0	81,2

Figura 17 – Gráfico de Pareto dos ensaios de otimização da etapa de coagulação/floculação para o planejamento fatorial completo 2^2 .

Analisando os resultados pontuais de cada ensaio é possível observar que, nestas condições experimentais, as reduções de turbidez foram bastante significativas, contudo, considerando a baixa significância do coagulante sulfato de alumínio isolado, demonstrado pelo gráfico de Pareto, não é possível afirmar que o uso de policloreto de alumínio em substituição ao sulfato não traria melhores resultados, pois as significâncias obtidas durante o primeiro planejamento para ambos agentes coagulantes foram alcançadas pela análise dos experimentos realizados com a presença simultânea de ambos coagulantes. Assim, nos testes subseqüentes, foi realizada uma análise comparativa dos efeitos destes dois agentes coagulantes isoladamente e na presença do polieletrólito.

5.3. Avaliação das Influências das Variáveis de Controle Durante a Etapa de Coagulação/Floculação

Nesta etapa de coagulação/floculação inicialmente foi realizado um planejamento experimental fatorial completo 2^3 avaliando os coagulantes PAC ou sulfato de alumínio

(SA) sem pontos centrais, tendo em vista que o objetivo foi avaliar as diferentes ações isoladas de cada agente nas mesmas concentrações, portanto, a estimativa do erro experimental neste caso não se fez necessário. Além disso, outras variáveis de controle usadas foram o pH e o tempo de repouso, ainda considerando como variável de resposta a redução de turbidez. Nesta sequência de testes não foi usado polieletrólito. A tabela 9 mostra os níveis utilizados neste planejamento e a Tabela 10 os resultados obtidos.

Tabela 9 – Níveis das variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 avaliando os coagulantes PAC ou sulfato de alumínio (SA) isolados.

Parâmetros	Menos (-)	Mais (+)
Agente coagulante (50 mg L ⁻¹)	PAC	AS
Ph	3	6
Tempo de repouso (min)	5	10

Tabela 10 - Redução de turbidez nos ensaios de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio.

Ensaio	Agente Coagulante (A)	pH – (B)	Tempo de repouso (C)	Redução de turbidez (%)
1	-	-	-	80,36
2	+	-	-	47,46
3	-	+	-	46,00
4	+	+	-	75,54
5	-	-	+	47,22
6	+	-	+	49,39
7	-	+	+	47,94
8	+	+	+	51,33

Com os resultados obtidos foi construído o gráfico de Pareto (Figura 18) considerando um nível de confiança de 95%. Através da análise deste gráfico observa-se que significância estatística para as variáveis isoladas só foi alcançada pelo tempo de repouso, contudo, um efeito importante foi observado com relação às interações entre as variáveis. A interação entre o agente coagulante e o pH, assim como a interação dos três parâmetros analisados, foram significativas. De acordo com a literatura (DOMENECH, 2009) quando a interação entre variáveis apresenta significância estatística os efeitos isolados das mesmas devem ser considerados, ainda que os resultados indiquem a não significância.

Figura 18 – Gráfico de Pareto dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio isolados.

Sendo assim, o melhor resultado de redução de turbidez foi obtido através do ensaio 1, onde o agente coagulante usado foi o PAC a reduzidos valores de pH e tempo de repouso. Os efeitos da variação do pH e do tempo de repouso podem ser melhores observados analisando as curvas de contorno obtidas com o uso do software minitab após

tratamento dos resultados (Figura 19). Essas curvas foram obtidas baseadas no modelo matemático (Equação 12). Neste gráfico fica claro que as maiores reduções de turbidez são obtidas nos limites inferiores do tempo de repouso e pH.

$$\text{Remoção de turbidez} = 88,06 + 0,43(\text{Poliel.}) + 0,025(\text{SA}) - 7,475(\text{Poliel.} * \text{SA}) \quad (12)$$

Figura 19 – Curvas de contorno dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio isolados.

Dessa forma é possível concluir que o melhor agente coagulante no tratamento para redução da turbidez da água de petróleo é o PAC trabalhando em meio ácido (pH 3) com 5 minutos de repouso após a homogeneização do coagulante.

A seguir, foram realizados testes semelhantes visando avaliar a influência da presença de polieletrólito junto aos agentes coagulantes visando determinar em que situação ocorre a maior sinergia entre estes compostos durante a redução de turbidez.

Novamente o planejamento utilizado foi do tipo fatorial completo 2^3 sem pontos centrais, avaliando os coagulantes PAC ou sulfato de alumínio na presença de polieletrólito em diferentes concentrações e pH em diferentes valores. Os níveis de todas as variáveis avaliadas e os resultados obtidos são mostrados nas Tabelas 11 e 12.

Tabela 11 – Níveis das variáveis estudadas no planejamento fatorial 2^3 avaliando os coagulantes PAC ou sulfato de alumínio (SA) na presença de polieletrólito.

Parâmetros	Níveis	
	Menos (-)	Mais (+)
Agente coagulante (50 mg.L ⁻¹)	PAC	AS
pH	3	6
Polieletrólito (mg.L ⁻¹)	1	10

Tabela 12 - Redução de turbidez nos ensaios de coagulação/floculação utilizando PAC ou sulfato de alumínio juntamente com o polieletrólito.

Ensaio	Coagulante	pH	Polieletrólito	Redução de turbidez (%)
1	-	-	-	92,13
2	+	-	-	93,12
3	-	+	-	89,55
4	+	+	-	91,13
5	-	-	+	94,62
6	+	-	+	85,50
7	-	+	+	82,60
8	+	+	+	89,48

A análise estatística dos resultados da tabela 12 forneceu o gráfico de Pareto mostrado na figura 20, o qual indica novamente a superioridade dos efeitos combinados entre todas as variáveis de controle avaliadas. Contudo, outra informação relevante é a maior significância isolada do polieletrólito frente às outras variáveis, o que possibilita afirmar que esta substância é a mais efetiva entre os coagulantes estudados para a redução de turbidez.

Além disso, o melhor resultado de redução de turbidez foi obtido através do ensaio 5, que utilizou PAC na presença de 10 mg.L⁻¹ de polieletrólito e pH 3 possibilitando redução de turbidez da ordem de 94,62%.

Figura 20 – Gráfico de Pareto dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC ou sulfato de alumínio juntamente com o polieletrólito.

As tendências das variáveis de controles investigadas também podem ser observadas através da análise das curvas de contorno (Figuras 21 a 23) obtidas a partir do modelo matemático fornecido pela análise estatística destes ensaios (Equação 13). Estas curvas para as variáveis polieletrólito versus coagulante indicam que as maiores reduções de turbidez (>94%) foram alcançadas usando os maiores níveis de polieletrólito na presença de PAC. Na figura 22 é possível observar que as mesmas reduções de turbidez foram conseguidas usando o pH em torno de 3. Já a figura 23 comprova novamente que também o PAC agiu mais eficientemente quando o pH também estava em níveis baixos.

$$\begin{aligned} \text{Redução de turbidez} = & 89,77 + 0,04 (\text{Coag.}) - 1,58(\text{pH}) - 1,72(\text{Poliel.}) + 0,74 (\text{Coag.*pH}) - 0,60 \\ & \text{Coag.*Poliel.}) - 0,43 (\text{pH*Poliel.}) + 1,93(\text{Coag.*pH*Poliel.}) \end{aligned} \quad (13)$$

Figura 21 – Curvas de contorno de polieletrólito versus PAC dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio na presença de polieletrólito.

Figura 22 – Curvas de contorno de polieletrólito versus pH dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio na presença de polieletrólito.

Figura 23 – Curvas de contorno de pH versus PAC dos experimentos de coagulação/floculação utilizando PAC e sulfato de alumínio na presença de polieletrólito.

Assim, baseado em todos os experimentos realizados relativos a etapa de purificação por coagulação/floculação, foi considerada com condição ótima o uso simultâneo de PAC e polieletrólito em concentrações de 50 mg.L^{-1} e 10 mg.L^{-1} , respectivamente, em pH 3 e 5 minutos de repouso após a homogeneização dos coagulantes na água de produção.

5.4. Tratamento da Água de Produção Após Coagulação/Floculação por Membranas de Microfiltração

Dentro do contexto inicialmente previsto, a água de produção tratada pelo processo de coagulação e floculação foi submetida ao processo de separação por membranas. Foi avaliada a capacidade de purificação de uma membrana de microfiltração, como descrito no item 4.5. A membrana usada foi do tipo fibra oca com tamanho de poros de $0,45 \mu\text{m}$ em polieterimida (PEI).

Como parte importante da caracterização de membranas a permeabilidade hidráulica foi determinada antes da realização dos experimentos de permeação da água de produção. Neste procedimento foi utilizada água destilada e subsequentemente microfiltrada, a diferentes pressões de trabalho, sendo que, primeiramente as membranas foram compactadas por 15 minutos a pressão de 1 bar. Em seguida, a permeabilidade da água de produção foi determinada segundo a mesma metodologia anterior, exceto a compactação, a fim de se identificar o valor do fluxo limite. Este fluxo é caracterizado pela indicação do valor de pressão ideal (ΔP) para condução das permeações. Este valor indica o limite a partir do qual o aumento da pressão tende a promover a perda de proporcionalidade entre ΔP e o fluxo permeado. Os resultados de tais ensaios podem ser observados na figura 24.

Figura 24 – Permeabilidades hidráulica e da água de produção pré-tratada por coagulação/floculação.

Através da análise da figura 24 é possível observar que a permeabilidade da água de produção, em comparação com a permeabilidade hidráulica para a membrana de

microfiltração, apresentou uma redução de 22,1% (69,73 L/h.m².bar; 89,54 L/h.m².bar, respectivamente). Isto ocorreu provavelmente devido à característica da membrana de microfiltração em reter impurezas contidas na água de produção em certa quantidade e de tamanho próximo às dimensões de seus poros, caracterizando a formação de incrustações acentuadas, e por consequência, a ocorrência de polarização por concentração.

Além disso, os resultados de permeação realizados indicaram que o valor do fluxo limite para este sistema está próximo a 40 L/h.m² pois, a partir deste, observa-se mais claramente a perda de proporcionalidade entre pressão e fluxo permeado. Assim, baseado nestas informações foi estabelecido como pressão de trabalho ideal o valor de 0,5 bar, utilizada nos experimentos subsequentes.

Após a realização dos experimentos acima, e definidas as condições operacionais, foram iniciados os testes de permeação da água de produção visando determinar as características das frações envolvidas, com relação ao COT, DQO, turbidez além de alguns metais. Os resultados são apresentados na tabela 13.

Tabela 13 – Caracterizações da água de produção bruta, tratada por coagulação/floculação e permeada por membrana.

Parâmetros	Água de produção Bruta (mg.L ⁻¹)	Água de produção Coagul./floculação (mg.L ⁻¹)	Água de produção Permeado (mg.L ⁻¹)
COT	202	130	112
DQO	12.000	***	***
turbidez (NTU)	814	40	0,6
Alumínio	1,4	1,5	1,3
Bário	12	23	28
Cálcio	1879	1949	1655
Chumbo	0,9	1,2	1,6
Ferro	0,4	0,2	0,2
Fósforo	2,1	1,8	1,6
Magnésio	432	467	374
Níquel	2,3	2,4	2,7
Potássio	651	695	610

A comparação das características (turbidez e COT) entre os efluentes bruto, coagulado/floculado e permeado por membranas podem ser observadas na figura 25. Estes resultados mostram claramente o quanto às técnicas empregadas foram efetivas quanto a redução dos valores de COT e turbidez. Para o COT o melhor ensaio de coagulação/floculação possibilitou uma redução de 36 % e para turbidez uma redução de 95%. Já a tecnologia de membranas promoveu reduções de 14% e 99% de COT e turbidez, respectivamente.

Figura 25 – Comparação do COT e da turbidez da água de petróleo bruta e após os tratamentos de coagulação/floculação (C/F) e membranas (permeado).

Na tabela 13 também podem ser observadas as concentrações de alguns metais após cada etapa. Os resultados apresentados analisados quanto as alterações das concentrações destes metais são pouco conclusivos. Merecem destaque o aumento substancial do teor de bário e a redução de ferro com a coagulação/floculação. Vale

ressaltar que, a presença de bário normalmente expressiva nos efluentes do terminal aquaviário de São Sebastião (TEBAR) é um dos principais problemas de adequação de descartes desta empresa.

Dando continuidade aos testes com membranas e visando ainda avaliar a capacidade operacional da membrana de microfiltração em uso, testes de recuperação de fluxo após lavagens foram realizados em 10 horas de operação (Figura 26). As linhas tracejadas representam as lavagens realizadas com água microfiltrada no mesmo sentido da alimentação.

Ao todo foram realizados dois ciclos de lavagens durante toda a permeação da água de produção, com a finalidade de melhor avaliar a performance deste módulo de membranas. O final de cada ciclo era definido a partir do momento em que o fluxo permeado atingia um valor inferior a 25 L/h.m^2 e durante todo tempo a pressão transmembrana foi mantida em 0,5 bar.

Como pode ser constatado pelos resultados apresentados na figura 26, com a primeira lavagem após duas horas e meia de operação a recuperação do fluxo foi bastante significativa alcançando um valor próximo a 100% do fluxo original. Já na segunda lavagem, após três horas e meia de operação após a primeira lavagem e com o mesmo procedimento de limpeza, não foi possível mais recuperar valores expressivos do fluxo inicialmente obtido. Nesta segunda lavagem foi possível recuperar apenas 10% do fluxo perdido.

Esta redução na recuperação do fluxo ao longo do tempo está diretamente relacionada ao aumento da concentração de contaminantes macromoleculares ainda presentes na alimentação, ou ainda à alta salinidade da água de petróleo e a presença de óleo residual dissolvido no efluente pré-tratado por coagulação/floculação. Isto afeta

diretamente a formação de depósitos superficiais na membrana e em seus poros, bem como intensificando o fenômeno da polarização de concentração. As incrustações formadas na superfície da membrana apresentaram um grau de coesão e de aderência suficientemente forte, capaz de resistir ao fluxo tangencial aquoso intenso durante a limpeza. Tal comportamento sugere que, em trabalhos futuros, procedimentos de limpeza mais drásticos sejam utilizados, como por exemplo, limpeza química ácida.

Figura 26 – Variação do fluxo permeado no processo de microfiltração da água de produção após etapas de limpeza.

5.5. Tratamento da Água de Produção Permeada por Membranas Através do Processo Oxidativo Fotocatalítico.

Visando aumentar a biodegradabilidade da água de produção, o efluente tratado por membranas foi submetido ao processo oxidativo fotocatalítico TiO_2/UV . Nesta etapa foi utilizado um planejamento experimental do tipo fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central. Foram consideradas como variáveis de controle as concentrações de TiO_2 e

H₂O₂ e ainda o pH do meio reacional. Estas variáveis foram escolhidas considerando que a água de produção apresenta alta salinidade e, portanto, grande quantidade de cloretos que são potenciais interferentes a ação do H₂O₂ no processo fotocatalítico. Além disso, este tipo de planejamento permite avaliar o efeito sinérgico entre as variáveis avaliadas. Como variáveis de resposta foram escolhidas as variações de COT e fenol.

Para a realização desses experimentos foram fixados os seguintes parâmetros: temperatura 30 °C, adição contínua de peróxido até 30 min. de reação a uma taxa de aproximadamente 1 mL.min⁻¹, agitação mecânica no tanque de adição, fluxo de fótons total 1,2 x 10⁻⁴ Ein.s⁻¹ e tempo de reação de 1 hora. O pH foi mantido constante durante o tempo total de cada corrida, com eventuais correções utilizando soluções ácidas (H₂SO₄) ou alcalinas (NaOH) de acordo com a necessidade. Na tabela 14 são mostrados os níveis estudados e os ensaios realizados com os respectivos resultados de redução de COT e redução de fenol são apresentados na tabela 15.

Tabela 14 – Variáveis de controle e respectivos níveis usados para os experimentos do processo fotocatalítico.

Parâmetros	Níveis		
	Menos (-)	Ponto central (0)	Mais (+)
TiO ₂ (mg.L ⁻¹)	100	200	300
H ₂ O ₂ (mM)	1	5,5	10
pH	2	5	8

Tabela 15 – Matriz do planejamento fatorial completo 2³ com triplicata no ponto central aplicada no processo fotocatalítico e respectivas variáveis de respostas.

Ensaio	Parâmetros			Resposta	
	TiO ₂ (A)	pH (B)	H ₂ O ₂ (C)	Redução de COT (%)	Redução de Fenol (%)
1	-1	-1	-1	4,28	98,73
2	1	-1	-1	22,66	96,18
3	-1	1	-1	17,91	97,45
4	1	1	-1	15,78	98,73
5	-1	-1	1	19,27	92,36
6	1	-1	1	19,46	98,73
7	-1	1	1	14,41	100
8	1	1	1	1,85	91,08
9	0	0	0	46,14	91,08
10	0	0	0	50,61	94,90
11	0	0	0	41,3	94,01

Com os resultados obtidos de redução de fenol e redução de COT foram construídos os gráficos de Pareto (Figuras 27 e 30, respectivamente) utilizando o software Minitab, considerando um nível de 95% de confiança em teste bilateral.

5.5.1. Análises Estatísticas do Processo Redutivo Para a Variável de Resposta Redução de Fenol.

Pelo gráfico de Pareto (Figura 27) é possível avaliar quais dos fatores, e interação entre eles, apresentam significância no modelo proposto, porém, para os ensaios realizados nenhuma das variáveis isoladas apresentaram significância. Contudo, a combinação dos três fatores (efeito sinérgico) mostrou ser significativa no nível de confiança estudado. Sendo assim, para a utilização do modelo representativo as variáveis isoladas, apesar de não significativas, não podem ser desprezadas.

Analisando os resultados obtidos (Tabela 15) todos os ensaios realizados atingiram mais de 90% de remoção de fenol, sendo que o melhor resultado foi obtido pelo ensaio 7 com remoção total de fenol.

Figura 27 – Gráfico de Pareto para a remoção de fenol durante o processo fotocatalítico.

Nas figuras 28 e 29 são mostradas as curvas de contorno considerando a interação entre a concentração de TiO_2 e pH, e a interação da concentração de TiO_2 e H_2O_2 , respectivamente. Analisando as curvas de contorno, obtidas a partir do modelo matemático (Equação 14) gerado através da análise estatística dos resultados obtidos (Tabela 15) é possível concluir que a maior redução de fenol ocorre em praticamente todos os níveis. Isto ocorreu, provavelmente, devido a alta reatividade dos compostos fenólicos presentes no efluente permeado quando na presença dos efeitos degradativos inerentes ao POA investigado. Sendo assim, considerando aspectos econômicos, a condição ótima do processo com relação aos teores de TiO_2 e H_2O_2 será indicada nos níveis inferiores investigados para a remoção de fenol.

$$\begin{aligned} \text{Redução de fenol} = & 96,66 - 0,48(\text{TiO}_2) - 0,16(\text{pH}) - 1,12(\text{H}_2\text{O}_2) - 1,43(\text{TiO}_2 * \text{pH}) - 0,16(\text{pH} * \text{H}_2\text{O}_2) - \\ & 0,16(\text{TiO}_2 * \text{H}_2\text{O}_2) - 2,39(\text{TiO}_2 * \text{pH} * \text{H}_2\text{O}_2) \end{aligned} \quad (14)$$

Figura 28 – Curva de contorno para redução de fenol, considerando a interação entre a concentração de TiO_2 e pH.

Figura 29 – Curva de contorno considerando a interação entre a concentração de TiO_2 e H_2O_2 .

5.5.2. Análises Estatísticas do Processo Redutivo Para a Variável de Resposta Redução de COT.

Na figura 30 é mostrado o gráfico de Pareto para a remoção de COT durante o processo fotocatalítico. Pela análise do gráfico de Pareto observa-se que nenhum dos fatores foi significativo com 95% de confiança, porém, é possível analisar os fatores mais importantes dentro deste contexto. Sendo assim, a interação entre os teores de TiO_2 e H_2O_2 se mostraram como as mais relevantes em relação aos demais fatores. Outra interação expressiva ocorreu entre os três parâmetros combinados, teores de TiO_2 , H_2O_2 e pH avaliados.

Figura 30 – Gráfico de Pareto para a remoção de COT durante o processo fotocatalítico.

A partir dos resultados dos ensaios de fotocatalise foi possível obter o modelo matemático da remoção de COT (Equação 15). A partir deste modelo foram geradas as curvas de contorno mostradas nas figuras 31 e 32. Analisando estas curvas de contorno é possível observar que a maior remoção de COT ocorre nos pontos centrais para todas variáveis de controle estudadas, alcançando valores de remoção de COT de aproximadamente 50%.

$$\text{Redução de COT} = 69,28 + 0,02(\text{TiO}_2) + 3,40(\text{H}_2\text{O}_2) + 4,76(\text{pH}) - 0,02(\text{TiO}_2 * \text{H}_2\text{O}_2) - 0,02(\text{TiO}_2 * \text{pH}) - 1,06(\text{H}_2\text{O}_2 * \text{pH}) + 0,01(\text{TiO}_2 * \text{H}_2\text{O}_2 * \text{pH}) \quad (15)$$

Figura 31 – Curva de contorno para redução de COT , considerando a interação entre a concentração de TiO_2 e H_2O_2 .

Figura 32 – Curva de contorno para redução de COT , considerando a interação entre a concentração de TiO_2 e pH.

A combinação dos resultados para ambas as variáveis de resposta indica, numa primeira análise, que as melhores condições para remoção de COT são diferentes das

indicadas inicialmente para remoção de fenol. Como a remoção de COT é um dos parâmetros mais importantes para se avaliar a qualidade de um efluente, e que nas condições centrais avaliadas a remoção de fenol também foi expressiva, portanto é possível indicar estas condições como ótimas.

Observa-se também que mesmo conseguindo remoção quase que completa de fenol em baixos níveis dos reagentes, a remoção de COT aumentou até alcançar valores medianos dessas variáveis. Isso pode ser explicado pela presença de outros contaminantes orgânicos não fenólicos que continuam sofrendo degradação em condições mais drásticas.

Concluindo, como a remoção de fenol foi eficiente em todos os níveis avaliados e a remoção de COT é um fator importante em tratamento de efluentes, a melhor condição experimental para remoção simultânea dos dois parâmetros é obtida no ponto central dos ensaios, que correspondem a 200 mg.L^{-1} de TiO_2 ; $5,5 \text{ mM}$ de H_2O_2 e pH 5. Nestas condições, mais precisamente, é possível obter uma redução de 46% de COT e 91 % de fenol.

Em uma análise comparativa de toda a seqüência dos tratamentos investigados neste trabalho é possível observar os resultados significativos alcançados. Na tabela 16 é mostrado os valores COT, fenol e pH da água de petróleo antes e após a seqüência de tratamento realizada. Embora o pH esteja ligeiramente ácido após o tratamento da água de petróleo ainda se encontra dentro dos valores permitidos pela legislação ambiental brasileira.

Tabela 16 – Comparação dos valores de COT, fenol e pH antes e após o tratamento da água de petróleo.

Parâmetro	Água de petróleo bruta (mg.L^{-1})	Água de petróleo tratada (mg.L^{-1})	Remoção (%)
-----------	--	--	-------------

COT	202	50	75
Fenol	2,5	0,12	95
pH	7,2	5,5	**
Turbidez (NTU)	814	0,6*	99

* Após a decantação do TiO₂

** Não era desejado a remoção de pH

Analisando os dados da tabela 16 pode-se concluir que a sequência de tratamento proposta foi eficiente para a remoção de todas as variáveis de resposta do planejamento de experimentos proposto.

Novos estudos deverão ser realizados para determinar o modelo matemático da remoção dos contaminantes utilizados como variáveis respostas do processo de tratamento da água de petróleo avaliado neste trabalho.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos podemos concluir que a combinação das técnicas de coagulação/floculação, microfiltração e processos oxidativos avançados ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) foi eficiente para a remoção de fenol da água de produção de petróleo.

Na etapa de coagulação/floculação o tempo de repouso, a interação entre o agente coagulante e o pH assim como a interação dos três parâmetros analisados foi significativa considerando um grau de 95% de confiança. Nesta etapa a maior redução de turbidez é obtida utilizando PAC como agente coagulante em pH 3 e tempo de repouso da amostra de 10 min.

Verifica-se ainda que a associação do PAC e polímero catiônico é eficiente para a redução de turbidez da água de petróleo. O tratamento de coagulação/floculação se mostrou viável devido ao baixo consumo de reagente e baixo volume de resíduo formado.

Deve-se avaliar a possibilidade de limpeza química das membranas para recuperar o fluxo de permeação sem afetar a estrutura das membranas, pois a limpeza das membranas com água não foi suficiente para recuperar o fluxo de permeação. Novos estudos devem ser realizados de forma a otimizar a limpeza química das membranas. Estes estudos poderiam envolver a escolha de um agente químico adequado e a frequência de limpeza.

A sequência de tratamentos proposta (coagulação/floculação; membranas; POAs) indicou a necessidade de inserção de uma etapa final de remoção do próprio TiO_2 após a etapa de fotocatalise.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, M.; LOW, G.; MATHEWS, R. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon of illuminated titanium dioxide. *J. Phys. Chem.*, p. 6820-6825, 1990.
- AZEVEDO, E.; NETO, R.; DEZZOTI, M. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol in saline media: lumped kinetics, intermediates, and acute toxicity. *Applied Catalysis: Environmental*, v. 54, p. 165-173, 2004.
- BAI, R.B.; LEOW, H.F. Microfiltration of Activated Sludge Wastewater—The Effect of System Operation Parameters. *Sep. Purif. Technol.*, v.29, p.189, 2002a.
- BAI, R.B.; LEOW, H.L. Modeling and Experimental Study of Microfiltration Using a Composite Module. *J. Membr. Sci.*, v.204, p.359, 2002b.
- BANDARA, J.; PULGARIN, C.; PERINGER, P.; KIWI, J. Chemical (photo-activated) coupled biological homogenous degradation of *p*-nitro-*o*-toluene-sulfonic acid in a flow reactor. *J. Photochem. Photob. A*, 111, p. 253-263, 1997.
- BANDALA, E.; GELOVER, S.; LEAL, M.; BULNES, C.; JIMENEZ, A.; ESTRADA, C. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catalysis Today*, v. 76, p. 189-199, 2002.
- BARROS, J.M.; NOZAKI, J. Redução de poluentes das indústrias de papel e celulose pela floculação/coagulação e degradação fotoquímica. *Quim. Nova*, V. 25, n. 5, p. 736-740, 2002.
- BAUER, R.; WALDNER, G.; FALLMANN, H.; HAGER, S.; KLARE, M.; KRUTZLER, T.; MALATO, S.; MALETZKY, P. The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process

for waste water treatment – novel developments. *Catalysis Today*, V. 53, p. 131-144, 1999.

BESSA, E.; SANT'ANNA JR G.L.; DEZOTTI, M., Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. *Applied Catalysis*, 29, p 125-134, 2001

BLANCO, J.G. Desarrollo de Colectores Solares CPC para Aplicaciones Fotoquímicas de Degradación de Contaminantes Persistentes e Agua. Ministerio de Ciencia y Tecnología e Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, 2002, *Colección Documentos CIEMAT*.

BOLTON, J.R.; CATER, S.R. Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated waters. In *Aquatic and Surface Photochemistry*, G. R. Helz, R. G. Zepp and D. G. Crosby, eds., Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 467, 1994.

BOSSMANN, S.H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E.P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; WÖRNER, M.; BRAUN, A.M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton Reactions. *J. Phys. Chem. A*, v. 102, p. 5542-5550, 1998.

BRAUN, A.M.; MAURETTE, M.T.; OLIVEROS, E. Photochemical Technology. Chischester: John Wiley, 1991.

ÇAKMAKCI, M. KAYAALP, N.; KOYUNCU, I. Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. *Desalination*, v. 222. p. 176-186, 2008.

CAMPOS, J.C.; BORGES, R. M. H; OLIVEIRA FILHO A. M; NOBREGA, R.; SANT'ANNA G.L, Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. *Water Research*, v. 36 p. 95-104, 2002.

CAOTHIEEN, S; O'CONNELL, P. In: **Proceedings...** The 2003 AWWA Membrane Technology Conference, 2003

CHU, W.; CHOY, W.; SO, T. The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline. *Journal of Hazardous Materials*, v. 141, p. 86-91, 2007.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente - 357. *Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional.*, Resolução N.357,18/05/2005.

CORNISH,B.; LAWTON, L.; ROBERTSON, P. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 25, p. 59-67,2000.

DANIELS, C.; MEANS, J. Assessment of the genotoxicity of produced water discharges associated with oil and gas production using a fish embryo and larval test. *Marine Environmental Research*, v. 28, p. 303-307, 1989.

DILLERT,R; FORNEFETT,I; SIEBERS, U; BAHNEMANN,D. Photocatalytic degradation of trinitrotoluene and trinitrobenzene: influence of hydrogen peroxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 94, p. 231-236, 1996.

DOMENECH, C. H. *Como fazer um DOE com sucesso*. Parte II: análise e interpretação de resultados. Disponível em: <<http://www.statistical.com.br>>. Acesso em: 25 jan. 2009.

DOMÍNGUEZ, C.; GARCÍA, J.; PEDRAZ, M.A.; TORRES, A.; GALÁN, M.A. Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water. *Catal. Today*, 40, p. 85-101, 1998.

DÓREA, H.; BISPO, J.; ARAGÃO, K.; CUNHA, B.; NAVICKIENE, S.; ALVES, J.; ROMÃO, L.; GARCIA, C. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the state of Sergipe, Brazil. *Microchemical Journal*, v. 85, p. 234-238, 2007.

ESPLUGAS, S.; YUE, P.L.; PERVEZ, M.I. Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation. *Water Research*, v. 28, n. 6, p. 1323-1328, 1994.

ESPLUGAS, S.; GIMÉNEZ, J.; CONTRERAS, S.; PASCUAL, E.; RODRÍGUEZ, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.*, 36, p. 1034-1042, 2002.

FAKSNESS, L.G.; GRINI, P. G., DALING P.S., Partitioning of semi soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water. *Marine Pollution Bulletin*, v. 48, p 731-742, 2004.

FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R. Detoxification of pesticides containing effluents by solar driven Fenton process. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 213, p. 67-74, 1999.

FERNANDEZ, J.; KIWI, J.; BAEZA, J.; FREER, J.; LIZAMA, C.; MANSILLA, H. Orange II photocatalysis on immobilised TiO_2 effect of pH and H_2O_2 . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 48, p. 205-211, 2004.

FREEMAN, B.D., PINNAU, I., *Membrane Formation and Modification.*, Washington, DC: American Chemical Society, 1999.

HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação com Membranas*. Rio de Janeiro: COPPE – UFRJ, 1997, 200 p.

GRIGSON, S.J.W.; WILKINSON, A.; JOHNSON, P.; MOFFAT, C. F.; McINTOSH, A. D., Measurement of oilfield chemical residues in produced water discharges and marine sediments. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* v. 14, n. 23, p 2210-2219, 2000.

GIULIETTI, M. ; CEKINSKI, E. ; SECKLER, M. M. ; DERENZO, S. ; RE, M. I. . Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 18, n. 04, p. 423-440, 2001.

HENDERSON, S.B.; GRIGSON, S.J.W.; JOHNSON, P. RODDIE, B.D. Potencial Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms. *Marine Pollution Bulletin*, v.38, n.12, p.1141-1151, 1999.

HAMMER,M.J., HAMMER,JR.,M.J. *Water and Wastewater Technology*. 3.rd. ed. New Jersey/Ohio: Prentice Hall,1996.

HAMMER, M. J. Sistema de Abastecimento de Água e Esgoto. Rio de Janeiro: Livro Técnico e Científico, 1979.

JACANGELO, J.G.; BUCKLEY, C.A.; ODENDAAL, P.E.; WIESNER, M.R. Microfiltration In: Mallevalle J. *Water Treatment Membrane Processes*. New York: McGraw-Hill, 1996.

JÖNSSON, C.; JÖNSSON, A-S. Influence of the Membrane Material on the Adsorptive Fouling of Ultrafiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 108, p. 79-87, 1995.

KOBLITZ, M.G.B. Estudo de método para remoção de polissacarídeos que precipitam em cachaça. 85p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Alimentos/UNICAMP, Campinas, 1988.

LEFEBVRE, O.; MOLETTA, R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. *Water Research*, v. 40, p. 3671–3682, 2006.

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

MALATO S.; BLANCO, J.; CACERES, J.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; AGUERA, A.; RODRIGUEZ, A. Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. *Catal. Today*, v. 76, p. 209-220, 2002.

MATTHEWS, R.W. Photocatalytic oxidation of organic contaminants in water: An aid to environmental preservation. *Pure Appl. Chem.*, v. 64, p. 1285-1290, 1992.

MIERZWA, J.C. Processos de Separação por Membranas: Conceitos para o uso eficiente. In: *EPOA*, 4., 2007, Cubatão.

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 1991

MULDER, M. *Basic Principles of Membrane Technology*. Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 2000.

NASCIMENTO, J.F. *Avaliação de Membranas de Osmose Inversa no Tratamento de Águas de Purga de Torres de Refrigeração de Indústria Petrolífera com Finalidade de Reuso*. Dissertação de Mestrado. Niterói, 2004.

NOBLE, R.D.; STERN, S.A., *Membrane Separations Technology – Principles and Applications*, 1995, 718 p.

NOBREGA, R., HABERT, A.C., BORGES, C.P., *Processos de Separação com Membranas* – Rio de Janeiro: Escola Piloto em Engenharia Química. COPPE/UFRJ, 2003, 132 p.

OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. S. P.; NETO, J. A. G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processos de fotodegradação por reação foto-fenton. *Química nova*, v. 24, p. 188, 2001.

OLIVEIRA, E.; SANTELLI, R.; CASELLA, R. Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry X-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluoric acid. *Analytica Chimica Acta*, v. 545, p. 85-91, 2005.

OLLIS, D.; PRUDEN, A. Photoassisted heterogeneous catalysis: The degradation of trichloroethylene in water. *Journal of Catalysis*, v.82, p. 404-417, 1983.

PIRKANNIENI, K.; SILLAMPAA, M. Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, v. 48, p. 1047-1060, 2002.

PIKKARAINEN, A. Pre-coagulation for microfiltration of an upland surface water. *Water Research*, v. 38, p.455-465, 2004.

POULIOS, D.; SPOONHOWER, J.; BIGELOW, N. Influence of oxygen deficiencies and hydrogen-loading on defect luminescence in irradiated Ge-doped silica glasses. *Journal of Luminescence*, v. 101, p. 23-33, 2003.

SAIEN, J.; NEJATI, H. Enhanced photocatalytic degradation of pollutants in petroleum refinery wastewater under mild conditions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 148, p. 491-495, 2007.

SETA, A.K.; KARATHANASIS, A.D. Water dispersible colloids and factors influencing their dispersibility from soil aggregates. *Geoderma*, v. 74, p. 255-266, 1997.

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JR. G. L. Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate. *Chemosphere*. v. 55, p. 207-214, 2004.

SOMMERVILLE, H.; BENNETT, D.; DAVENPORT, J.; HOLT, M.; LYNES, A.; MAHIEU, A.; McCOURT, B.; PARKER, J.; STEPHENSON, R.; WATKINSON, R.; WILKINSON, T. Environmental effect of produced water from North sea oil operations. *Marine Pollution Bulletin*, v.18, p. 549-558, 1987.

STANDARD METHODS for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition. Whashington D.C: American Public Helth Association, 1998.

STRATHMANN, H., Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities. *AIChE Journal*, V. 47, N. 5, pp. 1077-1087, May 2001.

STROMGREN, T. SORSTROM, E.; SCHOU, L.; KAARSTAD, I.; AUNAAS, T.; BRAKSTAD, O.; JOHANSEN, O. Acute toxic effects of produced water in relation to chemical composition and dispersion. *Marine Environmental Research*, v. 40, p. 147-169, 1994.

SUDAK, R.G., Handbook of Industrial Membrane Technology, 1997.

SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous photocatalytic oxidation of hazardous organic contaminants in water. *Water Environmental. Research*, v.65, n.5, p. 665-73, 1993.

TAYLOR, J.S., JACOBS, E.P., *Reverse Osmosis and Nanofiltration. Water Treatment Membrane Processes*. New York: McGraw Hill, , 1996, Chapter 09, p. 9.1-9.70.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. *Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos*. v.3. UNICAMP, 2004, Cadernos temáticos.

TURCHI, C.S.; OLLIS, D.F. Photocatalytic degradation of organic-water contaminants-mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.*, v. 122, p. 178-192, 1990.

UTVIK, T. I. R, Chemical Characterisation of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. *Chemosphere* v.39, n. 15 p 2593-2606, 1999.

VAN HAANDEL, A.; GERRIT, M., O comportamento do Sistema de Lodo Ativado, Campina Grande: EPGRAF, 1999.

VLASOPOULOS, N.; MEMON, F.; BUTLER, D.; MURPHY, R. Life cycle assessment of wastewater treatment technologies treating petroleum process waters. *Science of the Total Environmental*, v. 367, p. 58-70, 2006.

WANG, P.; TAN, K.L.; KANG, E.T.; NEOH, K.G. Plasma-Induced Immobilization of Poly(Ethylene Glycol) onto Poly(Vinylidene Fluoride) Microporous Membrane. *J. Membr. Sci.*, v.195, p.103, 2002.

WINTERS, H. Twenty years experience in seawater reverse osmosis and how chemicals in pretreatment affect fouling of membranes. *Desalination*. v. 110, n. 1, p. 93–96. 1997.

WOODALL, D.; BRABALAIS, N.; GAMBRELL, R.; DeLAUNE, R. Comparing methods and sediment contaminant indicators for determining produced water fate in a Louisiana estuary. *Marine Pollution Bulletin*, v. 46, p. 731-740, 2003.

ZAIDI, A., SIMMS, K., KOK, S., The Use of Micro/Ultrafiltration for the Removal Oil and Suspendend Solids from Oilfield Brines. *Water Science and Technology*, v.25, n.10, p.163-176, 1992.

ZHANG, P.; HAHN,H.; HOFFMANN, E.; ZENG, G. Influence of some additives to aluminium species distribution in aluminium coagulants. *Chemosphere*, v. 57, p. 1489-1494, 2004.

ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Separation and Purification Technology*, v. 32, p. 93-98, 2003.