



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
CENTRO DE TECNOLOGIA - CTEC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS
HÍDRICOS E SANEAMENTO



MATEUS ERDMANN KÜHN

**ESTUDO DO AUMENTO DA BIODEGRADABILIDADE DA
ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO POR OXIDAÇÃO
QUÍMICA COM OZÔNIO**

**MACEIÓ
2013**



MATEUS ERDMANN KÜHN

**ESTUDO DO AUMENTO DA BIODEGRADABILIDADE DA
ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO POR OXIDAÇÃO
QUÍMICA COM OZÔNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Recursos Hídricos e Saneamento.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Nélia Henriques Callado

**MACEIÓ, AL – BRASIL
MARÇO – 2013**

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Maria Helena Mendes Lessa – CRB4 - 1616

K96e Kühn, Mateus Erdmann.
 Estudo do aumento da biodegradabilidade da água de produção de petróleo
 por oxidação química com ozônio / Mateus Erdmann Kühn. – 2023.
 77 f. : il. color.

 Orientadora: Nélia Henriques Callado.
 Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) –
 Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2013.

 Bibliografia: f. 74-77.

 1. Petróleo. 2. Biodegradabilidade – Água. 3. Ozonização. 4. Oxidação.
 5. Água – Purificação. I. Título.

CDU: 628.16.094.3-926.214

*Na natureza nada se cria, nada se
perde, tudo se transforma.*

Antoine Lavoisier

AGRADECIMENTOS

O Deus, por zelar pela minha segurança e saúde em todos os caminhos, pelos quais andei e ainda andarei;

A Universidade Federal de Alagoas, pela disposição de estruturas físicas e pedagógicas para a realização e conclusão deste trabalho;

A minha orientadora Nélia Callado, pelo apoio, amizade, competência e dedicação na orientação deste trabalho;

Aos professores Josealdo Tonholo, Silvia Uchôa e Irinaldo Basílio Jr. pela orientação, na minha vida profissional, ao longo do andamento do projeto;

A empresa ALSAN TECNOLOGIA AMBIENTAL pela compra e empréstimo do equipamento de ozonização, Espectrofotômetro UV-VIS, Bloco Digestor para DQO, vidrarias, reagentes entre outros equipamentos, sem os quais, esta pesquisa não seria viabilizada;

Ao apoio dado pela colega de Laboratório Edclea Nascimento no auxílio com os ensaios de ozonização.

Aos amigos que de uma forma ou outra colaboraram para que o projeto tivesse continuidade;

Aos meus pais Carlos João Kühn e Deonice Maria Nilson Kühn pelo empenho dado pelos mesmos a minha criação, a minha educação. Devo o que sou hoje a vocês.

RESUMO

KÜHN, M. E. **Estudo do aumento da biodegradabilidade da água de produção de petróleo por oxidação química com ozônio**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.

O tratamento biológico da água de produção de petróleo tem sido alvo de pesquisas. Entretanto a presença de substâncias recalcitrantes causa inibição no processo. Pesquisas indicam que a utilização de água de produção pré-ozonizada em reatores biológicos pode resultar em ganhos na eficiência de remoção de matéria orgânica. Esta pesquisa pretendeu avaliar os efeitos da ozonização na biodegradabilidade de uma água de produção de petróleo oriunda de uma planta de extração de petróleo e gás da bacia Sergipe/Alagoas. Procedeu-se a operação de um sistema de oxidação avançado com ozônio em batelada, com tempo de contato de 1 a 6 horas em dois valores de pH (5,5 e 7,0) aplicando-se as doses de 8,22 e 11,47 gO₃.L⁻¹. Os parâmetros avaliados foram: DQO, DBO_{5,20}, COT, ABS_{254nm}, cor aparente e verdadeira e série de sólidos. Observou-se que o tratamento elevou em até 300% a biodegradabilidade da água de produção. No entanto esta biodegradabilidade ainda é 66% abaixo do mínimo recomendado para tratamento biológico. Todas as remoções de cor ficaram acima de 90% e a aplicação da maior dosagem de ozônio levou a formação de um maior número de compostos intermediários.

Palavras-chave: Água de produção de Petróleo, biodegradabilidade, ozonização.

ABSTRACT

KÜHN, M. E. **Study of increased biodegradability water oil production by chemical oxidation with ozone.** 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2013.

Biological treatment of water oil production has been the subject of research. However the presence of recalcitrant substances cause inhibition in the process. Research indicates that the use of water pre-ozone production in biological reactors can result in gains in efficiency of removal of organic material. This study sought to evaluate the effects of ozonation on the biodegradability of a water oil production coming from a plant extract oil and gas basin Sergipe / Alagoas. Proceeded to the operation of a system for advanced oxidation with ozone batchwise with contact time of 1 to 6 hours in two pH values (5.5 and 7.0) by applying the doses of 8.22 and 11 , 47 gO₃.L⁻¹. The parameters evaluated were: COD, BOD₅, 20, COT, ABS_{254nm}, apparent and true color and solid series. We observed that treatment increased up to 300% biodegradability of water production. That same high biodegradability this is still 66% below the recommended minimum for biological treatment. All color removal were above 90% higher and the application of ozone dosage led to formation of a greater number of intermediate compounds.

Key-words: Water Oil production, biodegradability, ozonation.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	OBJETIVOS	16
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1.	CADEIA DO PETRÓLEO	17
3.2.	PETRÓLEO EM ALAGOAS	18
3.3.	RESÍDUOS DE PETRÓLEO	19
3.4.	ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO	20
3.5.	TOXIDADE DOS RESÍDUOS DE PETRÓLEO	22
3.6.	TRATAMENTO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO	23
3.6.1.	<i>Tratamento por processos biológicos.....</i>	<i>24</i>
3.6.2.	<i>Tratamento por processos físico-químicos.....</i>	<i>25</i>
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1.	DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.....	35
4.2.	FUNCIONAMENTO DO SISTEMA	36
4.3.	RESÍDUOS UTILIZADOS.....	37
4.4.	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	38
4.5.	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS.....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DA AP	42
5.2.	OXIDAÇÃO QUÍMICA COM OZÔNIO	44
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	72
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa da porção terrestre da Bacia de Sergipe-Alagoas e localização dos campos já descobertos.	18
Figura 2 – Diagrama esquemático de uma sequência genérica de tratamento de AP.	24
Figura 3 – Vias de mecanismos de ação do ozônio na água.	27
Figura 4 - Sistema de oxidação avançada. (1) Cilindro de oxigênio; (2) Ozonizador; (3) Coluna de ozonização.....	35
Figura 5. Ponto de coleta na planta – UNSEAL/Pilar	37
Figura 6 - Amostras de 15 mL AP1 e AP3 secas em estufa a 100°C.....	43
Figura 7 - Fotografia de AP1, AP2 e AP3.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 8 – Variação da DQO, DBO _{5,20} e TOC ao longo do tempo.	46
Figura 9 Variação da ABS ₂₅₄ em pH 5,56 e pH 7,0.	46
Figura 10: Variação da relação BDO/DQO	48
Figura 11 Variação percentual dos parâmetros TOC, IC e DQO.	51
Figura 12 Variação de pH e IC ao longo do período de 4 horas de ozonização	51
Figura 13 – Variação de sólidos totais fixos e voláteis	52
Figura 14 Variação de sólidos totais fixos e voláteis	53
Figura 15 Variação de sólidos dissolvidos fixos e voláteis	53
Figura 16 Variação de sólidos suspensos fixos e voláteis	54
Figura 17 Rápida oxidação logo nos primeiros minutos de ozonização de AP1.	54
Figura 18 Sólidos suspensos retidos em membranas nos ensaios com AP1.	55
Figura 19 – Amostras ozonizadas de AP1 decantadas ($P = 8,22 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$)	56
Figura 20 - Perfil da DQO ao longo do tempo de ozonização.	58
Figura 21 Dose aplicada e remoção efetiva $11,43 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$	59
Figura 22 Dose aplicada e remoção efetiva com aplicação de $8,22 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$	60
Figura 23 – Remoção acumulada de DQO para ambas as dosagens de ozônio	60
Figura 24 Variação percentual dos parâmetros TOC e IC em função de tempo e	

concentração de ozônio aplicado em $P = 8,22 \text{gO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	62
Figura 25. Variação de TOC e IC em função de tempo com aplicação de $11,43 \text{gO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$	62
Figura 26 Variação da ABS_{254} nos quatro ensaios referentes à Tabela 23 e Tabela 24	63
Figura 27 Variação do pH ao longo do ensaio de ozonização em 6 horas	64
Figura 28 Sólidos suspensos retidos em membranas nos ensaios com AP3.	68
Figura 29 Sólidos suspensos retidos em membranas nos ensaios com AP2.	68
Figura 30 Amostra ozonizadas de AP1 brutas e decantadas ($P = 8,22 \text{mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$)....	70
Figura 31 Amostra ozonizadas de AP1 brutas e decantadas ($P = 11,43 \text{mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$)..	71
Figura 32 Amostras ozonizadas de AP2 brutas e decantadas ($P = 8,22 \text{mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$)..	71
Figura 33 Amostras ozonizadas de AP2 brutas e decantadas ($P = 11,43 \text{mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$)	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Características da água de produção de petróleo.....	21
Tabela 2 - Processos oxidativos avançados.	26
Tabela 3 - Potencial redox dos principais oxidantes	28
Tabela 4 - Coeficientes de solubilidade do ozônio.	29
Tabela 5 – Volume de AP, tempo de ozonização e dosagem de ozônio: Etapa 1.	38
Tabela 6 - Volume de AP, tempo de ozonização e dosagem de ozônio: Etapa 2.	39
Tabela 7- Volume de AP, tempo de ozonização e dosagem de ozônio: Etapa 3.	40
Tabela 8 - Valores observados na caracterização da água de produção.....	Erro!
Indicador não definido.	
Tabela 9 - Resultados dos ensaios em pH natural e neutro com tempo de contato de 1 h.	44
Tabela 10 Relação DBO/DQO nos ensaios com AP1.....	48
Tabela 11 Resultado das variáveis avaliadas em pH natural e tempo de contato de 4 h.	49
Tabela 12 Valores de DQO ao longo do tempo de contato de 4 h.	50
Tabela 13 Valores de TOC ao longo do tempo de contato de 4 h.....	50
Tabela 14 Variação da absorbância em 254 nm ao longo do tempo de contato de 4h.	52
Tabela 15 Perfil temporal de remoção de cor aparente e verdadeira.....	55
Tabela 16 - Valores médios obtidos com pH inicial natural e tempo de contato de 6 h.	57
Tabela 17 - Valores de DQO ao longo do tempo nos ensaios com AP2.....	58
Tabela 18 - Valores de DQO ao longo do tempo nos ensaios com AP3.....	58
Tabela 19 Valores de TOC, IC e TC obtidos com AP2, ao longo de 6 horas de ozonização	61
Tabela 20 Valores de TOC, IC e TC obtidos com AP3, ao longo de 6 horas de ozonização	61
Tabela 21 - Valores de DBO _{5,20} nos ensaios de ozonização com AP3	63

Tabela 22 – Variação da ABS_{254} nos ensaios aplicação de $8,22 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$	Erro!
Indicador não definido.	
Tabela 23 Sólidos dos ensaios com AP3 e vazão de oxigênio de 2 L.min^{-1} ($P= 8,22 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$)	66
Tabela 24 Sólidos dos ensaios com AP3 e vazão de oxigênio de 4 L.min^{-1} ($P= 11,43 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$)	66
Tabela 25 Sólidos dos ensaios com AP2 e vazão de oxigênio de 2 L.min^{-1} ($P= 8,22 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$)	67
Tabela 26 Sólidos dos ensaios com AP2 e vazão de oxigênio de 4 L.min^{-1} ($P= 11,43 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$)	67
Tabela 27 Variação de cor em AP2 – $8,22 \text{ mgO}_3.\text{L}^{-1}$	69
Tabela 28 Variação de cor em AP2 – $11,47 \text{ mgO}_3.\text{L}^{-1}$	69
Tabela 29 Variação de cor em AP3 – $8,22 \text{ mgO}_3.\text{L}^{-1}$	69
Tabela 30 Variação de cor em AP3 – $11,47 \text{ mgO}_3.\text{L}^{-1}$	69

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AP	Água de Produção
API	American Petroleum Institute (Instituto de Petróleo Americano)
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (orto, meta e para)
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DQO	Demanda química de oxigênio
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental)
LSA	Laboratório de Saneamento Ambiental (UFAL)
pH	Potencial hidrogeniônico
SAO	Separador de água e óleo
CB	Coeficiente de Busen - corresponde ao volume de gás, à 0°C e 1 atm, dissolvido em volume d'água quando a pressão parcial do gás é igual a 1atm)
S	Solubilidade - expressa em g.m^{-3} , corresponde à concentração de saturação do ozônio dissolvido em água em equilíbrio com uma pressão parcial de 1 atm
M	Coeficiente de divisão ou solubilidade proporcional – é a relação de equilíbrio, entre a concentração de ozônio dissolvido e a sua concentração na fase gasosa
$\text{H}'\text{O}_{3,\text{água}}$	Constante de Henry - é expressa em $\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$ e definida pela Equação $y_{\text{O}_3} P = [\text{O}_{3,\text{água}}] \text{H}'_{\text{O}_3,\text{água}}$ onde a concentração de ozônio dissolvido em equilíbrio substitui a fração molar
$\text{DBO}_{5,20}$	Demanda bioquímica de oxigênio em 5 dias e 20°C
TOC	Carbono orgânico total

1. INTRODUÇÃO

Todas as atividades e trabalhos da sociedade contemporânea são dependentes direta ou indiretamente de alguma forma de energia, seja renovável ou não renovável, como o petróleo. Este, embora não seja a fonte de energia mais acessível nem de menor custo, apresenta a possibilidade da produção de inúmeros constituintes, a partir de processo de destilação. Dentre esses, pode-se citar óleos lubrificantes, combustíveis, matérias-primas para indústrias petroquímicas, dos quais, vários setores da sociedade e indústria são dependentes (MARIUZZO, 2007).

Mesmo que este recurso tenha proporcionado um excepcional desenvolvimento na última década, sua exploração envolve a geração de resíduos, sendo um deles, a água de produção. Esta se caracteriza pela presença de elevada salinidade, óleos dispersos, compostos recalcitrantes, gases dissolvidos, entre outros (DANIELA, 2003). Quando a exploração se dá em alto mar, este efluente é lançado diretamente no meio ambiente, minimizando impactos devido ao efeito de diluição. Já nos campos de exploração em terra, esta água é re-injetada nos poços.

O principal problema relacionado à re-injeção de água de produção nos poços de produção se encontra no tamponamento das rochas quando o teor de óleos e graxas se encontra acima de 5 mg/L, o qual pode danificar permanentemente o poço impedindo por completa a exploração do petróleo. Ainda pode-se citar a criação de caminhos preferenciais ou a contaminação biológica do poço de exploração por microrganismos degradadores de óleo (CRESPIM, 2008).

A elevada salinidade aliada aos compostos recalcitrantes dificulta o tratamento biológico. Assim, os processos de oxidação química surgem como uma alternativa de tratamento, ou mesmo pré ou pós-tratamento desses resíduos. O uso da ozonização no tratamento de efluentes industriais tem se mostrado eficiente na

oxidação de compostos refratários, na remoção da toxicidade e no aumento da biodegradabilidade desse efluente, viabilizando seu posterior tratamento biológico.

Este estudo está inserido no projeto da Recupetro - Rede Cooperativa em Recuperação de Áreas Contaminadas por Atividades Petrolíferas, que reúne 13 Sub-redes Cooperativas de Pesquisa do Setor de Petróleo e Gás Natural nas Regiões Norte e Nordeste. Uma das Sub-redes Cooperativas da Recupetro é a RELINE - Resíduos Líquidos do Nordeste, da qual a Universidade Federal de Alagoas (UFAL) é integrante, tendo sido iniciada em 2001, completando em 2013, 12 anos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral, estudar o emprego do ozônio como oxidante químico dos poluentes presentes na água de produção visando transformar o material orgânico presente em produtos de oxidação intermediários, mais facilmente biodegradáveis, ou menos tóxicos.

Especificamente objetivou-se:

- a) Estudar o emprego do ozônio como oxidante químico dos poluentes presentes na água de produção
- b) Estudar o tempo de detenção no tanque de contato do sistema de ozonização em função da biodegradabilidade esperada.
- c) Fazer a caracterização da água de produção bruta e pré-oxidada, e suas relações DQO/DBO e COT/DBO.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo tem por objetivo introduzir um breve referencial sobre o processo de geração da água de produção de petróleo e as tecnologias combinadas para o tratamento da mesma – processos físico-químicos e biológicos.

Os processos baseados no emprego da ozonização serão destacados em virtude da alta eficiência e das vantagens do emprego devido ao alto poder oxidante, capacidade de quebra de compostos recalcitrantes.

3.1. Cadeia do petróleo

Com o desenvolvimento da indústria química, aproximadamente 90% dos produtos orgânicos produzidos pelo homem passaram a possuir em sua composição algum composto originado do petróleo. Estes produtos são desde roupas a medicamentos e defensivos agrícolas (HEILING, 2004). A alta demanda por este recurso tem motivado a exaustão de fontes próximas à superfície e motivado a busca em reservatórios cada vez mais profundos.

Isto por que, embora inevitável, a mudança para uma matriz energética renovável exigiria pesquisas em novas tecnologias e vultosos investimentos econômicos em infraestrutura. Muito superiores aos já altos custos gerados com a exploração do petróleo em áreas de difícil acesso.

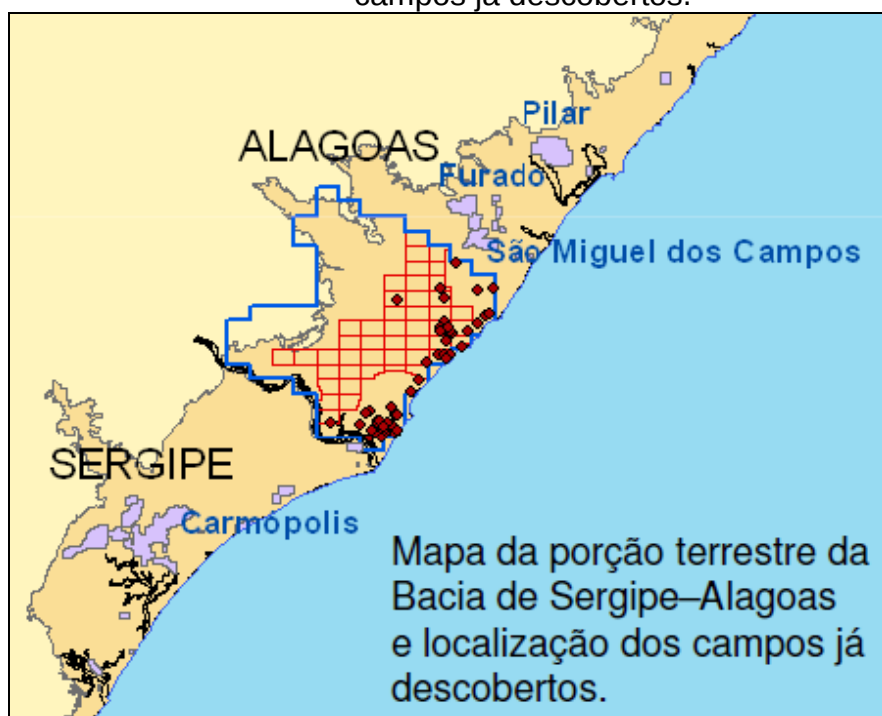
No entanto, a exploração e transporte do petróleo, de seus derivados e dos resíduos gerados nessa cadeia produtiva, geram altos riscos econômicos e ambientais. Estes riscos ambientais podem ser causados por intoxicações crônicas ou agudas do meio ambiente pelo vazamento do próprio petróleo, em caso de acidentes, ou até mesmo crônica, devido ao lançamento contínuo de subprodutos da exploração do petróleo, como a água de produção de petróleo (ROITMANN e PHILIPPI, 2000).

3.2. Petróleo em Alagoas

A primeira descoberta comercial de petróleo em Alagoas se deu através do poço TM-1-AL, em 1957. Em 1963 foi descoberto o Campo de Carmópolis, na Sub-Bacia de Sergipe, o maior da bacia, com 268 milhões de m³ de óleo original in situ. Na década de 60 ocorreram a maioria das descobertas, especialmente na Sub-Bacia de Sergipe, culminando com a descoberta do Campo Guaricema.

Entre os campos de petróleo da bacia Sergipe-Alagoas, estão o de Pilar (1981), Furado (1969), Cidade de São Miguel dos campos, São Miguel dos Campos, Paru e Anambé (2004) (Figura 1).

Figura 1 – Mapa da porção terrestre da Bacia de Sergipe-Alagoas e localização dos campos já descobertos.



Fonte: ANP (2010).

Em 2011, Alagoas produziu 297 mil m³ de petróleo, representando apenas 0,24% da produção nacional (ANP, 2012). No entanto em 2013 esta produção caiu para 240m³/dia, (comunicação pessoal), com uma geração de água de produção estimada em 430 m³ dia.

3.3. Resíduos de petróleo

O petróleo é uma substância oleosa e inflamável, formada por uma combinação complexa de hidrocarbonetos. O óleo cru pode ser classificado de acordo com a predominância dos hidrocarbonetos encontrados no mesmo, sendo eles (JUNIOR, 2010):

- a) Parafínicos: são formados por hidrocarbonetos de cadeias carbônicas retilíneas. Apresentam ligações simples entre os átomos de carbono. Destes hidrocarbonetos são extraídos a gasolina, com baixo índice de octanagem, querosene, óleo diesel e lubrificantes de alta viscosidade;
- b) Naftênicos: são formados por hidrocarbonetos de cadeias carbônicas fechadas e ligações simples. São extraídos destes, principalmente, a gasolina de alto índice de octanagem, óleos lubrificantes de baixo resíduo de carbono e resíduos asfálticos de refinação;
- c) Aromáticos: formado por hidrocarbonetos possuidores de anel benzênico. Trata-se de um composto de cadeia fechada com 6 átomos de carbono e ligações simples e duplas alternadas.

As indústrias petrolíferas geram grandes quantidades de efluentes com alto potencial poluidor, tanto na extração quanto no refino do petróleo. Esses resíduos contêm, entre outros, contaminantes semelhantes aos encontrados no óleo cru (compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos) que requerem cuidados especiais de manuseio, disposição e podem exigir processos de tratamento específicos.

No refino, para cada m³ de óleo processado são gerados de 0,4 a 1,6 m³ de efluente líquido (PIRAS, 2001, apud Souza, 2010). Considerando que no ano de 2010 foram processados 659,6 milhões de barris de petróleo (ANP, 2011), ou seja, aproximadamente 105 milhões de m³, gerou-se de 42 a 168 milhões de m³ de efluente pelo parque de refino nacional.

Efluentes de refinaria de petróleo são resíduos provenientes de indústrias envolvidas no refino do óleo cru e de fabricação de combustíveis, lubrificantes e intermediários petroquímicos (FREEMAN, 1995).

¹ PIRAS, P.F. 2000. Estudos sobre nitrificação de efluentes de refinaria em biorreatores trifásicos. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Entre os resíduos produzidos em refinarias de petróleo estão: óleos livres e emulsionados provenientes de rupturas, derrames, descargas de reservatórios e de outras origens; resíduos cáusticos, lamas cáusticas e águas alcalinas; lamas e águas ácidas; emulsões ligadas ao tratamento químico; condensados de destiladores, vazamentos de reservatórios; lamas de fundo de reservatórios; coque de tubagem, torres e outros equipamentos; gases ácidos; resíduos de catalisadores e lamas de filtração; produtos químicos específicos resultantes do processamento de subprodutos e águas de arrefecimento (SANTO, 2010).

Já no processo de extração do petróleo e gás natural o principal resíduo gerado é a água de produção, cujo volume varia em função da vida útil do poço. As características e quantidade de água de produção gerada dependem da composição geológica das rochas reservatórios, da idade do poço de extração e do procedimento utilizado na extração do petróleo (BARROS, 2009). Um campo de petróleo novo produz em média 5 a 15% da água de produção, mas à medida que a vida útil dos poços vai se esgotando, o volume de água de produção aumenta de 75 a 90%, podendo exceder de 7 a 10 vezes o volume de óleo extraído.

3.4. Água de Produção de Petróleo

As águas produzidas possuem elevada salinidade e altos teores de contaminantes tóxicos, tais como: metais pesados (Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ag, Ni, Zn); produtos químicos adicionados durante a injeção (inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, desemulsificantes, metanol, glicol, polieletrólitos), além de uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos.

Diferentes fatores podem influenciar nas características da água de produção. Dentre estes fatores destacam-se as diferentes regiões do Brasil, a geologia da jazida de extração e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de extração.

A Tabela 1 apresenta a caracterização média da água de produção.

Tabela 1– Características da água de produção de petróleo.

Parâmetro	Literatura	Bacia de Campos	Bacia Sergipe/Alagoas
SST (mg/L)	-	580	106.474 – 228.048
SSV (mg/L)	-	32	11.811 – 42.820
Oleos e graxas (mg/L)	-	100	91 – 372
pH	6,8 – 7,4	7,2	5,5 – 6,0
Alcalinidade total (mg/L)	-	350	60 – 135
DQO (mg/L)	490 – 4.600	2000	5.130 – 9.140
COT (mg/L)	180 – 1.470	450	-
DBO _{5,20}	-	700	-
Fenóis (mg/L)	0,2 – 4,3	2,7	0,046 – 0,080
Cloretos (mg/L)	5.000 – 75.000	49.500	97.500 - 145.000
Salinidade (mg/L)	-	-	174.908
Sulfato	-	-	14,7 – 203,7
Sódio (mg/L)	-	-	40.000- 60.500
Cálcio (mg/L)	-	-	11.800 – 15.920
Potássio (mg/L)	-	-	2.084
Mg (mg/L)	-	-	1.375 – 2.164
N- total	-	-	141-189
Amônia (mg/L)	18 – 260	150	96 – 135
Fosforo total	-	7	-
Cromo (mg/L)	0,2 – 0,45	-	-
Ferro (mg/L)	-	-	48 -
Alumínio (mg/L)	0,2 – 1,8	-	-
Bário (mg/L)	< 0,1 – 85	-	65
Zinco (µg/L)	1,2 – 3,5	-	-

Fonte: Adaptado de Freire (1999), Carvalho (1999); Castro et al (2007), Barros (2009).

Em campos marinhos de exploração de petróleo – *offshore*, a água de produção de petróleo – principal efluente gerado no processo, normalmente é

lançada em alto mar. Já em campos terrestres – *onshore*, as características tóxicas e altamente salinas da água de produção não permitem que a mesma seja lançada em corpos aquáticos. Parte desta água é injetada novamente nos poços e parte descartada, via emissário, diretamente no mar ou em efluentes próximos às estações de extração (EPA, 1993).

Existe um alto risco econômico associado à reinjeção da água de produção de petróleo nos poços, sendo os principais (CARVALHO, 2008):

- a) Biológico: risco de contaminação da reserva de petróleo por bactérias que degradam o óleo;
- b) Obstrução da rocha: ocorrida quando excessivas quantidades de óleo residual são reinjetados no poço. Este age obstruindo a rocha, não permitindo a recuperação do óleo contido nos espaços porosos da mesma.
- c) Fraturamento hidráulico da rocha: ocorre quando a água de produção é reinjetada com pressões superiores as de resistência da rocha. Passa-se então a surgir caminhos preferenciais do poço de reinjeção ao poço de extração. O resultado é a excessiva produção de água e baixa recuperação do óleo.

3.5. Toxicidade dos resíduos de petróleo

A toxicidade está relacionada à capacidade que uma substância tem de provocar efeitos prejudiciais aos organismos vivos. De acordo com o Conselho de Meio Ambiente - CODEMA (2011), a toxicidade refere-se “à capacidade de determinada substância, produto ou conjunto de substâncias de provocar efeitos danosos aos organismos com os quais entra em contato”. Tais efeitos podem ser desde alterações comportamentais, alteração de crescimento ou reprodução até a morte dos organismos. A exposição constante de seres vivos a um número crescente de xenobióticos constitui atualmente umas das principais causas do estabelecimento de vários processos mutagênicos e carcinogênicos.

O grau da toxicidade pode ser avaliado através do efeito agudo ou crônico que uma dose ou concentração de certa substância causará a um determinado organismo num dado intervalo de tempo.

É recomendável que esses efeitos sejam avaliados com mais de uma espécie representativa da biota aquática, atendendo a diferentes níveis tróficos, visto que, os organismos aquáticos apresentam sensibilidades diferentes às propriedades tóxicas das substâncias químicas.

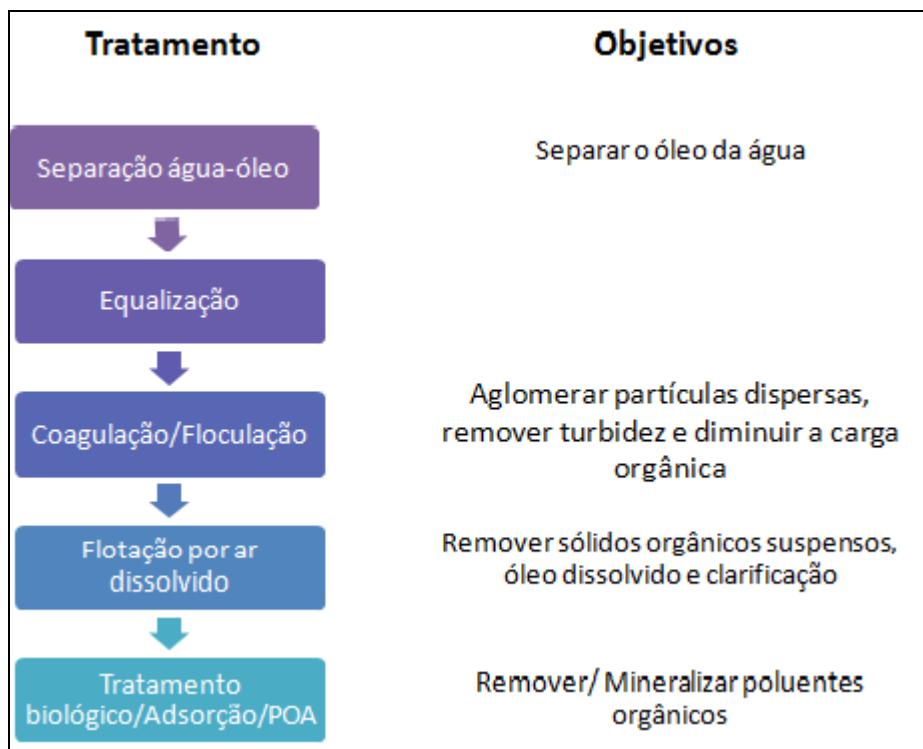
Os testes de toxicidade devem ser considerados como uma análise indispensável no monitoramento dos efeitos causados por lançamento de efluentes no meio ambiente aquático, a fim de avaliar a capacidade do agente tóxico em produzir efeitos deletérios aos organismos vivos.

Estudos realizados no ambiente marinho relatam os impactos causados pelo descarte da água de produção. Garman et al (1993) investigaram o efeito da água de produção no desenvolvimento de gametofitas de uma alga marrom (*Macrocystis pyrifera*). O desenvolvimento desses gametas inclui as fases de germinação do zoosporo, crescimento em tubo e migração nuclear; os autores constataram que quando expostos a 4% de água de produção a fase de migração nuclear era inibida.

3.6. Tratamento da água de produção de petróleo

De forma geral, os tratamentos incluem etapas de tratamento primário, secundário, terciário e quaternário. A primeira etapa envolve processos físicos que funcionam baseados na diferença da gravidade específica entre água e óleo (separador água-óleo), seguidos por um processo físico-químico, onde a concentração de metais pesados é diminuída e pequenas partículas de sólidos suspensos se aglomeram formando partículas maiores que poderão ser facilmente removidas por filtração, sedimentação ou flotação. A segunda etapa consiste em um tratamento para remoção de materiais solúveis, enquanto que as etapas posteriores visam remover contaminantes específicos não removidos nas etapas anteriores (DIYA'UDDEEN et al. 2011).

Figura 2 – Diagrama esquemático de uma sequência genérica de tratamento de AP.



Fonte: Adaptado de DIYA'UDDEEN et al. (2011).

O volume e a grande complexidade da água de produção tornam o seu tratamento um grande problema. O objetivo do tratamento é reduzir o nível de contaminação do efluente a limites aceitáveis para o descarte em corpos d'água. Diversos estudos têm sido desenvolvidos buscando tecnologias adequadas para o tratamento desse resíduo, como será detalhado adiante.

3.6.1. Tratamento por processos biológicos

O emprego alternativo do tratamento biológico da água de produção de petróleo é dificultado pela grande quantidade de compostos recalcitrantes e tóxicos presentes na mesma, além da alta salinidade.

É possível ainda observar na Tabela 1 que a água de produção possui baixo teor de carbono e nutrientes, indispensáveis estes para a manutenção da população microbológica dos sistemas de tratamento de efluentes.

A baixa relação DBO/DQO exprime o quão baixa é a biodegradabilidade deste tipo de dejetos, quase próxima ao valor de 0,3, sendo este, considerado limite para o emprego de processos biológicos de tratamento (KARRER et al., 1997; MARCO et

al., 1997).

Devido aos altos custos dos processos físico-químicos, sistemas alternativos de tratamento da matéria orgânica vêm sendo estudados, e a maioria deles envolve sistemas de tratamento biológico aeróbio e anaeróbio. No entanto, a presença de compostos recalcitrantes e tóxicos colaboram para a inibição do desenvolvimento de muitos microrganismos existentes em diversos processos de tratamento biológicos. Sendo assim, o desempenho desses processos depende da adaptação da biomassa e do uso de organismos halofílicos (LEFEBVRE e MOLLETA, 2006).

Para que o uso do tratamento biológico seja viável, é necessário aumentar previamente a biodegradabilidade da água de produção pela quebra dos compostos de difícil biodegradabilidade. Nesse contexto, muitas tecnologias vêm sendo estudadas, como os processos de oxidação por ozônio, fenton e micro-eletrólise.

Já a deficiência em quantidades de carbono e nutrientes, poderia ser corrigida pela adição de alguma fonte suplementar contendo estes compostos, normalmente, outro efluente a ser tratado.

3.6.2. Tratamento por processos físico-químicos

Efluentes com características hipersalinas e recalcitrantes, como é o caso da água de produção de petróleo, tornam inviável o uso de tratamentos biológicos. Por isso, apesar dos altos custos, processos físico-químicos são usualmente utilizados.

Processos físico-químicos de separação, como coagulação, acidificação e separação por membranas vêm sendo estudados. No entanto, esses processos isolados não reduzem a carga poluidora da água de produção (YAVUZ et al, 2008; LEFEBVRE e MOLLETA, 2006). Estudos mostram que para tratar de forma eficiente esse efluente é necessário combinar o uso de duas ou mais tecnologias (ÇAKMAKCI et al, 2008).

Macedo (2009) propôs a combinação de coagulação/floculação, microfiltração e processos oxidativos avançados ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), apresentando uma eficiente na remoção de fenol (redução de 95%), turbidez (99%) e Carbono Orgânico Total – COT (75%) na água de produção de petróleo.

Uma alternativa promissora para o tratamento de efluentes recalcitrantes é o uso de POA como pré-tratamento para converter compostos inicialmente

recalcitrantes em intermediários mais biodegradáveis, seguidos de processos biológicos que irão promover a oxidação biológica desses compostos (SARRIA et al, 2004; LIN e KIANG, 2003).

Tabrizi e Mehrvar (2005) fizeram uma revisão de estudos publicados entre 1995 e 2003, sobre a integração entre POAs e processos biológicos no tratamento de efluentes com altas concentrações de poluentes orgânicos, e constataram que essa combinação pode apresentar as seguintes vantagens:

- a) O pré-tratamento químico pode proteger os microrganismos de compostos inibitórios e/ou tóxicos;
- b) O pré ou pós-tratamento biológico pode diminuir os custos relacionados ao processo químico;
- c) A mineralização parcial de compostos orgânicos pode minimizar o custo total.

Os processos oxidativos avançados (POA) são tecnologias que envolvem a geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são altamente oxidantes e não seletivos.

Há vários processos que podem ser utilizados para geração de radical hidroxila. Entre os processos para obtenção de radical hidroxila existem os processos homogêneos, onde o catalisador e o substrato formam uma só fase, e os sistemas heterogêneos, quando há presença de catalisadores sólidos. Esses sistemas podem ser irradiados ou não, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Processos oxidativos avançados.

Sistema	Com irradiação	Sem irradiação
Homogêneo	O ₃ / H ₂ O ₂ /UV O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Fe(II)/ H ₂ O ₂ /UV	O ₃ / H ₂ O ₂ Fe(II)/H ₂ O ₂
Heterogêneo	Semicondutor/UV Semicondutor/ H ₂ O ₂ /UV	

Fonte: PASQUALINI (2010)

Os POAs vêm sendo utilizados para aumentar a biodegradabilidade de efluentes contendo compostos orgânicos não-biodegradáveis e/ou tóxicos aos microrganismos (KARRER et al, 1997; YU et al, 1998). Os usos desses processos,

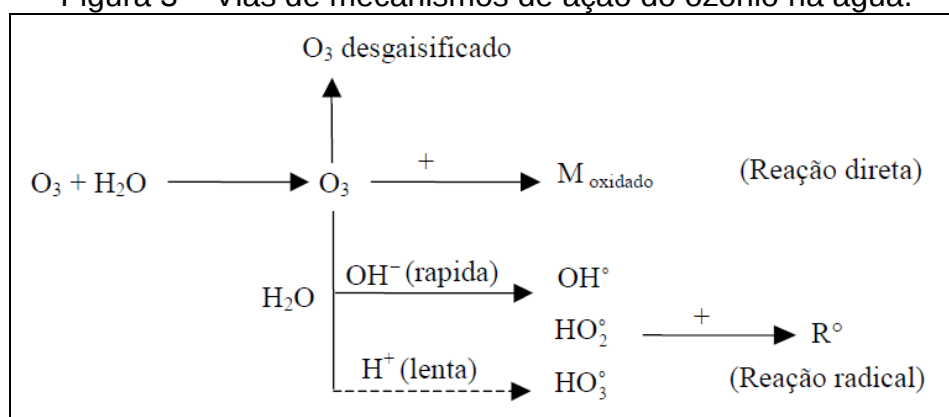
apesar de eficientes na mineralização dos poluentes, implicam custos elevados se forem aplicados como única etapa de tratamento.

Como já citado anteriormente, a presença de compostos recalcitrantes em efluentes inibe a ação dos microrganismos em tratamentos biológicos, estando a toxicidade desses efluentes associada à presença de tais compostos. Nesse contexto, o uso do ozônio e de POAs relacionados, tais como O_3/UV , O_3/H_2O_2 , O_3/TiO_2 têm servido como alternativa para tratamento de compostos recalcitrantes, mostrando-se bastante eficientes no processo de descontaminação ambiental (Almeida et al., 2004). Esses autores analisaram a aplicação de diferentes processos de ozonização, além de processos combinados (ozônio/biológico) no tratamento de efluentes industriais com alta carga orgânica, cor, compostos recalcitrantes e toxicidade, obtendo excelentes resultados de remoções.

3.6.3. Ozonização

O ozônio nada mais é do que a forma triatômica do oxigênio. Em água, o mesmo se decompõe em oxigênio e determinadas espécies radicalares por mecanismos de ação complexos. De forma sucinta, sua ação pode se dar em duas grandes vias: reação direta do ozônio (mais seletiva) com qualquer outra molécula orgânica ou inorgânica; ou a partir da reação indireta (não seletiva) do radical hidroxila gerado no processo (KUNZ et al, 2002), como mostra a Figura 3.

Figura 3 – Vias de mecanismos de ação do ozônio na água.



Fonte: Silva (2006)

Ambas as vias ocorrem simultaneamente, mas a reação direta é muito seletiva, e é favorecida em meio ácido na presença de substratos facilmente

oxidados, onde a molécula de ozônio reage diretamente com outras moléculas orgânicas ou inorgânicas, conduzindo a formação de produtos intermediários e sua posterior mineralização. O ozônio com suas estruturas de ressonância pode agir como um dipolo, sendo um agente eletrofílico ou um agente nucleofílico (KUNZ, et al., 2002 apud SILVA, 2006).

Já a reação indireta é favorecida em meio alcalino, onde o ataque a substratos de difícil oxidação ocorrem principalmente por via radicalar, mediante ação dos radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), formados a partir da decomposição do ozônio na água (LÓPEZ, 2004, apud SILVA, 2006), formando produtos intermediários e posterior mineralização. Esta decomposição ocorre em três fases distintas: iniciação radicalar, propagação e finalização por ruptura da corrente radicalar.

Quando comparados a outros agentes oxidantes (Tabela 3), tanto o ozônio como a radical hidroxila apresentam destaque devido aos seus elevados potenciais Redox.

Tabela 3 - Potencial redox dos principais oxidantes

Espécie	Potencial redox
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Teixeira e Jardim, 2004.

O ozônio, devido ao seu alto poder de oxidação e baixa seletividade, é um poderoso agente desinfetante e oxidante, possuindo uma grande eficiência para a degradação de poluentes diversos. Simultaneamente remove compostos que causam cor e odor, diminui a dosagem de cloro na pós-cloração, reduz a concentração dos precursores de trihalometanos, remove nutrientes, algumas

substâncias orgânicas não biodegradáveis e fenóis, e reduz os teores de ferro e manganês. Mas seu uso em instalações de tratamento de efluentes visa principalmente à oxidação e dissociação de compostos orgânicos não biodegradáveis.

Saroj et al. (2006) comentam que na ozonização de compostos orgânicos o aumento do estado de oxidação do carbono orgânico pode ser explicado pela diminuição da quantidade de estruturas aromáticas presentes na amostra, e formação de estruturas alifáticas, com grupos funcionais COOH, OH, e CHO.

Devido ao seu alto potencial de oxidação e ao fato da pressão parcial do ozônio ser bastante inferior à do oxigênio diatômico (O₂), o que o torna facilmente solúvel, sendo rapidamente absorvido pela água numa interface de bolhas, este tem sido muito utilizado no tratamento de águas e efluentes. Porém, por ser altamente reativo e instável, não pode ser transportado ou armazenado, exigindo que seja produzido no local de aplicação (LIMA, 2006).

A solubilidade do ozônio na água, para uma pressão parcial igual a um atm na fase gasosa, é de 570 mg.L⁻¹ a 20°C. Entretanto, alguns autores citam que quatro parâmetros se relacionam na solubilidade de um gás, e calcularam seus valores para o ozônio em água pura a diferentes temperaturas (0 a 60°C), como mostra a Tabela 4 (FOUSSARD e DEBELLEFONTAINE, 2000, apud SILVA, 2006)

Tabela 4 - Coeficientes de solubilidade do ozônio.

Temperatura °C	0	10	20	30	40	50
CB (m ³ O ₃ / m ³ água)	0,526	0,408	0,321	0,258	0,210	0,172
m =[O ₃ , água]/[O ₃ , gás]	0,526	0,423	0,344	0,286	0,241	0,203
S (g.m ⁻³) para P _{O₃} = 1 atm	1126	874	687	553	450	368
H' _{O₃,água} (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	4317	5567	7075	8802	10810	13200
H _{O₃,água} (Pa/fração molar)	2,40x10 ⁸	3,09x10 ⁸	3,92x10 ⁸	4,87x10 ⁸	5,96x10 ⁸	7,31x10 ⁸

Fonte: Foussard e Debellefontaine (2000) apud Silva (2006).

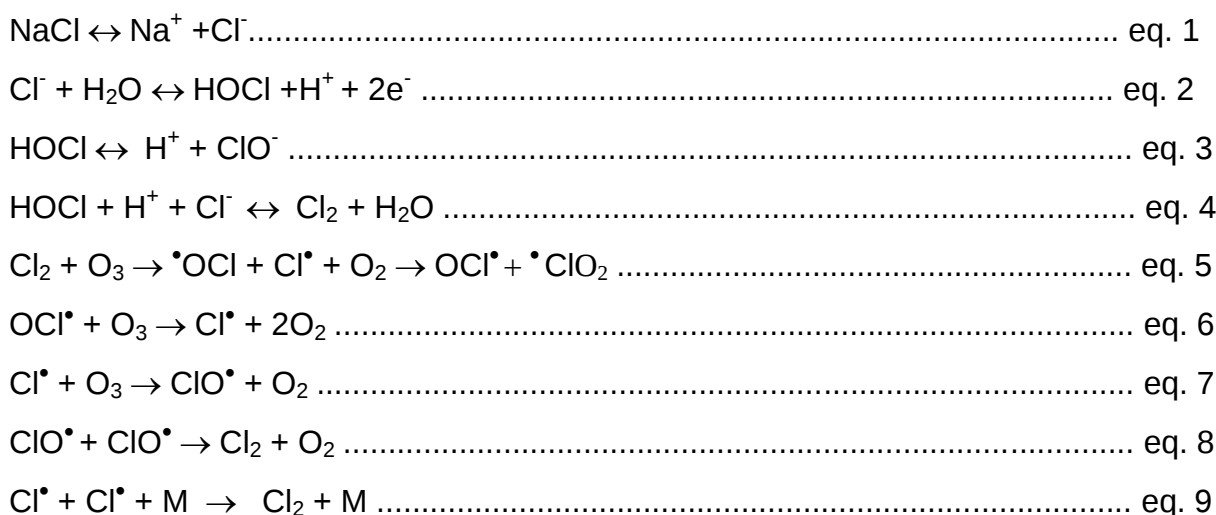
A solubilidade do ozônio pode ser afetada pelo pH, temperatura, força iônica e presença de radicais capturadores, como o íon cloreto (MUTHUKUMAR, et al., 2001).

Na ozonização o valor do pH é um fator que influencia a taxa de degradação, principalmente porque ocorrem mudanças no mecanismo de reação. O meio ácido

favorece a oxidação direta (predominam reações de ozonólise), isto é, o ozônio molecular pode reagir diretamente com as substâncias orgânicas. Já em meio alcalino, a estabilidade do ozônio pode ser inferior a 2 minutos, e a oxidação indireta é favorecida, uma vez que ocorre a formação do radical $\cdot\text{OH}$ (VELOSO e MORAIS, 1998; MA, *et al.*, 2005). Alguns autores relatam que a solubilidade do ozônio independe do pH (LOPES, 2004), mas outros consideram que a solubilidade do ozônio diminui quando o pH aumenta (ROTH e SULLIVAN, 1981, apud SILVA, 2006).

A presença do sal (NaCl) exerce impacto significativo na taxa de dissolução do ozônio, em função da diminuição do tamanho da bolha com o aumento da concentração de sal. A influência da força iônica tem sido evidenciada na literatura pelo decréscimo causado na absorção do gás (TSUCHIYA, *et al.*, 1997).

O NaCl na presença do ozônio molecular em pH ácido, pode consumir parte do ozônio. Por outro lado, em meio alcalino os íons cloreto podem capturar os radicais hidroxila que são formados em pH elevado por reações indiretas, onde a molécula de ozônio se decompõe para formar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (MACIEL, *et al.*, 2004, apud SILVA, 2006). Para Muthukumar e Selvakumar (2004) o efeito do cloreto de sódio, tanto em pH ácido como alcalino, pode ser explicado através das reações apresentadas nas equações de 1 a 9. Estas reações evidenciam que o NaCl na presença do ozônio molecular em pH ácido, pode consumir parte do ozônio.



Em pH alcalino a presença de íons cloreto, capturam os radicais hidroxila que são formados em pH elevado por reações indiretas, onde a molécula de ozônio se

decomposição para formar radicais $\cdot\text{OH}$ como mostram as reações de 10 a 13 (NEPPOLIAN, *et al.*, 2002, apud SILVA, 2006).



A capacidade do Cl_2 em oxidar os compostos orgânicos é menor do que dos radicais hidroxila $\cdot\text{OH}$, portanto é de se esperar maior remoção de DQO em pH ácido, já que nesse há a presença de ozônio molecular.

Conforme Medeiros *et al.* (2008), a utilização do ozônio pode promover o aumento dos valores de $\text{DBO}_{5,20}$. No entanto, pode haver pouca ou nenhuma remoção de DQO e COT, principalmente, quando são utilizados curtos tempos de contato e/ou concentrações de ozônio baixas.

Mas, como o ozônio também pode ser utilizado na desinfecção de efluentes, se a etapa posterior da ozonização for um processo biológico, deve-se levar em conta a concentração de ozônio que pode permanecer no efluente e, conseqüentemente, afetar o crescimento microbiológico ou até mesmo levar os microrganismos a morte.

O tempo de meia-vida do ozônio na água depende da temperatura, do pH e da qualidade da água. Valores de pH entre 7 e 8 apresentam, respectivamente, tempo de meia vida para o ozônio de 15 e 5 min, para água limpa, (DEZZOTTI *et al.*, 2008). Mas esse valor aumenta com a diminuição do pH.

Num processo industrial em que as etapas de tratamento são operadas em série, é necessário avaliar com mais cuidado a concentração de ozônio do efluente que será alimentado em um sistema biológico. Uma solução possível para este problema é a passagem de uma purga de nitrogênio por 1 min pelo efluente para garantir a remoção completa do ozônio residual, conforme utilizado no estudo realizado por Seredyńska-Sobecka *et al.* (2006).

Na literatura podem ser encontrados inúmeros trabalhos relacionados com a degradação dos compostos recalcitrantes e aromáticos por ozônio.

Freire *et al* (2000) aplicaram a ozonização ($\text{O}_3/\text{pH } 11$) como tratamento de

efluente da indústria de papel e celulose, com objetivo de otimizar o processo quanto à dose de ozônio aplicada e ao tempo de tratamento necessário para obtenção da melhor eficiência na remoção de fenóis, COT, cor e toxicidade aguda (através de testes respirométricos frente à bactéria *Escherichia coli*). Os melhores resultados obtidos pelos autores foram alcançados após 60 minutos de ozonização, com uma dose de 200 mg O₃/L, quando obtiveram 35% de remoção da cor, 70% de remoção de fenóis totais. Os autores constataram que após esse tempo o consumo de ozônio no meio reacional foi diminuído, podendo o tratamento ser interrompido. A toxicidade também foi reduzida em 70%, sendo essa redução depende da carga de ozônio e do tempo de tratamento. Os autores salientaram a importância dos testes de toxicidade quando se faz uso da ozonização, uma vez que compostos tóxicos, como cetonas, ácidos orgânicos e aldeídos, podem ser gerados durante o tratamento.

Koch, *et al.*, (2002) investigaram a ozonização do Reativo Yellow 84, um corante azo utilizado no processamento têxtil, e verificaram que após a ozonização a redução do COT foi de aproximadamente 70%, a DQO foi reduzida de 50% do seu valor inicial, e a relação DBO_{5,20}/DQO aumentou de 0,01 para 0,8, indicando que houve um aumento significativo da biodegradabilidade do efluente.

Zenaitis *et al* (2002) avaliaram a eficácia do uso da ozonização como pré e pós-tratamento biológico (lodos ativados) de efluente de indústria madeireira. Durante o pré-tratamento, as concentrações de taninos e ligninas foram reduzidas em 70%, enquanto que a toxicidade aguda (Microtox[®]) foi reduzida em 71%. Porém, a pré-ozonização reduziu em 10% a DBO_{5,20} e a DQO do efluente. A ozonização utilizada como pós-tratamento do efluente tratado biologicamente aumentou em 38% a DBO_{5,20}, o que significou um aumento da biodegradabilidade do efluente.

Wang *et al* (2004) investigaram o uso da ozonização de água de produção de petróleo pré-tratada por coagulação, afim de aumentar a biodegradabilidade do efluente. Segundo esse estudo, a biodegradabilidade do efluente aumentou significativamente após o início da ozonização, enquanto que o peso molecular dos poluentes orgânicos diminuiu com o progresso da oxidação. Os autores relatam que 5 min de ozonização do efluente seguido por degradação biológica reduziu 54,3% do carbono orgânico total (COT), mostrando que os processos sucessivos de tratamento coagulação/precipitação, ozonização e degradação biológica formam uma boa opção de tratamento desse tipo de efluente.

López (2004) verificaram que os subprodutos identificados durante a ozonização dos corantes eram decorrentes de várias etapas de degradação:

- a) como o ataque inicial do ozônio ao carbono existente nos anéis benzênicos é do tipo eletrofílico. Os primeiros produtos são derivados polihidroxilados. A absorbância da solução a 254 nm indicou que a aromaticidade não varia;
- b) esses derivados foram, em seguida, degradados por oxidação do grupamento hidroxila, abrindo desse modo o anel aromático. Nesta etapa a absorbância a 254 nm diminui, mas o teor de COT não varia;
- c) em seguida, os compostos com policarbonilas insaturados obtidos foram oxidados por cicloadição dipolar de ozônio. O desaparecimento do ácido carbônico explicou a diminuição do COT durante esta etapa;
- d) Os últimos compostos, relativamente estáveis na ozonização, sofrem pouca degradação. Em função disso a diminuição do COT foi globalmente baixa no processo.

A absorbância no comprimento de onda 254 nanômetros (Abs₂₅₄) é um parâmetro indicado para mensuração do conteúdo de compostos orgânicos aromáticos e do teor de compostos orgânicos com ligações duplas e triplas presentes nos resíduos (SEREDYŃSKA-SOBECKA *et al.*, 2006, apud SCHNEIDER, 2010).

Silva (2006) estudaram a degradação de corantes em meio salino, com concentrações de cloreto de sódio variando de 0, 1, 40 e 100 g.L⁻¹, em pH 5, 7,5 e 9. Este autor verificou que nos ensaios em pH 5 houve pouco efeito do teor de sal, visto que as remoções de COT no período foram da ordem de 30%. Para o pH próximo da neutralidade houve um significativo efeito prejudicial do NaCl, quando presente na maior concentração (100 g.L⁻¹). Efeito igualmente pronunciado foi verificado no ensaio realizado em pH 9. Entretanto, foi em pH neutro que o efeito deletério do sal ficou mais evidente, posto que as remoções de COT caíram de 60% (1 g_{NaCl}.L⁻¹) para valores abaixo de 20% (100 g_{NaCl}.L⁻¹).

Aquino e Pires (2012) operaram um reator em escala de bancada para ozonização de vinhaça em batelada (0, 2, 4, 6 e 8 horas) em três valores de pH (4,8, 7 e 9) aplicando-se doses de 0, 2, 4, 6 e 8 gO₃.L⁻¹. Estes autores observaram que a aplicação de 2 gO₃.L⁻¹ elevou a biodegradabilidade da vinhaça em 22% em pH inicial

de 4,8; enquanto que seria necessário a dose de $6 \text{ gO}_3.\text{L}^{-1}$ para aumentar em 25% a biodegradabilidade da vinhaça em pH inicial 7.

Assim, o uso da ozonização como pré ou pós-tratamento de efluentes tem se mostrado viável na remoção de compostos recalcitrantes, como exemplificado nos estudos citados, porém a eficácia do tratamento vai depender das características do efluente, que irá determinar o consumo de ozônio, o aumento da degradabilidade e a remoção ou aumento da toxicidade.

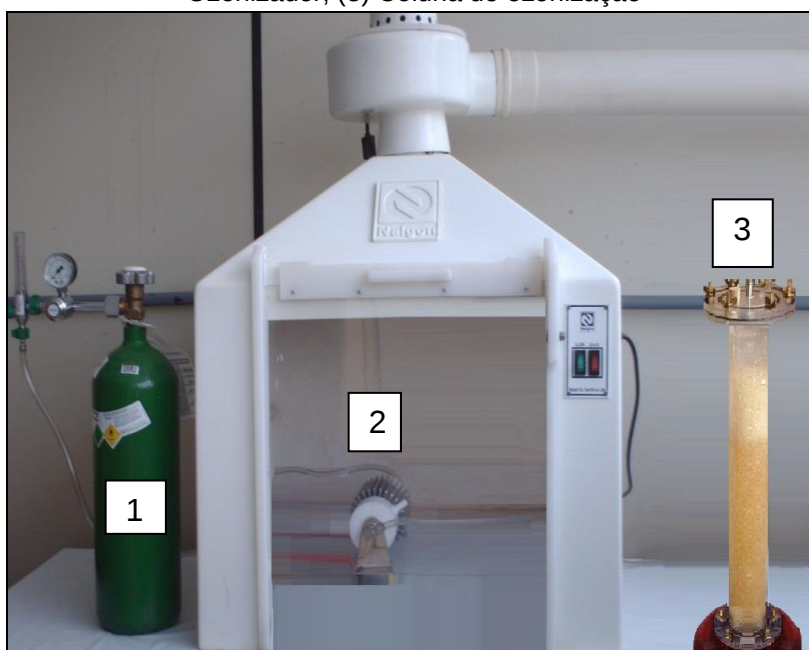
4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e métodos empregados no estudo. Contemplará desde a montagem da instalação experimental, coleta dos resíduos, planejamento experimental e tratamento dos dados obtidos.

4.1. Descrição da Instalação Experimental

A pesquisa foi desenvolvida utilizando-se uma instalação experimental de bancada laboratorial, instalada no Laboratório de Saneamento Ambiental da UFAL (LSA/UFAL), composta por um sistema de oxidação avançada como ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Sistema de oxidação avançada. (1) Cilindro de oxigênio; (2) Ozonizador; (3) Coluna de ozonização



O sistema era composto por um cilindro de oxigênio de 1 m³, um ozonizador

comercial e uma coluna de ozonização.

O ozonizador comercial (Model KHT 15 g) produzia ozônio a partir de oxigênio puro em cilindro dotado de chave seletora rotativa que permite a variação da produção contínua de ozônio de 0 a 100%, alcançando uma produção máxima de $15 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ de ozônio na chave de 100%, o qual ficava dentro de uma capela de exaustão.

A coluna de ozonização foi construída em acrílico com 5 cm de diâmetro interno e 50 cm de altura, totalizando um volume útil de 0,9 L. Na extremidade de cada tampa, foram feitos orifícios e adicionadas mangueiras para a entrada do efluente e saída do gás de arraste (parte de cima), entrada de ozônio e descarte do efluente (parte de baixo). O ozônio gerado era encaminhado por meio de uma mangueira de silicone até uma pedra porosa (localizada no fundo da coluna) para dispersão do ozônio no meio líquido.

4.2. Funcionamento do sistema

A calibração do gerador de ozônio foi realizada com a utilização do método de titulação iodométrica, descrito em APHA (2005). O procedimento consistiu em preencher o reator de ozonização com 600 mL de solução de iodeto de potássio (KI) a 2% e selecionar a produção de ozônio na chave de 100% por um período de 4 minutos. Em seguida uma alíquota de 100 mL era coletada, e a esta eram adicionados 1 mL de ácido sulfúrico 2N. A massa de ozônio que reage com o iodeto foi determinada por titulometria com solução padronizada de tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 N ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) a partir da equação 14:

$$P = \frac{N_{\text{tio}} \times (V_{\text{tio}} - V_{\text{b}}) \times V_{\text{KI}} \times 1440}{V_{\text{am}} \times T} \dots\dots\dots \text{eq. 14}$$

Onde:

P = produção de ozônio ($\text{g O}_3 \cdot \text{h}^{-1}$);

N_{tio} = normalidade de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1N);

V_{tio} = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação da amostra (mL);

V_{b} = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação do branco (mL);

V_{KI} = volume de KI colocado à coluna ou no frasco lavador de gás (L);

V_{am} = volume da amostra titulada (mL);

T = tempo de ozonização (min);

1440 = fator de conversão de unidades.

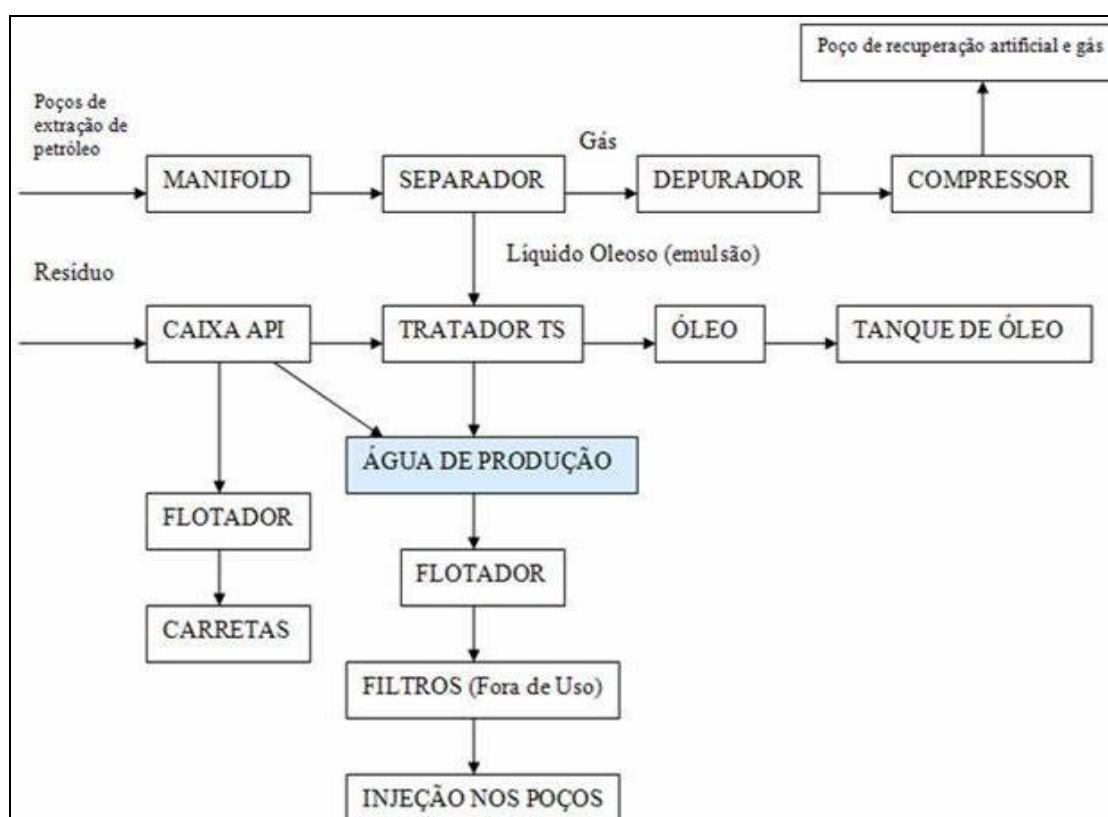
4.3. Resíduos Utilizados

O resíduo utilizado na pesquisa foi água de produção de petróleo, resíduo oriundo da extração de petróleo e gás.

A água de produção foi adquirida na Unidade de Processamento de Petróleo – UNSEAL, localizada a 36 km de Maceió, na cidade de Pilar, no estado de Alagoas.

A água de produção *in natura* foi coletada diretamente da saída da caixa API (separadora de água e óleo), onde o efluente não continha adições de produtos químicos e/ou outros efluentes da estação evitando possíveis interferentes. A Figura 5 ilustra o fluxograma da planta da UNSEAL, destacando o ponto de coleta.

Figura 5. Ponto de coleta na planta – UNSEAL/Pilar



Foram realizadas 3 coletas de resíduo (água de produção), denominadas, respectivamente de AP1, AP2 e AP3, no período de outubro a dezembro de 2012, em alíquotas de 20 litros e armazenado de forma adequada com refrigeração (geladeira) para garantir uniformidade na composição do produto.

4.4. Parte Experimental

Visando avaliar a influencia do tempo de ozonização e das dosagens de ozônio os ensaios de oxidação química foram realizados em batelada, com volume de 550 mL, em três etapas distintas. Inicialmente foi estudado tempo de contado de 1 hora em dois pHs distintos {pH natural da AP (acido) e pH neutro (7,0)}. Na segunda e terceira etapas aumentou-se o tempo de ozonização para 4 e 6 horas, respectivamente, ambas apenas no pH natural da AP.

Etapa 1: Tempo de contado de 1 hora

Foram feitos ensaios em duplicatas somente com AP1, em duas faixas de pH 5,56 (natural) e 7,0 (ajustado com NaOH), e vazão de O_2 de 2 L.min^{-1} , que resultavam numa produção de ozônio (P) de $8,22 \text{ g.O}_3.\text{h}^{-1}$, aplicando doses de ozônio que variaram de 1,2 a $28,3 \text{ gO}_3.\text{L}^{-1}$, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Volume de AP, tempo de ozonização e dosagem de ozônio: Etapa 1.

pH	PARAMETRO	VALORES					
5,56	Tempo de ozonização (min)	5	10	15	30	45	60
	Volume de coleta (mL)	30	30	30	30	30	30
	Volume remanescente (mL)	550	520	490	460	430	400
	Dose ($\text{mg.O}_3/\text{L}$) p/ $P = 8,7 \text{ gO}_3/\text{h}$	1,2	2,7	4,3	10,4	18,0	28,3
7,0	Tempo de ozonização (min)	5	10	15	30	45	60
	Volume de coleta (mL)	30	30	30	30	30	30
	Volume remanescente (mL)	550	520	490	460	430	400
	Dose ($\text{mg.O}_3/\text{L}$) p/ $P = 8,7 \text{ gO}_3/\text{h}$	1,2	2,7	4,3	10,4	18,0	28,3

A dosagem de ozônio foi calculada segundo a equação 15:

$$D = P \times t \times 100 / 6 \times V \dots\dots\dots \text{eq. 15}$$

Onde: P = produção de ozônio ($\text{g.O}_3.\text{h}^{-1}$)

T = tempo de contato (min)

D = dose de ozônio ($\text{gO}_3.\text{L}^{-1}$)

V = volume ozonizado (L)

Etapa 2: Tempo de contado de 4 horas

Foram realizados ensaios em duplicatas somente com AP1, em pH natural da AP, e vazão de O_2 de 2 L.min^{-1} , que resultavam numa produção de ozônio (P) de $8,22 \text{ g.O}_3.\text{h}^{-1}$, aplicando doses de ozônio que variaram de 3,7 a $121,8 \text{ mgO}_3.\text{L}^{-1}$, conforme Tabela 6.

Tabela 6 - Volume de AP, tempo de ozonização e dosagem de ozônio: Etapa 2.

pH	Parâmetro	Valores				
5,56	Tempo de ozonização (min)	15	30	60	120	240
	Volume de coleta (mL)	70	70	70	70	70
	Volume remanescente (mL)	550	480	410	340	270
	Dose ($\text{gO}_3.\text{L}^{-1}$) p/ $P=8,22 \text{ g.O}_3.\text{h}^{-1}$	3,7	8,0	18,0	42,2	103,1

Etapa 3: Tempo de contado de 6 horas

Foram realizados ensaios em duplicatas com amostras da segunda e terceira coleta de água de produção (AP2 e AP3), em pH natural da AP (5,67 e 5,83) e vazão de O_2 de 2 L.min^{-1} e 4 L.min^{-1} , que resultavam numa produção de ozônio (P), respectivamente de $8,22 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$ e $11,43 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$, aplicando doses de ozônio que variaram de 3,7 a $343,0 \text{ gO}_3.\text{L}^{-1}$, conforme Tabela 7.

Tabela 7- Volume de AP, tempo de ozonização e dosagem de ozônio: Etapa 3.

pH	Parâmetro	Valores						
5,67	AP1							
	Tempo de ozonização (min)	30	60	120	240	300	360	
	Volume de coleta (mL)	70	70	70	70	70	70	
	Volume remanescente (mL)	550	480	410	340	270	200	
	Dose (gO ₃ .L ⁻¹) p/ P=8,22 gO ₃ .h ⁻¹	7,5	16,0	36,1	84,5	114,9	156,0	
	Dose (gO ₃ .L ⁻¹) p/ P=11,43 gO ₃ .h ⁻¹	10,4	22,3	50,2	117,5	159,8	217,0	
5,83	AP2							
	Tempo de ozonização (min)	15		120		240		360
	Volume de coleta (mL)	70		70		70		70
	Volume remanescente (mL)	550		410		340		200
	Dose (gO ₃ .L ⁻¹) p/ P=8,22 g.O ³ .h ⁻¹	3,7		33,7		73,8		122,2
	Dose (gO ₃ .L ⁻¹) p/ P=11,43 g.O ₃ .h ⁻¹	5.2		46.9		102.7		169.9

4.5. Determinações analíticas

A caracterização da água de produção bruta e das amostras ozonizadas coletadas ao longo dos ensaios foi conduzida através da avaliação dos seguintes parâmetros: pH, sólidos totais, suspensos e dissolvidos fixos (STF, SDF, SVF) e voláteis (STV, SDV, SSV), cor aparente e verdadeira, alcalinidade, demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (COT), demanda bioquímica de oxigênio ($\text{DBO}_{5,20}$), absorvância em 254 nm, ressonância e cloretos. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

Como o ozônio também é desinfetante, as amostras ozonizadas eram coletas e deixadas em repouso por 24 h para eliminar o ozônio remanescente, o qual poderia afetar a semente de inóculo da $\text{DBO}_{5,20}$ ou interferir nas análises de DQO. Posteriormente as amostras eram filtradas em membranas de celulose (diâmetro de poro médio de $0,45 \mu\text{m}$), para então proceder as análises.

Para análise de $\text{DBO}_{5,20}$ foi utilizado o método aplicado a amostras de água do mar, visto que a água de produção possui elevada salinidade, onde, além da diluição e introdução de nutrientes, foi necessário adicionar "semente" (RAND, GREEMBERG & TARA, 1992).

A Demanda Química de Oxigênio (DQO) corresponde à quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente os compostos presentes na amostra,

tanto biodegradáveis quanto não biodegradáveis. Devido à elevada concentração de cloreto no resíduo tratado, para as análises de DQO foi adaptada a metodologia proposta por Freire e Satanna JR. (1998), por meio de digestão com refluxo fechado a 150 °C, durante duas horas, com aumento da concentração de sulfato de mercúrio na solução digestora, passando de 33,3 g HgSO₄, para 66,6 g HgSO₄, e utilizando-se o método espectrofotométrico, com leitura no comprimento de onda de 620 nm.

O carbono orgânico total (COT) das amostras foi medido em um analisador de COT da Shimadzu, modelo 5000 A, seguindo os métodos 5310 A e B padronizados e expresso, geralmente, em mg de C.L⁻¹ (APHA, 2005). A concentração de COT, corresponde a todo carbono ligado covalentemente a uma molécula orgânica, sendo determinada subtraindo-se a concentração de carbono inorgânico (CI), proveniente de carbonatos e bicarbonatos, do carbono total (CT). A técnica consiste na oxidação da matéria orgânica por combustão catalítica a alta temperatura (680°C), liberando carbono na forma de CO₂, que pode ser quantificado por um detector de infravermelho. Essa determinação fornece o carbono total (CT). Acidificando a amostra com ácido fosfórico, os carbonatos dissolvidos convertem-se a CO₂ e são detectados pelo infravermelho, obtendo-se o valor de carbono inorgânico (CI).

As determinações de sólidos suspensos totais (SST) e voláteis (SSV) foram realizadas com 20 mL de amostra filtradas em membrana de fibra de vidro (diâmetro de poro médio de 0,45 µm), por meio de bomba de vácuo, conduzidas conforme metodologia descrita nas seções 2540D e 2540E, respectivamente, descritos pela APHA (2005). As demais análises foram realizadas de acordo com APHA (2005).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados de caracterização da água de produção antes e após tratamento de ozonização, obtidos durante a realização dos experimentos.

5.1. Caracterização da AP

A água de produção extraída junto com o óleos e gás possui características que variam ao longo do tempo e de bacia para bacia de exploração de petróleo. Durante esta pesquisa foram realizadas três coletas na bacia de Pilar/AL, no período de outubro a dezembro de 2012 denominadas, respectivamente, de AP1, AP2 e AP3, cuja caracterização esta apresentada na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 8 - Valores observados na caracterização da água de produção.

Parâmetros	AP1	AP2	AP3	Media	DP
Cloretos ($\text{gCl}^-\cdot\text{L}^{-1}$)	138,00	101,34	106,80	115,38	19,78
DQO filtrada ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	5135	5216	4533	4961	373
DBO _{5,20} ($\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$)	728,0	-	123,0	425,5	302,5
TOC ($\text{mgC}\cdot\text{L}^{-1}$) ²	124,10*	116,46*	126,93*	122,50*	5,42*
SST ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	8,87	8,80	10,22	9,30	0,80
SSF ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5,74	6,05	7,45	6,41	0,91
SSV ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3,13	2,75	2,77	2,88	0,21
SDT ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	138,75	111,05	112,41	120,74	15,61
SDF ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	133,16	105,28	108,05	115,50	15,36
SDV ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	5,60	5,77	4,36	5,24	0,77
pH	5,56	5,83	5,67	5,69	0,14
Alcalinidade	40,12	50,93	48,97	46,67	5,76
Cor aparente	250,60	156,30	216,80	207,90	47,78

² Os valores obtidos a partir das análises de COT foram baixos. A elevada salinidade da AP ($\approx 100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) demandou uma grande diluição (1:100) da amostra, o que conduz a uma possibilidade de erro. No entanto como as diluições da AP eram iguais, espera-se que o erro seja proporcional. Logo os valores de TOC foram utilizados apenas como referência da variação desse parâmetro entre as coletas.

Cor verdadeira	7,25	5,65	6,85	6,58	0,83
----------------	------	------	------	------	------

Observa-se ainda, na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, uma variação nos valores apresentados pelo parâmetro DQO e DBO_{5,20}. Percebeu-se também que o parâmetro Cloretos, é extremamente elevado, maior que 100 g.L⁻¹, apresentou uma variação de quase 30% entre as coletas, ou cerca de 40 g.L⁻¹.

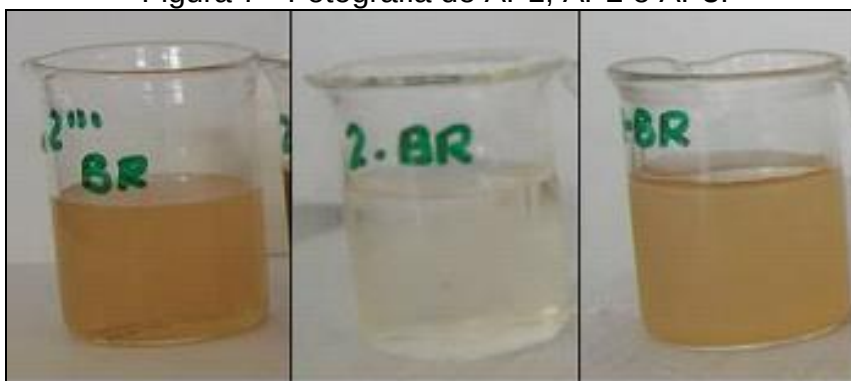
A elevada salinidade leva a predominância dos sólidos dissolvidos fixos (SDF) sobre os voláteis, uma vez que os sais são medidos como tal, resultando numa relação média SDV/SDF de 0,045. A Figura 6 ilustra a quantidade de sais presentes em amostras de AP. Tal salinidade e sua variação é extremamente prejudicial à comunidade biológica, no caso de um tratamento biológico.

Figura 6 - Amostras de 15 mL AP1 e AP3 secas em estufa a 100°C.



O efluente apresentou variação da cor do durante as diferentes coletas da água de produção de petróleo (Figura 7).

Figura 7 - Fotografia de AP1, AP2 e AP3.



Tal fato se deve provavelmente ao amplo número de poços de exploração de petróleo da planta da Unidade Sergipe/Alagoas da Petrobrás que, alternam-se na extração e envio de petróleo a planta de processamento. Tais variações podem ser aplicadas a todos os demais parâmetros que também apresentam significativa variação entre as coletas.

A cor observada também pode ser devida a compostos metálicos, que normalmente surgem sob a forma de sais orgânicos dissolvidos na água de emulsão do petróleo. Tais compostos podem ser removidos sob a forma de compostos organometálicos, ou por precipitação química. Embora não tenha sido feita análise de ferro, esse é um dos compostos comuns na AP. Autores como Castro et al (2007) encontraram elevadas quantidades de Ferro em amostras coletadas e caracterizadas nesta bacia de extração, chegando a valores de até 48 mg.L⁻¹.

5.2. Oxidação química com ozônio

5.2.1. 1ª. Etapa: Ensaios com 1 hora de tempo de contato

Nesta etapa foram realizados ensaios com tempo de contato de 1 hora em pH inicial de 5,56 (natural) e pH 7,0 (neutro, ajustado com NaOH 0,1 M), com aplicação de ozônio de 8,22 gO₃.h⁻¹, que resultou em dose de ozônio de 28,3 gO₃.L⁻¹. A

Tabela 9 apresenta os valores médios e desvio padrão das variáveis analisadas.

Tabela 9 - Resultados dos ensaios em pH natural e neutro com tempo de contato de 1 h.

Parâmetro	Inicial		Final pH natural		Final pH neutro	
	Media	DP	Media	DP	Media	DP
pH	5,56 / 7,00	--	5,37	--	5,80	--
Cloretos (g.L ⁻¹)	138,00	---	--	--	--	--
DQO (mgO ₂ .L ⁻¹)	5.134,5	925,6	3.986,1	1.265,8	4.549,5	402,16
DBO _{5,20} (mg.L ⁻¹)	728,0	14,2	850,5	31,3	851,5	29,6
DBO _{5,20} /DQO	0,144	0,023	0,213	0,007	0,187	0,007
TOC (mgC.L ⁻¹)	126,93	28,92	92,12	2,26	92,33	1,39
ABS ₂₅₄	0,138	0,001	0,517	0,113	0,941	0,598

Os dados da

Tabela 9 mostram que com dose de ozônio de $28,3 \text{ gO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ durante 1 hora de ozonização, houve uma leve redução do pH quando trabalhou-se com o pH natural da amostra e uma acentuada redução quando trabalhou-se com pH neutro, indicando uma tendência de acidificação com o tempo, embora a ozonização produza radicais hidroxila, que pode resultar na formação de intermediários com maior basicidade.

Verifica-se, também, que ocorreram significativas diferenças entre os parâmetros DQO e absorvância (Abs_{254}). A DQO foi reduzida enquanto a absorvância aumentou. A remoção de DQO em pH neutro foi de 22,4% enquanto que em pH ácido foi de apenas 11,4%. No entanto a redução de carbono orgânico (TOC) foi semelhante nos dois pH estudados, aproximadamente 27%.

Esses resultados podem ser explicados pelos compostos predominantes gerados em cada processo em função do pH inicial. Em pH ácido, predominam relações de ozonólise enquanto que em pH alcalinos, são as reações baseadas na ação do radical hidroxila. Por ser menos seletivo e ter maior poder oxidante, a radical hidroxila pode ter levado a formação de um maior número de compostos intermediários, indicados através da leitura da ABS_{254} .

O aumento da leitura de ABS_{254} , de 0,138 da AP bruta para 0,517 na AP ozonizada em pH inicial 5,56 e para 0,941 em pH 7,0, foi vinculada à formação de produtos intermediários, como cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos, no processo de ozonização. Estes grupos funcionais, por apresentarem duplas ligações, associados a presença do etero-átomo oxigênio, caracterizam-se como cromóforos, ou seja, capazes de aumentar a capacidade e absorção de um compostos onde estão inseridos. A maior absorvância observada para o ensaio conduzido em pH 7,7, ou seja, no qual o processo basei-se em reações via, foi vinculada a formação de compostos em estado de oxidação mais avançados, mais precisamente de ácidos carboxílicos, o que esta coerrente com o maior poder oxidativo dos radicais hoxidrila gerados nestaas condições. Corrobora com esta hipótese a acentuada redução de pH observada neste ensaio.

O ensaio conduzido em pH 5,5, onde processo predominantemente é a ozonólise, a qual caracteriza-se por seu menor poder oxidativo, deve estar

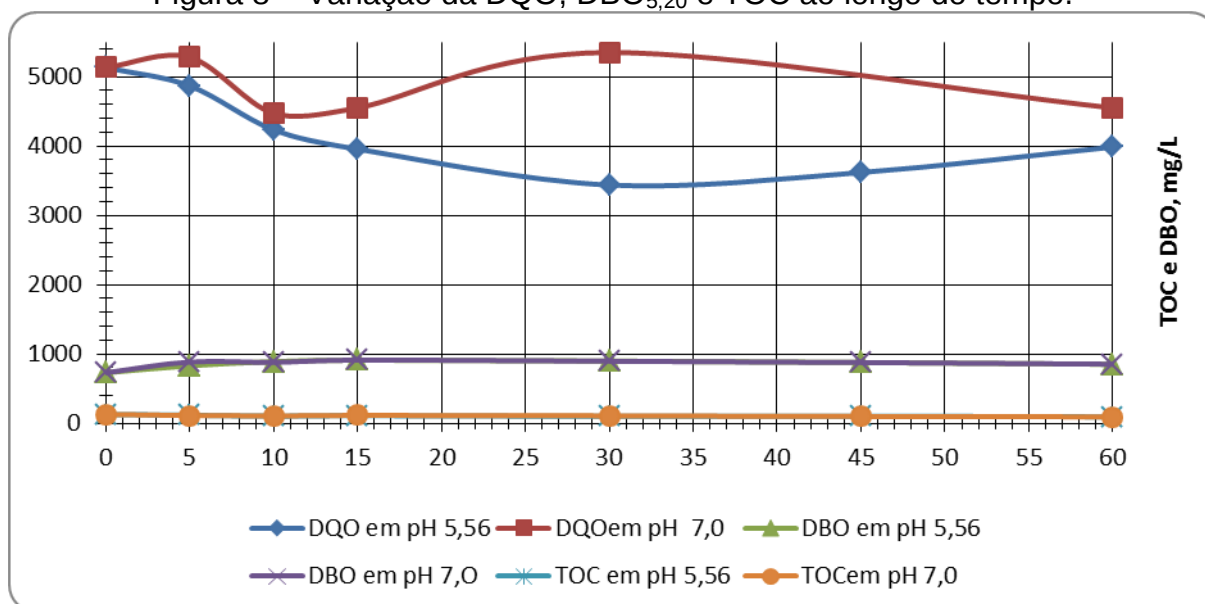
conduzido a formação de compostos como álcoois, cetonas e aldeídos, que além de apresentarem uma menor capacidade de absorção de radiação que os ácidos carboxílicos, também possuem menor acidez.

A $DBO_{5,20}$ do efluente apresentou um pequeno aumento, de $728 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ na AP bruta para $850 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ no final de 1 hora de ozonização, ou seja, praticamente idêntica entre ambos ensaios. Entretanto, no ensaio efetuado com pH natural, o valor da DQO ficou quase 13% abaixo do valor da DQO obtida no ensaio efetuado em pH neutro, esta variação na DQO permitiu maior aumento na relação DBO/DQO em pH ácido, expressando um aumento da biodegradabilidade, de 0,144 na AP bruta para 0,213 na AP ozonizada durante 1 hora, com dose de ozônio de $28,3 \text{ gO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$. Entretanto, para que se possam aplicar processos biológicos para o tratamento de águas residuárias, é desejável uma relação DBO/DQO maior ou igual a 0,3.

5.2.1.1. Perfil da oxidação da matéria orgânica

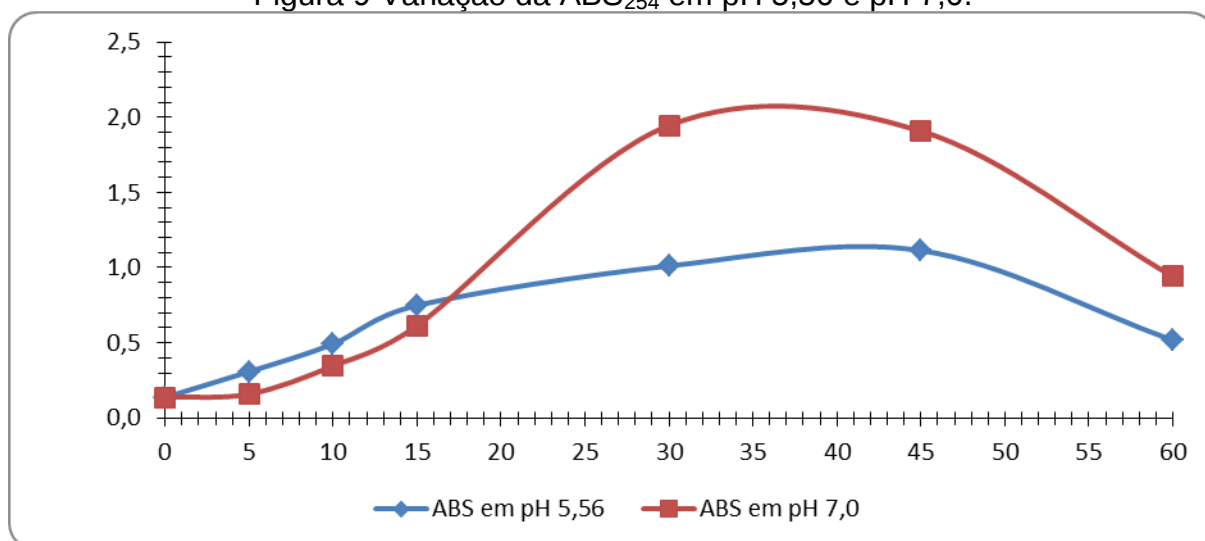
Avaliando os resultados de DQO, $DBO_{5,20}$ e TOC, das coletas realizadas com 5, 10, 15, 30, 45 e 60 min ozonização, apresentados na Figura 8, que resultaram em doses de ozônio variando de $1,2 \text{ gO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ a $28,3 \text{ gO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, verifica-se que, em pH 5,56 e 7,0, houve um pequeno aumento da $DBO_{5,20}$ e uma leve redução do TOC nos primeiros 5 minutos, permanecendo praticamente constante durante o resto do tempo.

Figura 8 – Variação da DQO, DBO_{5,20} e TOC ao longo do tempo.



No entanto os valores de DQO apresentaram variação ao longo do tempo, com maiores valores de DQO no pH neutro. Verifica-se um pico de DQO em pH 7,0, o qual coincide com o pico da ABS₂₅₄ nesse mesmo pH (Figura 9).

Figura 9 Variação da ABS₂₅₄ em pH 5,56 e pH 7,0.



Ainda na Figura 9, percebe-se um aumento acentuado da absorbância até 30 minutos de ozonização, seguido de uma redução, mas ainda superiores aos valores da AP bruta. Nos ensaios com pH inicial 7,00 os valores da ABS₂₅₄ superiores aos encontrados nos ensaios de ozonização em pH inicial natural (5,56). Isto pode indicar que em pH neutro houve maior formação de produtos intermediários, com maior estado de oxidação no processo de ozonização, que em pH ácido. Percebe-

se que em pH neutro, o maior pico de ABS_{254} ocorreu após 30 minutos, enquanto que em pH ácido o máximo foi menos intenso e ocorreu após 40 minutos de ozonização, provavelmente a maior formação de radicais hidroxilas em pH neutro, resultou em conseqüente maior formação de produtos oxidados intermediários.

Paralelamente, em pH ácido predominam reações de ozonólise com ozônio mais estável. Em meio alcalino a estabilidade do ozônio pode ser inferior a 2 minutos podendo ainda os íons cloreto capturar os radicais hidroxila que são formados em reações indiretas. Como a capacidade do Cl_2 em oxidar compostos orgânicos é menor do que a dos radicais OH, era de se esperar maior remoção de DQO em pH ácido.

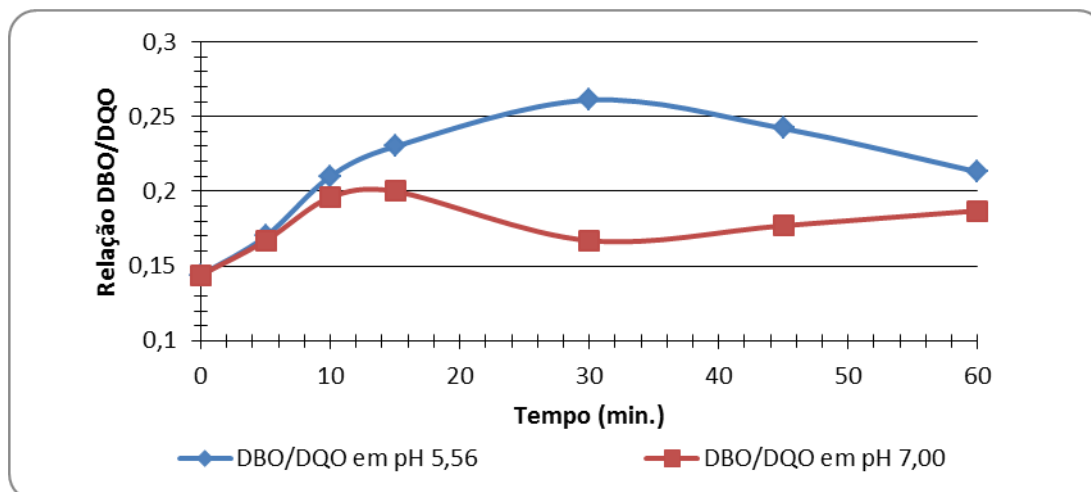
5.2.1.2. Perfil temporal da biodegradabilidade

A avaliação da biodegradabilidade foi feita por meio da relação $DBO_{5,20}/DQO$. Os dados e porcentagens da variação desta relação estão apresentados na Tabela 10 e ilustrados na Figura 10.

Tabela 10 Relação DBO/DQO nos ensaios com AP1.

TEMPO (min)	0	5	10	15	30	45	60
DOSE ($mgO_3.L^{-1}$)	0	1,2	2,7	4,3	10,4	18,0	28,3
pH 5,56							
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	5134,5	4868,5	4234,6	3956,8	3437,7	3618,9	3836,1
$DBO_{5,20}$ ($mgO_2.L^{-1}$)	728,0	829,1	889,1	909,0	896,4	876,6	850,5
DBO/DQO	0,144	0,170	0,210	0,230	0,261	0,242	0,213
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)		+15,5%	+31,5%	+37,4%	+44,8%	+40,6%	+32,6%
pH 7,0							
DQO ($mgO_2.L^{-1}$)	5134,5	5281,5	4473,7	4549,9	5350,3	-	4549,5
$DBO_{5,20}$ ($mgO_2.L^{-1}$)	728,0	883,5	878,3	910,9	894,7	875,8	851,8
DBO/DQO	0,144	0,167	0,196	0,200	0,167	-	0,187
Variação (%)		+14,0	+26,7	+28,1	+14,0	-	+23,2

Figura 10: Variação da relação BDO/DQO



Percebeu-se inicialmente um aumento proporcional da biodegradabilidade de ambos os ensaios sendo que a partir do tempo de 10 minutos, a curva do ensaio efetuado em pH neutro passa a sofrer uma inflexão. Para o ensaio efetuado em pH natural o auge do aumento da biodegradabilidade ocorre em aproximadamente 30 minutos de ozonização.

Esta queda poder estar vinculada a produção de radicais hidroxilas, os quais estão agindo de forma a mineralizar os compostos orgânicos. No entanto, observa-se que, provavelmente devido à alta quantidade de cloretos, as reações indiretas do radical $\cdot\text{OH}$ estejam sendo prejudicadas, levando a formação de Cl_2 . Corrobora com esta tendência, a variação da ABS_{254} observada entre as duas APs (Figura 9), as quais também apresentam um distanciamento a partir do tempo de 15 minutos. Considerando que a ABS_{254} é um indicador da presença de compostos aromáticos, oxigenados ou não, pode-se supor que o Cl_2 formado não teve capacidade para oxidar os compostos presentes na A, resultando na não remoção efetiva da DQO, mas com formação de compostos intermediários oxidados com capacidade de absorção em 254 nm.

Por razões econômicas de implementação do processo, foram realizados ensaios com maior tempo de ozonização sem alterar o pH natural da AP. O aumento do tempo visou verificar uma possível melhoria na remoção de DQO, com o consequente aumento da biodegradabilidade, além de permitir avaliar uma janela maior de tempo para o estudo do tempo de detenção no tanque de contato do sistema de ozonização.

5.2.2. 2ª. Etapa: Ensaios com 4 h de tempo de contato

Foram feitos ensaios em duplicatas, somente com AP1, em pH natural e vazão de O_2 de 2 L.min^{-1} ($P=8,22 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$) cuja dose final de ozônio foi de $103,1 \text{ gO}_3.\text{L}^{-1}$. Os resultados referentes as variáveis avaliadas estão apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 11 Resultado das variáveis avaliadas em pH natural e tempo de contato de 4 h.

Parâmetro	Inicial		Final	
	Media	DP	Media	DP
pH	5,69	--	6,33	0,063
Cloretos (g.L^{-1})	138,41	--	--	--
DQO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	5134,5	925,6	3582,5	109,6
IC (mgC.L^{-1})	28,92	--	25,6	--
TOC (mgC.L^{-1})	126,93	--	90,9	--
TOC/DQO	0,025	--	0,024	--
ABS_{254}	0,135	0,07	0,429	0,08
Cor aparente	250,6	7,5	21,75	0,55
Cor verdadeira	7,25	0,07	2,33	0,07

Os dados da Tabela 11 mostram que, com dose de ozônio de $103,1 \text{ gO}_3.\text{L}^{-1}$ durante 4 horas de ozonização, houve aumento do pH, da remoção de DQO em aproximadamente 30% e uma redução do TOC, também de 30%. O aumento dos valores da ABS_{254} permaneceu similar aos apresentados nos ensaios anteriores, com o valor obtido no final de 4 horas de ozonização (0,429) inferior ao observado nos ensaios de 1 hora (0,517). Verificou-se também uma remoção da cor aparente e verdadeira.

A remoção de cor verdadeira pode indicar a remoção de compostos dissolvidos no meio, o que pode ser relacionado com a redução do parâmetro DQO. Já a redução da cor aparente pode ter sido provocada devido à oxidação e precipitação do ferro presente na água de produção.

5.2.2.1. Perfil de oxidação da matéria orgânica

O perfil da evolução da DQO e TOC, com as coletas realizadas em 15, 30, 60, 120 e 240 minutos de ozonização, que resultaram em doses de ozônio variando de $3,7 \text{ gO}_3.\text{L}^{-1}$ a $121,8 \text{ gO}_3.\text{L}^{-1}$, estão apresentados nas **Erro! Fonte**

de referência não encontrada. e Tabela 14 e Figura 11.

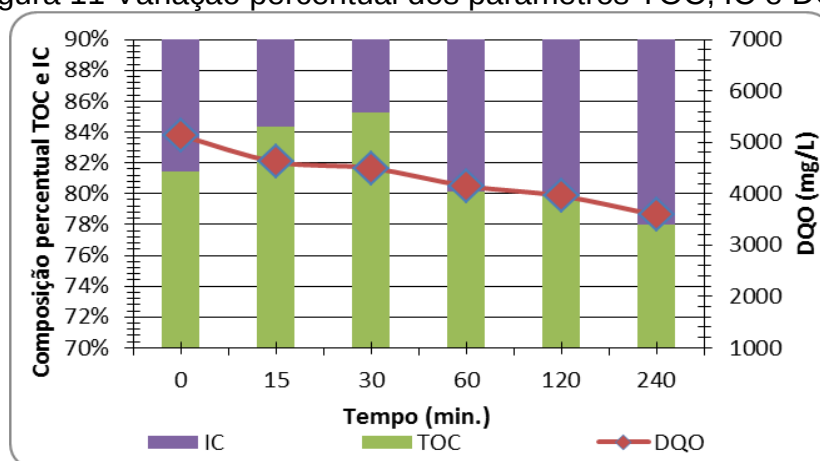
Tabela 12 Valores de DQO ao longo do tempo de contato de 4 h.

TEMPO	DOSE (gO ₃ .L ⁻¹)	DQO media (mg.L ⁻¹)	DP(mg.L ⁻¹)
0	0,0	5134,5	925,6
15	3,7	4620,0	289,9
30	8,6	4497,5	371,2
60	20,1	4150,0	226,3
120	48,4	3957,0	123,0
240	121,8	3582,5	109,6

Tabela 13 Valores de TOC ao longo do tempo de contato de 4 h.

DOSE (gO ₃ .L ⁻¹)	0	3,7	8,6	20,1	48,4	121,8
TEMPO (min)	0	15	30	60	120	240
TC	155,85	135,1	133,8	125,4	121,6	116,5
IC	28,92	21,1	19,7	24,9	24,4	25,6
TOC	126,93	114	114,1	100,5	97,2	90,9

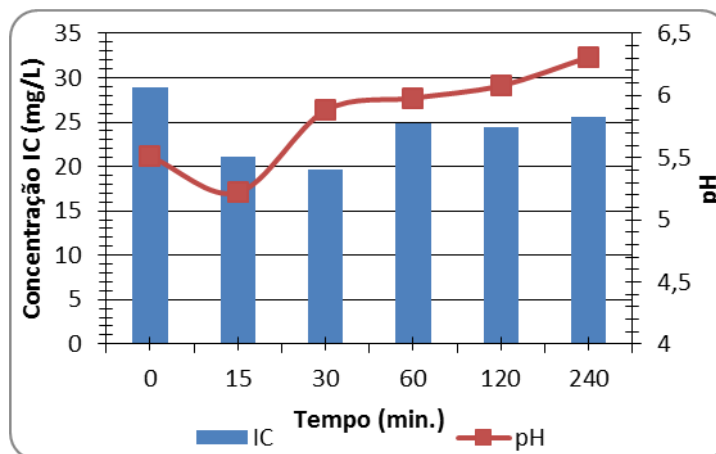
Figura 11 Variação percentual dos parâmetros TOC, IC e DQO.



Analizando a Figura 11 e as Tabela 12 e 13, percebe-se que houve uma significativa remoção de carbono orgânico, DQO e inclusive de IC nos primeiros 15 minutos de tratamento. Esta tendência foi vinculada a oxidação e/ou precipitação dos compostos presentes no efluente e responsáveis pela carga orgânica suspensa. Após a forte remoção inicial de DQO, TOC e IC, percebe-se nitidamente o efeito da ozonização (oxidação) onde, ocorre a redução do TOC acompanhado da redução da DQO e aumento progressivo de IC. Este último parâmetro é composto por carbonos inorgânicos dissolvidos que se convertem a CO₂ e são detectados pelo

infravermelho do analizador de TOC. Esse carbono inorgânico pode ser carbonatos ou compostos mineralizados pela ozonização. Nos primeiros 30 minutos de ozonização, quando ocorre a redução do IC, paralelamente, o pH decresce. Após 30 minutos percebe-se um aumento no IC e no pH (Figura 12).

Figura 12 Variação de pH e IC ao longo do período de 4 horas de ozonização



Esta tendência está vinculada à geração de íons carbonato e bicarbonato, de características básicas, gerados no processo oxidativo, indicando a mineralização da matéria orgânica.

Apesar de se verificar uma redução nos valores de DQO e TOC, da mesma forma que nos ensaios de 1 hora, houve aumento da ABS_{254} (Tabela 14) atingindo o valor máximo nos primeiros 15 minutos, decrescendo gradativamente com a continuidade da ozonização.

Tabela 14 Variação da absorvância em 254 nm ao longo do tempo de contato de 4h.

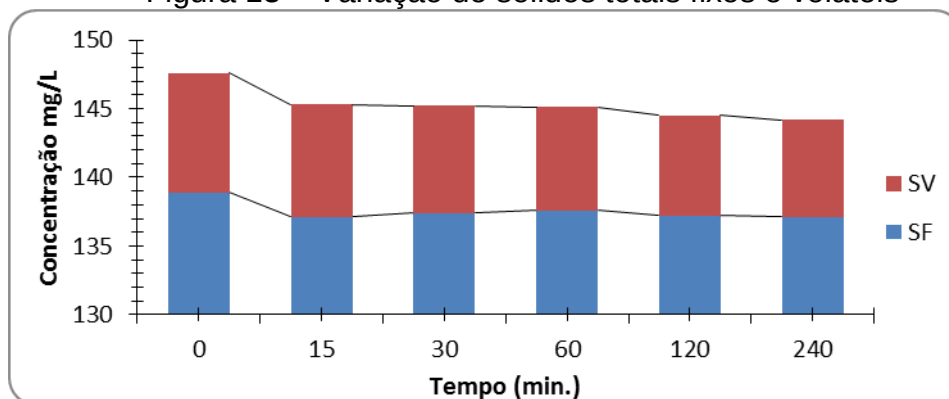
AP3							
Dose O_3 ($gO_3 \cdot L^{-1}$)		0	3,7	8,6	20,1	48,4	121,8
TEMPO		0	15	30	60	120	240
ABSORB.	MEDIA	0,133	0,962	0,702	0,465	0,446	0,429
	DP	0,004	0,002	0,002	0,003	0,005	0,001

Mesmo assim, após 4 horas o valor da ABS_{254} , ainda era superior à da AP bruta, mostrando que ainda havia acúmulo de produtos intermediários oxidados.

5.2.2.2. Variação da concentração de sólidos

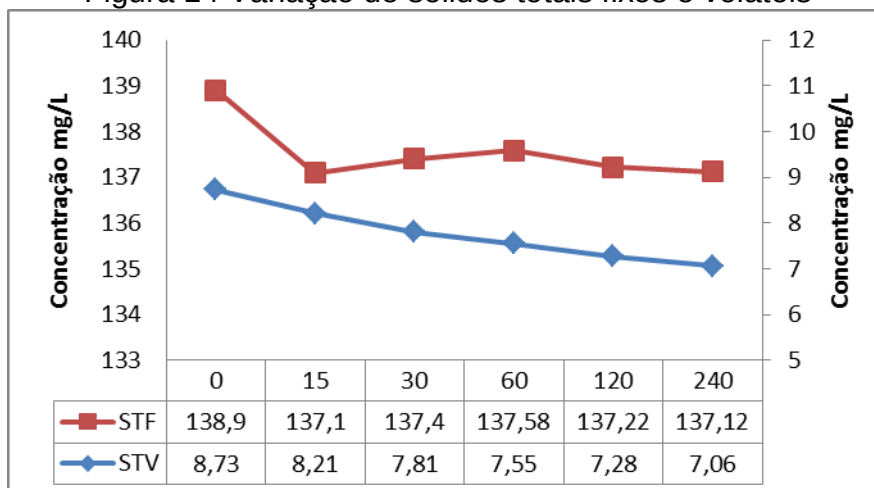
A concentração de sólidos totais, fixos e voláteis apresentou tendências de redução ao longo do tempo de ozonização (Figura 13 e Figura 14).

Figura 13 – Variação de sólidos totais fixos e voláteis



Esta redução dos sólidos totais foi atribuída à oxidação da matéria orgânica, associada com a contribuição do fenômeno de *air-stripping* dos compostos orgânicos voláteis para fora do reator, bem como a precipitação de compostos metálicos oxidados ou até mesmo por uma pequena redução de cloretos.

Figura 14 Variação de sólidos totais fixos e voláteis

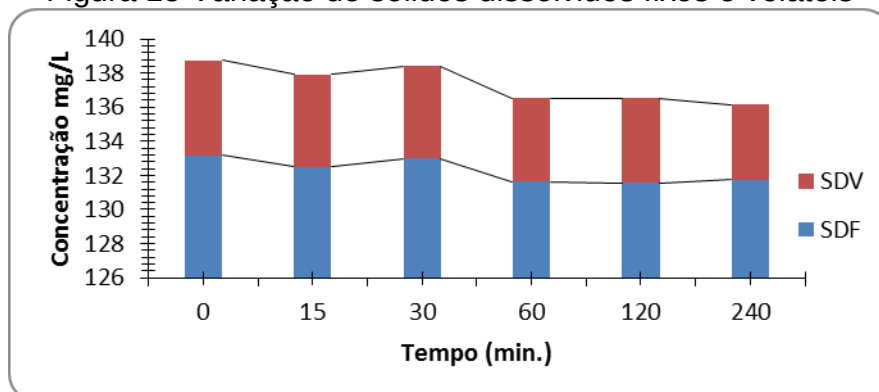


Quando separados os parâmetros sólidos totais entre a fração fixa e a fração volátil, percebe-se redução dos sólidos totais fixos nos primeiros 15 minutos de ozonização, mantendo-se praticamente constante até o término do ensaio para os STF, com tendência à redução gradual nos sólidos totais voláteis.

A redução da concentração de sólidos dissolvidos voláteis (SDV), decresceu

de 5,6 g.L⁻¹ para 4,4 g.L⁻¹, no final das 4 horas de ozonização (Figura 15), e foi acompanhada pela remoção da DQO.

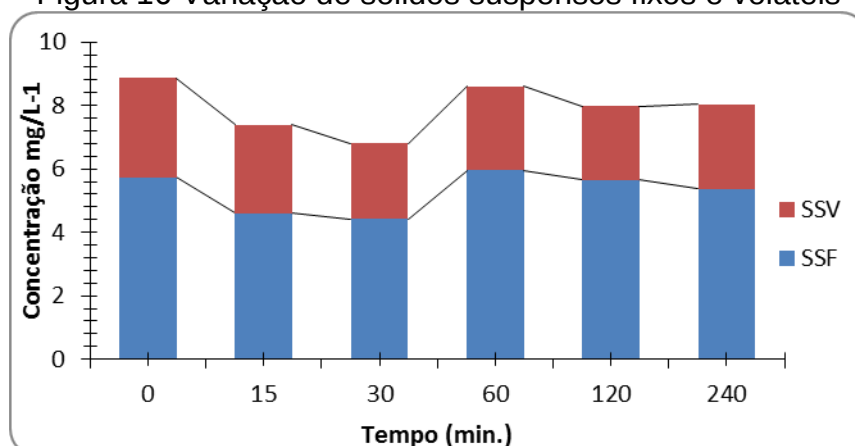
Figura 15 Variação de sólidos dissolvidos fixos e voláteis



Considerando que os sólidos dissolvidos fixos devem-se principalmente a presença de sais, os quais se encontram principalmente sob a forma de NaCl, a diminuição dos sólidos dissolvidos fixos pode indicar uma possível remoção de cloretos, mediante sua oxidação radicalar a gás cloro.

Com relação aos sólidos suspensos voláteis (SSV), cuja sedimentação é favorecida pela ozonização, observou-se uma constante, em torno de 2,6 g.L⁻¹, durante todo o processo. Em relação aos sólidos suspensos fixos, estes apresentaram variações ao longo do tempo de ozonização, como ilustrado na Figura 16.

Figura 16 Variação de sólidos suspensos fixos e voláteis



Na coleta efetuada em 60 minutos, percebe-se um novo incremento de 11,8% e 34,3% na concentração de sólidos suspensos voláteis e suspensos fixos,

respectivamente. Até o final do ensaio de ozonização (4 horas), não se alcançou os valores obtidos com 30 minutos. Inclusive, os resultados finais ficaram 12,2% e 21,2% acima dos obtidos no ensaio de 30 minutos para os sólidos suspensos voláteis e suspensos fixos, respectivamente.

Essa variação dos SSF pode ter sido devida a oxidação dos compostos metálicos presentes na amostra (como observado nas Figura 17 e Figura 18) que precipitavam ou aderiam à superfície interna do tubo de acrílico.

Figura 17. Rápida oxidação logo nos primeiros minutos de ozonização de AP1.

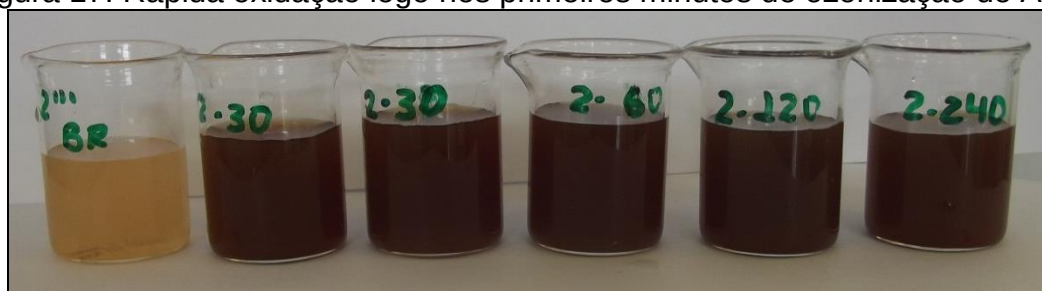
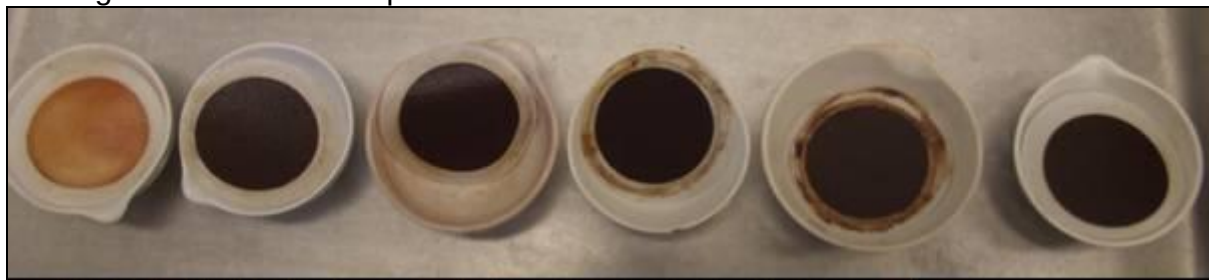


Figura 18- Sólidos suspensos retidos em membranas nos ensaios com AP1.



Vale ressaltar que durante o processo de ozonização ocorria o arraste e aderência de partículas na superfície acrílica superior da coluna de ozonização e conforme o nível da coluna decrescia, observavam-se pequenas aderências à nova área disponível na coluna. Percebem-se nas Figura 13 e Figura 14 que ocorre certa redução na concentração de sólidos fixos, porém desordenada. Esta oscilação por vezes aumenta e por vezes diminui.

5.2.2.3. Remoção de cor

Verificou-se uma remoção de cor aparente e verdadeira superior a 90%. Os dados temporais observados durante o período de 4 horas de ozonização estão

apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 Perfil temporal de remoção de cor aparente e verdadeira.

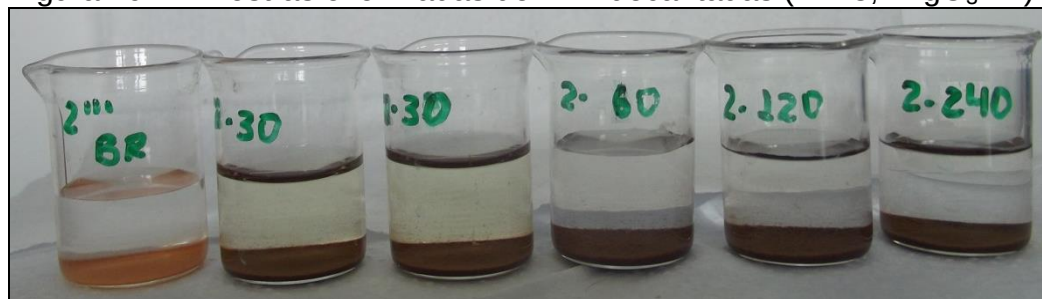
Dose ($\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)		0	10,4	23,8	55,8	134,5	211,7
TEMPO (min)		0	15	30	60	120	240
Cor Aparente	MEDIA	250,6	59,35	47,35	28,50	23,65	21,75
	DP	7,5	1,20	4,45	2,40	2,19	2,33
Cor Verdadeira	MEDIA	7,25	29,00	30,00	1,75	0,65	0,55
	DP	0,07	1,41	2,83	0,35	0,21	0,07

A maior remoção de cor aparente ocorreu logo nos primeiros 15 minutos de ozonização. A cor verdadeira, diferentemente da cor aparente, apresentou um aumento nos primeiros 30 minutos, coincidindo com os picos de ABS_{254} , a partir daí, cai abruptamente permanecendo assim até o final da ozonização.

A

Figura 19 mostra a variação da cor da AP, após a ozonização, nas amostras decantadas.

Figura 19 – Amostras ozonizadas de AP1 decantadas ($P = 8,22 \text{ gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$)



A remoção da cor verdadeira foi influenciada, possivelmente, pela oxidação e precipitação do ferro, além da produção de compostos intermediários oxidados que podem ter contribuído para a elevação deste parâmetro. A variação observada para a cor aparente foi vinculada a sedimentação da fração particulada da AP, que foi favorecida pela ozonização.

5.2.3. 3ª. Etapa: Ensaios com 6h de tempo de contato

Com o intuito de verificar se uma maior dose de ozônio proporcionaria maior

remoção de DQO, aumento da biodegradabilidade e minimização de produtos intermediários, foram realizados ensaios com tempo de contato de 6 horas em pH natural e aplicação de ozônio de 8,22 gO₃.h⁻¹ e 11,43 gO₃.h⁻¹, que resultaram, respectivamente, em doses de ozônio de 156 gO₃.L⁻¹, e 217 gO₃.L⁻¹. A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta os valores médios e desvio padrão das variáveis analisadas.

Os dados da Tabela 16 mostram que o aumento da dose de ozônio para 156 gO₃.L⁻¹ e 217 gO₃.L⁻¹, durante 6 horas de ozonização, proporcionaram um aumento da remoção de DQO de 74% e 54%, respectivamente. No entanto a redução de TOC permaneceu no mesmo patamar, de 30%, da aplicação de 8,22 gO₃.h⁻¹, diminuindo para 18% quando a aplicação de ozônio aumentou para 11,4 gO₃.h⁻¹. A leitura de ABS₂₅₄ da AP ozonizada permaneceu superior a da AP bruta, com maior aumento para aplicação de 11,4 gO₃.h⁻¹.

Tabela 166 - Valores médios obtidos com pH inicial natural e tempo de contato de 6 h.

Parâmetro	Inicial		Final (P=8,22 gO ₃ .h ⁻¹)		Final (P=11,43 gO ₃ .h ⁻¹)	
	Media	DP	Media	DP	Media	DP
Dose (gO ₃ .L ⁻¹)	--	--		156,0		217,0
pH	5,75	0,11	6,29	0,03	6,35	0,06
Cloretos (g/L)	104,07	3,86	--	--	--	--
DQO (mgO ₂ /L)	4874,0	483,0	1274,1	116,8	2241,3	409,2
DBO _{5,20} (mg/L)	123,0	-	141,6	-	114,4	-
DBO _{5,20} /DQO	0,027		0,160	-	0,086	
IC (mgC/L)	29,12	2,14	25,2	4,3	26,1	1,41
TOC (mgC/L)	125,28	0,83	89,1	4,7	98,95	1,63
TOC/DQO	0,036	0,001	0,070	0,001	0,047	0,004
ABS ₂₅₄	0,138	0,073	0,289	0,061	0,579	0,099
Cor aparente	186,55	42,78	16,83	0,57	14,25	1,41
Cor verdadeira	6,25	0,85	0,24	0,01	0,22	0,03

A diminuição da DQO, de 74% para 54%, quando a dose de ozônio foi aumentada de 8,22 para 11,4 gO₃.h⁻¹, respectivamente, foi vinculada a produção de bolhas de maior diâmetro, na pedra porosa, devido a maior vazão, a qual conduz a geração de uma menor área de contato da interface gás-líquido.

Para o ensaio $P=8,22 \text{ gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$ obteve-se um acréscimo no parâmetro $\text{DBO}_{5,20}$, da ordem de 13%,. O ensaio $P=11,43 \text{ gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$ proporcionou uma redução do valor deste parâmetro em 7,5%. Mesmo sendo baixas as alterações, percebe-se que o ensaio com a menor vazão de ozônio proporcionou um aumento da biodegradabilidade do efluente, possivelmente pela converção de uma fração da DQO em $\text{DBO}_{5,20}$. Para o ensaio com maior vazão, além da remoção inferior de DQO, ocorreu a redução do parâmetro $\text{DBO}_{5,20}$. É possível inferir que ocorreu mineralização de parte da $\text{DBO}_{5,20}$, enquanto que compostos de menor biodegradabilidade continuaram sob a forma de DQO.

Associadas as informações anteriores, é possível ainda correlacionar o parâmetro ABS_{254} . O valor mais alto para a absorvância no ensaio $P=11,43 \text{ gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$ foram vinculados a uma maior oxidação dos compostos presentes, devido provavelmente ao maior teor de ozônio presente.

5.2.3.1. Perfil da oxidação de matéria orgânica

O perfil da evolução da DQO, $\text{DBO}_{5,20}$ e TOC, para as amostras coletas com 15, 30, 60, 120, 240, 300 e 360 min de ozonização, que resultaram em doses de ozônio variando de $7,5 \text{ gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ a $156 \text{ gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, quando se aplicou $8,22 \text{ gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$, e de $10,4 \text{ gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ a $217 \text{ gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, quando se aplicou $11,43 \text{ gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$, são apresentados nas Tabelas 17 e 18 e Figura 20.

Tabela 17 - Valores de DQO ao longo do tempo nos ensaios com AP2.

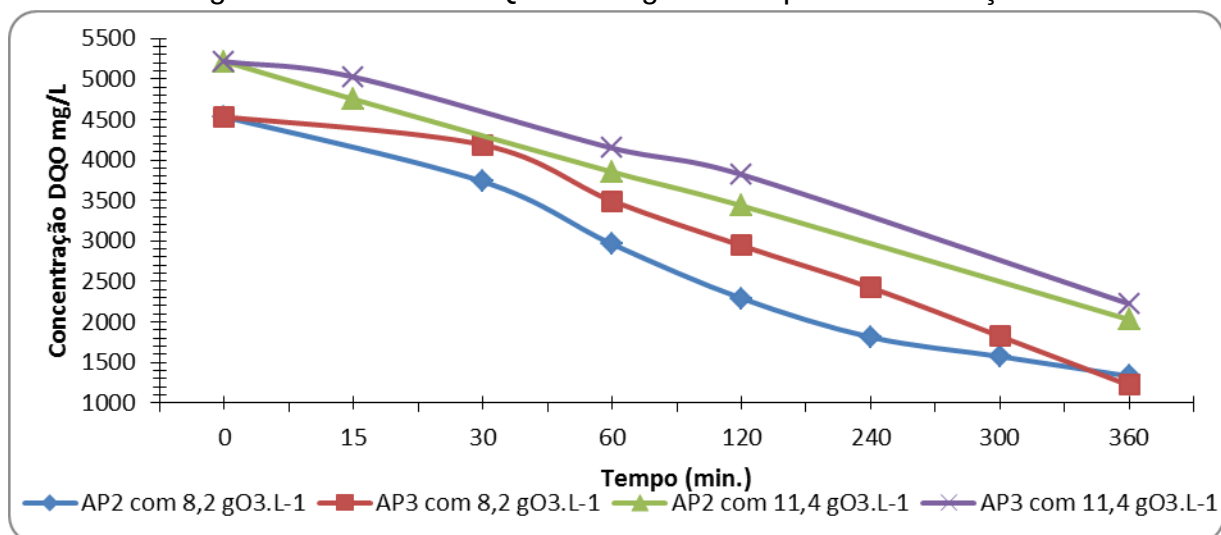
TEMPO	$P = 8,22 \text{ gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$			$P = 11,43 \text{ gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$		
	Dose ($\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	MEDIA	DP	Dose ($\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	MEDIA	DP
0	0,0	5215,5	566,4	0,0	5215,5	566,4
15	3,7	4749,3	375,8	5,2	5023,8	334,1
60	34,3	3852,8	316,4	47,6	4146,5	642,1
120	80,2	3434,5	101,1	111,6	3819,5	565,0
360	145,1	2028,0	543,8	201,8	2223,5	765,1

Tabela 18 - Valores de DQO ao longo do tempo nos ensaios com AP3.

Tempo (min)	$P = 8,22 \text{ gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$			$P = 11,43 \text{ gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$		
	Dose ($\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	MEDIA	DP	Dose ($\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	MEDIA	DP
0	0,0	4532,5	170,4	0,0	4532,5	170,4
30	7,5	3732,5	696,5	10,4	4186,5	1168,8
60	16,0	2960,8	73,2	23,8	3493,5	23,3

120	36,1	2042,3	213,9	55,8	2942,5	613,8
240	84,5	1567,0	207,9	134,5	1923,0	36,1
300	114,9	1573,5	108,9	211,7	1573,0	217,8
360	156,0	1330,3	149,6	343,0	1218,0	140,0

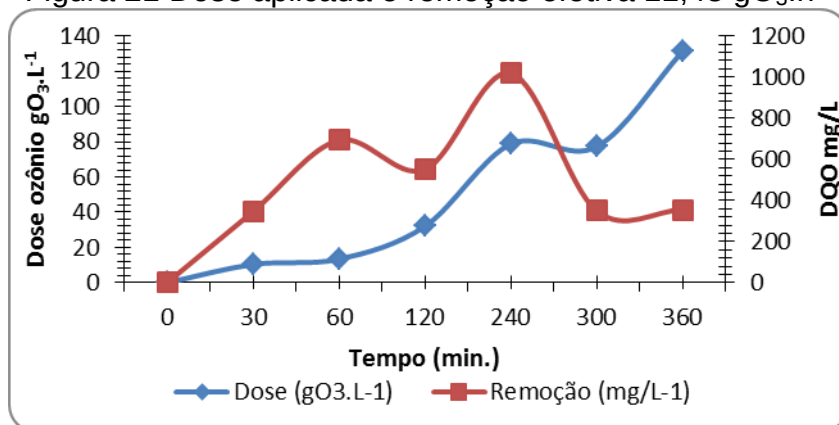
Figura 20 - Perfil da DQO ao longo do tempo de ozonização.



Os dados demonstram uma queda da DQO ao longo do tempo, indicando que para as dosagens de ozônio aplicadas, ocorreu oxidação parcial de compostos recalcitrantes da AP. Para as condições estudadas a remoção de DQO, de 50%, foi semelhante, passando de 4000 mg.L⁻¹ com 30 minutos para 2000 mg.L⁻¹, aos 360 minutos de ozonização.

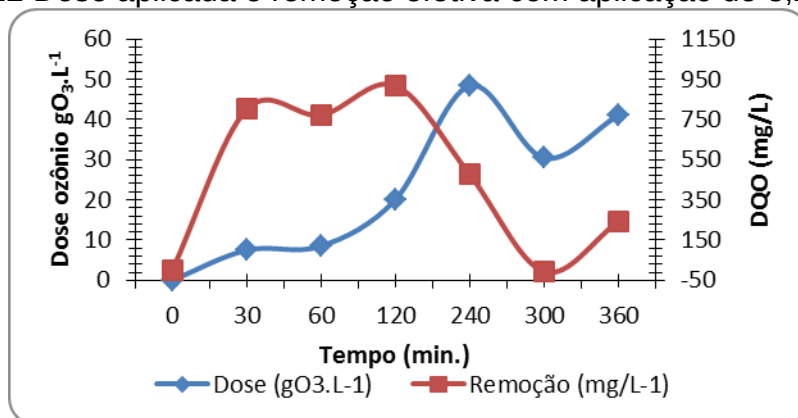
Quando analisado o intervalo de remoção entre os tempos estudados e, comparada com a dose crescente de ozônio aplicado, evidencia-se que mesmo com maiores taxas de aplicação, menores taxas de remoção efetiva do parâmetro DQO são obtidas. Percebe-se que há uma remoção crescente de DQO até o tempo de 240 minutos, seguido de um brusco decaimento, mesmo com o crescente aumento da taxa de ozonização. Supõe-se que pela ozonólise ser mais seletiva, a partir de 240 minutos, já não houvesse em elevadas quantidades compostos passíveis de degradação (Figura 21).

Figura 21 Dose aplicada e remoção efetiva $11,43 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$



Para a ozonização com taxa de aplicação menor, percebe-se uma grande remoção de DQO até os 120 minutos de ozonização. Após este período, mesmo havendo uma elevada aplicação de ozônio, ocorre à redução da remoção efetiva de DQO. Esta tendência também foi observada para a maior concentração de ozônio, porém, tendo nesta condição este decréscimo ocorreu em um período mais tarde do experimento (Figura 22).

Figura 22 Dose aplicada e remoção efetiva com aplicação de $8,22 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$

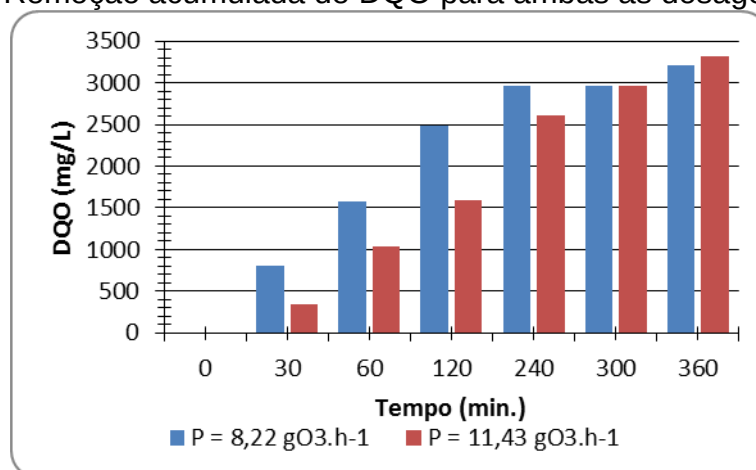


Como qualquer gás, o ozônio possui uma taxa de solubilidade na água que varia em função da qualidade da mesma, temperatura, etc. Neste contexto, a aplicação de elevadas taxas de ozônio, necessariamente não é garantia de absorção pelo meio. As variações na DQO, de $771,7 \text{ mg.L}^{-1}$ e $918,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para as dosagens de $8,22 \text{ gO}_3.\text{L}^{-1}$ e $20,1 \text{ gO}_3.\text{L}^{-1}$, respectivamente, são um indicativo disto.

Para uma melhor avaliação, buscou-se comparar as remoções acumuladas de DQO para ambos os ensaios (Figura 23). Embora o ensaio com taxa de $8,22 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$

tenha apresentado uma maior remoção inicial de DQO, em 300 minutos o ensaio conduzido com $11,43 \text{ gO}_3.\text{h}^{-1}$ alcança a mesma remoção acumulada, tendo inclusive, na última hora de ensaio ultrapassado a remoção do ensaio anterior, com menor concentração de ozônio.

Figura 23 – Remoção acumulada de DQO para ambas as dosagens de ozônio



As análises de carbono, tanto orgânico como inorgânico estão apresentados nas Tabela .

Tabela 19 Valores de TOC, IC e TC obtidos com AP2, ao longo de 6 horas de ozonização

Tempo (min)	0	15	120	240	360
AP2 - P= 8,22 gO ₃ .h ⁻¹					
Dose O ₃ (gO ₃ .L ⁻¹)		3,7	33,7	73,8	122,2
IC (mgC.L ⁻¹)	46,14	32,3	32,3	38,5	40,3
TOC (mgC.L ⁻¹)	164,66	151,9	150,2	137,0	130,4
AP2 - P= 11,43 gO ₃ .h ⁻¹					
Dose O ₃ (gO ₃ .L ⁻¹)	0	5,2	46,9	102,7	169,9
IC (mgC.L ⁻¹)	46,14	30,1	31,3	39,3	38,1
TOC (mgC.L ⁻¹)	164,66	161,2	161,9	142,1	141,1

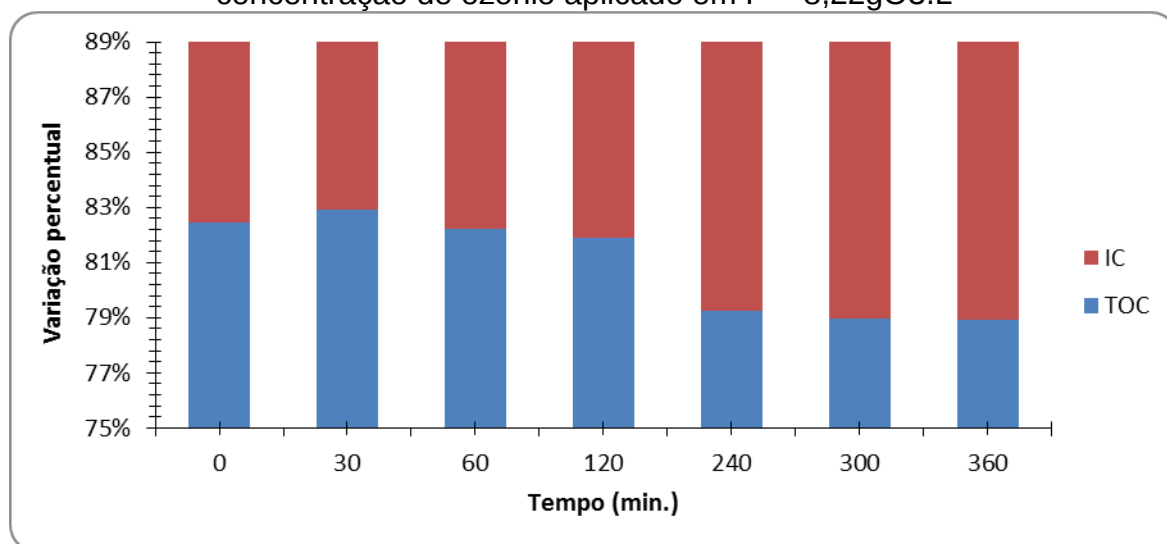
Tabela 17 Valores de TOC, IC e TC obtidos com AP3, ao longo de 6 horas de ozonização

TEMPO	0	30	60	120	240	300	360
AP3 - P= 8,22 gO ₃ .h ⁻¹							
Dose O ₃ (gO ₃ .L ⁻¹)	0	7,5	16,0	36,1	84,5	114,9	156,0
TOC	MEDIA	132,10	116,20	109,00	110,90	94,05	95,25
	DP	--	9,90	9,19	6,86	16,16	11,21
IC	MEDIA	28,10	23,95	23,60	24,50	24,60	25,35
							25,20

	DP	--	1,38	1,20	2,05	1,77	2,58	2,12
AP3 - P= 11,43 gO ₃ .h ⁻¹								
Dose O ₃ (gO ₃ .L ⁻¹)	0	10,4	22,3	50,2	117,5	159,8	217,0	
TOC	MEDIA	132,10	128,80	114,85	115,25	114,70	110,50	107,80
	DP	--	6,36	22,42	0,92	4,95	3,68	--
IC	MEDIA	28,10	22,50	22,35	25,55	23,25	26,75	28,20
	DP	--	1,70	1,73	0,46	2,02	1,52	--

Para o ensaio efetuado com a AP3, percebe-se uma pequena redução nos valores de TOC, com maior intensidade para a menor dose de ozônio, apresentando um valor final quase 30% inferior ao inicial. Para a maior dose de ozônio, a redução do parâmetro é linear e, aproximadamente 18% inferior ao inicial. Em relação ao carbono inorgânico (Figura 24), percebe-se para ambas as doses uma significativa redução inicial e estabilização a partir dos 30 minutos, com pouca variabilidade.

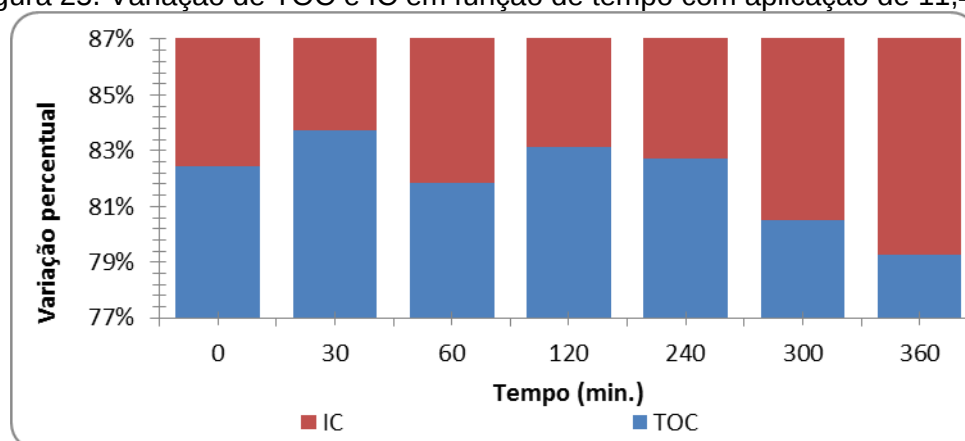
Figura 24 Variação percentual dos parâmetros TOC e IC em função de tempo e concentração de ozônio aplicado em P = 8,22gO₃.L⁻¹



Percebe-se uma redução do parâmetro TOC, porém, sem o aumento proporcional esperado de IC. Mais uma vez, ocorre uma redução inicial de todos os parâmetros, estabilizando nos tempos seguintes. Esta mesma situação, uma rápida oxidação e decantação nos momentos iniciais da ozonização, acontece com o

ensaio na maior vazão de ozônio (Figura 25).

Figura 25. Variação de TOC e IC em função de tempo com aplicação de $11,43\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$



Provavelmente, a redução nos valores de TOC nos primeiros 30 minutos é devida à remoção da carga orgânica suspensa em todos os ensaios. Como as análises a partir do tempo de 30 minutos utilizaram amostras decantadas, as remoções iniciais podem ser devidas à carga orgânica suspensa.

Devido a elevada salinidade da AP, os dados de $\text{DBO}_{5,20}$ apresentaram oscilação nas duas condições estudadas, mesmo tendo sido utilizada a metodologia aplicada para água do mar. A salinidade da água de produção, que é cerca de 4 a 5 vezes superior a da água de mar, exigiu diluições muito elevadas, reduzindo muito a fração biodegradável da amostra, interferindo no consumo de oxigênio. Dessa forma, os resultados foram analisados para ver se estavam dentro do erro experimental de 15% aceito para o teste. A Tabela 18 apresenta os valores de $\text{DBO}_{5,20}$ obtidos nos ensaios de ozonização com AP3.

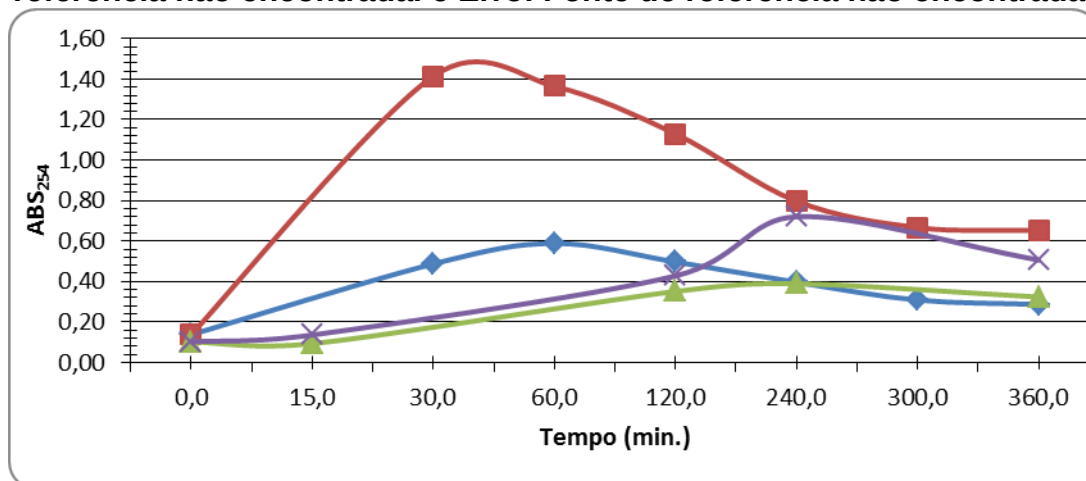
Tabela 18 - Valores de $\text{DBO}_{5,20}$ nos ensaios de ozonização com AP3

Tempo (min)		0	30	60	120	240	300	360
8,22 ($\text{gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$)	Dose O_3 ($\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	0	7,5	16,0	36,1	84,5	114,9	156,0
	$\text{DBO}_{5,20}$ (mg/L)	123	86,3	61,7	38,6	104,9	140,5	141,6
11,43 ($\text{gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$)	Dose O_3 ($\text{gO}_3\cdot\text{L}^{-1}$)	0	10,4	22,3	50,2	117,5	159,8	217,0
	$\text{DBO}_{5,20}$ (mg/L)	123	42,4	19,1	28,3	80,9	95,4	114,4

Houve oxidação da matéria orgânica biodegradável nas 2 primeiras horas de ozonização, resultando na diminuição da $\text{DBO}_{5,20}$ neste intervalo de tempo. Entretanto, entre 0 e 30 minutos, como observado nos ensaios anteriores, pode ter havido também a remoção de matéria orgânica suspensa com posterior oxidação

parcial de compostos orgânicos recalcitrantes, gerando aumento da $DBO_{5,20}$. Verifica-se também que o aumento da $DBO_{5,20}$ foi maior para aplicação de ozônio de $8,22 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ que para a de $11,43 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$, ou seja, para doses de ozônio menor. Isto provavelmente deve-se ao maior acúmulo de compostos intermediários formados pela aplicação de ozônio, como mostrados pelos resultados da ABS_{254} (Figura 26).

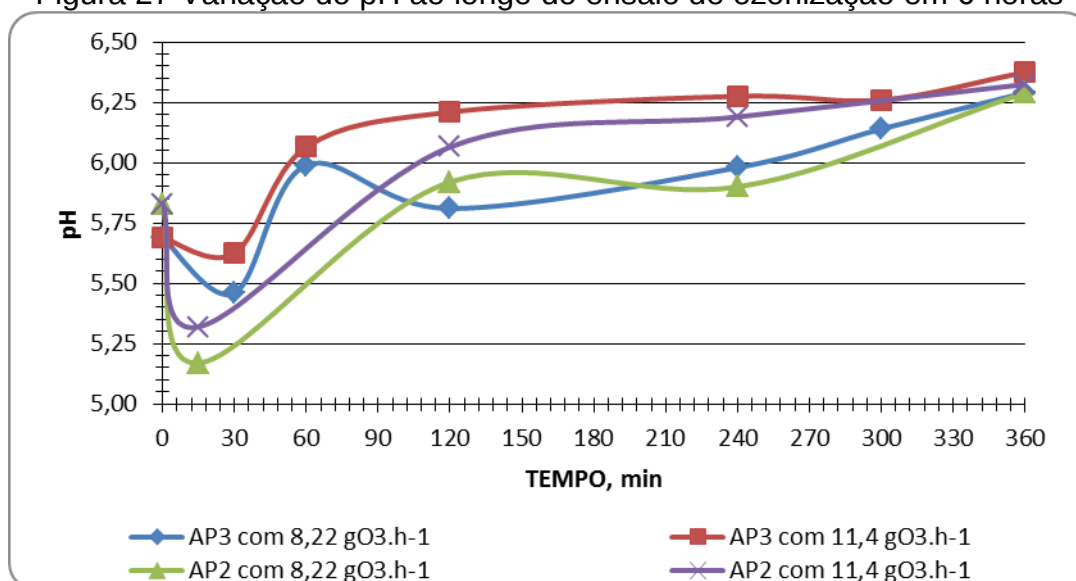
Figura 26 Variação da ABS_{254} nos quatro ensaios referentes à **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e **Erro! Fonte de referência não encontrada.**



Verificou-se em todos os ensaios que houve acúmulo de produtos intermediários de modo acentuado. Nos ensaios com aplicação de $8,22 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ o acúmulo ocorreu na primeira hora de ozonização, com posterior decréscimo, mas com baixas taxas de redução. Com aplicação de $11,43 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ o acúmulo ocorreu durante as duas primeiras horas de reação, com decréscimo lento nas horas seguintes. Para as duas taxas de produção de ozônio ($8,22 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$ e $11,43 \text{ gO}_3 \cdot \text{h}^{-1}$) as espécies intermediárias geradas não foram completamente mineralizadas durante as 6 horas de ozonização, independentemente da dose de ozônio aplicada.

Para todos os experimentos houve queda do pH durante os primeiros 30 minutos de reação (Figura 27), seguido de um leve aumento do pH ao longo do período de ozonização avaliado..

Figura 27 Variação do pH ao longo do ensaio de ozonização em 6 horas



A água de produção é extremamente salina, com predominância de cloreto e sódio. Assim, o decréscimo do pH nos primeiros 30 minutos de ozonização pode sugerir que neste intervalo de tempo predominava a reação do íon cloreto com o radical $\cdot\text{OH}$ gerado por reações indiretas do processo de ozonização.

5.2.3.2. Avaliação da biodegradabilidade

A Tabela 19 apresenta os valores da relação $\text{DBO}_{5,20}/\text{DQO}$ e as porcentagens de variação deste parâmetro em função da aplicação das sucessivas doses de ozônio.

Tabela 19 Relação $\text{DBO}_{5,20}/\text{DQO}$ nos ensaios com AP3.

TEMPO (min)	0	30	60	120	240	300	360
DOSE ($\text{mgO}_3.\text{L}^{-1}$)	0	7,5	16,0	36,1	84,5	114,9	156,0
$\text{DBO}_{5,20}$ ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	123	86,3	61,7	38,6	104,9	140,5	141,6
DQO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	4532,5	3732,5	2960,75	2292,25	1812	1573,5	1330,25
DBO/DQO	0,027	0,023	0,021	0,017	0,058	0,089	0,106
Variação (%)	-	-15%	-23%	-38%	113%	229%	292%
DOSE ($\text{mgO}_3.\text{L}^{-1}$)	0	10,4	22,3	50,2	117,5	159,8	217,0
$\text{DBO}_{5,20}$ ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	123	42,35	19,1	28,32	80,88	95,355	114,4
DQO ($\text{mgO}_2.\text{L}^{-1}$)	4532,5	4186,5	3493,5	2942,5	2423	1823	1218
DBO/DQO	0,027	0,010	0,005	0,010	0,033	0,052	0,094
Variação (%)	-	-63%	-80%	-65%	23%	93%	246%

Verifica-se que a $DBO_{5,20}$ diminui durante as 2 primeiras horas de ozonização, devido a oxidação de compostos biodegradáveis ao ozônio. À medida que o tempo de ozonização prossegue, a relação DBO/DQO foi aumentando, atingindo 292 % e 246 % para doses de $156 \text{ mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ e $217 \text{ mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Observa-se um aumento no valor da $DBO_{5,20}$ e uma redução da DQO. Ambas as tendências foram vinculadas à oxidação parcial de compostos orgânicos originalmente recalcitrantes presentes na água de produção.

Diversos autores (Beltrán et al. (1997); Santos et al. (2003); Siles et al., (2011)), têm avaliado o efeito da ozonização na biodegradabilidade dos resíduos pela variação da relação DBO/DQO. No entanto esta relação deve ser interpretada com cuidado. Para o nosso estudo observa-se uma queda da biodegradabilidade até os 120 minutos de ozonização. A partir de 120 minutos a biodegradação aumentou significativamente. No entanto, a relação DBO/DQO ainda é muito baixa, inferior a 0,3, indicando que o resíduo continua sendo de baixa biodegradabilidade.

Outro fato que inspira cuidado é que nem sempre, um aumento de biodegradabilidade implica em maiores remoções de DQO. Para o tempo de 360 minutos (Tabela 19), o valor encontrado para DQO remanescente, no ensaio com menor aplicação de ozônio ($8,22 \text{ gO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) foi de $1.330,25 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ e uma $DBO_{5,20}$ $141,6 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ enquanto que no ensaio com maior aplicação de ozônio ($11,47 \text{ gO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$) a DQO foi quase 10% menor ($1218 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) e a $DBO_{5,20}$ de $114,4 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Mesmo que o primeiro ensaio tenha apresentado um maior aumento de biodegradabilidade (0,106 contra 0,094) foi o segundo quem apresentou a menor DQO remanescente.

Comparando os resultados de remoção de matéria orgânica e aumento de biodegradabilidade para as duas aplicações de ozônio estudadas, verifica-se que os resultados de remoção de DQO, após 6 horas de ozonização, foram semelhantes, mas o perfil temporal mostra maiores valores de DQO e maior redução da biodegradabilidade nas primeiras horas de ozonização quando a aplicação de ozônio foi maior ($11,47 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$). Esta tendência foi vinculada à maior formação de produtos intermediários resultante da oxidação da matéria orgânica facilmente degradável (medida como $DBO_{5,20}$).

5.2.3.3. Variação da concentração de sólidos

A concentração de sólidos ao longo do tempo de ozonização apresentou tendência de decréscimo, tanto em relação aos sólidos fixos quanto voláteis, em todos os ensaios (Tabela 203, 24, 25 e 26).

Tabela 20 Sólidos dos ensaios com AP3 e vazão de oxigênio de 2 L.min⁻¹ (P= 8,22 gO₃.h⁻¹)

Tempo	ST	SF	SV	SST	SSF	SSV	SDT	SDF	SDV
0	122,63	115,50	7,13	10,22	7,45	2,77	112,41	108,05	4,36
30	116,28	109,23	7,05	10,91	8,31	2,60	105,37	99,92	4,45
60	118,72	112,17	6,55	10,50	7,57	2,93	108,22	104,61	3,61
120	118,95	113,26	5,69	10,61	7,67	2,94	108,34	105,59	2,75
240	116,45	111,97	4,47	10,36	8,44	1,91	106,09	103,53	2,56
300	117,38	112,50	4,88	10,81	8,42	2,39	106,57	104,08	2,49
360	115,28	110,53	4,75	10,96	8,40	2,56	104,32	102,13	2,19

Tabela 24 Sólidos dos ensaios com AP3 e vazão de oxigênio de 4 L.min⁻¹ (P= 11,43 gO₃.h⁻¹)

Tempo	ST	SF	SV	SST	SSF	SSV	SDT	SDF	SDV
0	122,63	115,50	7,13	10,22	7,45	2,77	112,41	108,05	4,36
30	118,54	111,57	6,97	10,66	8,09	2,57	107,88	103,48	4,40
60	118,82	111,66	7,17	10,40	7,07	3,33	108,42	104,59	3,84
120	119,92	112,97	6,95	10,94	7,93	3,01	108,98	105,04	3,94
240	117,60	110,74	6,86	11,15	8,38	2,78	106,45	102,37	4,08
300	117,32	111,23	6,09	10,65	7,62	3,03	106,67	103,61	3,06
360	117,19	111,42	5,77	12,16	9,44	2,71	105,04	101,98	3,06

Tabela 215 Sólidos dos ensaios com AP2 e vazão de oxigênio de 2 L.min⁻¹ (P= 8,22 gO₃.h⁻¹)

Tempo	ST	SF	SV	SST	SSF	SSV	SDT	SDF	SDV
0	119,85	111,33	8,52	8,80	6,05	2,75	111,05	105,28	5,77
15	116,30	108,14	8,16	7,35	4,68	2,67	108,95	103,46	5,49
120	113,23	105,27	7,96	7,74	5,06	2,68	105,49	100,21	5,28
240	116,44	109,59	6,85	7,89	5,57	2,33	108,55	104,02	4,53
360	114,61	108,70	5,90	7,98	4,31	3,67	106,63	104,40	2,23

Tabela 26 Sólidos dos ensaios com AP2 e vazão de oxigênio de 4 L.min⁻¹ (P= 11,43 gO₃.h⁻¹)

Tempo	ST	SF	SV	SST	SSF	SSV	SDT	SDF	SDV
0	119,85	111,33	8,52	8,80	6,05	2,75	111,05	105,28	5,77
15	114,93	108,90	6,03	6,63	4,97	1,66	108,30	103,92	4,37
120	115,69	109,21	6,48	8,08	5,80	2,28	107,61	103,41	4,20
240	115,51	109,74	5,77	6,81	4,84	1,97	108,70	104,90	3,80
360	114,08	108,25	5,83	7,29	4,68	2,61	106,80	103,57	3,23

Para as duas AP brutas estudadas nesta etapa (AP2 e AP3) a relação media SST/ST foi de $0,078 \pm 0,007 \text{ g.L}^{-1}$, enquanto a SDT/ST foi de $0,922 \pm 0,007 \text{ g.L}^{-1}$, mostrando a predominância de sólidos dissolvidos, devido aos sais da AP que são medidos como sólidos fixos dissolvidos, enquanto a matéria orgânica representada pelos sólidos voláteis significam apenas 7,8% dos sólidos totais presentes. Após 6 horas de ozonização essas relações mantiveram-se no mesmo patamar, SST/ST de $0,082 \pm 0,017 \text{ g.L}^{-1}$, e SDT/ST de $0,918 \pm 0,017 \text{ g.L}^{-1}$, com predominância dos sólidos dissolvidos totais.

Os sólidos dissolvidos fixos (SDF) representavam principalmente os sais dissolvidos. Verifica-se que estes apresentavam uma redução nos primeiros 30 minutos reacionais, permanecendo constante na continuidade da ozonização. Estes resultados combinados com os dados de pH, que também reduzem nos primeiros 30 minutos, insinuam uma redução da salinidade pela interferência do íon cloreto na captura de radical hidroxila formado nos primeiros minutos de ozonização, mas que deixa de acontecer após esse tempo. Já os sólidos dissolvidos voláteis (SDV) apresentaram uma redução gradativa, certamente devido à oxidação da matéria orgânica, como confirmado pela redução gradual da DQO.

Os sólidos suspensos totais (SST), fixos (SSF) e voláteis (SSV), cuja sedimentação é favorecida pela ozonização, permaneceram mais ou menos constante com algumas oscilações, mas sem demonstrar tendência de acréscimo ou

decréscimo. A relação SSV/SST para as APs brutas foi de $0,292 \pm 0,029$, e após 6 horas de ozonização essa relação praticamente não sofreu alteração ($0,319 \pm 0,113$). Os SSV das APs brutas e ozonizadas mantiveram-se em torno de $2,63 \pm 0,28 \text{ g.L}^{-1}$. Os SSF, nos ensaios com AP3, apresentaram um leve aumento, de $7,45 \text{ g.L}^{-1}$ para $8,67 \pm 0,38 \text{ g.L}^{-1}$. Para os ensaios com AP2 a redução foi de $6,05 \text{ g.L}^{-1}$ para $4,49 \pm 0,13 \text{ g.L}^{-1}$. Essa diferença de tendência pode ser devida a heterogeneidade das características da AP de coleta para coleta. A AP3 bruta era mais escura e mais turva que a AP2, e certamente continha maior concentração de componentes metálicos, que foram oxidados, aumentando a concentração dos SSF durante a ozonização, que eram retidos nas membranas de filtração (Figura 28 e Figura 29) nas análises de SSF, ao contrário do observado com a AP2.

Figura 28 Sólidos suspensos retidos em membranas nos ensaios com AP3.



Figura 29 Sólidos suspensos retidos em membranas nos ensaios com AP2.



5.2.3.4. Remoção de cor

O processo de ozonização tem sido largamente utilizado para remoção de cor de diferentes águas residuárias, principalmente na remoção de corantes em indústrias têxteis, muitas delas com elevadas concentrações de sais, semelhantes à água de produção de petróleo. Neste estudo foi verificada remoção de cor tanto aparente como verdadeira durante o processo de ozonização, para as duas aplicações de ozônio adotadas ($P = 8,22 \text{ mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ e $P = 11,43 \text{ mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) como ilustram as Tabelas 2722, 29 e 30.

Tabela 2722 Variação de cor em AP2 – $8,22 \text{ mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$

Dose		0	3,7	33,7	73,8	122,2
Tempo		0	15	120	240	360
Cor aparente	Média	156,30	19,00	17,25	14,65	14,50
	DP	11,60	1,41	3,89	3,61	0,57
Cor verdadeira	Média	5,65	0,48	0,46	0,28	0,26
	DP	0,14	0,04	0,06	0,04	0,01

Tabela 2823 Variação de cor em AP2 – $11,47 \text{ mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$

Dose		0	5,2	46,9	102,7	169,9
Tempo		0	15	120	240	360
Cor aparente	Média	156,30	23,00	23,20	17,10	11,00
	DP	11,60	1,41	2,97	4,38	1,41
Cor verdadeira	Média	5,65	0,47	0,36	0,33	0,24
	DP	0,14	0,06	0,01	0,10	0,03

Tabela 2924 Variação de cor em AP3 – $8,22 \text{ mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$

Dose		0	7,5	16,0	36,1	84,5	114,9	156,0
Tempo		0	30	60	120	240	300	360
Cor aparente	Média	229,1	28,3	27,3	28,1	26,1	25,4	20,2
	DP	204,4	25,1	25,2	24,1	25,1	20,8	18,1
Cor verdadeira	Média	6,85	0,53	0,51	0,28	0,30	0,23	0,23
	DP	0,57	0,03	0,01	0,04	0,00	0,04	0,03

Tabela 250 Variação de cor em AP3 – $11,47 \text{ mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$

Dose		0	10,4	22,3	50,2	117,5	159,8	217,0
Tempo		0	30	60	120	240	300	360
Cor aparente	Média	216,8	24,70	25,40	22,80	23,75	19,00	17,50
	DP	17,5	6,51	4,38	3,68	2,47	1,41	3,54
Cor verdadeira	Média	6,85	0,55	0,53	0,30	0,30	0,26	0,25
	DP	0,57	0,03	0,01	0,04	0,00	0,04	0,03

Da mesma forma que verificado nos ensaios de 4 horas, com 6 horas de ozonização a maior remoção de cor aparente ocorreu logo nos primeiros 15 minutos reacionais. No entanto, a cor verdadeira, diferentemente do ensaio de 4 horas, apresentou a mesma tendência da cor aparente, com remoção nos primeiros 15 minutos.

A remoção cor verdadeira foi de 95,4% para AP2 (com 8,22 $\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) e de 95,75% com 11,47 $\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Para a AP3 a remoção foi de 96,6% para AP2 (com 8,22 $\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$) e de 96,3% ,com 11,47 $\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Essa remoção foi vinculada a oxidação e precipitação de compostos metálicos.

A remoção de cor aparente foi de 90,72% para AP2 com 8,22 $\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ e de 92,96% com 11,47 $\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto que com AP3 foi de 91,18% para AP2 com 8,22 $\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$ e de 91,93% com 11,47 $\text{mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$. Essa remoção certamente foi devida a sedimentação da fração particulada da AP que foi favorecida pela ozonização. As Figura 30, Figura 31, Figura 32 e Figura 33 apresentam a variação da cor da AP, após a ozonização, nas amostras decantadas.

Figura 30 Amostra ozonizadas de AP1 brutas e decantadas ($P = 8,22 \text{ mgO}_3\cdot\text{L}^{-1}$).

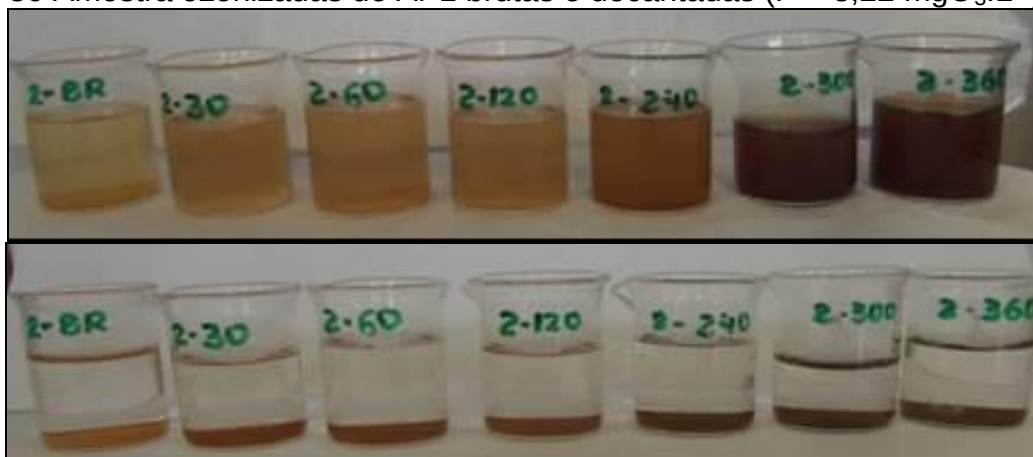


Figura 31 Amostras ozonizadas de AP1 brutas e decantadas ($P = 11,43 \text{ mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$).

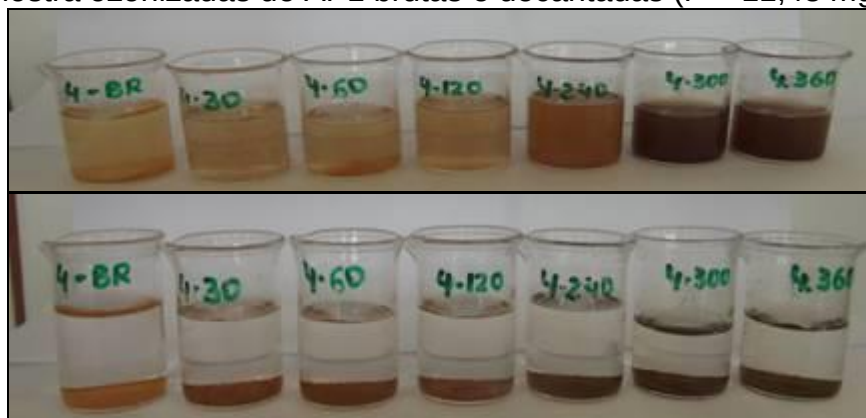


Figura 32 Amostras ozonizadas de AP2 brutas e decantadas ($P = 8,22 \text{ mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$).

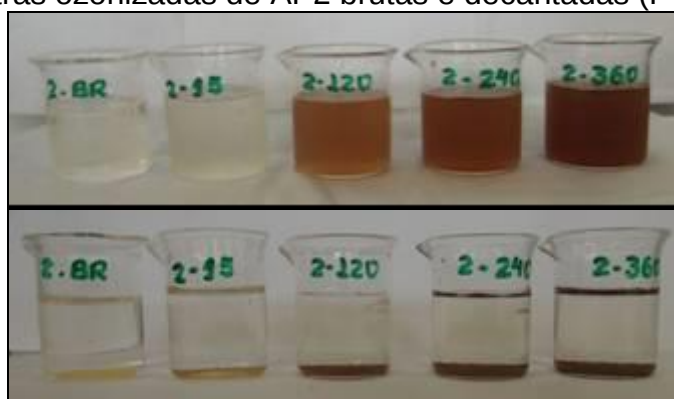
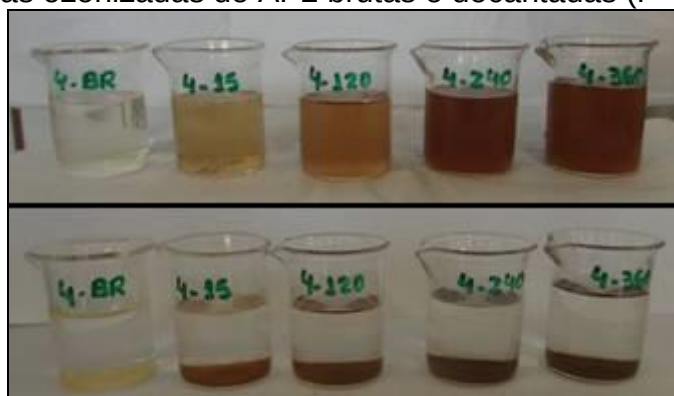


Figura 33 Amostras ozonizadas de AP2 brutas e decantadas ($P = 11,43 \text{ mgO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$).



Aparentemente, nem a dose de ozônio aplicada e o tempo de ozonização parecem interferir na remoção de cor, visto que os resultados obtidos em todos os ensaios são muito semelhantes e praticamente toda a remoção, tanto de cor aparente quanto verdadeira, ocorreram logo nos primeiros 30 minutos de ozonização.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os dados levantados durante a realização deste trabalho permitem concluir que é possível obter resultados satisfatórios para a oxidação química, pelo ozônio, da água de produção de petróleo, permitindo a obtenção de valores de remoção em termos de demanda química de oxigênio e cor aparente e verdadeira acima de 70 e 90%, respectivamente.

Aparentemente a maior aplicação de ozônio (11,47) apresentou resultados semelhantes à ozonização em pH 7,0, com maior formação de produtos intermediários, menor aumento de biodegradabilidade e menor remoção de matéria orgânica embora, o ensaio de 6 horas tenha apresentado remoção superior no parâmetro demanda química de oxigênio.

Nos momentos iniciais da ozonização ocorre a maior oxidação de matéria orgânica, representada principalmente pelos sólidos voláteis suspensos, que são posteriormente removidos por decantação. Após os 30 primeiros minutos a matéria orgânica dissolvida vai sendo gradativamente oxidada, mas com baixas taxas de redução.

Com o aumento do tempo de ozonização de 1 hora para 6 horas, conseguiu-se aumentar a eficiência para remoção de DQO, no entanto, isto não proporcionou um aumento proporcional da biodegradabilidade.

Mesmo ocorrendo um aumento de quase 300% na biodegradabilidade da água de produção de petróleo após 6 horas de ozonização, a mesma ainda se encontra 66% abaixo do mínimo recomendável em literatura para utilização direta em tratamento biológico, sendo desejável a sua aplicação em conjunto com outros resíduos, principalmente de vido a elevada salinidade, que pode inibir o processo biológico.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2011. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=58351&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1341955993883> . Acesso em: 23 de Jun de 2012.

_____. O Petróleo: principais combustíveis energéticos. Anuário Estatístico da Indústria Brasileira de Petróleo dos anos de 1990 a 1997. Acesso em 22 de jun. 2012. Disponível em: <<http://www.cepetro.unicamp.br/energeticos.html>>.

_____. **Décima rodada de licitações: Bacia Sergipe-Alagoas**, 2010. Disponível em: http://www.brazil-rounds.gov.br/arquivos/seminarios/STA_8_Bacia_de_Sergipe_Alagoas_portugues.pdf , acesso em 10 de Dez de 2012.

_____. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**, 2012. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=62463&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1362263892189> , acesso em 12 de Jan de 2013.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A. (2004). Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, vol. 27, n. 5, 818 – 824.

AZEVEDO, E. B., 2003, **Identificação e Toxicidade de Intermediários Formados na Degradação Fotocatalítica e na Ozonização de Fenol em Meio Salino**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BLACK, K. P.; BRAND, G. W.; GRYNBERG, H.; GWYTHYER, D.; HAMMOND, L. S., MOURTIKAS, S., RICHARDSON, B. J., WARDROP, J.A. Environmental Implications of Offshore Oil and Gas Development in Australia Coastal Facilities. Australian Petroleum Exploration Association (APEA), Energy Research and Development Corporation (ERDC), p. 460 – 492, 1994.

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

CEPETRO, Centro de Estudos de Petróleo (2001). Disponível em: <<http://www.cepetro.unicamp.br.html>>.

DANIELA, S. V.; MAGALI, C. C.; ELIANA, F. S. C. **Redução de contaminantes presentes na água de produção de petróleo**. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Joinville. 2003.

DIYA'UDDEN, B. H.; DAUD, W. M. A. W.; AZIZ, A.R.A. Treatment technologies for petroleum refinery effluents: a review. **Process Safety and Environmental Protection**, n. 89, p. 95 – 105. 2011.

FARIA, P.C.C.; ÓRFÃO, J.J.M.; PEREIRA, M.F.R. Ozone decomposition in water catalysed by activated carbon: influence on chemical and textual properties. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 45, n. 8, p. 2715 – 2721, 2006.

FREIRE, D. D. C. & SANT'ANNA JR., G. L. A Proposed Method Modification for the Determination of COD in Saline Water. **Environmental Technology**, v.19, p.1243-1247, 1998.

FREEMAN, H.M. **Industrial pollution prevention handbook**. McGraw-Hill, 1995.

GARMAN, G. D.; PILLAI, M. C.; CHERR, G. N. Inhibition of cellular events during early algal gametophyte development: effects of select metals and an aqueous petroleum waste. **Aquatic Toxicology**, 28, 127 – 144, 1994.

IKEHATA, K., EL-DIN, M. G., SNYDER, S. A., 2008, "Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater". **Ozone Science and Engineering**, v. 30, pp. 21-26.

KARRER, N.J.; RYHINER, G.; HEINZLE, E. Applicability test for combined biological-chemical treatment of wastewaters containing biorefractory compounds. **Water Research**, vol. 31, n. 5, p. 1013 – 1020. 1997.

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

LIN, S. H.; KIANG, C.D. Combined physical, chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant. **Journal of Hazardous Materials**, 97, p. 159 – 171, 2003.

MACEDO, V. A. P. 2009. **Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados**. 92 p. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2009. Disponível em: <http://bd.eel.usp.br/tde_arquivos/3/TDE-2003-12-11T182622Z-152/Publico/EQD09007.pdf>. Acesso em: 10 de mai. 2012.

MAHMOUD, A; FREIRE, R. S.. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 30, n.1, Feb. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000100032&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 10 Feb. 2013.

MEDEIROS, D.R., PIRES, E.C., MOHSENI, M., 2008, "Ozone oxidation of pulp and

paper wastewater and its impact on molecular weight distribution of organic matter”, **Ozone: Science and Engineering**, v. 30, pp. 105-110.

MOUSSA, M.S., SUMANASEKERA, D.U., IBRAHIM, S.H., LUBBERDING, H.J., HOOIJMANS, C.M., GIJZEN, H.J., van LOOSDRECHT, M.C.M., (2006). “Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers”, **Water Research**, v. 40, n. 7, pp. 1377-1388.

MUTHUKUMAR, M., SELVAKUMAR, N., (2004), “Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation”, **Dyes and Pigments**, v.62, pp.221-228.

ORHON, D., DULKADIROĞLU, H., DOĞRUEL, S. et al., 2002, “Ozonation application in activated sludge systems for a textile mill effluent”, **Water Science and Technology**, v. 45 (12), pp. 305-313.

PASQUALINI, L. N. (2010). **Estudo da oxidação de matéria orgânica de lixiviado de aterro sanitário por meio de tratamento com ozônio, peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta**. 137 p. Dissertação (mestrado). Programa de Pós Graduação da Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos.

SANGAVE, P. C., GOGATE, P. R., PANDIT, A. B., 2007, “Combination of ozonation with conventional aerobic oxidation for distillery wastewater treatment”, **Chemosphere**, v. 68, pp. 32-41.

SANTOS, M.M.A, VENCESLADA, J.L.B., MARTÍN, A.M., GARCIA, I.G. (2005) Estimating the selectivity of ozone in the removal of polyphenols from vinasse. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 80: p.433–438.

SANTOS, M.M.A., BOCANEGRA, J.F.L., MARTIN, A.M., GARCIA, I.G. (2003) Ozonation of vinasse in acid and alkaline media. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**.78 (11), p.1121–1127.

SANTO, C.. A INDÚSTRIA DE REFINAÇÃO DE PETRÓLEO - Características e Tratamento das Águas Residuais. **e-LP Engineering and Technology Journal**, América do Norte, 1, Set. 2010. Disponível em: <<http://revistas.ulusofona.pt/index.php/revistae-lp/article/view/1542>>. Acesso em: 02 jan. 2013.

SAROJ D.P., KUMAR A. BOSE P., TARE V. (2006) Enhancement in mineralization of some natural refractory organic compounds by ozonation– aerobic biodegradation. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 81: p.115–127.

SARRIA, V.; PÉRINGER, P.; CÁCERES, J.; BLANCO, J.; MALATO, S.; PULGARIN, C. Solar degradation of 5-amino-6-methyl-2-benzimidazolone by TiO₂ and iron (III) catalyst with H₂O₂ and O₂ as electron acceptors. **Energy**, 29, p. 853 – 860, 2004.

SCHNEIDER, E. E. 2010. **Avaliação de um reator de leito móvel com biofilme para tratamento de efluente da indústria do petróleo, com posterior ozonização**

acoplada a carvão ativado granular. Dissertação de mestrado. UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SILES, J.A., GARCIA-GARCIA, I., MARTIN, A., MARTIN, M.A. (2011). Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. **Journal of Hazardous Materials**.188 (1–3), p.247–253.

SOUZA, B.M. **Avaliação de Processos Oxidativos Avançados Acoplados com Carvão Ativado Granulado com Biofilme para Reúso de Efluentes de Refinaria de Petróleo.** 2010. 160 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://fenix3.ufrj.br/60/teses/coppe_m/BiancaMiguelDeSouza.pdf> . Acesso em: 8 jun. 2012.

SPEONOWSKI, P. SIEDLECKA, E.M. BEHREND, P., JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. **Water Research**, n. 36, p. 2167 – 2172, 2002.

STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. 19th ed. Amer. Public Health Association/ American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C., USA, p.1134, 1995.

TABRIZI, G. B.; MEHRVAR, M. Integration of advanced oxidation Technologies and biological processes: recent developments, trends, and advances. **Journal Environmental Science Health**, 39 (11 – 12), 3029 – 3081. 2004.

WANG, Y.M.; YANG, M. ZHANG, J. Improvement of biodegradability of oil field drilling wastewater using ozone. **Ozone Science & Engineering**, Vol 26, p. 309 – 315, 2004.

YAKIMOV, M. M.; GOLYSHIN, P.N.; LANG, S.; MOORE, E.R.B.; ABRAHAM, W.R. LÜNSDORF, H. TIMMIS, K.N. *Alcanivorax borkumensis* gen. nov., sp. nov., a new hydrocarbon-degrading and surfactant-producing marine bacterium. **International Journal of Systematic Bacteriology**, n. 48, p. 339 – 348, 1998.

YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S.; ÖGÜTVEREN, Ü.B. Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods. **Desalination**, 258, p. 201 – 205. 2010.

YU, G. ;ZHU, W.; YANG, Z. Pretreatment and biodegradability enhancement of dsd acid manufacturing wastewater. *Chemosphere*, vol 37, n. 3, 487 – 494. 1998.

ZENAITIS, M. G.; SANDHU, H.; DUFF, S. J. B. (2002). Combined biological and ozone treatment of log yard run-off. **Water Research**, 36, 2053 – 2061. Disponível em: <http://144.206.159.178/ft/1092/62918/1068369.pdf> , Acesso em 3 de jan de 2013.