



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

Henrique Andrade Fiamoncini

**Ozonização da Água Produzida: avaliação de parâmetros
operacionais na degradação de ácidos naftênicos por via direta e indireta**

Florianópolis, SC

2026

Henrique Andrade Fiamoncini

Ozonização da Água Produzida: avaliação de parâmetros operacionais na degradação de ácidos naftênicos por via direta e indireta

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Adriano da Silva

Coorientadores:

Dr. Sálvio Lima de Carvalho Neto,

Dr. Sílvio Edegar Picoli Weschenfelder.

Florianópolis, SC

2026

Andrade Fiamoncini, Henrique

Ozonização da água produzida: avaliação de parâmetros operacionais na degradação de ácidos naftênicos por via direta e indireta / Henrique Andrade Fiamoncini ; orientador, Adriano da Silva, coorientador, Sálvio Lima de Carvalho Neto, coorientador, Sílvio Edegar Picoli Weschenfelder, 2026.

103 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Ácidos Naftênicos. 3. Água produzida. 4. Petróleo. 5. Ozonização. I. da Silva, Adriano. II. Lima de Carvalho Neto, Sálvio. III. Edegar Picoli Weschenfelder, Sílvio IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Henrique Andrade Fiamoncini

Ozonização da Água Produzida: avaliação de parâmetros operacionais na degradação de ácidos naftênicos por via direta e indireta

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado em 29 de agosto de 2025 por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Henrique Alberton De Oliveira, Dr.
Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS

Bruna Porto, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC

Adriano Cancelier, Dr.
Universidade Federal de Santa Maria-UFSM

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



Documento assinado digitalmente
Agenor Furigo Junior
Data: 23/03/2026 21:32:56-0300
CPF: ***,789.438-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Agenor Furigo Junior, Dr.
Coordenador do Programa de Pós-graduação



Documento assinado digitalmente
ADRIANO DA SILVA
Data: 23/03/2026 11:41:45-0300
CPF: ***,709.189-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Adriano da Silva, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2026

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e aos laboratórios Labsin e Labmassa, pela estrutura, professores e técnicos que possibilitaram o avanço e desenvolvimento desta pesquisa.

Demonstrar reconhecimento a essas instituições é fundamental, pois foi nelas que encontrei o suporte técnico e científico necessário para transformar ideias em resultados concretos.

Reconheço também a importância do projeto de pesquisa APCLEAN II, desenvolvido em parceria com a Petrobras, que serviu como ponto de partida e inspiração para este trabalho.

Importante destacar a orientação do Prof. Dr. Adriano da Silva e dos coorientadores Dr. Silvio Weschenfelder e Dr. Sálvio de Carvalho Neto, que confiaram no meu potencial, ofereceram direcionamento e me incentivaram a ir além.

A todos vocês, meu sincero agradecimento pela paciência, dedicação e por compartilharem seus conhecimentos de forma tão generosa.

Não posso deixar de mencionar o apoio constante da minha família. Meus pais, Sandra Regina Andrade e Alexandre Fiamoncini, foram fundamentais com palavras de encorajamento e amor incondicional.

O carinho e compreensão deles foram essenciais para manter o equilíbrio emocional e seguir firme em cada etapa desta jornada.

Com gratidão, registro também a contribuição de Heloísa Bremm Madalosso, cuja participação foi decisiva para a conclusão da pesquisa, oferecendo apoio técnico e humano.

O meu reconhecimento se estende ao Leandro, da Central de Análises do EQA, pela colaboração na leitura e interpretação dos resultados experimentais.

Ressalto ainda o apoio dos colegas de laboratório, especialmente Eliana Weiss, Bruna Porto, Indianara Folster da Silveira, Jordana Oliveira Borges, Alison Likoski Neves e Jussan Jaeger, que contribuíram direta ou indiretamente para o sucesso desta tese.

Nunca esquecerei a parceria e o companheirismo que encontrei nesse grupo, que tornaram o ambiente de trabalho mais leve e produtivo.

O meu sincero agradecimento ao professor de Química do Ensino Médio, Julio França, que foi fundamental na minha escolha acadêmica; se não fosse por sua influência e dedicação, provavelmente eu não estaria aqui hoje.

RESUMO

A água produzida (AP), principal subproduto do processamento de petróleo, apresenta composição complexa, o que torna seu tratamento e descarte um desafio para a indústria de óleo e gás. Entre seus constituintes estão os ácidos naftênicos (AN), solúveis em água e de difícil degradação. Assim, há uma demanda crescente por tecnologias capazes de remover de forma eficiente compostos orgânicos dissolvidos. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo a aplicação da ozonização como método de degradação do ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) e do ácido benzoico (AB) presentes em amostras sintéticas de AP, bem como avaliar as reações preferenciais com ozônio para cada ácido avaliado. O ozônio pode reagir diretamente com moléculas orgânicas por meio de interações eletrofílicas específicas com grupos funcionais, como ligações duplas, aminas e anéis aromáticos, devido ao seu alto potencial de oxidação (2,07 V) (reação direta); ou pode reagir com íons OH^- para formar radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que também atuam como iniciadores para reações em cadeia subsequentes (reação indireta). Foram realizados neste trabalho ensaios em dois protótipos de ozonização com diferentes capacidades de volumes de efluente: um protótipo de bancada (1 L) e uma unidade piloto (25 L). Avaliou-se o efeito do pH e da concentração de sal na degradação dos ANs, bem como a cinética da ozonização destes compostos na presença de um sequestrante de radicais (bicarbonato de sódio), com o objetivo de identificar o mecanismo reacional preferencial. Os resultados obtidos para o CHC indicam que, em pH 12, a taxa de degradação alcançou 85,50%. Com a redução do pH, observou-se uma diminuição na eficiência do processo: em pH 10, a remoção foi de 50%, enquanto em pH 8 atingiu apenas 26,80%. Por outro lado, o AB alcançou degradação quase completa em todos os pHs avaliados. Ainda, ensaios de ozonização para a mistura dos dois ANs (1:1), demonstraram que, neste caso, ambos apresentaram uma redução na eficiência de degradação com a diminuição do pH. A adição de 0,1M do sequestrante de íons OH^- (NaHCO_3) diminuiu a degradação do CHC para 24,79%, demonstrando a preferência do CHC para a reação indireta com ozônio. Em contrapartida, a degradação de AB no sistema contendo o sequestrante manteve-se alta (87,70%), demonstrando a preferência deste ácido para a reação direta. Ensaios de degradação de ANs na presença de diferentes concentrações de sal revelaram que a presença de sal reduz a velocidade de degradação. Na ausência ou em baixas concentrações de NaCl a degradação de ambos os ANs atingiram 80% de remoção em 15 min de reação. Testes em escala piloto evidenciaram 89,64% de degradação de AB a 25 °C após 120 min de reação. Nesta escala, as diferentes temperaturas de AP sintética testadas (10, 25 e 45 °C) influenciaram a eficiência do processo. Os resultados obtidos demonstram a eficiência da ozonização na remoção de compostos orgânicos dissolvidos da AP, bem como evidenciam a importância da compreensão dos mecanismos reacionais do ozônio para a aplicação da técnica. Estudos em diferentes escalas avaliaram a viabilidade técnica do tratamento, contribuindo para a gestão sustentável da água em unidades de petróleo e gás. Esses resultados reforçam o potencial da ozonização como tecnologia eficiente e promissora para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos em água produzida, contribuindo para o tratamento sustentável em unidades de petróleo e gás.

Palavras-chave: Ácidos Naftênicos. Água produzida; Petróleo; Ozonização; Estudo cinético; Sequestrador.

ABSTRACT

Oilfield Produced water (OPW), the main byproduct of petroleum processing, has a complex composition, making its treatment and disposal a challenge for the oil and gas industry. Its constituents include naphthenic acids (NA), which are water-soluble and difficult to degrade. Therefore, there is a growing demand for technologies capable of efficiently removing dissolved organic compounds. In this context, this work aims to apply ozonation as a method for releasing cyclohexane carboxylic acid (CHC) and benzoic acid (BA) present in synthetic OPW samples, as well as to evaluate the preferential reactions with ozone for each acid evaluated. Ozone can react directly with organic molecules through specific electrophilic interactions with functional groups, such as double bonds, amines, and aromatic rings, due to its high oxidation potential (2.07 V) (direct reaction); or it can react with OH^- ions to form hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$), which also act as initiators for subsequent chain reactions (indirect reaction). In this study, tests were carried out on two ozonation prototypes with different effluent volume capacities: a benchtop prototype (1 L) and a pilot unit (25 L). The effect of pH and salt concentration on the degradation of NAs, as well as the ozonation kinetics of these compounds in the presence of a radical scavenger (sodium bicarbonate), were evaluated to identify the preferred reaction mechanism. The results obtained for CHC indicate that, at pH 12, a degradation rate of 85.50% was achieved. With decreasing pH, a significant reduction in process efficiency was observed: at pH 10, removal was 50%, while at pH 8 it reached only 26.80%. Conversely, BA achieved almost complete removal at all pHs evaluated. Furthermore, ozonation tests for the mixture of the two ANs (1:1) reported that, in this case, both presented a reduction in degradation efficiency with the pH decrease. The addition of 0.1 M of the OH^- ion scavenger (NaHCO_3) reduced CHC degradation to 24.79%, demonstrating CHC's preference for indirect ionization with ozone. In contrast, BA removal in the system containing the scavenger remained high (87.70%), demonstrating this acid's preference for direct reaction pathway. Tests on the removal of NAs in the presence of different salt concentrations revealed that the presence of salt reduces the degradation rate. In the absence or at low NaCl concentrations, the degradation of both NAs reached 80% removal within 15 min of occurrence. Pilot-scale tests showed 89.64% BA removal at 25 °C after 120 min of occurrence. At this scale, the different temperatures of synthetic OPWs were tested (10, 25, and 45 °C) influenced the process efficiency. The results demonstrate the efficiency of ozonation in removing dissolved organic compounds from OPW and also highlight the importance of understanding ozone's reaction mechanisms for the application of the technique. Studies at different scales have evaluated the treatment technique, contributing to sustainable water management in oil and gas plants. These results reinforce the potential of ozonation as an efficient and promising technology for removing dissolved organic compounds from produced water, contributing to sustainable treatment in oil and gas plants.

Keywords: Naphthenic Acids; Produced Water; Oil; Ozonation; Kinetic Study; Scavenger.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da formação de água em poços <i>onshore</i> produtores de óleo e gás	15
Figura 2 - Estruturas moleculares gerais de alguns ácidos naftênicos	21
Figura 3 - Diagrama esquemático do tratamento de água produzida	26
Figura 4 - Estruturas ressonantes do ozônio	29
Figura 5 - Geração de ozônio utilizando o efeito corona	30
Figura 6 - Mecanismo de Criegee	32
Figura 7 - Reação eletrofílica em um carbono aromático	33
Figura 8 - Reação de substituição nucleofílica de ozônio	34
Figura 9 - Estrutura molecular do ácido ciclohexanocarboxílico	43
Figura 10 - Estrutura molecular do ácido benzoico	44
Figura 11 - Sistema de ozonização instalado no LABMASSA - UFSC	45
Figura 12 - Sistema de ozonização em escala piloto	48
Figura 13 - a) Esquema com as dimensões (em mm) do Venturi. b) Esquema geométrico do misturador estático tipo Kenics. Ambos instalados na tubulação de recirculação de AP no sistema de ozonização em escala piloto	49
Figura 14 - Cinética da degradação do CHC com ozônio, avaliando diferentes pontos de coleta da amostra. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L	52
Figura 15 - Cinética da degradação do CHC com ozônio avaliando o efeito da concentração do sequestrante (NaHCO_3), nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L	53
Figura 16 - Cinética da degradação do AB com ozônio avaliando o efeito da concentração do sequestrador (NaHCO_3), nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L	55
Figura 17 - Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando a concentração do sequestrador (NaHCO_3) na degradação de CHC, nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L	57
Figura 18 - Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando a concentração do sequestrador (NaHCO_3) na degradação de AB, nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L	58

Figura 19 – Cinéticas da degradação do CHC com ozônio avaliando o efeito do pH. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L	60
Figura 20 – Cinéticas da degradação do AB com ozônio avaliando o efeito do pH. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L	61
Figura 21 – Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando o pH na degradação de CHC. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L.....	62
Figura 22 – Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando o pH na degradação de AB. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L	64
Figura 23 – Cinéticas da degradação do CHC com ozônio avaliando o efeito da concentração de sal. Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, pH = 12, V = 1 L	66
Figura 24 – Cinéticas da degradação do AB com ozônio avaliando o efeito da concentração de sal. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, pH = 12.....	67
Figura 25 - Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando a concentração de sal na degradação de CHC. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, pH = 12.....	68
Figura 26 - Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando a concentração de sal na degradação de AB. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, pH = 12	69
Figura 27 – Cinéticas da degradação do CHC na mistura com ozônio avaliando o efeito do pH. Nas condições: Concentração inicial da mistura CHC:AB (1:1) = 500mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L.....	71
Figura 28 – Cinéticas da degradação do AB na mistura com ozônio avaliando o efeito do pH. Nas condições: Concentração inicial da mistura CHC:AB (1:1) = 500mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L.....	72
Figura 29 - Cinéticas da degradação do AB com ozônio em escala piloto avaliando o efeito da temperatura. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, pH = 8, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 25 L.....	73

Figura 30 - Cinéticas da degradação do CHC com ozônio em escala piloto avaliando o efeito da temperatura. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, pH = 12, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 25 L.....74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição elementar do petróleo	14
Tabela 2 - Caracterização dos principais parâmetros da água produzida de campos petrolíferos	17
Tabela 3 - Classificação física dos compostos orgânicos presentes na água produzida	20
Tabela 4 - Limites permitidos de teor de óleos e graxas para o descarte de água produzida ao redor do mundo	23
Tabela 5 - Principais propriedades físico-químicas do ozônio	30
Tabela 6 - Estado da Arte da ozonização aplicada à degradação de ácidos naftênicos de água produzida	38
Tabela 7 - Parâmetros variados durante os experimentos	46
Tabela 8 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de CHC em diferentes condições de pH	63
Tabela 9 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de AB em diferentes condições de pH	63
Tabela 10 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de CHC em diferentes condições de concentração de NaCl	69
Tabela 11 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de AB em diferentes condições de concentração de sal	70
Tabela 12 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de AB em diferentes condições de temperatura	75
Tabela 13 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de CHC em diferentes condições de temperatura	75
Tabela 14 - Comparação da eficiência e constante cinética entre as duas escalas experimentais	76
Tabela 15 - Concentração de CHC ao longo do tempo analisando o efeito da altura das torneiras do sistema de ozonização. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L.	87
Tabela 16 - Concentração de CHC ao longo do tempo em função da concentração do sequestrador. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L	87

Tabela 17 - Concentração de AB ao longo do tempo em função da concentração do sequestrador. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L	88
Tabela 18 - Concentração de CHC e AB ao longo do tempo em função do pH. Nas condições: Concentração inicial da mistura CHC/AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L.....	88
Tabela 19 - Concentração de CHC e AB ao longo do tempo em função da concentração de sal. Nas condições: Concentração inicial de cada AN = 500 mg/L, pH = 12. V = 1 L.....	89
Tabela 20 - Concentração da mistura de CHC e AB ao longo do tempo em função do pH. Nas condições: Concentração inicial da mistura CHC/AB (1:1) = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L.....	90
Tabela 21 - Concentração de AB ao longo do tempo em função da temperatura. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, pH = 8, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 25 L.....	90

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1.1 Objetivo geral	12
1.1.2 Objetivos específicos	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Água produzida e a legislação ambiental.....	14
2.2 Compostos orgânicos dissolvidos e dispersos na água produzida	19
2.2.1 Ácidos Naftênicos.....	20
2.3 Legislação ambiental	22
2.4 Técnicas de remoção de ácidos naftênicos da AP.....	24
2.4.1 Processos oxidativos avançados (POAs)	25
2.5 Ozonização.....	29
2.5.1 Características do Ozônio	29
2.5.2 Parâmetros que afetam a ozonização.....	35
2.6 Estado da arte da ozonização aplicada à degradação de ácidos naftênicos de AP	37
3. METODOLOGIA.....	43
3.1 Preparação das soluções da água produzida sintética	43
3.2 sistema de ozonização em escala de bancada	44
3.3 Ensaio de ozonização em escala de bancada	46
3.4 Ensaio de ozonização em escala piloto	47
3.5 quantificação dos ans.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1. Avaliação da homogeneidade da reação ao longo da altura do reator	51
4.2 Avaliação da cinética das reações diretas e indiretas de oxidação	52
4.2.1 Determinação da constante cinética da reação direta	55
4.3 efeito do ph na degradação de ans	59
4.3.1 Determinação da constante cinética em relação à variação do pH	62
4.4 Efeito da da concentração de sal na degradação de ans	65
4.4.1 Determinação da constante cinética em relação à variação da	
concentração de sal.....	67
4.5 Efeito do pH na degradação da mistura de ANs da AP	70
4.6 Ensaio de ozonização em escala piloto	72
5. CONCLUSÃO.....	77
5.1 Sugestões para trabalhos futuros	78

REFERÊNCIAS	79
APÊNDICE A – Curvas de calibração dos ANs	85
APÊNDICE B - Valores de degradação de ANs em diferentes parâmetros operacionais.....	87

1. INTRODUÇÃO

O petróleo constitui uma das principais fontes energéticas exploradas mundialmente. Durante a atividade de extração, no entanto, gera um volume significativo de um efluente conhecido como água produzida (AP) (Amakiri *et al.*, 2022). Esse efluente corresponde tanto à água presente naturalmente nos reservatórios quanto à injetada no poço para manutenção da pressão, e que é concomitantemente extraída com o petróleo. A geração de AP tende a aumentar com o tempo de operação dos poços, podendo atingir até 98 % do volume total extraído na fase final da vida útil de um campo petrolífero (Klemz *et al.*, 2020; Souza *et al.*, 2020). Sua composição é altamente variável, influenciada por fatores como a geologia da formação, a localização geográfica do campo e o estágio de exploração. Independentemente dessas variações, a água produzida caracteriza-se por ser uma mistura complexa de componentes. A fração não solúvel contém hidrocarbonetos, sólidos da formação (como areia, silte, argila e carbonatos), produtos de corrosão e incrustações, além de microrganismos, ceras e asfaltenos (Hendges *et al.*, 2021). Já a fração dissolvida é composta principalmente, por compostos orgânicos solúveis, sais inorgânicos, gases e substâncias químicas adicionadas durante as etapas de extração e processamento do petróleo (Weschenfelder *et al.*, 2019).

As agências ambientais responsáveis pela regulação do descarte de água produzida em ambientes marinhos concentram-se na avaliação do teor de óleos e graxas (TOG) presente nesses efluentes. No Brasil, essa atividade é regulamentada pela Resolução CONAMA nº 393, de 2007, que estabelece as diretrizes para o lançamento contínuo da água produzida oriunda de unidades marítimas de produção de petróleo e gás natural. Segundo essa norma, a descarga de tais efluentes em áreas oceânicas deve obedecer a um limite máximo diário de 42 mg/L de óleos e graxas, bem como a uma concentração média mensal de 29 mg/L (CONAMA, 2007). Complementarmente, o extrato de compromisso nº 1777032, firmado entre o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e a Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS), formalizado em 2018, determinou que o monitoramento dos limites estabelecidos deve ser realizado por meio de análises gravimétricas conforme o *Standard*

Methods for the Examination of Water and Wastewater, método 5520-B, edição 20 (BRASIL, 2018). Além da atualização na interpretação regulatória nacional, observa-se um movimento crescente em direção à adoção de políticas ambientais mais restritivas, como aquelas baseadas no conceito de “zero descarte”. Essa tendência tem impulsionado o desenvolvimento de soluções tecnológicas mais eficazes para o tratamento da água produzida, visando não apenas a remoção de óleo disperso, mas também a eliminação de compostos orgânicos solúveis presentes nesse efluente (Jiménez *et al.*, 2018).

Um grupo de compostos que demanda atenção especial na fração orgânica solúvel da água produzida são os ácidos naftênicos (ANs). Esses ácidos representam uma família de carboxílicos fracos, presentes naturalmente na AP, e são caracterizados por sua elevada recalcitrância, o que dificulta sua remoção por métodos convencionais. Além disso, os ANs compõem uma porção significativa da matéria orgânica dissolvida, contribuindo de forma relevante para o aumento do TOG na água produzida (Costa *et al.*, 2024).

Os processos oxidativos avançados (POAs) podem ser categorizados em diferentes subclasses e de acordo com seu processo principal, como: processos eletroquímicos, ozonização, Fenton e fotocatalise. Estes processos englobam diferentes métodos para degradação de compostos orgânicos refratários. Já os processos eletroquímicos promovem a geração de íons cloro ou bromo, aumentando a eficiência da oxidação. Esses processos têm sido amplamente investigados para o tratamento de compostos orgânicos oriundos da atividade petrolífera, com destaque, neste trabalho, para a ozonização.

A tecnologia de ozonização apresenta-se como uma solução altamente promissora para o tratamento da água produzida em unidades de óleo e gás, devido à simplicidade operacional e à exigência de espaço reduzido para processar grandes volumes de efluentes. No meio aquoso, o ozônio (O_3), com seu elevado potencial redox de 2,07 V, pode atuar diretamente sobre moléculas orgânicas, promovendo reações eletrofílicas com grupos funcionais como duplas ligações,

o O_3 pode interagir com íons hidróxido (OH^-), gerando radicais hidroxila ($\bullet OH$) (reação indireta) (Das *et al.*, 2024; Fabian *et al.*, 1998), que, além de serem potentes oxidantes, iniciam reações em cadeia que aumentam a eficiência do processo. Essa combinação de mecanismos torna a ozonização especialmente eficaz na

degradação de poluentes recalcitrantes que não são facilmente degradados ou removidos por métodos convencionais.

Alguns trabalhos recentes têm abordado a ozonização para o tratamento de AP (Babazadeh, Rezaei e Liao, 2023; Jiménez *et al.*, 2018; Wei *et al.*, 2018; Zhang, Zhang e Gamal El-Din, 2019; Zhang *et al.*, 2018). Contudo, até o presente momento, informações acerca da cinética desta reação e os mecanismos preferenciais envolvidos na degradação de ANs da água produzida ainda são escassos, dificultando o escalonamento desta tecnologia para a remoção de compostos orgânicos dissolvidos em escala real.

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo conduzir estudos cinéticos de ozonização de dois diferentes ANs, ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) e ácido benzoico (AB), e determinar o mecanismo de reação preferencial com ozônio para estes ácidos (Al-Jibouri, Wu e Upreti, 2015). Além disso busca-se avaliar a influência de parâmetros operacionais, como pH, temperatura e concentração de NaCl na degradação dos ANs da AP sintética, bem como investigar a viabilidade deste processo em escala piloto. Desta maneira, este estudo visa contribuir para o aumento de TRL, Nível de Maturidade Tecnológica (*Technology Readiness Level - TRL*) da técnica de ozonização, visando à sua aplicação segura e eficaz em ambientes *offshore* da indústria do petróleo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar a eficiência da ozonização para a degradação dos ácidos naftênicos ciclohexanocarboxílico (CHC) e benzoico (AB) presentes em água produzida sintética, bem como determinar a cinética e o mecanismo de reação preferencial do ozônio com estes compostos orgânicos dissolvidos na água produzida.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito do pH e da concentração de NaCl na degradação dos ácidos naftênicos AB e CHC individualmente e em proporção de mistura 1:1, presentes em água produzida sintética em escala de bancada;
- Determinar o mecanismo preferencial de reação com ozônio (direta ou indireta) de CHC e AB, aplicando um agente sequestrante (NaHCO_3) na degradação destes dois ANs presentes em água produzida sintética;
- Determinar parâmetros cinéticos da reação de ozonização com CHC, AB e mistura de CHC e AB em escala de bancada;
- Contribuir para o avanço da tecnologia, evoluindo de uma TRL 4 para TRL 5, visando aplicação em planta real;
- Avançar para TRL 5 em planta piloto e avaliar o efeito da temperatura na degradação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÁGUA PRODUZIDA E A LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

O petróleo é caracterizado como um líquido oleoso, inflamável e com coloração marrom escura ou esverdeada. Em sua composição, apresenta uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, líquidos e pequenas quantidades de compostos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio (Viswanathan, 2017). A composição elementar do petróleo e suas variações estão representadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição elementar do petróleo	
Elemento	Composição (%)
Carbono	83,0 - 87,0
Hidrogênio	10,0 - 14,0
Nitrogênio	0,1 - 2,0
Enxofre	0,05 - 6,0
Oxigênio	0,05 - 1,5

Fonte: Viswanathan (2017).

A formação do petróleo envolve a transformação de matéria orgânica, composta por restos de animais e vegetais depositados há milhares de anos no fundo de antigos mares e lagos, em óleo e gás (Thomas, 2004).

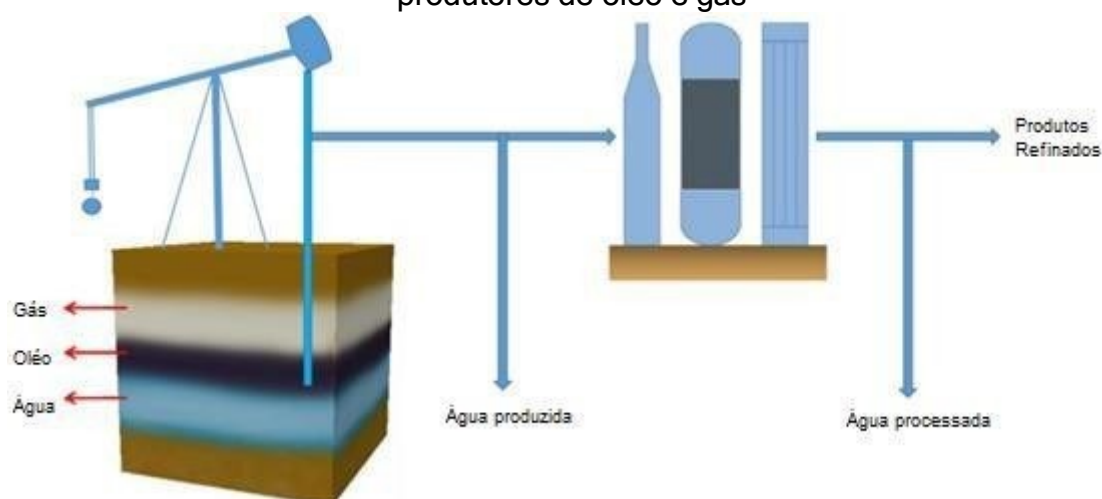
Durante a perfuração e operação de poços de petróleo, é comum a produção de água de formação, que corresponde à água aprisionada nos poros de rochas-reservatório porosas e permeáveis, juntamente com óleo e gás. Esses fluidos subterrâneos coexistem nos espaços porosos, e os hidrocarbonetos, de menor densidade, migram para zonas de acumulação, deslocando parte da água salina (Wu, 2018).

Na exploração de poços novos de petróleo, a pressão inicialmente exercida dentro do reservatório permite a extração do óleo e gás por até um certo período. Para superar a redução de pressão ocasionada ao longo do tempo e aumentar a recuperação do petróleo, água suplementar é injetada no reservatório, sendo esta denominada água de injeção (Ma, 2015). A água produzida gerada durante a exploração do petróleo tem origem, portanto, na água de formação do poço, na água injetada para melhoria da recuperação do petróleo, e nos produtos químicos

injetados no processo de perfuração (Weschenfelder et al., 2019; Oetjen et al., 2017).

De todos os resíduos gerados na indústria do petróleo, cerca de 80% correspondem à água produzida (Al-Ghouti *et al.*, 2019). A produção mundial de água produzida é estimada aproximadamente 40 milhões de m³/dia em comparação com a produção de petróleo, de cerca de 13 milhões de m³/dia (Jiménez et al., 2018). O diagrama esquemático da geração de água em poços produtores de óleo e gás e seu posterior tratamento pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática da formação de água em poços *onshore* produtores de óleo e gás



Fonte: Adaptado de Munirasu; Haija e Banat (2016).

No ano de 2023, foram descartados aproximadamente 56.725 milhões de m³ de água produzida no meio ambiente, enquanto cerca de 34.100 milhões de m³ foram reinjetados em reservatórios com o propósito de recuperação secundária de petróleo. Esses volumes correspondem, respectivamente, a 62% e 38% do total de água produzida disposta. Estima-se que a carga total de óleos e graxas associada à fração descartada tenha alcançado aproximadamente 1.000 toneladas (Petrobras, 2023).

De acordo com dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2024), o Brasil detinha, até 2023, um total de 15,9 bilhões de barris em reservas provadas de petróleo, posicionando-se na 13ª colocação entre os países com maiores volumes de reservas mundiais. No que se refere à produção nacional, o país alcançou, em 2023, um volume de aproximadamente 1,2

bilhão de barris, o que corresponde a uma média diária de 3,3 milhões de barris. Esse desempenho garantiu ao Brasil a 8ª posição no ranking global de produtores de petróleo (ANP, 2024).

A fração geogênica engloba uma variedade de componentes, como hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos, localizados predominantemente na forma de óleo disperso. Esta fração é constituída por pequenas partículas de matéria orgânica suspensas. Para além do óleo disperso, há uma fração orgânica dissolvida na água produzida, que compreende compostos carboxílicos e compostos aromáticos de baixo peso molecular (Bagheri, Roshandel e Shayegan, 2018).

Para além das frações orgânicas, a AP também é constituída por minerais dissolvidos, provenientes de formações geológicas do reservatório. Estes incluem sais inorgânicos como cloreto (Cl^-), sódio (Na^+), cálcio (Ca^{2+}), sulfato (SO_4^{2-}) e carbonato (CO_3^{2-}), sendo o cloreto e o sódio os principais responsáveis pelos elevados níveis de salinidade característicos da água produzida. Além disso, em função da geologia da formação e da idade do poço, é comum a detecção de elementos-traço de metais pesados, tais como cobre, cádmio, chumbo, mercúrio, prata, cromo, níquel e zinco. Dentre os radionuclídeos de ocorrência natural presentes na água produzida, os isótopos rádio-226 e rádio-228 são os mais prevalentes (Fakhru'l-Razi *et al.*, 2009).

Já os sólidos de formação presentes na água produzida compreendem, principalmente, partículas de carbonatos, areia, silte e argila. A presença desses sólidos exerce influência significativa sobre as propriedades físico-químicas da água produzida. Em particular, elevadas concentrações de partículas finas podem comprometer a eficiência de unidades de separação água/óleo, ocasionando maiores concentrações de óleo total (TOG) na fase aquosa final (Jiménez *et al.*, 2018).

A água produzida ainda contém uma fração gasosa dissolvida, composta por hidrocarbonetos voláteis, dióxido de carbono (CO_2), oxigênio (O_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). A presença desses gases também influencia diretamente as propriedades físicas da água produzida, notadamente sua densidade e viscosidade (Jiménez *et al.*, 2018). A Tabela 2 apresenta os principais compostos encontrados na AP e suas respectivas faixas de valores, conforme reportado em estudos anteriores.

Tabela 2 - Caracterização dos principais parâmetros da água produzida de campos petrolíferos

(continua)

Local	Sarir, Líbia*	Bacia de Delaware, Estados Unidos**	Nordeste Brasileiro
Ano de coleta	2018 e 2019	2020	2018
pH	5,15 - 8,1	6,014 - 8,72	6,7
Massa específica (g/cm ³)	1,10 - 1,47	-	0,97
Turbidez (FAU)	185 - 320	-	-
Demanda Química de Oxigênio (mg/L)	-	-	4600
Condutividade elétrica (uS/cm)	21000 - 114400	-	28000
Resistividade (Ωm)	-	6,61 - 41,11	3,61
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	11800 - 220718	16978 - 125765	1387
Sólidos suspensos (mg/L)	-	-	836
Dureza total (mg/L)	3200 - 45000	-	-
Cálcio (mg/L)	1813 - 43003	87 - 13721	-
Magnésio (mg/L)	1387 - 29830	14 - 3815	-
Alcalinidade (HCO ₃ ⁻) (mg/L)	73,69 - 268,4	268 - 1928	203288

(continuação)

Local	Sarir, Líbia*	Bacia de Delaware, Estados Unidos**	Nordeste Brasileiro
Ano de coleta	2018 e 2019	2020	2018
Cloreto (Cl ⁻) (mg/L)	10300 - 172000	8400 - 154750	6200
Ferro total (mg/L)	14,4 - 195	0 - 231	-
Sulfato (SO ₄ ²⁻) (mg/L)	120 - 533	17 - 1000	-
Sulfito (SO ₂ ⁻) (mg/L)	-	-	4,57
Fosfato (PO ₄ ³⁻) (mg/L)	0,4 - 3,9	-	-
Carbonato (CO ₃ ²⁻) (mg/L)	-	-	21048
Nitrogênio amoniacal NH ₃ -N (mg/L)	13,4 - 115	-	-
Nitrito (NO ₂ ⁻) (mg/L)	0,2 - 0,9	-	-
Nitrato (NO ₃ ⁻) (mg/L)	6 - 13,8	-	-
Amônia (NH ₄ ⁺) (mg/L)	8 - 20,3	-	-
Amoníaco (NH ₃) (mg/L)	4 - 16,4	-	-
Teor de óleo (mg/L)	28,9 - 50,2	-	-
Br (mg/L)	-	114 - 800	-
Li ⁺ (mg/L)	-	2 - 35	-
Na ⁺ (mg/L)	-	5817 - 68270	-
Si ₄ ⁺ (mg/L)	-	1 - 31	-
B ⁺ (mg/L)	-	38 - 106	-
K ⁺ (mg/L)	-	63 - 1108	-
Sr ₂ ⁺ (mg/L)	-	38 - 1395	-
Ba ₂ ⁺ (mg/L)	-	0,1 - 121,3	-

Fonte: Adaptado de Bryndzia et al. (2022); Campos et al. (2018) e El Leil (2021).

* Maiores e menores valores de 5 centros captadores.

** Maiores e menores valores encontrados em 101 amostras.

2.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS DISSOLVIDOS E DISPERSOS NA ÁGUA PRODUZIDA

Os compostos orgânicos solúveis representam a fração majoritária entre os constituintes da AP e, por esse motivo, são os principais agentes de preocupação ambiental quanto ao seu descarte. Esses compostos englobam tanto a fração dissolvida quanto a fração polar dispersa do óleo. A combinação entre os compostos orgânicos dissolvidos presentes na AP e a matéria orgânica apolar dispersa compõe o parâmetro conhecido como teor de óleos e graxas (TOG) (Walsh, 2019).

O petróleo é uma complexa mistura de vários hidrocarbonetos, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftaleno, fenantreno, dibenzotiofeno, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, ácidos carboxílicos e fenóis. Esses compostos orgânicos não são completamente solúveis em água, resultando na dispersão da maior parte da fração orgânica na forma de pequenas partículas suspensas (Ekins, Vanner e Firebrace, 2007). Além da sua composição química, as características físicas dos compostos orgânicos também são importantes na seleção da técnica de tratamento apropriada. A dispersão e estabilidade das gotículas de óleo no meio aquoso têm um impacto direto na velocidade de separação e nos recursos necessários para alcançar os objetivos do tratamento (Pintor *et al.*, 2016). A **Error! Reference source not found.** apresenta a classificação física do óleo em função do diâmetro dessas gotículas, destacando sua importância para o manejo e tratamento da água produzida.

Tabela 3 - Classificação física dos compostos orgânicos presentes na água produzida

Classificação física	Diâmetro	Descrição
Óleo em sólidos suspensos	-	Sólidos suspensos com óleo aderido à sua superfície.
Óleo emulsionado	< 20 μm	Gotículas estabilizadas pela ação química de agentes ativos de superfície
Óleo disperso	20 - 150 μm	Gotículas estabilizadas por cargas elétricas e outras forças entre as partículas
Óleo livre	> 150 μm	Gotas que sobem para a superfície em condições de repouso, por causa do desequilíbrio de forças causado pela densidade diferencial entre o óleo e água.

Fonte: Pintor *et al.* (2016).

A quantidade de compostos orgânicos dissolvidos é relacionada a composição do petróleo; pH; salinidade; temperatura; razão óleo/água; tipo e quantidade de produtos químicos utilizados durante a extração do petróleo (estabilizantes, ceras, asfaltenos, sólidos finos) (Fakhru'l-Razi *et al.*, 2009).

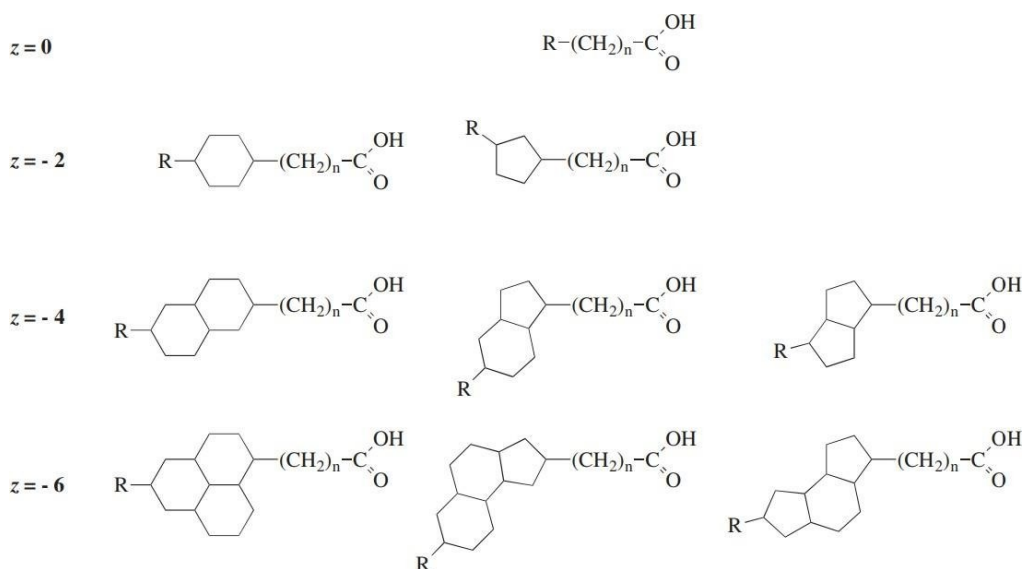
Entre os diversos compostos presentes na fração orgânica da água produzida, destacam-se os ácidos naftênicos, que apresentam particular relevância devido à sua toxicidade e ao impacto ambiental associado.

2.2.1 Ácidos Naftênicos

Os ácidos naftênicos (AN) são componentes naturais encontrados no petróleo, resultantes de um processo incompleto de catagênese, em que os kerogênios não são totalmente convertidos em hidrocarbonetos, ou devido à ação de bactérias que biodegradam o petróleo. A concentração desses ácidos no petróleo pode variar desde níveis indetectáveis até 3% em massa (Clemente e Fedorak, 2005).

Os ANs são ácidos fracos que apresentam propriedades anfífilas. O segmento hidrofóbico desses ácidos é geralmente composto por anéis saturados em várias combinações, enquanto o segmento hidrofílico é formado por um grupo carboxila que é separado da estrutura do anel. Estruturas moleculares monoácidas generalizadas de ácidos naftênicos são apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Estruturas moleculares gerais de alguns ácidos naftênicos



Fonte: Adaptado de Quinlan e Tam (2015).

O termo "ácidos naftênicos" é utilizado para abranger os ácidos orgânicos encontrados no petróleo, incluindo os lineares como os ramificados. Sua massa molar varia de 200 a 500 g/mol (Aher *et al.*, 2017). Esses ácidos são representados de forma geral pela fórmula $C_nH_{2n-z}O_2$, em que n é o número de carbonos e z é o número de hidrogênios perdidos durante a ciclização da estrutura. Esse valor é igual a zero para ácidos acíclicos saturados, 2 para monocíclicos, 4 para bicíclicos, 6 para tricíclicos, 8 para tetracíclicos, e assim por diante. Devido à composição única de cada petróleo, os tipos de ácidos presentes no óleo bruto também variam de uma região para outra (Gruber *et al.*, 2012).

Devido às suas características ácido-base, os ácidos naftênicos (ANs) apresentam solubilidade variável em água, sendo mais solúveis em condições de pH básico e menos solúveis em pH ácido. Essa propriedade explica sua mobilidade no ambiente aquático e sua relevância como contaminantes de águas produzidas (Schramm, Stasiuk e MacKinnon, 2010).

Em métodos de quantificação gravimétrica, os ANs podem contribuir significativamente para os valores medidos como Teor de Óleos e Graxas (TOG), desde que não se evaporem a temperaturas de 85 °C (Speight, 2014). Contudo, o TOG é uma medida global, que inclui diferentes classes de compostos orgânicos presentes na água produzida, e não permite identificar nem quantificar individualmente os ANs. Para caracterização mais detalhada, são empregados métodos específicos, como cromatografia gasosa ou líquida acoplada à espectrometria de massas (GC-MS, LC-MS), capazes de fornecer o perfil molecular desses compostos.

Diversos estudos apontam que os ANs constituem uma das principais frações orgânicas responsáveis pela toxicidade da água produzida, além de representarem um dos maiores contribuintes para os valores de TOG reportados em legislações ambientais (Hendges et al., 2021; Gabardo, 2007).

Diante disso, torna-se essencial o desenvolvimento de tecnologias voltadas ao tratamento desses efluentes, visando à mitigação dos impactos ambientais. Além disso, a legislação ambiental relacionada ao descarte de água produzida (AP) em ambientes marinhos tem se tornado progressivamente mais rigorosa, incorporando critérios técnicos e ambientais mais restritivos (Quagraine, Headley e Peterson, 2005).

2.3 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Nas operações terrestres (*onshore*) da indústria de petróleo e gás, a maior parte da AP é reinjetada no subsolo, seja como forma de descarte ou como estratégia para intensificar a recuperação secundária de petróleo. Nesses casos, o tratamento da AP concentra-se na remoção de sólidos suspensos e na redução do teor de óleos e graxas dispersos, a fim de prevenir o entupimento de bombas e a obstrução da porosidade das formações rochosas do reservatório (Palyanitsina e Sukhikh, 2020).

Por outro lado, em ambientes marítimos (*offshore*), a prática usual consiste na descarga da AP tratada diretamente no oceano, desde que o seu conteúdo de óleos e graxas esteja em conformidade com os limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente. Para isso, os sistemas de tratamento *offshore* buscam alcançar

concentrações residuais de óleos e graxas na faixa de 30 a 40 mg·L⁻¹, valor que pode variar de acordo com a localização geográfica e o marco regulatório correspondente, conforme apresentado na Tabela 4 (Amakiri *et al.*, 2022; Palyanitsina e Sukhikh, 2020).

Tabela 4 - Limites permitidos de teor de óleos e graxas para o descarte de água produzida ao redor do mundo

País	Média mensal (mg/L)	Máximo diário (mg/L)
Brasil	29	42
Estados Unidos	29	42
Canadá	30	60
Austrália	30	50
Noruega	20	45
Líbia	60	100
Nigéria	20	72
Iraque	40	100
Rússia	15	40

Fonte: Adaptado de Amakiri et al. (2022) e Palyanitsina; Sukhikh, (2020).

No contexto brasileiro, a Resolução nº 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece os limites legais para o descarte de água produzida em corpos hídricos. De acordo com essa regulamentação, o valor máximo permitido para a concentração mensal de óleos e graxas é de 29 mg/L, enquanto o limite diário não deve ultrapassar 42 mg/L (CONAMA, 2007).

Na Noruega, o Ministério do Petróleo e Energia (MPE) estabeleceu limites diários de descarga de 45 mg/L, com uma média mensal de 20 mg/L. De acordo com os regulamentos da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), a média mensal de descarga de óleo e graxa em água produzida não pode exceder 42 mg/L, enquanto a descarga de óleo em um período de 24 horas não deve ultrapassar 29 mg/L. Na Nigéria, as diretrizes e normas ambientais para a indústria petrolífera (EGASPIN) recomendam uma média mensal de 40 mg/L e um limite diário de 72 mg/L. Por fim, na Líbia, são permitidos 100 mg/L por dia e 60 mg/L por mês. É importante destacar que as regulamentações da maioria dos países exigem que os limites de descarga sejam compatíveis com a tecnologia de tratamento mais econômica disponível (Amakiri *et al.*, 2022).

2.4 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS DA AP

Diversas abordagens têm sido empregadas para a remoção de ANs da água produzida (AP), incluindo biodegradação, filtração por membranas, adsorção, extração líquido-líquido, coagulação/floculação e processos oxidativos avançados (Costa *et al.*, 2023).

A biodegradação refere-se à metabolização natural da matéria orgânica por microrganismos, resultando em sua degradação parcial ou total. Durante o processo parcial, são gerados novos componentes de biomassa e gás carbônico (CO₂). Quando ocorre a mineralização total, os produtos são apenas água e CO₂. (Quinlan e Tam, 2015). Um dos problemas envolvendo esta técnica de tratamento consiste na lenta cinética de biodegradação, podendo exigir meses ou até anos para a completa degradação de espécies mais recalcitrantes, o que resulta em uma remoção incompleta de poluentes e reduz a viabilidade operacional deste processo. Além disso, os mecanismos subjacentes à biodegradação ainda são pouco compreendidos. Outro desafio associado a esse processo é a disposição adequada do lodo gerado (Allen, 2008). Estudos mostram diferentes microrganismos com capacidade de degradar compostos orgânicos solúveis, podendo degradar mais de 95% dos compostos orgânicos (Zhang, Zhang e Gamal El-Din, 2018) e algas marinhas (Quesnel *et al.*, 2011), capazes de metabolizar diversos compostos orgânicos solúveis com baixo grau de aromaticidade (Quinlan e Tam, 2015), mas após longos períodos de contato.

O processo de filtração por membranas envolve a separação físico-química dos componentes de um efluente por meio de uma barreira seletiva porosa, que impede a passagem de determinados solutos, seja por atração eletrostática ou por exclusão de tamanho. Além de apresentar custos iniciais e operacionais elevados, este processo envolve a inerente incrustação das membranas, o que pode reduzir o fluxo de permeado, comprometendo a eficiência de retenção. A vida útil das membranas também é limitada, o que pode representar um desafio adicional para a viabilidade econômica do processo (Aher *et al.*, 2017).

O processo de adsorção é um fenômeno de separação no qual uma mistura multicomponente, como a mistura líquido-gás presente no tratamento de água produzida, é atraída para a superfície de um adsorvente sólido, formando interações por meio de ligações químicas ou físicas. Diversos tipos de adsorventes

podem ser utilizados, sendo o carvão ativado um dos mais comuns devido à sua alta porosidade e grande área específica (Al-Ghouti et al., 2019).

A extração líquido-líquido consiste na separação de componentes de uma solução com base no coeficiente de distribuição entre duas fases líquidas imiscíveis (Klemz et al., 2021). A principal vantagem dessa técnica no tratamento da água produzida (AP) reside na sua flexibilidade logística, uma vez que permite à indústria petrolífera utilizar a infraestrutura das plataformas para incorporar facilmente etapas adicionais de tratamento, além de possibilitar o uso de produtos e subprodutos como solventes de extração (Klemz et al., 2020). Contudo, dependendo do tipo de equipamento extrator utilizado, essa técnica pode implicar custos elevados, baixo fluxo operacional, dificuldades na separação das fases e desafios no escalonamento do processo. Além disso, pode requer grandes quantidades de solventes, representando uma limitação adicional (Klemz et al., 2021).

Os processos oxidativos avançados (POAs), por sua vez, baseiam-se na geração de espécies altamente reativas, com destaque para os radicais hidroxila, que têm a capacidade de transformar poluentes em compostos orgânicos de cadeia curta, mais hidrofílicos e facilmente biodegradáveis (Amakiri et al., 2022).

2.4.1 Processos oxidativos avançados (POAs)

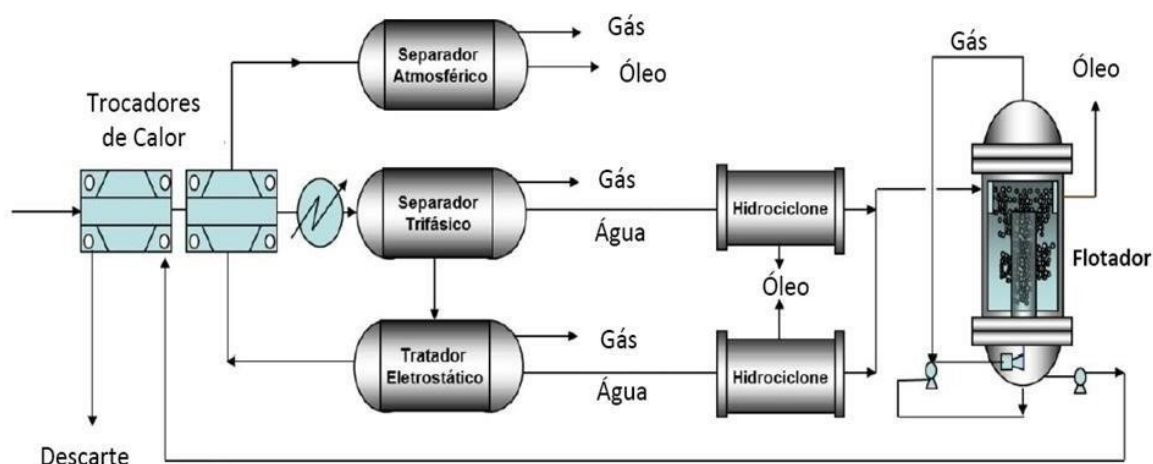
Os processos oxidativos avançados (POAs) geram e utilizam, principalmente, radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) para a oxidação dos compostos orgânicos. O radical $\bullet\text{OH}$ possui um elevado potencial de oxidação (2,8 V), superior ao de outros radicais como o sulfato, cloro, permanganato, ânion persulfato, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3), sendo superado apenas pelo flúor (3,03 V). A hidroxila reage com uma ampla gama de classes de compostos orgânicos, resultando na formação de compostos de cadeia curta e simples ou, no caso de mineralização completa, na produção de dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e sais inorgânicos (Boczkaj e Fernandes, 2017).

Estes processos podem ser divididos em duas etapas fundamentais: a geração *in situ* de espécies oxidativas reativas e a reação dessas espécies com os contaminantes presentes. A formação dos radicais reativos está intimamente relacionada a parâmetros específicos de cada processo, sendo influenciada tanto pelo projeto do sistema quanto pela qualidade da água tratada. Essas variáveis

podem afetar significativamente a eficiência da formação dos radicais e, consequentemente, a eficácia do tratamento (Miklos *et al.*, 2018).

A Figura 3 ilustra o fluxograma do processo convencional de tratamento de água produzida em plataforma *offshore*, sendo que a inserção de processos oxidativos avançados (POAs) entraria como etapa de polimento após a flotação de sólidos e óleo disperso na AP.

Figura 3 - Diagrama esquemático do tratamento de água produzida



Fonte: Weschenfelder (2015).

O tratamento convencional da água produzida em plataformas marítimas de extração de petróleo visa desassociar a fração de óleos e graxas da corrente aquosa. O tratamento inicia-se com a separação gravitacional de fluidos em separadores trifásicos, onde a água é dividida do gás e do óleo. Em seguida, a água emulsionada no petróleo é retirada em tratadores eletrostáticos. A água proveniente desses dois tratamentos é então direcionada para hidrociclones, onde a desassociação ocorre pela diferença de massa específica das partículas sólidas ou oleosas presentes na corrente aquosa. Para otimizar a separação, é comum o uso de flotadores, que combinam métodos físicos e químicos. Nesses equipamentos, produtos químicos são adicionados para aumentar o tamanho das partículas e desestabilizar a emulsão, e bolhas de gás são injetadas para transportar as gotículas de óleo e os materiais suspensos para o topo, separando-os da água (Walsh, 2019; Olajire, 2020).

O tratamento convencional é eficaz na remoção de sólidos e óleo disperso.

Porém para a remoção de compostos orgânicos solúveis na AP é necessário a acidificação da corrente de entrada da plataforma *offshore* que, oriunda do poço produtor de óleo e gás. Esta redução do pH na AP promove a protonação dos compostos orgânicos, aumentando sua partição para a fase orgânica, onde ocorre sua transferência da fase aquosa para o petróleo. Contudo, tal processo ocasiona alto consumo de compostos ácidos injetados nesta corrente (Carvalho Neto *et al.*, 2022; Klemz *et al.*, 2021).

O tratamento terciário de água residual, também conhecido como etapa de polimento de água, consiste em uma série de etapas adicionais realizadas após o tratamento convencional, com o objetivo de reduzir ainda mais a matéria orgânica, turbidez, nitrogênio, fósforo e metais presentes na AP. Esta etapa contribui para a remoção dos compostos orgânicos solúveis na AP, com a consequente redução de consumo de compostos ácidos injetados para redução de pH da fase aquosa. Processos de oxidação e degradação, como os processos de oxidação avançada (POAs), foram desenvolvidos para proporcionar a mineralização total da maioria dos contaminantes orgânicos em águas residuais, aprimorando sua qualidade antes do descarte ou reutilização em aplicações industriais específicas. Uma das alternativas de reutilização consiste na aplicação de NF/OR após os POAs, permitindo que a água tratada seja utilizada para reinjeção, o que pode resultar na redução dos custos operacionais para as empresas exploradoras de petróleo (Costa *et al.*, 2023; Santos *et al.*, 2016).

Os POAs apresentam diversas vantagens na degradação de compostos orgânicos, destacando-se pela elevada taxa de reação e pela capacidade de promover a mineralização completa dos componentes. Esses processos são eficazes na remoção de uma ampla variedade de compostos, inclusive em baixas concentrações, e não geram lodo, o que representa um benefício ambiental significativo. Além disso, os POAs podem ser operados em condições ambientes de temperatura e pressão, o que favorece sua aplicação prática e econômica (Costa *et al.*, 2023).

Estes processos podem ser classificados em várias subclasses dependendo do processo principal utilizado, como ozonização, processos eletroquímicos, Fenton e fotocatalise. O uso do ozônio tem se mostrado eficaz no tratamento de águas residuais devido à sua capacidade de oxidar diversos compostos (Ma *et al.*, 2021). A ozonização é particularmente eficaz, pois converte substâncias como

ferro, arsênio e manganês em formas insolúveis, passíveis de remoção posterior por filtração (Bodhipaksha *et al.*, 2017; Wei *et al.*, 2018). Para que a reação ocorra de maneira eficiente, é essencial que o ozônio esteja na forma molecular ou protonada, sendo necessário também controlar as reações subsequentes para eliminar compostos orgânicos que são mais difíceis de degradar com tratamentos convencionais (Saravanan *et al.*, 2022).

Os processos eletroquímicos são empregados para a redução do teor orgânico de efluentes, utilizando agentes oxidantes fortes. A abordagem direta envolve a introdução de íons cloro ou bromo, com o objetivo de potencializar a eficiência da oxidação dos poluentes orgânicos no ânodo. A oxidação dos compostos ocorre no ânodo, onde se gera oxigênio ativo. Este processo pode levar à degradação completa destes compostos ou à transformação em produtos de oxidação mais simples. Caso o composto orgânico seja efetivamente degradado, o tratamento subsequente não será necessário (Badmus *et al.*, 2018; Beltrán e Rey, 2017). A eficácia da reação depende de fatores cruciais, como a produção de radicais hidroxila adsorvidos, as características do material do eletrodo, que afetam tanto a seletividade quanto a eficiência do processo, e a competição da reação com a produção de oxigênio (Saravanan *et al.*, 2022).

A oxidação de Fenton tem sido amplamente utilizada ao longo das últimas décadas para diversos fins, incluindo polimento final de efluentes, redução significativa de carga orgânica (como a demanda química de oxigênio ou o carbono orgânico total), e remoção de poluentes recalcitrantes e tóxicos, facilitando o tratamento biológico subsequente. A eficácia e a viabilidade dessa abordagem foram comprovadas em efluentes provenientes de uma variedade de indústrias e processos químicos, como farmacêutica, papel e celulose, têxtil, alimentícia, processamento de cortiça, além de aterros sanitários, entre outros (Saravanan *et al.*, 2022).

Diversos poluentes do ar e/ou da água são eficientemente destruídos por meio de reações fotocatalíticas. O dióxido de titânio, devido à sua estabilidade fotoquímica, baixa toxicidade e custo acessível, tem sido amplamente utilizado como fotocatalisador. Um exemplo de processo fotocatalítico mediado por dióxido de titânio em ambientes aquosos é a mineralização de moléculas orgânicas halogenadas, que são convertidas em dióxido de carbono, água e íons haleto. Além disso, a degradação fotocatalítica de inseticidas clorados, utilizando o sistema

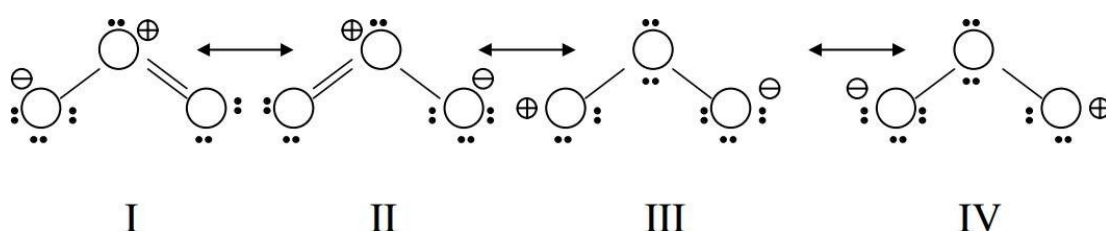
UV/TiO₂, tem se mostrado uma técnica eficiente para a decomposição e mineralização desses compostos (Gogate e Patil, 2015; Thakur, Chaudhary e Singh, 2010).

2.5 OZONIZAÇÃO

2.5.1 Características do Ozônio

O ozônio é uma molécula de geometria angular, com a forma de um triângulo isósceles, no qual o ângulo no vértice é de 116°49'. As duas ligações interatômicas O-O possuem um comprimento de 127,8 µm. Essa molécula pode ser descrita como um híbrido ressonante de quatro formas mesoméricas, conforme ilustrado na Figura 4, sendo que, em todas essas formas, o átomo central apresenta

Figura 4 - Estruturas ressonantes do ozônio



Fonte: Beltrão (2004).

A estrutura angular do ozônio confere à molécula um caráter metaestável em condições ambientais. Isso resulta em uma tendência natural de decomposição, que pode ocorrer pela formação de dióxigênio (O₂) e oxigênio atômico (O), ou ainda por meio de reações com outros compostos. A facilidade com que o ozônio libera um átomo de oxigênio confere-lhe um poder oxidante extremamente forte, com um potencial eletroquímico de $E_0 = 2,07 \text{ V}$, superando o cloro ($E_0 = 1,36 \text{ V}$) e o oxigênio ($E_0 = 1,23 \text{ V}$) (Sarron, Gadonna-Widehem e Aussenac, 2021). As principais propriedades físico-químicas do ozônio são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais propriedades físico-químicas do ozônio

Propriedade	Valor
Fórmula molecular	O ₃
Número CAS	10028-15-6
Massa molecular	47,998 g mol ⁻¹
Temperatura de fusão (1 atm.)	-192,5 ± 0,4 °C
Temperatura de ebulição (1 atm.)	-111,9 ± 0,3 °C
Temperatura crítica	-12,1 °C
Pressão crítica	54,6 atm.
Densidade (0 °C, 1 atm.)	2,14 g L ⁻¹
Difusividade (20 °C)	1,79 × 10 ⁻⁹ m ² s ⁻¹ (forma líquida) /1,46 × 10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹ (forma gasosa)
Potencial de oxidação	2,07 V

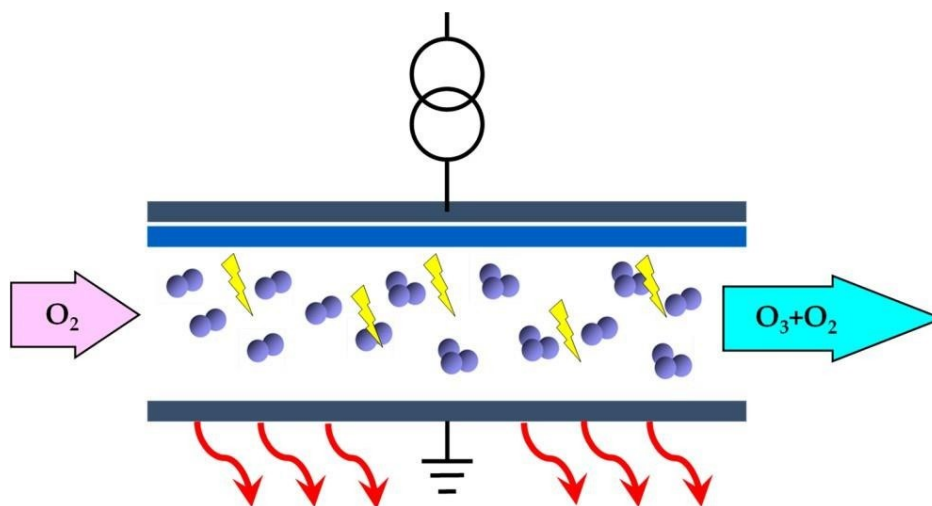
Fonte: Adaptado de Sarron; Gadonna-Widehem; Aussenac (2021).

2.5.1.2 Geração de ozônio

A produção de ozônio é comumente realizada por métodos químicos, incluindo a fotólise do oxigênio por irradiação ultravioleta (UV) em comprimentos de onda inferiores a 220 nm; eletrólise da água; irradiação ionizante para radiólise do oxigênio; e descarga elétrica de alta voltagem na corrente de oxigênio. Dentre esses métodos, a descarga elétrica é, de longe, o mais utilizado para a geração de ozônio (Rakness, 2005; Sarron, Gadonna-Widehem e Aussenac, 2021).

O método de descarga elétrica, conhecido como efeito corona, baseia-se na passagem de um fluxo de gás seco contendo oxigênio, vetor gasoso, por uma fina abertura que separa dois eletrodos metálicos. Ao menos um dos eletrodos é revestido com um material dielétrico, conforme ilustrado na **Error! Reference source not found.** Tensões alternadas são aplicadas entre os eletrodos, gerando descargas elétricas filamentosas, que dissociam as moléculas de oxigênio (O₂), gerando átomos de oxigênio (O). Esses átomos, buscando estabilidade, se ligam a outras moléculas de oxigênio (O₂), formando ozônio (O₃) (Sarron; Gadonna-Widehem; Aussenac, 2021).

Figura 5 - Geração de ozônio utilizando o efeito corona



Fonte: Sarron; Gadonna-Widehem; Aussenac (2021).

Como o ozônio é um gás muito instável que se decompõe muito rapidamente em oxigênio, deve ser produzido *in situ*, no local de uso. Portanto, não pode ser armazenado ou transportado como outros gases industriais (Rakness, 2005).

2.5.1.3 Reações do ozônio

O ozônio, devido à sua configuração eletrônica, apresenta diferentes tipos de reações na água, que podem ser classificadas em três categorias principais: reações de cicloadição; substituição eletrofílica e nucleofílica.

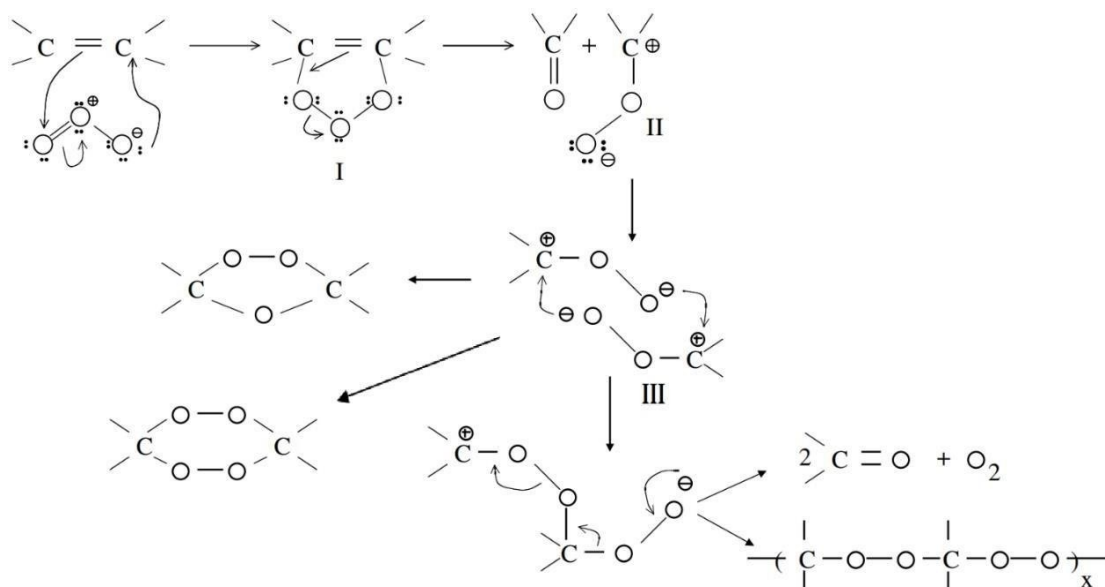
O ozônio molecular pode atuar tanto como um nucleófilo quanto como um eletrófilo, devido às suas estruturas de ressonância. Esse comportamento permite que o ozônio reaja com compostos orgânicos da AP por meio de dois mecanismos distintos: reação direta via ozônio molecular e reação indireta mediada por radicais livres $\bullet\text{OH}$. Ambos os mecanismos resultam na formação de diversos produtos de oxidação. Portanto, a compreensão da cinética de decomposição do ozônio é essencial para prever os efeitos de oxidação durante o processo de ozonização (Das *et al.*, 2024).

Reações envolvendo ozônio podem ocorrer através da formação de radicais livres, que se propagam por meio de mecanismos de etapas elementares, levando à produção de radicais hidroxila. Esses radicais hidroxila são altamente reativos com matéria orgânica e, em alguns casos, com matéria inorgânica presente na água.

No mecanismo direto, devido às suas estruturas de ressonância, o ozônio pode atuar como um dipolo. Isso significa que pode se comportar tanto como um agente eletrofílico quanto como nucleofílico, dependendo das condições da reação (Gunten, Von, 2003).

Nas reações diretas de cicloadição, uma das moléculas envolvidas geralmente contém átomos que compartilham mais de dois elétrons, como ocorre com compostos insaturados, enquanto a outra molécula possui um caráter eletrofílico. Os compostos insaturados, por sua vez, costumam apresentar elétrons n (Beltrán, Rivas e Montero-de-Espinosa, 2003). Esse tipo de reação é frequentemente explicado pelo mecanismo de Criegee, conforme ilustrado na Figura 6.

Figura 6 - Mecanismo de Criegee



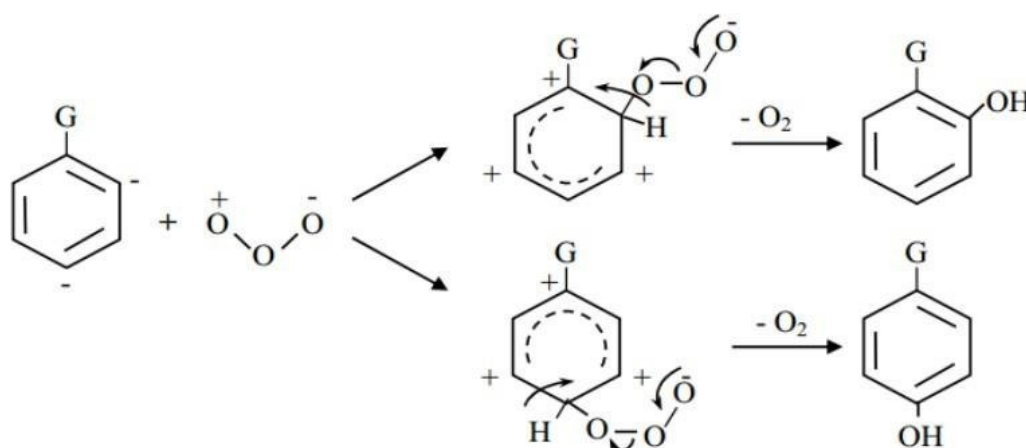
O mecanismo de Criegee pode ser dividido em três etapas distintas. Na primeira etapa (I), forma-se um anel de cinco membros, que é altamente instável e se decompõe na segunda etapa (II), resultando em um zwitterion. Na terceira etapa (III), o zwitterion reage de diferentes maneiras, dependendo das condições do solvente presente. Em um solvente neutro, ele se decompõe para formar outro

2004).

Nas reações diretas de substituição eletrofílica, o ozônio, atuando como um agente eletrofílico, ataca uma posição nucleofílica na molécula orgânica, levando à

substituição de uma parte da estrutura molecular, conforme ilustrado na Figura 7. Compostos aromáticos, em particular, são suscetíveis à essas reações devido à estabilidade do anel aromático. Além disso, a reatividade dessa reação é ainda mais pronunciada em anéis aromáticos ativados por grupos doadores de elétrons, como hidroxila (-OH), cloreto (-Cl) e amina (-NH₂), que aumentam a densidade eletrônica do anel, favorecendo a reação (Das *et al.*, 2024).

Figura 7 - Reação eletrofílica em um carbono aromático

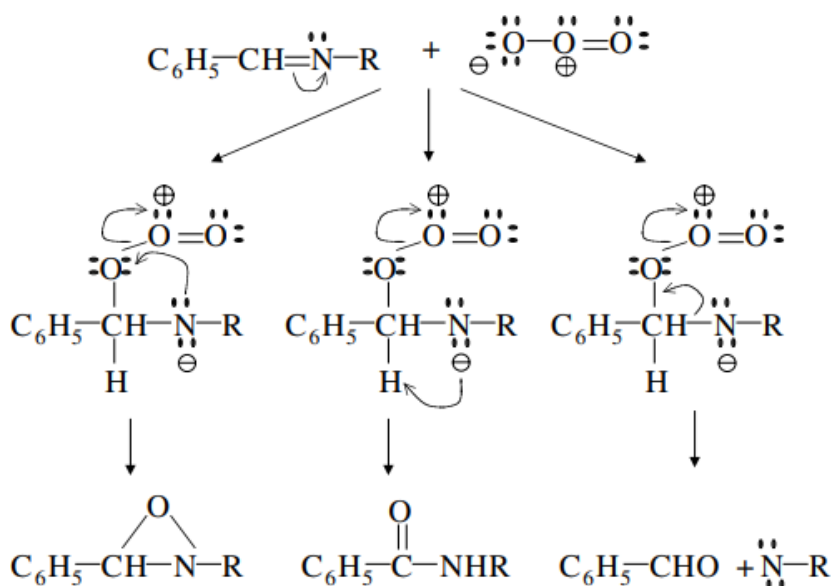


Fonte: Reungoat et al. (2007).

A presença de carga negativa em um dos átomos de oxigênio concede ao ozônio propriedades nucleofílicas, permitindo sua reação com compostos eletrofílicos se estes contiverem ligações carbono-nitrogênio duplas, triplas ou carbonílicas. No entanto, apenas ambientes não aquosos são adequados para validar tais reações (Wang e Chen, 2020). Exemplos de reações nucleofílicas com uma molécula de ligação dupla carbono-nitrogênio são ilustradas na Figura 8

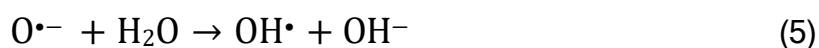
n, 2004).

Figura 8 - Reação de substituição nucleofílica de ozônio



Fonte: Beltrão (2004).

As reações indiretas resultam da presença de radicais livres, especialmente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são formados pela decomposição do ozônio em meio aquoso, conforme visualizado nas Equações 1-5. Esses radicais possuem um alto poder oxidante e são altamente não seletivos, o que lhes confere a capacidade de degradar tanto contaminantes orgânicos quanto inorgânicos. Contudo, a produção de radicais $\bullet\text{OH}$ é consideravelmente limitada em condições ácidas ou neutras, uma vez que as moléculas de ozônio apresentam baixa estabilidade nessas condições (Das *et al.*, 2024). De acordo com Fabian *et al.* (1998) a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ também é limitada na presença de sequestradores como os H_2PO_4^- .



2.5.2 Parâmetros que afetam a ozonização

Nos parágrafos seguintes serão apresentados os parâmetros que afetam a ozonização, como fluxo de gás, concentração de O_3 , temperatura, pH e sequestradores de radicais.

2.5.2.1 Fluxo de gás

O estudo conduzido por Al Jibouri; Wu (2015) demonstrou que o fluxo de ozônio não é influenciado pela variação da velocidade do gás. Neste estudo, um planejamento fatorial (2^4) foi utilizado para a ozonização de AP para estudar as influências dos parâmetros operacionais (concentração de ozônio, vazão de oxigênio/ozônio, pH e mistura) na remoção de ANs modelo em um reator semi-batelada. Um modelo empírico foi desenvolvido para correlacionar os parâmetros escolhidos, e somente a concentração de ozônio e o pH foram significantes. Portanto, infere-se que o aumento do fluxo de gás não auxilia na remoção de ANs.

2.5.2.2 Concentração de O_3

A degradação dos ácidos naftênicos (ANs) é fortemente influenciada pela concentração de ozônio presente no sistema. Segundo Al Jibouri; Wu (2015) a transferência de bolhas de ozônio através da solução aquosa contendo ANs estabelece um gradiente de concentração entre as fases gasosa e líquida, o qual atua como força motriz para a absorção do ozônio pela fase líquida. Esse processo, por sua vez, regula a taxa de reação entre o ozônio dissolvido e os compostos de ANs. Dessa forma, o aumento da concentração de ozônio na fase gasosa promove uma elevação na taxa de absorção do oxidante, resultando em uma intensificação da taxa de oxidação dos ANs (Costa *et al.*, 2024).

2.5.2.3 Efeito da temperatura

Os estudos conduzidos por Stylianou et al. (2016) indicaram que a temperatura exerce influência limitada sobre a concentração de ozônio dissolvido.

No entanto, parâmetros fundamentais relacionados à dinâmica do sistema, como a difusividade do ozônio, a constante de taxa de decomposição e a solubilidade do ozônio em meio aquoso, são significativamente afetados pela variação de temperatura. Na interface gás-líquido, a solubilidade do ozônio é regida pela Lei de Henry, a qual é termo dependente. Com o aumento da temperatura, ocorre maior mobilidade das moléculas de água, resultando na redução de sua viscosidade e no consequente aumento da difusividade do ozônio estimado em aproximadamente 1,2 vezes a cada incremento de 5 °C.

2.5.2.4 Efeito do pH

O pH das águas residuais exerce influência significativa sobre a eficiência do processo de ozonização. Em meios alcalinos, mecanismos mediados por radicais livres são favorecidos, visto que a decomposição do ozônio ocorre de forma mais acelerada na presença de ânions hidróxido. Esse fenômeno possibilita a oxidação indireta de compostos recalcitrantes, por meio da geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), reconhecidos por seu caráter altamente reativo e não seletivo (Schmitt *et al.*, 2020). Além disso, a maior taxa de decomposição do ozônio em pH elevado contribui para a manutenção de um gradiente de concentração acentuado entre as fases, intensificando, assim, o fluxo de ozônio através da membrana. Em estudos realizados com soluções de corantes, Bamperng *et al.* (2010) observaram que o aumento do pH da solução promoveu uma elevação no fluxo de ozônio.

2.5.2.5 Efeito da presença de sequestrantes

Sequestrantes são substâncias químicas adicionadas a sistemas reacionais com o objetivo de remover ou neutralizar impurezas e subprodutos indesejados. No contexto da ozonização, é possível empregar sequestrantes de radicais livres, como o bicarbonato de sódio, que atua reagindo preferencialmente com espécies oxidantes, como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), promovendo sua neutralização e modulando a reatividade do processo (Vione *et al.*, 2009). Conforme exposto em seções anteriores, o ozônio possui duas vias principais de reações: uma seletiva e mais lenta, denominada reação direta, e outra menos seletiva, denominada reação

indireta, que produz íons hidroxila. Agentes sequestrantes reagem com espécies reativas geradas pelas vias indiretas da ozonização, direcionando o ozônio a atuar predominantemente por reações diretas. Dessa forma, a utilização desses sequestrantes permite isolar e investigar o comportamento de diferentes ANs sob ozonização direta, possibilitando a identificação dos mecanismos predominantes para cada composto ácido presente e a determinação do meio reacional mais favorável à degradação (Al-Jibouri, Wu e Upreti, 2015).

2.6 ESTADO DA ARTE DA OZONIZAÇÃO APLICADA À DEGRADAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS DE AP

Uma investigação do estado da arte foi realizada em base de dados sobre a aplicação da técnica de ozonização para tratamento de água produzida. As palavras-chave (“ozonation” AND “oilfield produced water”) foram empregadas nos termos de busca. Não houve delimitação de período para a busca realizada. Uma análise dinâmica da literatura disponível foi realizada, excluindo artigos de revisão. Esses filtros resultaram em 13 trabalhos. A Tabela 6 resume as principais informações sobre o estado da arte deste tópico.

Tabela 6 - Estado da Arte da ozonização aplicada à degradação de ácidos naftênicos de água produzida

(continua)

Tipo de reator	Volume de amostra	[NA]	pH	Tempo de reação	[O ₃]	Degradação (%) de AN (método de quantificação)	Poluente	Principais resultados	Ref.
Reator headspace-free	1 L	50 mg/L	8	60 min	30 mg/L	97% utilizando o catalisador CX5.5 (LC-MS)	Ácido 1,3-adamantanocarboxílico (ADA)	Os catalisadores aumentaram a constante de velocidade até 2,4 vezes:	(Messele, Chelme-Ayala e Gamal El-Din, 2021)
Reator semi-batelada	100 mL	27 mg/L	7,0; 8,5; 12	125 min	9,44 - 23,6 mg/L	Eficiência de remoção TOC de 93%.	Ácido 4-metil-1-ciclohexanocarboxílico	Catalisador de Cu/MgO apresentou a melhor eficiência (93%)	(Babazadeh, Rezaei e Liao, 2023)
Reator semi-batelada	500 mL	10 mg/L	8,5	60 min	9.3×10^{-4} M	Em 30 min de reação 71,1% e na presença de 0,02M de bicarbonato de sódio 57,8% (FTIR)	Mistura de ANs comerciais	Testes da cinética da ozonização direta com o AN e o sequestrador (NaHCO ₃), apresentaram constantes de velocidade em 5, 15 e 25 °C: 0,67, 2,71 e 8,85 M ⁻¹ s ⁻¹	(Al-Jibouri, Wu e Upreti, 2015)
Coluna de borbulhamento	2 L	13,1 mg/L	7	-	30 mg/L	32,1% com ozonização 89,3% com biofiltração antes (UPLC-TOF-MS)	AP real	O processo de biofiltração-ozonização-biofiltração apresentou degradação de 89,3%	(Zhang, Zhang e Gamal El-Din, 2019)

(continuação)

Tipo de reator	Volume de amostra	[NA]	pH	Tempo de reação	[O ₃]	Degradação (%) de AN (método de quantificação)	Poluente	Principais resultados	Ref.
Reator semi-batelada	1 L	92 mg/L	10	120 min	4000 mg/L	74% de TOC 77,8% de ácido acético (HPLC)	AP real	Em pH 10, onde 74% da remoção de TOC foi alcançada após 120 min combinando O ₃ e H ₂ O ₂	(Jiménez <i>et al.</i> , 2019)
Stoppered high pressure PTFE reaction vessels	100 mL	50 mg/L	8,5	10 min	45 mg/L	X _{NA} : 95 % X _{COD} : 80 % (TOC-VSCH)	Mistura de ANs comerciais	Com uma dose combinada de 30% de PS e 70% de H ₂ O ₂ , foi alcançada uma remoção de 70% de TOC.	(Garcia-Costa, Zazo e Casas, 2025)
Biorreator de membrana anóxico-aeróbica	200 L	55,3 mg/L	9	12 - 72 h	30 mg/L	Clássico: 79,0% Oxidado: 7,2% (UPLC-HRMS)	AP real	O biorreator de membrana anóxico-aeróbico teve um melhor desempenho; degradação de 50% dos ANs presentes	(Zhang <i>et al.</i> , 2018)
Reator de cavitação hidrodinâmica / reator escala piloto	1 - 25 L	500 mg/L	12	12 - 200 min	25,3 - 74 mg/L	Reator de cavitação: 72% Escala piloto: 97% (FTIR)	CHC, CHA e Ap real	Os experimentos em escala piloto (80 L) obtiveram uma degradação do CHC de 97% após 200 min a pH 12.	(Costa <i>et al.</i> , 2024)
Reator em batelada de vidro	2 L	50 mg/L	2 até 10	-	10 - 30 mg/L	NAs 90% O-NAs 60% O ₂ -NAs 43% O ₃ -NAs 2% O ₄ -NAs 19% (HPLC)	AP real	Compostos orgânicos recalcitrantes e subprodutos da degradação permaneceram	(Klamerth <i>et al.</i> , 2015)

(Continuação)

Tipo de reator	Volume de amostra	[NA]	pH	Tempo de reação	[O ₃]	Degradação (%) de AN (método de quantificação)	Poluente	Principais resultados	Ref.
Reator em batelada de vidro	2 L	50 mg/L	2 até 10	-	10 – 30 mg/L	NAs 90% O-NAs 60% O ₂ -NAs 43% O ₃ -NAs 2% O ₄ -NAs 19% (HPLC)	AP real	Embora tenha havido alta degradação de ANs atualmente via ozonização, existem ANs restantes, outros compostos orgânicos recalcitrantes e subprodutos da degradação.	(Klamerth <i>et al.</i> , 2015)
Reator de cilindro graduado Pyrex	500 mL	25 mg/L	7,2	2,5 até 60 min	9,3 mg/L	60 min - 85% (HPLC)	Mistura de ANs comerciais	Foi feito uma combinação de ozonização-biodegradação, que resultou em 89% de remoção de AN e uma redução de 15 vezes na toxicidade.	(Vaiopoulou, Misiti e Pavlostathis, 2015)
Reator de 4 L	4 L	-	8,4	10 min	30 – 50 mg/L	peroxone (1:2) - 91% 50 mg/L (O ₃) - 84%	AP real		(Meshref <i>et al.</i> , 2017)
Reator encamisado de 150 mL	125 mL	100 mg/L	6 até 10	60 min	0,7 – 3,3 mg/L	(FTIR) US - Sem efeito O ₃ - 79% US/O ₃ - 100% (HPLC)	Ácido dicitclohexil acético	Combinação da ozonização com a ultrassom resultou na remoção completa do AN em 15 minutos	(Kumar <i>et al.</i> , 2014)

No estudo conduzido por Babazadeh; Rezaei; Liao (2023) foram avaliadas as eficiências da ozonização catalítica e não catalítica em diferentes valores de pH (7,0; 8,5; e 12,0). Os resultados demonstraram que a ozonização catalítica apresentou melhor desempenho à medida que o pH foi elevado de 8,5 para 12, com a taxa de remoção de carbono orgânico total (TOC) aumentando de 60% para 75%. Da mesma forma Al Jibouri; Wu; Upreti (2015) também relataram que aumentando o pH de 10 para 12, a degradação de ANs foi melhorada devido à maior geração de radicais hidroxila. Em diversos trabalhos é demonstrado que um meio alcalino ajuda na degradação de ANs (Costa et al., 2024; Garcia-Costa, Zazo e Casas, 2025; Klamerth et al., 2015; Zhang, Zhang e Gamal El-Din, 2019) . Messele; Chelme-Ayala; Gamal El-Din (2021) também realizaram experimentos com ozonização catalítica e simples. Os ensaios foram conduzidos em pH 8, com um aumento na remoção de 33% para 65%, e foi notado que a constante de velocidade de primeira ordem para o sistema $O_3 + CX5.5$ ($0,0631 \text{ min}^{-1}$) foi quase o dobro daquela observada na ozonização simples ($0,0258 \text{ min}^{-1}$).

Um fator interessante foi estudado por Al-Jibouri; Wu; Upreti (2015), onde se avaliou a cinética da ozonização direta entre ozônio molecular e a mistura de ANs na presença de um sequestrador de radicais, o bicarbonato de sódio. Alguns estudos utilizam AP real em vez de uma mistura comercial ou um AN específico (Costa et al., 2024; Jiménez et al., 2019; Zhang, Zhang e Gamal El-Din, 2019; Zhang et al., 2018), demonstrando uma capacidade de tratar eficientemente uma matriz complexa como a AP. A utilização de um sequestrador ajuda a entender a cinética de diferentes ANs, algo que é ainda pouco estudado. As constantes de velocidade da ozonização direta a 5, 15 e 25 °C foram determinadas como sendo 0,67, 2,71 e 8,85 $M^{-1} s^{-1}$, respectivamente, e a energia de ativação da ozonização direta foi de 88,85 kJ mol^{-1} . No trabalho também foi estudado a cinética da ozonização indireta nas mesmas condições. Além disso, a partir do gráfico de Arrhenius das constantes de velocidade, a energia de ativação da ozonização indireta foi de 25,41 kJ mol^{-1} .

A maioria dos estudos compreendidos neste tópico utilizam reatores em tamanho de bancada, ou seja, TRL 3 ou 4 (Al-Jibouri, Wu e Upreti, 2015; Babazadeh, Rezaei e Liao, 2023; Garcia-Costa, Zazo e Casas, 2025; Jiménez et

al., 2019; Messele, Chelme-Ayala e Gamal El-Din, 2021; Zhang, Zhang e Gamal El-Din, 2019).

O estudo realizado por da Costa *et al.* (2024) explorou o processo de ozonização em quatro diferentes capacidades de efluente: um protótipo simplificado em escala de bancada (200 mL), um protótipo estendido em escala de bancada (400 mL a 800 mL), um reator de cavitação hidrodinâmica com Venturi (5 L) e um reator de unidade piloto (25 L a 80 L). A degradação variou de 91% a 100% em condições otimizadas para cada protótipo. Conforme a maturidade evoluía, incrementava-se o tempo de reação, de 12 até 200 minutos. Reatores de maiores capacidades também foram utilizados por Zhang *et al.*, (2018). Neste estudo, um Biorreator de membrana anóxico-aeróbica (MBR) foi acoplado ao pré-tratamento com ozônio foi aplicado para remover ANs em APs. A comparação entre o MBR alimentado com AP bruta e aquele alimentado com AP previamente ozonizado revelou que o pré-tratamento com ozônio proporcionou uma remoção adicional de ANs na faixa de 33 a 50%. O pré-tratamento com ozônio consistiu em um processo de 12h. Ambos os estudos da Costa *et al.* (2024) e Zhang *et al.* (2018) analisaram a degradação em reatores com alta capacidade e em tempos de reação elevados, mostrando a viabilidade e escalabilidade do processo de ozonização para tratamento de AP.

Também é estudado o efeito da ozonização com outro processo de tratamento de efluente integrado, como já foi mencionado o uso de catalisadores no estudo de Babazadeh; Rezaei; Liao (2023). Outros processos integrados usados são: ultrassom, peróxido de hidrogênio e biodegradação aeróbica (Kumar *et al.*, 2014; Meshref *et al.*, 2017; Vaiopoulou; Misiti; Pavlostathis, 2015).

No trabalho de Kumar *et al.*, (2014) foram realizados três experimentos para a degradação de ANs, usando somente o ultrassom, H_2O_2 e ultrassom, além de ultrassom com ozonização. O teste utilizando apenas ultrassom não teve efeito na degradação, porém ultrassom com H_2O_2 apresentou uma degradação de 84%. Já ultrassom com o ozônio teve a completa degradação do AN (100%). No estudo de Meshref *et al.* (2017) foi estudado o efeito do peróxido (H_2O_2) junto ao ozônio, onde mostrou que a junção dos dois numa mistura 1:2 teve uma degradação de ANs de 91%. Vaiopoulou; Misiti; Pavlostathis, (2015) em seu estudo mostra que a biodegradação acompanhada de ozônio tem uma redução de 15 vezes na toxicidade do AN.

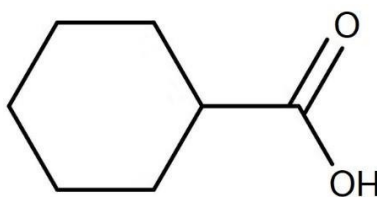
A ozonização tem sido cada vez mais estudada nos últimos anos por ser considerada um processo oxidativo avançado eficaz no tratamento da AP. Diversos autores têm investigado essa técnica no tratamento de diferentes tipos de águas residuais, tanto sintéticas quanto reais, provenientes de distintas atividades industriais, com o objetivo de remover ou transformar compostos pertencentes a várias classes químicas. Um dos principais diferenciais da ozonização, em comparação a métodos físicos e biológicos, é sua elevada eficiência na degradação de compostos recalcitrantes, possibilitando taxas de remoção significativas em curtos períodos de tempo. Em muitos casos, a ozonização também pode ser aplicada como etapa de polimento, complementando processos anteriores para que o efluente tratado atenda aos limites estabelecidos pela legislação vigente ou até mesmo possibilite sua reutilização em processos industriais. No entanto, para a consolidação plena dessa tecnologia, ainda são necessários estudos mais aprofundados que elucidem os mecanismos envolvidos, as vias de degradação, os intermediários gerados e os custos energéticos associados à aplicação do ozônio.

3. METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

A água produzida sintética utilizada neste trabalho consistiu em soluções salinas de ácido ciclohexanocarboxílico (CHC) ($C_7H_{12}O_2$, 98%, Sigma-Aldrich) (Figura 9), ácido benzoico (AB) ($C_7H_6O_2$, 98%, Sigma-Aldrich) (**Error! Reference source not found.**) e sua mistura bicomponente com uma razão de 1:1. O preparado da AP sintética considera que o AN utilizado é uma das três matrizes comentadas acima.

Figura 9 - Estrutura molecular do ácido ciclohexanocarboxílico

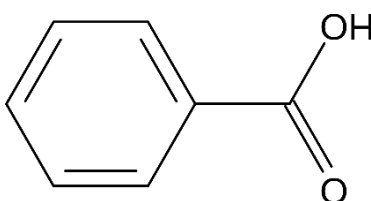


Fonte: O Autor (2025)

Esta solução foi previamente preparada com água destilada, 100 g/L de cloreto de sódio (NaCl >99%, Anidrol), 500 mg/L do AN desejado. Esta concentração de sal é utilizada por ser um valor que simula uma concentração de águas de formação na camada do pré-sal brasileiro. A solução foi agitada durante 24 horas no caso do CHC, e no caso do AB e da mistura por 48 horas, assim garantindo a completa solubilização de todos os compostos.

O CHC foi escolhido como um dos compostos alvo, uma vez que sua remoção se apresenta como um desafio a ser superado no tratamento de AP real (Carvalho Neto *et al.*, 2022; Klemz *et al.*, 2020). Sua curta cadeia de carbonos resulta em uma alta solubilidade em água. Quando o ácido ciclohexanocarboxílico é extraído com sucesso, espera-se a fácil remoção de outros ANs presentes na água produzida.

Figura 10 - Estrutura molecular do ácido benzoico



Fonte: O Autor (2025)

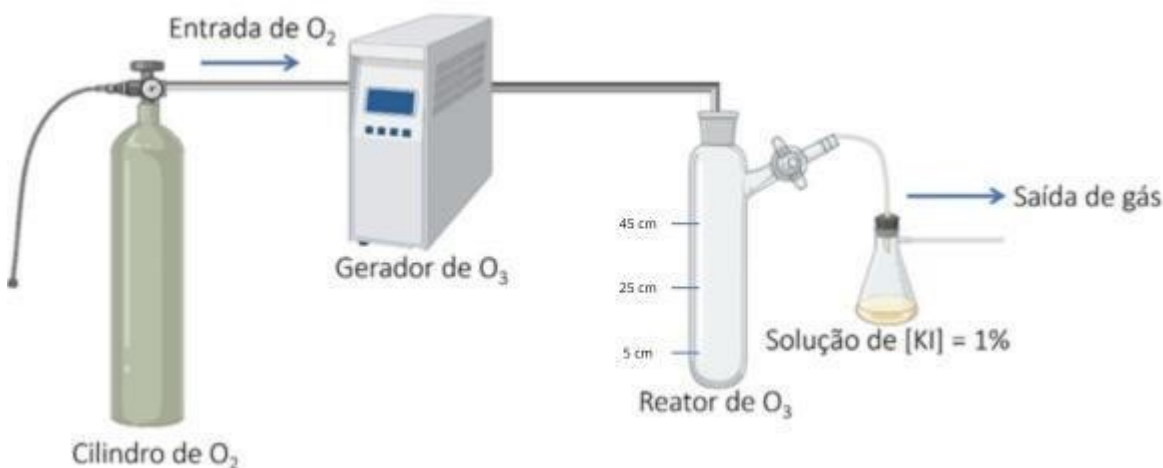
Já o AB foi selecionado devido à sua semelhança ao CHC e presença de ressonância em sua estrutura relacionada ao anel aromático, que pode afetar sua reação com ozônio. Desta maneira, este efeito de ressonância foi estudado com o intuito de promover o entendimento do mecanismo de reacional para remoção deste composto presente na AP via ozonização.

A mistura foi preparada em razão equimolar de AB:CHC (1:1). Calculando-se o valor da base molar 4,0 mmol/L, tem-se concentração equivalente a 2,0 mmol/L para cada componente.

3.2 SISTEMA DE OZONIZAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

Para a degradação dos ANs foi utilizado o sistema de tratamento em escala de bancada, conforme apresentado pela Figura 11, que consiste em um cilindro de O₂, um ozonizador (Wier), dois frascos lavadores de gases de 1 L em série, sendo o primeiro frasco o reator em forma de coluna que continha a AP sintética, e o segundo contendo 200 mL de uma solução de KI 1%, inserido no sistema para remoção de O₃ não consumido pelo sistema. As condições operacionais utilizadas neste protótipo foram baseadas no estudo de Costa et al. (2024), e consistiram em vazão de O₂ de 2 L min⁻¹, concentração de O₃ gasoso de 25,3 mg L⁻¹ e um volume total de AP de 1 L.

Figura 11 - Sistema de ozonização instalado no LABMASSA - UFSC



Fonte: O Autor (2025)

A coluna reacional de O₃ utilizada nos experimentos possui um tubo com uma ponta porosa, ao qual o ozônio é transportado e injetado na solução de AP. Para poder retirar frações da solução durante o processo de ozonização, o reator possui 3 válvulas laterais, essas válvulas estão ao longo do reator nas seguintes alturas: 5 cm; 25 cm; 45 cm.

A eficiência de degradação dos ANs (E , %) foi determinada conforme a Equação 6. A constante aparente de reação (k_c) foi calculada por meio do ajuste de modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 7) de acordo com Costa *et al.* (2024).

$$E = \frac{C_o - C}{C_o} \cdot 100 \quad (6)$$

$$\frac{C_t}{C_0} = e^{-k_c t} \quad (7)$$

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

3.3 ENSAIOS DE OZONIZAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

Com o intuito de avaliar a influência do pH, presença de sequestrante e a concentração de sal na cinética de degradação dos ANs de AP sintética, diferentes soluções de 1L contendo CHC, AB ou mistura 1:1 CHC:AB foram preparadas. Os valores dos parâmetros variados podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros variados durante os experimentos

Matriz	Valores de pH			Presença de Sequestrante (NaHCO ₃)		Concentração de Sal (g/L)		
AB	8	10	12	Não	Sim	0	35	100
CHC	8	10	12	Não	Sim	0	35	100
CHC:AB	8	10	12	-	-	-	-	-

Fonte: O Autor (2025)

Para o estudo cinético, ensaios de ozonização com um total tempo de 40 min foram realizados, com coletas de amostras nos tempos 3, 6, 10, 15, 20, 30 e 40 min, que foram posteriormente analisadas por espectrofotometria de infravermelho (FTIR, Apêndice A) ou cromatografia líquida (LC, Apêndice B) para determinação de eficiência de degradação.

Durante os testes da variação do pH a concentração de sal foi mantida em 100 g/L, o pH destas soluções foi ajustado para 8, 10 ou 12, utilizado ácido clorídrico (HCl 37% Sigma Aldrich) e hidróxido de sódio (NaOH >99%, Neon).

Nos experimentos onde a concentração de sal foi variada, o pH das soluções sintéticas foi mantido em 12. Já para os ensaios envolvendo o agente sequestrante, a concentração de sal foi mantida em 100 g/L e o pH em 12, com o intuito de garantir uma melhor degradação em todos os experimentos.

Por fim, visando avaliar se a reação de ozonização no reator de bancada ocorria de forma homogênea, uma corrida experimental utilizando CHC como AN a ser degradado foi realizada. Foram coletadas alíquotas da solução de AP sintética em três pontos de coleta distintos, localizados em diferentes alturas da coluna que compõe o reator de ozonização, nos tempos de coleta de 5, 10, 15, 20, 30 e 40 min.

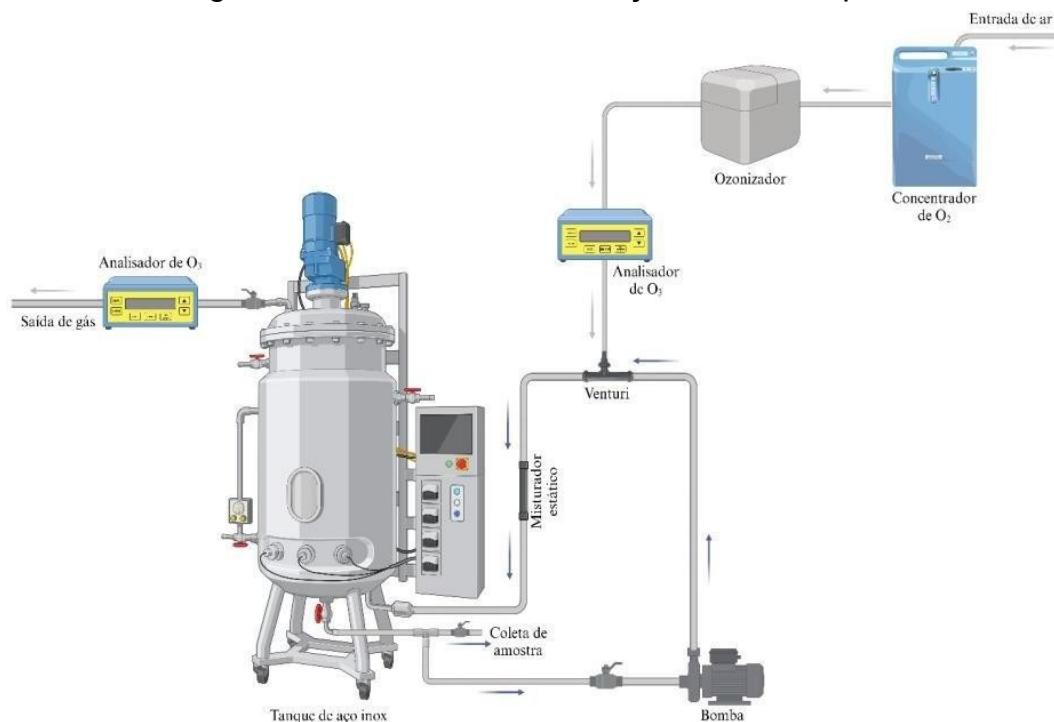
3.4 ENSAIOS DE OZONIZAÇÃO EM ESCALA PILOTO

Com o intuito de validar os experimentos em escala de bancada realizou-se um avanço de maturidade tecnológica de TRL 4 para TRL 5 através de ozonização de AP sintética em escala piloto. Neste estudo, avaliou-se o potencial de degradação de AB e CHC. O preparo das soluções sintéticas de água produzida ($V = 25\text{ L}$) foi realizado conforme descrito na seção 3.1.

A unidade piloto, representada na

Figura 12, foi projetada e construída pela empresa Albrecht Equipamentos Industriais Ltda. O sistema é composto por um reator de 80 L de capacidade total, com entrada e saída de líquido posicionadas na base e de uma saída superior destinada à desgaseificação. A recirculação da solução de água produzida sintética é realizada por meio de uma bomba centrífuga, que opera com vazão volumétrica de $21 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, conduzindo o fluido através de uma tubulação de aço inoxidável com diâmetro de $\frac{3}{4}$ polegada.

Figura 12 - Sistema de ozonização em escala piloto



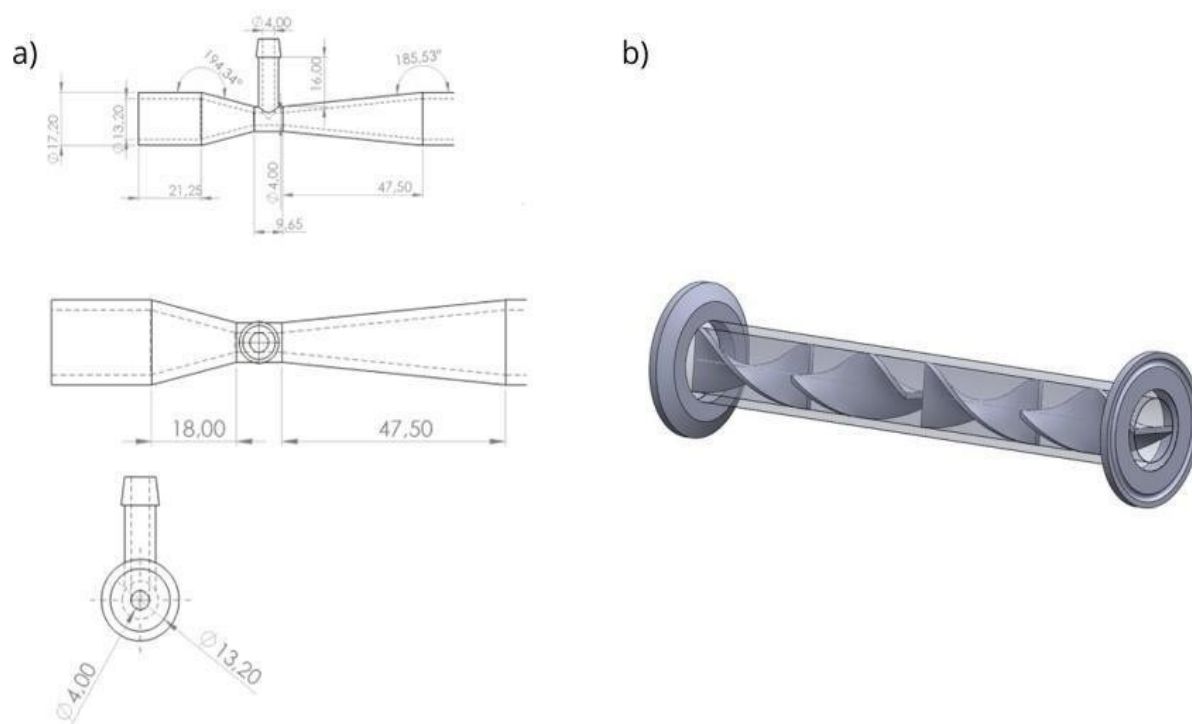
Fonte: da Costa et al. (2024).

A geração de ozônio foi realizada por meio de um ozonizador do modelo BRO3 Plus 4, da empresa Brazil Ozônio, operando com oxigênio concentrado fornecido por um concentrador da marca Lumiar Healthcare, modelo Mercury. O gás ozônio foi injetado em um injetor do tipo Venturi (

Figura 13a), acoplado à tubulação, apresentando uma vazão de 3 NL/min e concentração de 74 mg/L na fase gasosa. Após a injeção, a água produzida sintética seguiu para um misturador estático do tipo Kenics (Figura 13b), confeccionado em aço inoxidável, com comprimento de 0,2 metros e diâmetro interno equivalente ao da tubulação principal. Esse dispositivo é composto por múltiplas lâminas internas que promovem a dispersão e homogeneização do ozônio no fluxo líquido.

A influência da temperatura na cinética de degradação foi avaliada em águas produzidas sintéticas contendo CHC e AB, preparadas conforme os tópicos 3.1.1 e 3.1.2. Nos ensaios com AB, o pH foi ajustado e mantido em 8, sendo realizados experimentos a 10, 25 e 40 °C. Para o CHC, os testes foram conduzidos em pH 12, a 25 e 40 °C, em unidade piloto. Todos os ensaios tiveram duração de 120 min, com coletas em intervalos de 5 a 120 min, e posterior análise por cromatografia líquida.

Figura 13 – a) Esquema com as dimensões (em mm) do Venturi. b) Esquema geométrico do misturador estático tipo Kenics. Ambos instalados na tubulação de recirculação de AP no sistema de ozonização em escala piloto



Fonte: da Costa et al. (2024).

3.5 QUANTIFICAÇÃO DOS ANS

Dois métodos de quantificação de degradação foram aplicados durante os experimentos: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), e a Cromatografia Líquida (LC).

Para a quantificação de ANs por FTIR, 50 mL de amostra após a ozonização é coletada e inserida em um banho a 60 °C para extinguir a reação. Posteriormente, a fase orgânica é filtrada com um filtro analítico com sulfato de sódio (Na_2SO_4), para a remoção da umidade residual. O filtrado foi recolhido em um balão de 10 mL, e para garantir que toda a amostra foi coletada, tanto o frasco e o filtro são lavados com n-heptano até completar o volume do balão (10 mL).

Posteriormente, a fase orgânica é filtrada com um filtro analítico com sulfato de sódio (Na_2SO_4), para a remoção da umidade residual. O filtrado é recolhido em um balão de 10 mL, e para garantir que toda a amostra foi coletada, tanto o frasco e o filtro são lavados com n-heptano até completar o volume do balão (10 mL). A

amostra devidamente tratada foi analisada através de leitura da absorbância no FTIR no comprimento de onda de 1708 cm^{-1} , utilizando uma curva de calibração apresentada na Figura A1.

Com o intuito de poder utilizar um regime contínuo de ozonização para o estudo da cinética do processo, uma nova metodologia para a quantificação dos ANs foi desenvolvida através da utilização de um equipamento de cromatografia líquida (Shimadzu LC-2060C). Através desta análise, o volume de amostra necessária para quantificação é consideravelmente menor. A quantificação por LC mostrou-se uma técnica promissora, devido a velocidade de preparo da amostra, baixo volume requerido e rápida análise. A presença de sal nos APs consistia em um desafio a ser superado para utilização de LC na quantificação de ANs na água produzida, visto que o sal poderia danificar o aparelho.

Para tanto, 2 mL de amostra foram coletadas em cada ponto da cinética analisada, e deixada em banho a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para interromper a reação. Posteriormente a amostra foi diluída 10 vezes. Essa diluição de 1:10 feita com a solução salina foi necessária para atender os limites de concentração de leitura do LC ($[\text{ANs}] = 60\text{ mg/L}$). Em seguida, a amostra foi filtrada através de membrana de nylon hidrofílico ($0,22\text{ }\mu\text{m}$) previamente à análise.

Com a amostra extraída, a leitura da área do pico foi feita no LC. A curva de calibração foi feita na faixa de 5 a 60 mg/L , as curvas foram feitas em triplicata para o AB, CHC e a sua mistura equimolar, conforme Figuras A2, A3 e A4.

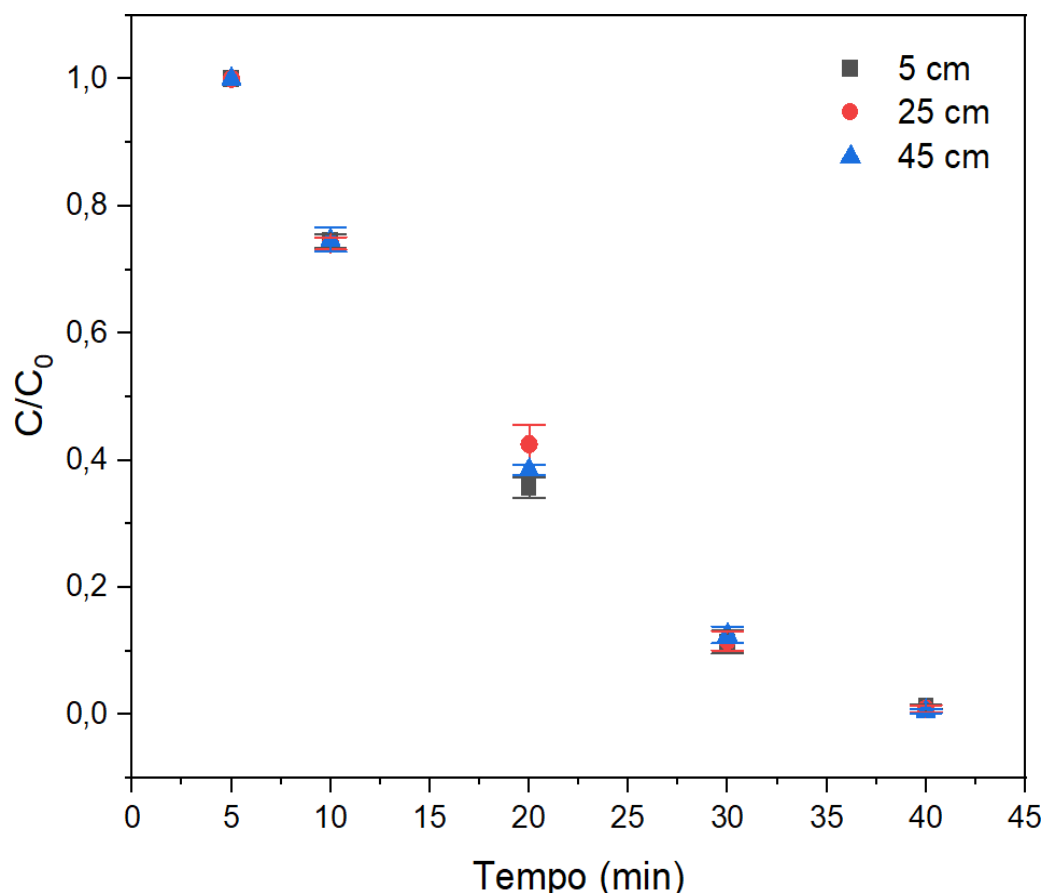
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios experimentais que avaliaram a cinética de ozonização da água produzida sintética, sob influência de diversos fatores como, pH, concentração de sal, mistura multicomponente, tempo de ozonização e efeito da presença de sequestradores.

4.1. AVALIAÇÃO DA HOMOGENEIDADE DA REAÇÃO AO LONGO DA ALTURA DO REATOR

Nos primeiros 10 minutos de experimento, a torneira posicionada a 25 cm de altura da base do reator apresentou uma taxa de degradação ligeiramente mais rápida, com uma eficiência aproximadamente 11,4% superior em comparação às demais alturas analisadas. No entanto, conforme demonstrado na Figura 11, ao término do ensaio cinético, todas as configurações de altura atingiram eficiências superiores a 99,0% na degradação. Diante desses resultados, optou-se pela utilização da torneira com altura de 5 cm nos experimentos subsequentes, uma vez que apresentou valores de degradação levemente inferiores, favorecendo a adoção de um critério experimental mais conservador e rigoroso.

Figura 14 – Cinética da degradação do CHC com ozônio, avaliando diferentes pontos de coleta da amostra. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L

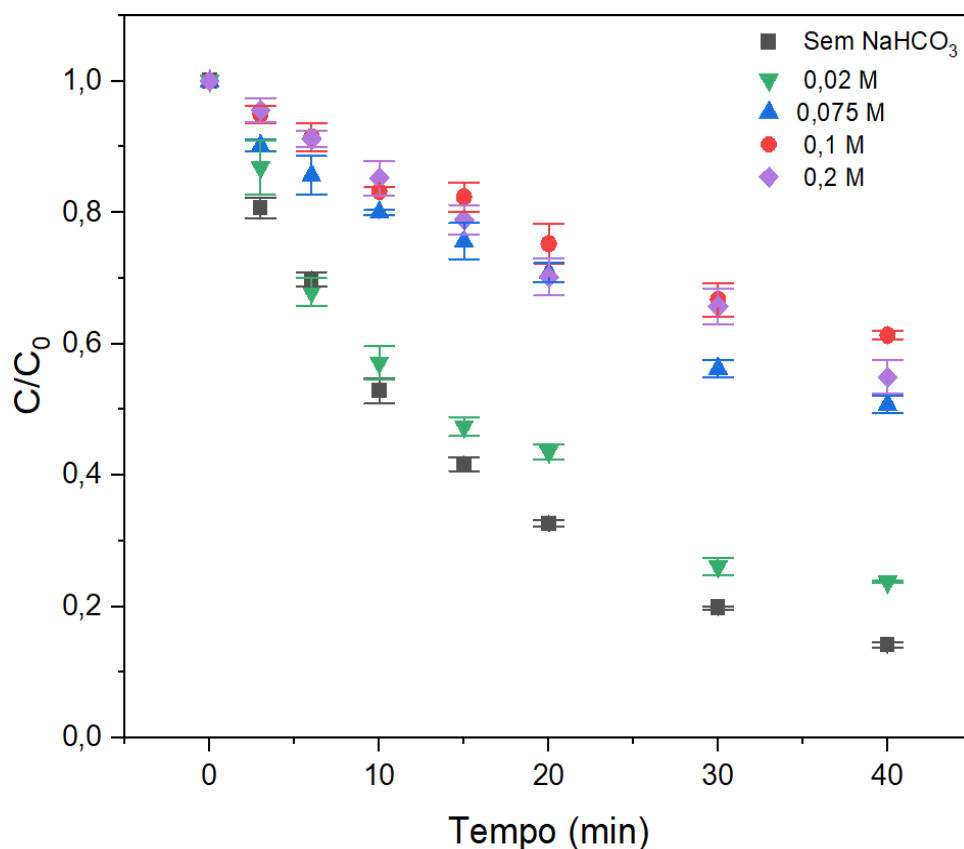


Fonte: O Autor (2025)

4.2 AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DAS REAÇÕES DIRETAS E INDIRETAS DE OXIDAÇÃO

Para o estudo da ozonização de ANs por meio do mecanismo de reação direta, as reações via radicais (reação indireta) devem ser eliminadas. Um agente sequestrante de radicais comumente utilizado, o bicarbonato de sódio (NaHCO_3), foi aplicado para esse propósito. Os sequestrantes de radicais são substâncias químicas que consomem os radicais gerados durante a reação. Os experimentos foram conduzidos em diferentes concentrações de bicarbonato. Os resultados acerca da cinética de degradação da solução de AP sintética contendo CHC, com diferentes concentrações de bicarbonato de sódio, podem ser visualizados na Figura 15.

Figura 15 – Cinética da degradação do CHC com ozônio avaliando o efeito da concentração do sequestrante (NaHCO_3), nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L



Fonte: O Autor (2025)

Através da análise das diferentes concentrações de agente sequestrante, é possível observar que o aumento da concentração de NaHCO_3 reduz a degradação do CHC. Com 0,02 M de sequestrante uma degradação de 76,3% deste AN, enquanto em 0,075 M, 0,1 M e 0,2 M apresentou 49,3%; 24,8% e 45,5% de eficiência de degradação, respectivamente. No estudo de Al-Jibouri; Wu e Upreti (2015) a degradação de solução de AP sintética contendo uma mistura de ANs comerciais foi 13,3% menos eficiente na presença de 0,02 M de NaHCO_3 , em pH 8,5. Neste estudo, o aumento da concentração de sequestrantes não ocasionou mudanças significantes na degradação dos ANs. De forma semelhante, no estudo conduzido por Afzal *et al.* (2015), foram realizados experimentos utilizando bicarbonato de sódio como agente inibidor de radicais, empregando o ácido ciclohexanoacético como composto modelo da AP sintética em pH 9. Os resultados indicaram que a adição de bicarbonato, isoladamente, não foi suficiente para inibir significativamente a degradação do ácido naftênico. Os autores atribuíram esse resultado à insuficiência das concentrações de bicarbonato, 10 mM, utilizadas para

sequestrar completamente os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerados durante o processo de tratamento (Afzal *et al.*, 2015).

Através da análise da Figura 15, pode-se inferir que a degradação de CHC diminuiu conforme aumentou-se a concentração do agente sequestrador, até a concentração de 0,1 M. Tal concentração pode ser adotada como a concentração limite para garantir que o meio reacional opera sem reações radicalares, mantida posteriormente constante para os demais experimentos com sequestrantes. Estes resultados indicam uma predominância pela reação indireta na degradação de CHC. Como somente 24,8% da concentração inicial de CHC foi degradada na reação de ozonização com sequestrantes, é possível concluir que esse AN possui uma preferência ao mecanismo de reação indireto com o ozônio.

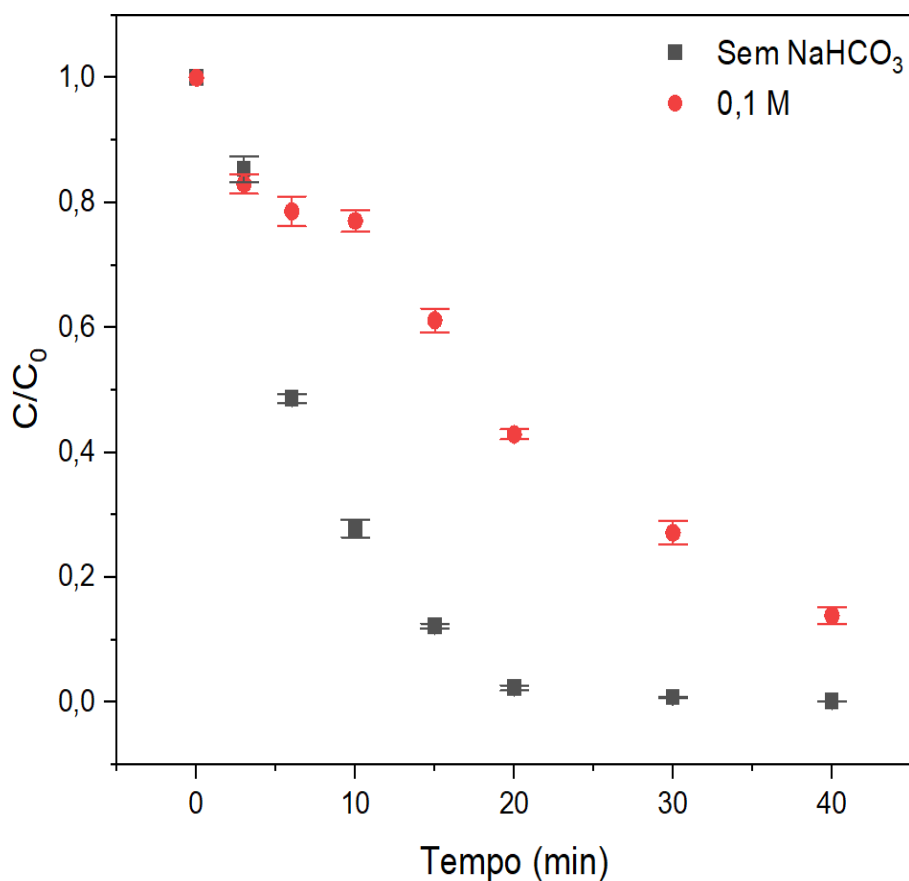
Com o objetivo de determinar o mecanismo predominante na ozonização do AB, foi realizada a análise cinética de sua degradação na presença de 0,1 M de bicarbonato de sódio. Como foi feita a otimização da concentração de sequestrante com CHC não foi necessário fazer o mesmo teste para AB.

Os resultados, apresentados na Figura 16, demonstram que a degradação de AB via ozonização na ausência do sequestrador apresentou eficiência de 98,3%, enquanto, com a adição de 0,1M de NaHCO_3 , resultou em uma degradação de AB de 87,7%. O decréscimo de 10,6% na eficiência da degradação, quando comparada à mesma reação com CHC em presença de sequestrador, e (decrécimo de 51,46% na degradação em relação à ausência de sequestrante) permite inferir que o AB reage predominantemente via reação direta com ozônio.

O motivo principal para essa preferência está na presença do anel aromático do AB que causa o efeito de ressonância na molécula. Segundo Zhong; Cui; Yu, (2017), esta reação depende em grande parte das propriedades doador/retirador de elétrons do grupo funcional ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), este sendo um forte grupo retirador de elétrons, o que resulta em uma posição *orto/para* mais deficiente em elétrons em comparação com a posição *meta* e, portanto, a posição *meta* é a primeira a sofrer uma reação de adição. Desta forma, quando ocorre a reação entre o ozônio e o AB, o grupo eletrofílico preferencialmente ataca a posição *meta*. Neste mesmo estudo são discutidos os possíveis mecanismos entre AB e o ozônio. O mecanismo proposto pode ser dividido em três etapas principais: a primeira etapa é a hidroxilação do AB pelo mecanismo de Criegee. Na segunda, os produtos de hidroxilação do AB são oxidados para gerar compostos com anel aberto, gerando

compostos carbonílicos insaturados. Na terceira etapa, os aldeídos de cadeia curta e os ácidos carboxílicos são formados. Quanto à mineralização, os aldeídos de cadeia curta e os ácidos carboxílicos são finalmente transformados em CO_2 e H_2O .

Figura 16 – Cinética da degradação do AB com ozônio avaliando o efeito da concentração do sequestrador (NaHCO_3), nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L



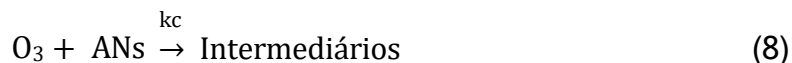
Fonte: O Autor (2025)

Com os resultados apresentados conclui-se que o AB tem a predominância pela reação direta com o ozônio, visto que moléculas com um anel aromático e um grupo retirador de elétrons, como o ácido carboxílico, conseguem reagir com o ozônio pelo mecanismo de Criegee. Isso faz com que a molécula não seja de forma majoritária dependente de íons hidroxila para ser degradada e, portanto, possua menor dependência do pH da AP.

4.2.1 Determinação da constante cinética da reação direta

Conforme mencionado anteriormente, o ozônio pode oxidar poluentes orgânicos na água por meio de duas vias: reações diretas e indiretas.

No caso da ozonização de ANs, a reação geral entre ozônio e ácidos naftênicos que forma os intermediários é representada pela Equação 8, que represente o mecanismo proposto Staehelin e Holgné, (1982) .



Onde k_c é a constante de taxa para a ozonização entre ozônio molecular e ANs. Para investigar a cinética da ozonização direta de ANs, as reações foram conduzidas na presença de bicarbonato de sódio 0,1 M, um agente sequestrante dos radicais hidroxila, empregado com o intuito de eliminar reações radicalares.

De acordo com a reação geral a taxa de ozonização direta (Equação 9) de ANs pode ser expressa como:

$$-\frac{dC_{ANs}}{dt} = k_c C_{ANs} \quad (9)$$

Onde C_{ANs} é a concentração de ANs, e k_c é a constante aparente de reação. A Equação 9 pode ser integrada para gerar um modelo cinético de pseudo-primeira ordem, conforme Equação 10.

$$-\int_{C_0}^{C_t} \frac{dC_{ANs}}{C_{ANs}} = \int_0^t k_c dt \quad (10)$$

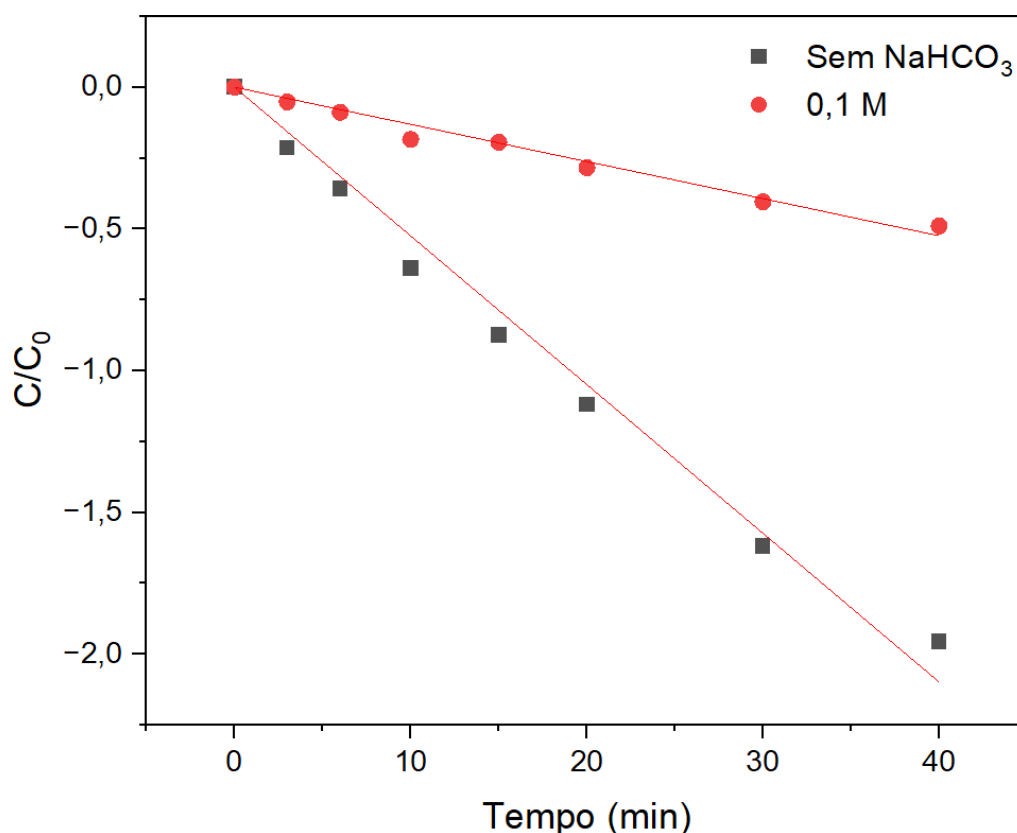
Onde C_0 e C_t são a concentração inicial e no tempo t do contaminante.

A Equação 11 é resultante da integração da Equação 10.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_c t \quad (11)$$

De acordo com a Equação 11, a relação de $\ln(C_t/C_0)$ e o tempo de reação deve ser uma linha reta, onde a inclinação equivale a k_c . O efeito do sequestrador para o CHC e AB foi plotado de acordo com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, e os resultados podem ser ilustrados nas Figura 17 e 18.

Figura 17 – Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando a concentração do sequestrador (NaHCO_3) na degradação de CHC, nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L



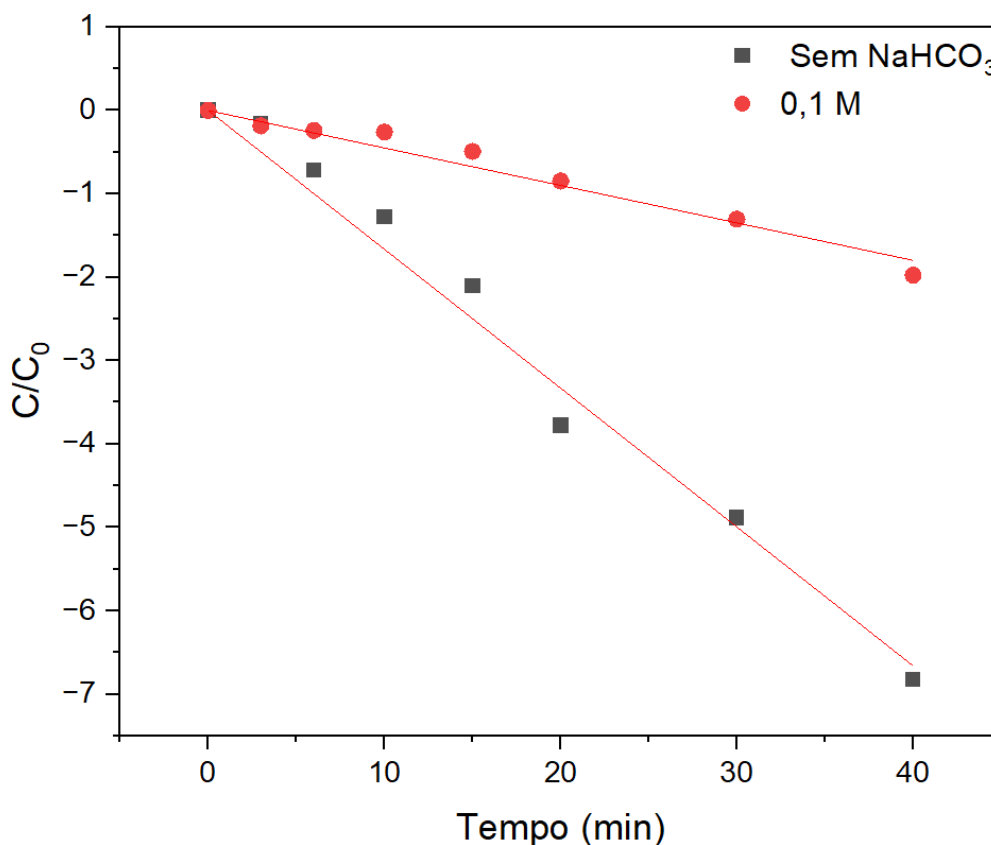
Fonte: O Autor (2025)

Através da análise da Figura 17, pode-se inferir que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem se ajustou bem aos dados experimentais do CHC, avaliando o AN sem o sequestrador e com a adição de 0,1M. No ensaio sem a presença de sequestrante, o modelo demonstrou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,993, com uma constante cinética aparente (k_c) de $0,052 \pm 0,001 \text{ min}^{-1}$ e um tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de 13,33 minutos. Já com a adição do sequestrante, os valores obtidos foram: R^2 de 0,990, k_c de $0,013 \pm 0,0004 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2}$ de 52,90 minutos. Esses resultados indicam a adequação do modelo cinético para descrever a degradação do CHC nas condições estudadas.

A constante k_c apresenta uma redução significativa com o aumento da concentração de bicarbonato de sódio. Esse comportamento evidencia que a velocidade de degradação dos contaminantes orgânicos é menor na presença do sequestrante no meio, o que sugere uma dependência do mecanismo indireto no processo de degradação do CHC. Ainda, observando os tempos de meia-vida das

duas cinéticas, sugere-se que o AN degrada 4 vezes mais devagar se só tiver a influência do mecanismo direto.

Figura 18 – Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando a concentração do sequestrador (NaHCO_3) na degradação de AB, nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L



Fonte: O Autor (2025)

Ao avaliar o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os resultados de degradação do AB, pode-se inferir que o modelo se mostrou congruente com os dados experimentais. No ensaio sem a presença de sequestrante, o modelo demonstrou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,992, com uma constante cinética aparente (k_c) de $0,1665 \pm 0,006 \text{ min}^{-1}$ e um tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de 4,16 minutos. Já com a adição do sequestrante, os valores obtidos foram: R^2 de 0,982, k_c de $0,045 \pm 0,0002 \text{ min}^{-1}$ e $t_{1/2}$ de 15,41 minutos.

A constante k_c foi relativamente menor com o aumento da concentração de bicarbonato de sódio, indicando que existe uma influência na velocidade de degradação dos contaminantes orgânicos na presença de sequestrador no meio

reacional. Ao contrário do CHC, essa influência não é tão impactante. O AB tem uma tendência a reagir com o ozônio pelo mecanismo direto, devido a sua estrutura aromática. Ao se observar os tempos de meia-vida das cinéticas a degradação do AB, pode-se verificar que a presença do agente sequestrador aumenta o tempo de meia vida em duas vezes, quando comparado aos resultados obtidos sem o sequestrador. Tal fato demonstra que, apesar de existir ainda uma parte da reação que é degradada pelo mecanismo indireto no AB, a reação de degradação predominante neste caso é via mecanismo direto.

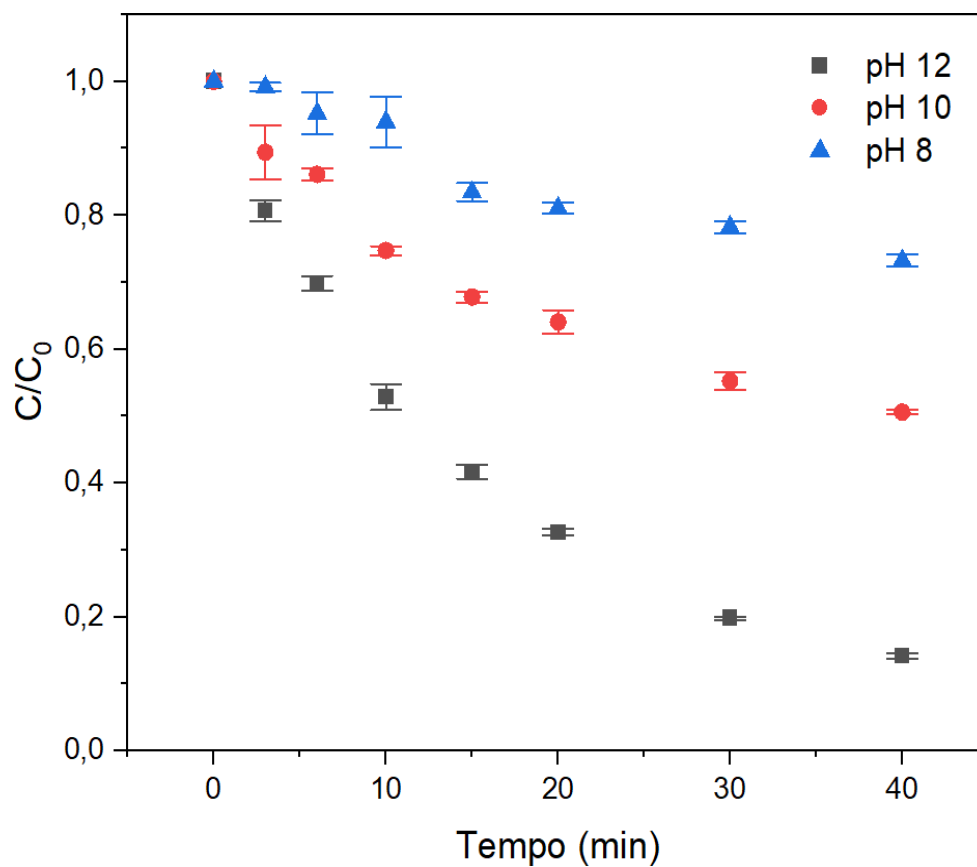
4.3 EFEITO DO PH NA DEGRADAÇÃO DE ANS

Com o objetivo de determinar o efeito do pH na cinética de degradação de ANs da água produzida, ensaios experimentais foram conduzidos utilizando as soluções sintéticas contendo CHC, AB. Somente o pH inicial foi considerado nos resultados, uma vez que o sistema de ozonização é mantido fechado durante a operação, o que impossibilitou a análise do pH ao longo do processo. Os resultados para o CHC podem ser visualizados na

Figura 19.

A degradação de CHC foi diretamente proporcional ao pH, sendo a maior remoção (85,5%) obtida em pH 12. Esse aumento na degradação conforme o aumento do pH foi também observado nos estudos de Afzal et al. (2015), onde os experimentos de ozonização foram realizados em pH 3 e pH 9, e uma reatividade menor foi obtida no pH mais ácido. De maneira análoga, Jibouri *et al.* (2015) também reportaram um aumento da eficiência de degradação de ANs em pHs mais básicos, devido a maior geração de radicais hidroxilas em meios alcalinos. A dependência da eficiência da degradação com o pH se dá pelo fato de que CHC reage com o ozônio preferencialmente pela reação indireta, onde o ozônio se dissocia na presença de $\cdot\text{OH}$ para formar $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$ e uma decomposição adicional via $\text{O}_3\cdot^-/\text{HO}_3\cdot^-$ resulta na formação de $\cdot\text{OH}$ (Shahidi, Roy e Azzouz, 2015).

Figura 19 – Cinéticas da degradação do CHC com ozônio avaliando o efeito do pH. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L

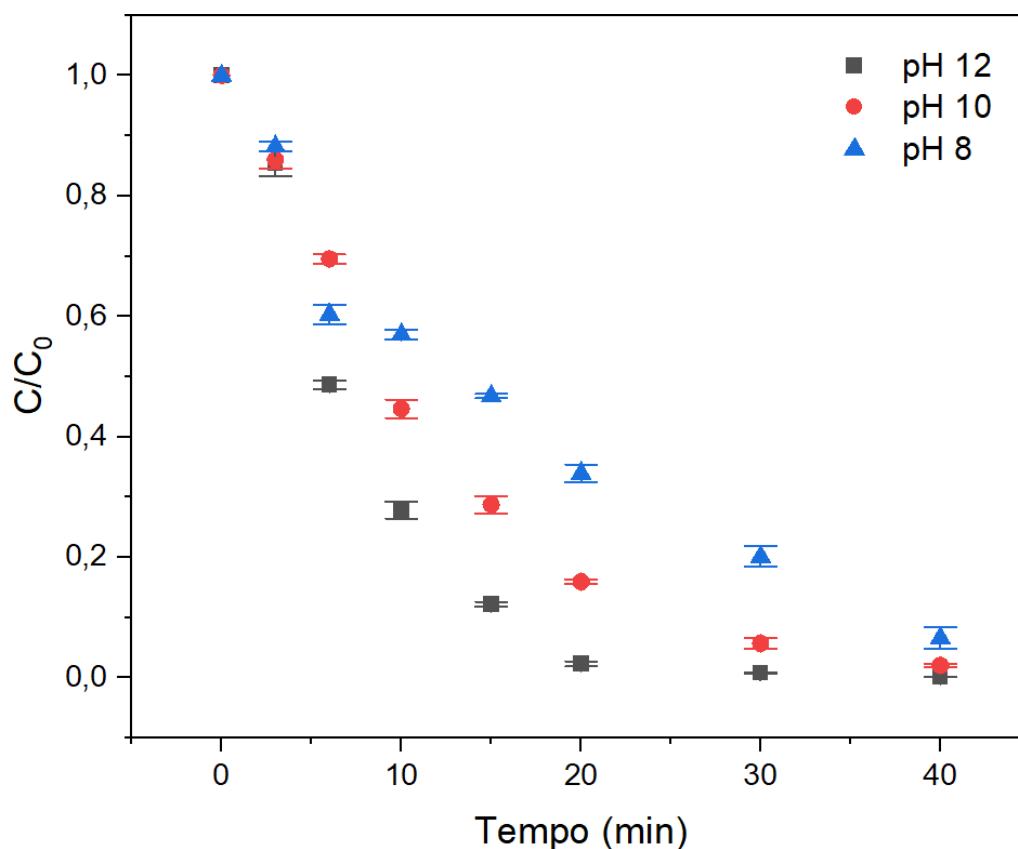


Fonte: O Autor (2025)

Para a investigação do efeito do pH na degradação do AB, experimentos de ozonização em diferentes pHs também foram realizados. Os resultados são ilustrados na

Figura 20. Nota-se, a partir da avaliação da eficiência de degradação de AB, que a alteração do pH não afeta sua remoção, mas afeta a velocidade da degradação, atingindo 99,3% em pH 12, e valores próximos em pH 10 e pH 8: 99,1% e 97,1%, respectivamente.

Figura 20 – Cinéticas da degradação do AB com ozônio avaliando o efeito do pH. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L



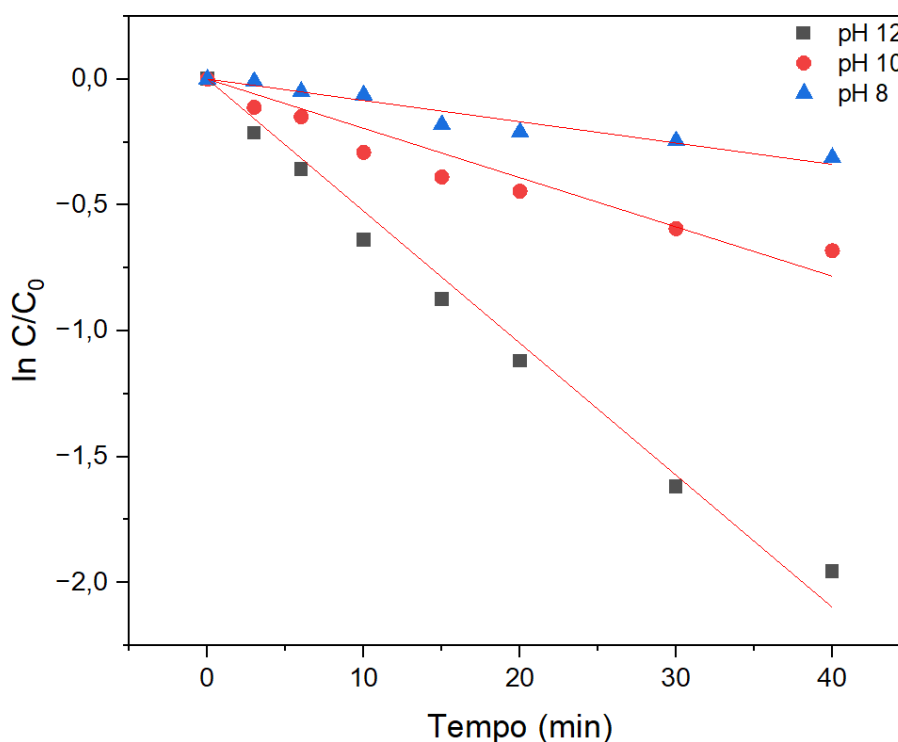
Fonte: O Autor (2025)

Os resultados obtidos nesses experimentos vão de acordo com o trabalho de Huang *et al.* (2015), onde a reação de ozonização de AB foi estudada em pH 2 e 3, resultando em uma eficiência de degradação de 85% de AB em 10 minutos de reação. Tal resultado pode ser vinculado ao fato de que o processo típico de reação do ozônio com compostos aromáticos é a hidroxilação, uma substituição eletrofílica. Durante a reação química, há formação de intermediários fenólicos que são responsáveis por promover a produção de íons hidroxila. Resultados similares foram também obtidos por Zhong; Cui; Yu (2017), que demonstram que a reação de ozonização com compostos aromáticos depende por grande parte das propriedades eletrón doadora/retiradora do grupo funcional, não sendo assim dependente do pH.

4.3.1 Determinação da constante cinética em relação à variação do pH

A avaliação da constante cinética da degradação dos ácidos CHC e AB para três valores de pH da AP sintética foi realizada visando a determinação do efeito do pH na velocidade de reação. Os resultados obtidos para a determinação destes parâmetros cinéticos são ilustrados pelas Figura 21 e 22.

Figura 21 – Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando o pH na degradação de CHC. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L



Fonte: O Autor (2025).

A análise dos resultados obtidos permite inferir que o modelo cinético de pseudo-primeira ordem se ajustou bem aos dados experimentais de degradação do CHC, nos três diferentes valores de pH. Os valores de R^2 , k_c e do tempo de meia-vida podem ser observados na

Tabela 8.

Tabela 8 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de CHC em diferentes condições de pH

pH	R ²	kc (min ⁻¹)	Tempo de meia-vida(min)
12	0,994	0,0525 ± 0,002	13,2
10	0,973	0,0196 ± 0,0012	35,41
8	0,974	0,0085 ± 0,0005	81,81

Fonte: O Autor (2025).

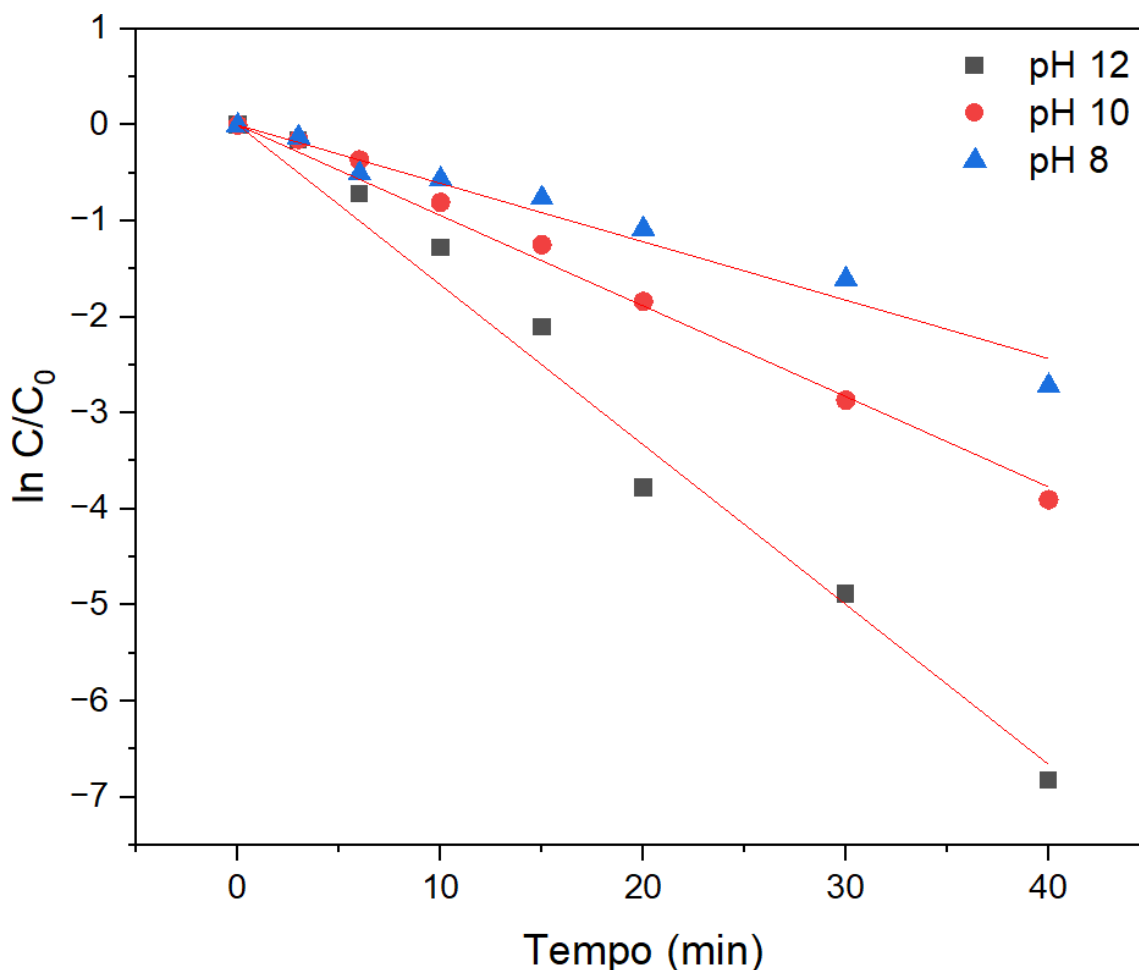
Observando os valores do tempo de meia-vida, em pH 8 o CHC degrada cerca de duas vezes mais lentamente comparado ao pH 10, e seis vezes mais devagar se comparado ao pH 12. Ao observar a constante kc, é possível concluir que a constante de velocidade de reação aumenta conforme há um incremento no valor do pH da AP sintética, indicando que a velocidade de degradação dos contaminantes orgânicos se eleva à medida que o pH aumenta. Tal fato evidencia que a degradação do CHC se dá predominante pelo mecanismo indireto, que precisa da presença dos íons hidroxila, os quais se formam mais facilmente em meios mais básicos. De maneira similar, a cinética de pseudo-primeira ordem também demonstrou um bom ajuste aos dados experimentais de degradação do AB. Os valores de R², kc e do tempo de meia-vida podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de AB em diferentes condições de pH

pH	R ²	kc (min ⁻¹)	Tempo de meia-vida(min)
12	0,992	0,166 ± 0,006	4,16
10	0,996	0,0943 ± 0,002	7,35
8	0,984	0,061 ± 0,003	11,39

Fonte: O Autor (2025)

Figura 22 – Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando o pH na degradação de AB. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L



Fonte: O Autor (2025)

Os valores de k_c diminuem conforme há a redução no pH da AP, com aproximadamente 10% e 20% de diminuição do pH 12 para os valores de 10 e 8, respectivamente. Isso mostra que a que a velocidade de degradação do AB não é afetada tal como ocorreu com o CHC. Esses resultados condizem com os resultados obtidos anteriormente com a cinética do sequestrante, mostrando que o AB se degrada preferencialmente pelo mecanismo direto envolvendo o ozônio, sem a predominância da necessidade de íons hidroxila. Resultados similares foram observados no trabalho de Huang et al. (2015) e nos mecanismos propostos por Zhong; Cui; Yu (2017).

4.4 EFEITO DA DA CONCENTRAÇÃO DE SAL NA DEGRADAÇÃO DE ANS

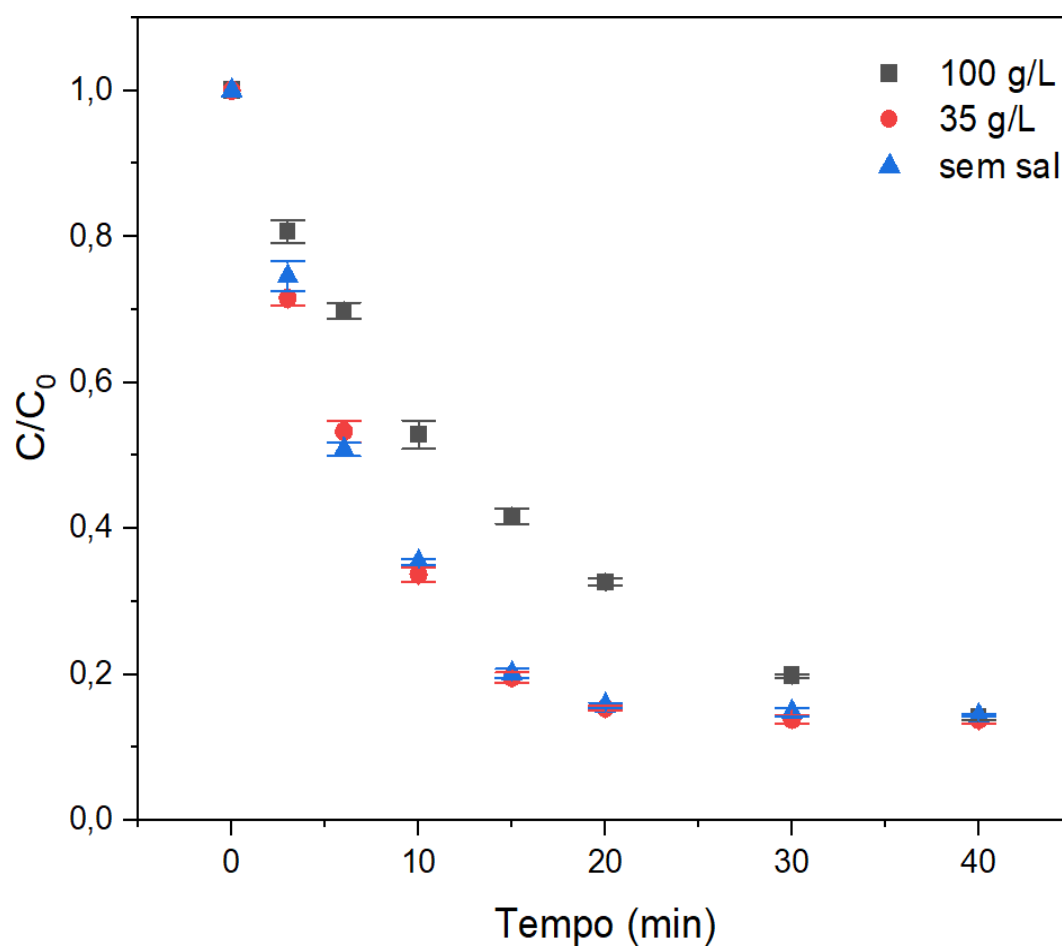
A presença de sais é inerente à composição da água produzida de plataformas *offshore*, com concentrações que variam conforme as características específicas de cada reservatório. No entanto, grande parte dos estudos sobre ozonização é conduzida em sistemas simplificados contendo exclusivamente ANs como compostos-alvo. Nesse contexto, torna-se fundamental avaliar a influência dos sais na eficiência do processo de ozonização, a fim de compreender melhor sua aplicabilidade em condições reais. O sal em maior abundância na AP é o NaCl, que em meio aquoso se decompõe formando íons cloreto (Cl^-), que é um ânion inorgânico, e que pode dificultar a mineralização de compostos orgânicos na ozonização (Yuan *et al.*, 2022).

Os resultados apresentados na Figura 23 permitem inferir que o aumento de NaCl diminui a velocidade da degradação do AN. Para o caso do CHC, uma concentração de 100 g/L na AP levou cerca de pouco mais de 30 minutos para chegar a aproximadamente 80% de degradação. Quando outras concentrações de sal foram avaliadas, como 35 e 0 g/L, pode-se observar que a mesma eficiência de degradação foi atingida em 15 minutos. Uma hipótese que explica esta diferença está no fato de que ao sequestrar radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), os íons cloreto impedem que esses radicais reajam com os ANs (Boncz *et al.*, 2005; Liao, Kang e Wu, 2001). Outra explicação pode ser pela reação secundária entre Cl^- e $\bullet\text{OH}$, formando ClOH^- (Equação 12). O excesso de sal pode levar a reação de íons cloreto entre si, produzindo Cl_2 , conforme demonstrado na Equação 13. O Cl_2 possui um potencial de redução menor (2,0 V) ao íon hidroxila (2,8V), dificultando a mineralização de compostos orgânicos (Ran *et al.*, 2024).



A similaridade nos valores de eficiência de degradação, tanto na ausência de NaCl quanto com uma concentração de 35 g/L, pode indicar que a eficiência da degradação do CHC não é afetada de forma linear pela quantidade de sal. Porém a presença do sal influencia a cinética, diminuindo a velocidade da degradação.

Figura 23 - Cinéticas da degradação do CHC com ozônio avaliando o efeito da concentração de sal. Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, pH = 12, V = 1 L

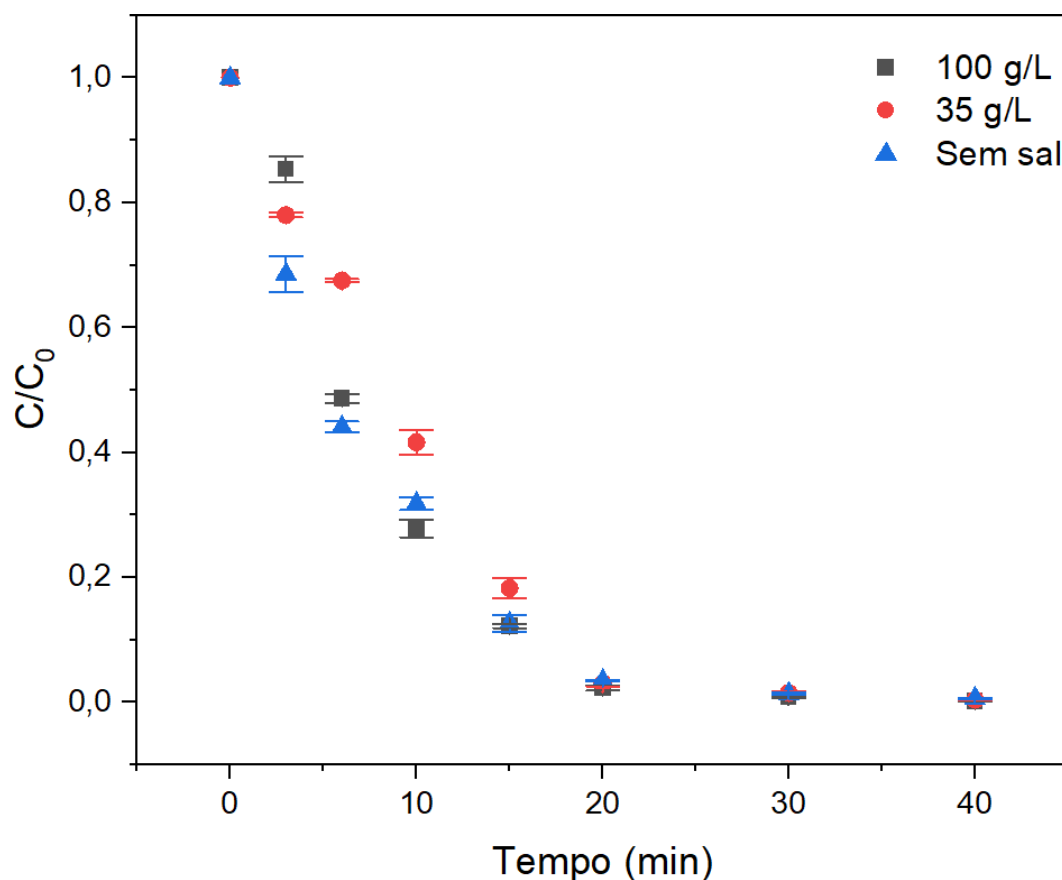


Fonte: O Autor (2025)

De maneira similar, a análise da influência da concentração salina na eficiência de remoção por ozonização no AB foi realizada, conforme apresentado na

Figura 24. A degradação deste ácido naftênico não foi afetada pela variação de concentração de sal, o que corrobora com a constatação do mecanismo direto de degradação que ocorre com este composto.

Figura 24 - Cinéticas da degradação do AB com ozônio avaliando o efeito da concentração de sal. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, pH = 12

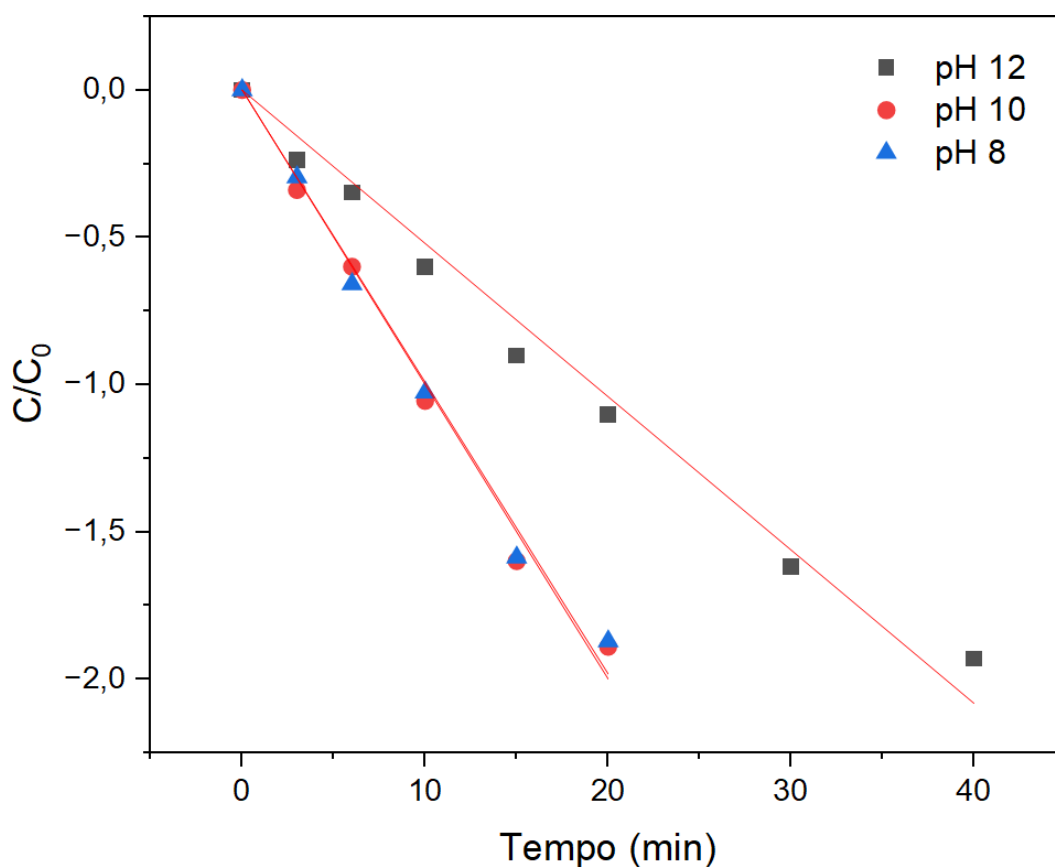


Fonte: O Autor (2025)

4.4.1 Determinação da constante cinética em relação à variação da concentração de sal

A avaliação da constante cinética de degradação dos ácidos CHC e AB em relação à variação da concentração de sal (NaCl) foi realizada com o objetivo do entendimento do efeito sequestrador de radical na reação. Inicialmente, analisou-se a degradação de CHC sob diferentes concentrações de sal, conforme apresentado na Figura 25.

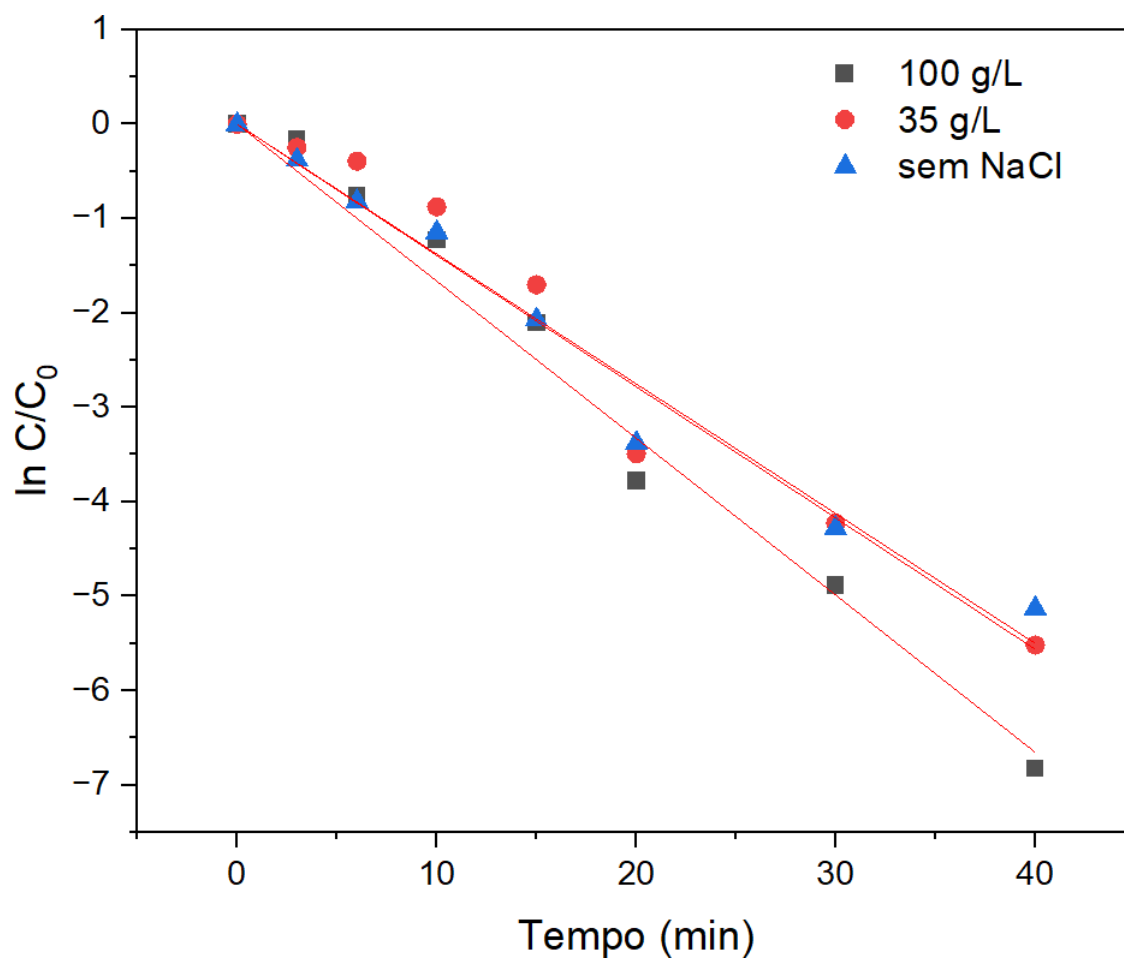
Figura 25 - Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando a concentração de sal na degradação de CHC. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, pH = 12



Fonte: O Autor (2025)

A análise do modelo cinético de pseudo-primeira ordem para os dados experimentais obtidos permite observar que houve um bom ajuste para o CHC. Para as concentrações de sal de 35 e 0 g/L, a cinética só foi somente considerada até 20 min, uma vez que, a partir deste tempo, os valores de degradação apresentaram-se constantes. Tal fato resulta em tempos de meia vida das cinéticas de degradação de 0 e 35g/L de sal duas vezes menor que para 100 g/L.

Figura 26 - Cinética de pseudo-primeira ordem avaliando a concentração de sal na degradação de AB. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, pH = 12



Fonte: O Autor (2025)

Tabela 10 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de CHC em diferentes condições de concentração de NaCl

Conc. de NaCl (g/L)	R ²	kc (min ⁻¹)	Tempo de meia-vida(min)
100	0,993	0,052 ± 0,002	13,31
35	0,997	0,010 ± 0,003	6,93
0	0,996	0,010 ± 0,003	6,99

Fonte: O Autor (2025)

Tabela 11 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de AB em diferentes condições de concentração de sal

[NaCl] (g/L)	R ²	k _c (min ⁻¹)	Tempo de meia-vida(min)
100	0,992	0,166 ± 0,006	4,17
35	0,982	0,139 ± 0,007	4,98
0	0,990	0,137 ± 0,005	5,04

Fonte: O Autor (2025)

Ainda, é possível verificar que a constante k_c para o AB não apresentou variação significativa conforme o aumento da concentração de sal em solução. Portanto, pode-se inferir que a velocidade de degradação dos contaminantes orgânicos não aumenta conforme se incrementa a concentração de sal no meio reacional.

O tempo de meia-vida para AB apresentou pouca variação no valor conforme o aumento da concentração de sal. O que condiz com os outros resultados que a concentração de sal não interfere com a velocidade de degradação dos ANs.

4.5 EFEITO DO PH NA DEGRADAÇÃO DA MISTURA DE ANS DA AP

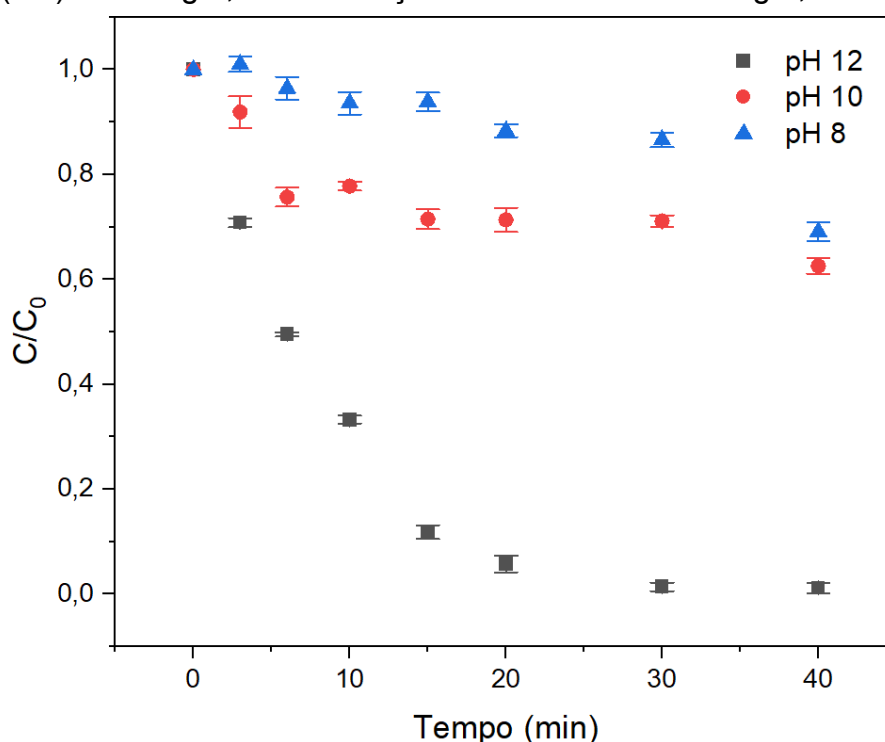
Para avaliar possíveis efeitos sinérgicos entre diferentes ácidos naftênicos e viabilizar o tratamento de águas produzidas sintéticas em pH mais baixos (8 e 10), realizaram-se ensaios de ozonização de uma mistura composta por ácido ciclohexanocarboxílico e ácido benzoico, em concentração equimolar e em três valores de pH (8, 10 e 12).

A degradação da mistura contendo CHC e AB, após um tempo de 40 min, em pH 12 atingiu 98,87% e 97,78%, respectivamente. Em pH 10, os valores de remoção foram reduzidos para 37,43% (CHC) e 31,04% (AB), enquanto em pH 8, as degradações observadas foram de 30,89% e 26,50%, respectivamente. Conforme ilustrado nas

Figura 27 e 28, verifica-se que, em pH 12, a ozonização promoveu uma degradação quase completa dos compostos em até 40 minutos de tratamento. Em contrapartida, nos pHs 10 e 8, a eficiência do processo foi inferior. Para o CHC

espera-se a perda da eficiência da degradação conforme a diminuição do pH, demonstrando que a reação de ozonização da mistura binária também acontece de forma indireta via oxidação por radicais hidroxilas. No entanto, conforme demonstrado na Seção 4.2, o AB apresenta preferência pela via direta de oxidação, atribuída ao efeito de ressonância conferido pelo anel aromático em sua estrutura. Contudo, quando avaliado em sistema binário, observou-se uma mudança no mecanismo predominante, com maior contribuição da via indireta na degradação.

Figura 27 - Cinéticas da degradação do CHC na mistura com ozônio avaliando o efeito do pH. Nas condições: Concentração inicial da mistura CHC:AB (1:1) = 500mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L

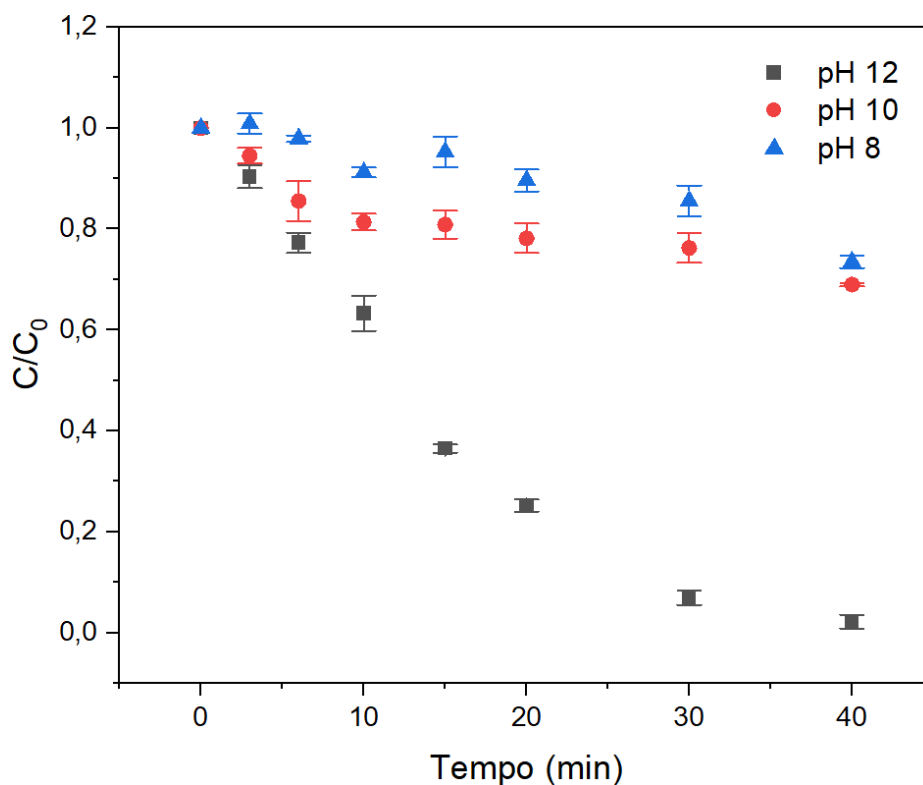


Fonte: O Autor (2025)

Uma possível explicação para a mudança da preferência da reação no AB pode ser através do intermediário descrito por Zhong; Cui; Yu (2017): ácido 3-hidroxibenzóico (3-OHBA). Este composto é formado após uma molécula de ozônio reagir com o AB e apresenta um grupo hidroxila ligado ao anel aromático. Considerando que a etapa de ajuste de pH envolve a adição de HCl, este pode atuar como catalisador ácido em uma reação de esterificação entre o grupo hidroxila presente no 3-OHBA e o CHC, resultando na formação de um novo intermediário, o qual impediria a hidroxilação do mecanismo de Criegee proposto

por Zhong *et al* (2017). Desta maneira, forçaria a molécula de AB ser degradada pelo método indireto.

Figura 28 - Cinéticas da degradação do AB na mistura com ozônio avaliando o efeito do pH. Nas condições: Concentração inicial da mistura CHC:AB (1:1) = 500mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L



Fonte: O Autor (2025)

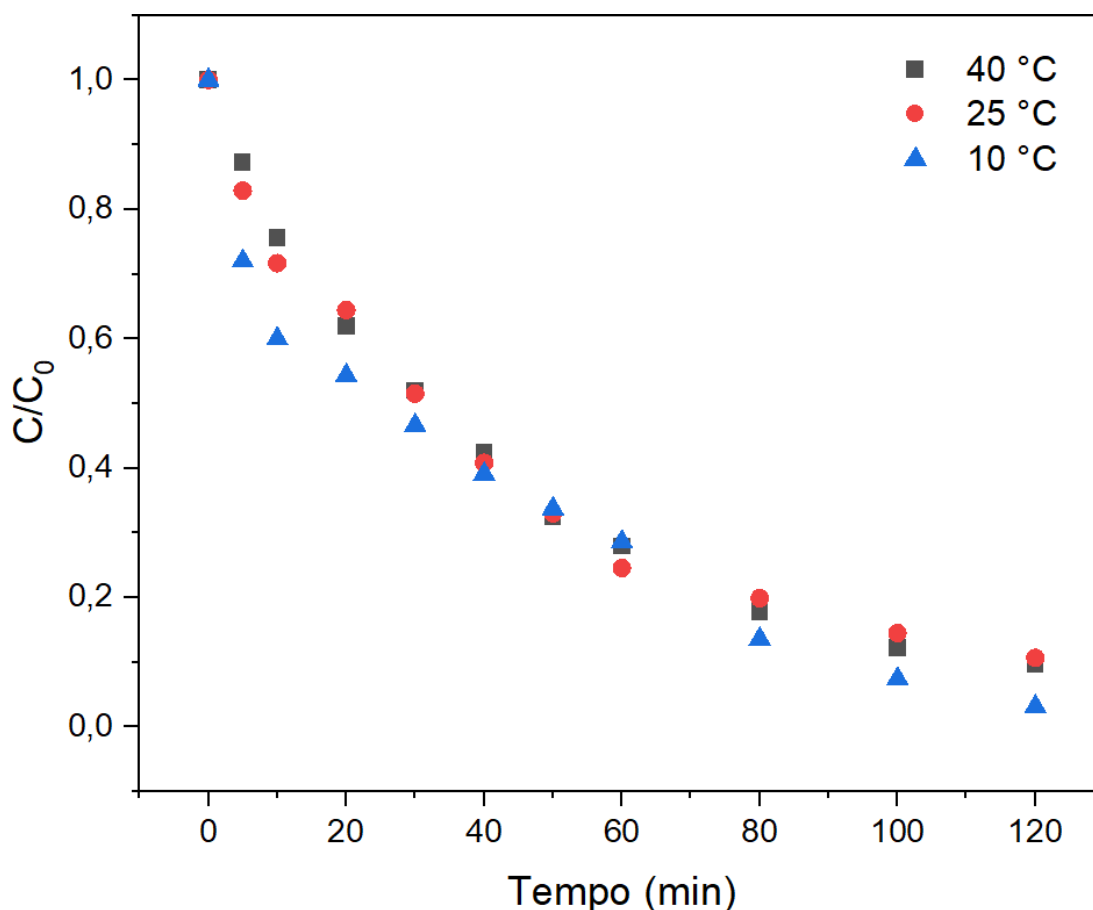
4.6 ENSAIO DE OZONIZAÇÃO EM ESCALA PILOTO

Com o avanço para TRL 5, os experimentos foram passados para a escala piloto onde foi possível aumentar significativamente o volume de efluente tratado. É importante ressaltar que, na unidade piloto, a potência do ozonizador é maior do que a utilizada nos protótipos de reação anteriores, resultando em uma concentração mais elevada de ozônio gerada na fase gasosa (74 mg/L). Levando isso em consideração, foram realizados quatro experimentos visando avaliar o efeito da temperatura na degradação do AB e do CHC.

Através da

Figura 29, pode-se observar que degradação de AB em 25 °C foi de 89,34% após 120 min de reação, enquanto, em 10 °C e 40 °C, foi de 96,87% e 90,39%, respectivamente.

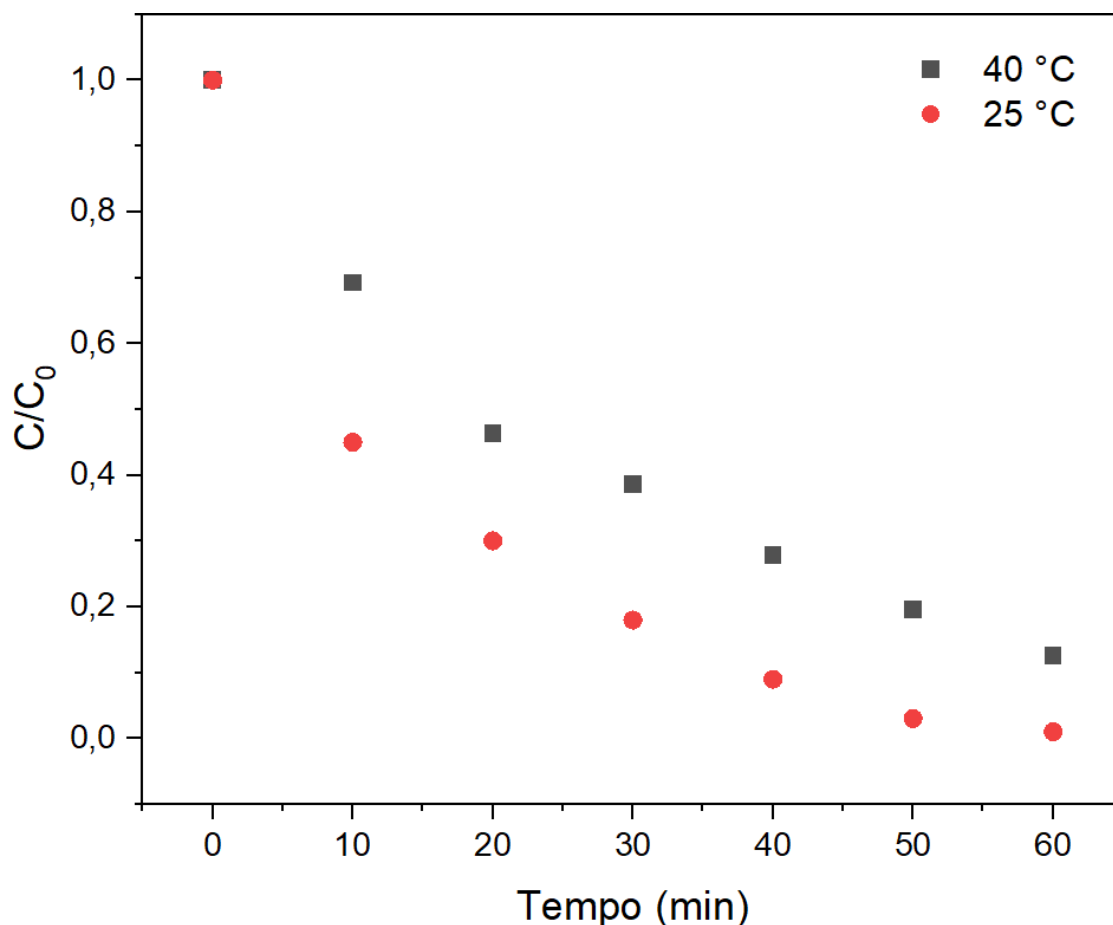
Figura 29 – Cinéticas da degradação do AB com ozônio em escala piloto avaliando o efeito da temperatura. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, pH = 8, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 25 L



Fonte: O Autor (2025)

De acordo com Sotelo *et al.* (1989), a ozonização é uma reação do tipo gás-líquido, e a taxa de oxidação dos ácidos naftênicos (ANs) depende da solubilidade do ozônio, que diminui com o aumento da temperatura. Assim, o aumento na taxa de oxidação e a redução da concentração de ozônio dissolvido são efeitos opostos na remoção dos ANs. Em consonância com esse mecanismo, observou-se para o ácido benzoico (AB) que, aos 10 °C, sua degradação foi 7,53 % mais eficaz do que aos 25 °C, enquanto, em 40 °C, praticamente não houve diferença nos resultados.

Figura 30 – Cinéticas da degradação do CHC com ozônio em escala piloto avaliando o efeito da temperatura. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, pH = 12, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 25 L



Fonte: O Autor (2025)

Para o ácido ciclohexanocarboxílico (CHC), os dados da Figura 30 evidenciam variação na eficiência de degradação: a 25 °C, atingiu-se degradação praticamente completa (99 %), enquanto, a 40 °C, foi de 87,45 %. Esse comportamento também está em acordo com os encontrados por Sotelo *et al.* (1989). Nas Tabela 12 e Tabela 13 estão apresentados os valores da constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem, bem como os coeficientes de determinação (R^2) e os tempos de meia-vida para as reações com o CHC e com o AB. Para ambos os ácidos naftênicos testados, o modelo de pseudo-primeira ordem apresentou bom ajuste aos dados experimentais. Além disso, observa-se que as taxas de reação aumentam à medida que a temperatura diminui.

Tabela 12 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de AB em diferentes condições de temperatura

Temperatura (°C)	R ²	kc (min ⁻¹)	Tempo de meia-vida (min)
40	0,988	0,0196 ± 0,0005	35,35
25	0,988	0,0185 ± 0,0007	37,46
10	0,965	0,0260 ± 0,002	26,65

Fonte: O Autor (2025)

Tabela 13 - Parâmetros do modelo de pseudo-primeira ordem para as cinéticas de ozonização de CHC em diferentes condições de temperatura

Temperatura (°C)	R ²	kc (min ⁻¹)	Tempo de meia-vida (min)
40	0,996	0,0190 ± 0,005	36,47
25	0,989	0,0670 ± 0,004	10,34

Fonte: O Autor (2025)

Observando-se os resultados de degradação em escala laboratorial constata-se que o desempenho em escala piloto para a degradação do AB foi inferior. Além disso, as taxas de reação encontradas foram menores em comparação com os ensaios em bancada.

Tal comportamento sugere que, mesmo com o aumento da concentração de O₃ e da vazão de O₂, a velocidade da reação tende a diminuir em escala ampliada. Isso ocorre, possivelmente, porque o acréscimo do volume de efluente tratado é significativamente maior em comparação ao incremento de O₃ e O₂, resultando em uma proporção gás-líquido consideravelmente menor na planta piloto em relação à escala de bancada. Outro fator relevante é que, com a maior velocidade de passagem do O₃, o seu tempo de residência no sistema torna-se reduzido. Ainda assim, foram obtidos resultados de degradação completa dos ácidos naftênicos, o que contribuiu para o aumento da produtividade da operação (Costa *et al.*, 2024).

Tabela 14 - Comparação da eficiência e constante cinética entre as duas escalas experimentais

Experimento	Vazão de O ₂ (L/min)	[O ₃] _g (mg/L)	Tempo (min)	Volum e (L)	pH	Relação mássica (m:v)*	E%	kc	R ²
Escala de bancada	2,0	25,3	40	1	8	1:40	93,39	0,063 ± 0,005	0,966
Unidade piloto	3,0	74,0	120	25	8	1:337	89,34	0,0116 ± 0,001	0,988

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

Fonte: O Autor (2025)

Após 40 min de reação, observou-se degradação quase completa do ácido benzoico (E = 93,39 %) na escala laboratorial, enquanto na escala piloto atingiu apenas 40,82 %, mantendo-se as demais condições operacionais constantes. Tal resultado corrobora a hipótese de que a disponibilidade reduzida de O₃ no meio reacional ocasionou menor taxa de degradação. Para restabelecer taxas elevadas de reação em escala ampliada, seria necessária a elevação da concentração de O₃.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho a seleção da ozonização para o tratamento da AP foi motivada pelo poder oxidante do O_3 , pela possibilidade de geração *in situ* deste gás e por ser uma tecnologia que não necessita de adição de produtos químicos.

Os ensaios em bancada demonstraram que o AB reage preferencialmente pela via direta com ozônio, alcançando 87,7% de remoção em 40 minutos, enquanto o CHC apresentou apenas 24,8%, evidenciando sua dependência do mecanismo indireto. A variação do pH confirmou o comportamento observado nos ensaios com sequestrante. Em pH 12, tanto o AB quanto o CHC apresentaram elevadas eficiências de degradação, de 85,5% e 99,3%, respectivamente. Porém em pH 8 o CHC degradou apenas 26,80% e o AB teve uma degradação de 97,10%. Isso ocorreu pelo fato de que o CHC sofre a reação indireta na presença de ozônio, que depende do pH. Neste caso, o ozônio se dissocia na presença de $\cdot OH$ para formar $HO_2\cdot/O_2\cdot$ e uma decomposição adicional via $O_3\cdot/HO_3\cdot$ resulta na formação de $\cdot OH$. A modificação na concentração de sal mostrou um fator sequestrante no radical cloreto e da solubilidade, porém ambos os ANs tiveram uma degradação quase completa em todas as concentrações, mostrando não ser um fator que afeta drasticamente a degradação. Além da ozonização em AP sintética monocomponente, a técnica de tratamento foi testada para mistura bicomponente (CHC + AB). Os resultados mostraram que apesar do CHC não apresentar diferenças, o AB demonstrou que na mistura com o CHC sofre a reação pela via indireta sob a presença de ozônio.

Experimentos em escala piloto trataram volumes expressivamente maiores de efluente (25 L), aumentando a proximidade com condições reais de operação, com uma concentração de O_3 na fase gasosa de 74 mg/L e um fluxo de O_2 de 3 L/min. Em escala piloto se estudou o efeito da temperatura do meio reacional, mostrando que o ozônio teve um melhor desempenho em 10 °C (96,87%) comparado a temperatura de 25 °C (89,34%).

Observou-se que durante o processo de ozonização, os ANs podem ser degradados pelo mecanismo direto ou indireto, dependendo de sua estrutura, e que essa preferência mecanística altera os parâmetros necessários para a degradação. Com os testes em escala piloto pode-se observar a importância do estudo de escalabilidade de um processo para se obter o refinamento das condições

operacionais mais adequadas para atender maior demanda de volume de efluente tratado.

Dessa forma, através deste trabalho, pode-se observar a importância do estudo de diferentes parâmetros do processo, assim obtendo um refinamento das condições operacionais. Através do escalonamento da ozonização para escala piloto, pode-se aproximar das condições reais de operação e demonstrar que a técnica tem potencial para ser aplicada em nível industrial.

Com base nos resultados deste trabalho, abrem-se novas oportunidades de pesquisa para aprofundar o conhecimento sobre o processo avaliado. Sugere-se a realização de estudos para: a avaliação dos produtos de degradação possivelmente gerados; a determinação dos intermediários gerados durante a ozonização; e a identificação dos melhores parâmetros experimentais para a ozonização de misturas de ácidos naftênicos.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Avaliação dos produtos de degradação possivelmente gerados;
- Determinação dos intermediários gerados durante a ozonização.

REFERÊNCIAS

- AFZAL, A. *et al.* Effects of ozone and ozone/hydrogen peroxide on the degradation of model and real oil-sands-process-affected-water naphthenic acids. **Ozone: Science and Engineering**, v. 37, n. 1, p. 45-54, 2 jan. 2015.
- AL-GHOUTI, M. A. *et al.* Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222-239, 1 abr. 2019.
- AL-JIBOURI, A. K. H.; WU, J.; UPRETI, S. R. Ozonation of naphthenic acids in water: Kinetic study. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 10, 26 out. 2015.
- ALLEN, E. W. Process water treatment in Canada's oil sands industry: II. A review of emerging technologies. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 7, n. 5, p. 499-524, 2008.
- AMAKIRI, K. T. *et al.* Review of oilfield produced water treatment technologies. **Chemosphere**, v. 298, 1 jul. 2022.
- BABAZADEH, M.; REZAEI, E.; LIAO, B. Mineralization of 4-methyl-1-cyclohexane carboxylic acid by heterogeneous catalytic ozonation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, 1 out. 2023.
- BADMUS, K. O. *et al.* Treatment of persistent organic pollutants in wastewater using hydrodynamic cavitation in synergy with advanced oxidation process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 8, p. 7299-7314, 1 mar. 2018.
- BAGHERI, M.; ROSHANDEL, R.; SHAYEGAN, J. Optimal selection of an integrated produced water treatment system in the upstream of oil industry. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 117, p. 67-81, 1 jul. 2018.
- BAMPERNG, S. *et al.* Ozonation of dye wastewater by membrane contactor using PVDF and PTFE membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 2, p. 186-193, 20 abr. 2010.
- BELTRÁN, F. J. . **Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems**. Boca Raton: Lewis Publishers, 2004.
- BELTRÁN, F. J.; REY, A. Solar or UVA-Visible Photocatalytic Ozonation of Water Contaminants. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 22, n. 7, 14 jul. 2017.
- BELTRÁN, F. J.; RIVAS, F. J.; MONTERO-DE-ESPINOSA, R. Ozone-enhanced oxidation of oxalic acid in water with cobalt catalysts. 1. Homogeneous catalytic ozonation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 14, p. 3210-3217, 9 jul. 2003.
- BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 608-633, 2017.

BODHIPAKSHA, L. C. *et al.* Role of effluent organic matter in the photochemical degradation of compounds of wastewater origin. **Water Research**, v. 110, p. 170-179, 1 mar. 2017.

BONCZ, M. A. *et al.* The effect of salts on ozone oxidation processes. **Ozone: Science and Engineering**, v. 27, n. 4, p. 287-292, 2005.

BRASIL. **Extrato de Compromisso**. Disponível em: <https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/5906005/do3-2018-03-09-extrato-de-compromisso-5906001>. Acesso em: 14 jul. 2025.

BRYNDZIA, L. T. *et al.* A geochemical analysis of produced water(s) from the Wolfcamp formation in the Permian Delaware Basin, western Texas. **AAPG Bulletin**, v. 106, n. 6, p. 1265-1299, 1 jun. 2022.

CAMPOS, V. DE OLIVEIRA. *et al.* Electrochemical treatment of produced water using Ti/Pt and BDD anode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 8, p. 7894-7906, 1 ago. 2018.

CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. **Chemosphere**, v. 60, n. 5, p. 585-600, 2005.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007. Dispõe sobre os procedimentos e critérios para a autorização de destinação de resíduos sólidos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 9 ago. 2007. Seção 1, p. 77.

COSTA, S. I. G. *et al.* Towards the removal of soluble organic compounds present in oilfield produced water by advanced oxidation processes: Critical review and future directions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 174, p. 608-626, 1 jun. 2023.

COSTA, S. I. G. DA *et al.* Evaluation of operational parameters and technology readiness for enhanced management of oilfield produced water treated by ozonation. **Chemical Engineering Journal**, v. 497, 1 out. 2024.

GRUBER, L. *et al.* ÁCIDOS NAFTÊNICOS NO PETRÓLEO. **Quim. Nova**, v. 35, n. 7, p. 1423-1433, 2012.

DAS, P. P. *et al.* Advancements on ozonation process for wastewater treatment: A comprehensive review. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 202, 1 ago. 2024.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. **Journal of Cleaner Production**, v. 15, n. 13-14, p. 1302-1315, 2007.

FABIAN, P. *et al.* **The Handbook of Environmental Chemistry**. Berlin: Springer Berlin, 1998. v. 5

FAKHURU'L-RAZI, A. *et al.* Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, 30 out. 2009.

GARCIA-COSTA, A. L.; ZAZO, J. A.; CASAS, J. A. Microwave-assisted oxidation of naphthenic acids in aqueous phase. **Separation and Purification Technology**, v. 359, 22 jun. 2025.

GOGATE, P. R.; PATIL, P. N. Combined treatment technology based on synergism between hydrodynamic cavitation and advanced oxidation processes. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 25, n. 1, p. 60-69, 2015.

GUNTEN, U. V. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. **Water Research**, v. 37, p. 1443-1467, 2003.

HENDGES, L. T. *et al.* Adsorption and desorption of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 145, p. 262-272, 1 jan. 2021.

HUANG, X. *et al.* Self-enhanced ozonation of benzoic acid at acidic pHs. **Water Research**, v. 73, p. 9-16, 5 abr. 2015.

IBRAHIM M. A. L. Physiochemical Characteristics of Produced Water in Oilfields and Its Environmental Impacts. **Int. J. Sci. Dev. Res.**, v. 6, n. 2, p. 288–300, 2021.

ISABELLY, S.; COSTA, G. DA. **Ozonização aplicado ao tratamento de água produzida de plataformas de produção de petróleo e gás**. 2024. 114 f. Tese (Douto

rado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2024.

JIBOURI, A. K. H. AL; WU, J. Model development for naphthenic acids ozonation process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 4, p. 2558-2565, 1 fev. 2015a.

JIBOURI, A. K. H. AL; WU, J. Model development for naphthenic acids ozonation process. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 4, p. 2558-2565, 1 fev. 2015b.

JIMÉNEZ, S. *et al.* State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186-208, 1 fev. 2018.

JIMÉNEZ, S. *et al.* Produced water treatment by advanced oxidation processes. **Science of the Total Environment**, v. 666, p. 12-21, 20 maio 2019.

KLAMERTH, N. *et al.* Effect of ozonation on the naphthenic acids' speciation and toxicity of pH-dependent organic extracts of oil sands process-affected water. **Science of the Total Environment**, v. 506-507, p. 66-75, 5 fev. 2015.

KLEMZ, A. C. *et al.* The use of oilfield gaseous byproducts as extractants of recalcitrant naphthenic acids from synthetic produced water. **Separation and Purification Technology**, v. 248, 1 out. 2020.

KLEMMZ, A. C. Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 199, 1 abr. 2021.

KUMAR, P. *et al.* Removal of dicyclohexyl acetic acid from aqueous solution using ultrasound, ozone and their combination. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 49, n. 13, p. 1512-1519, 10 nov. 2014.

LIAO, C.-H.; KANG, S.-F.; WU, F.-A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H₂O₂/UV process. **Chemosphere**, v. 44, p. 1193-1200, 2001.

MA, D. *et al.* Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, v. 275, 1 jul. 2021.

MA, Y. Z. Unconventional Resources from Exploration to Production. In: **Unconventional Oil and Gas Resources Handbook: Evaluation and Development**. Denver: Elsevier Inc., 2015. p. 3-52.

MALLEVIALLE, J.; BRUCHET, A.; FIESSINGER, F. How safe are organic polymers in water treatment? **American Water Works Association**, v. 76, n. 6, p. 87-93, 1984.

MESHREF, M. N. A. *et al.* Understanding the similarities and differences between ozone and peroxone in the degradation of naphthenic acids: Comparative performance for potential treatment. **Chemosphere**, v. 180, p. 149-159, 2017.

MESSELE, S. A.; CHELME-AYALA, P.; GAMAL EL-DIN, M. Catalytic ozonation of naphthenic acids in the presence of carbon-based metal-free catalysts: Performance and kinetic study. **Catalysis Today**, v. 361, p. 102-108, 1 fev. 2021.

MIKLOS, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118-131, 1 ago. 2018.

MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment - A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 100, p. 183-202, 1 mar. 2016.

OLAJIRE, A. A. Recent advances on the treatment technology of oil and gas produced water for sustainable energy industry-mechanistic aspects and process chemistry perspectives. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, 15 dez. 2020.

PAKIARI, A. H.; NAZARI, F. New suggestion for electronic structure of the ground state of ozone. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 640, n. 1-3, p. 109-115, 17 nov. 2003.

PALYANITSINA, A.; SUKHIKH, A. Peculiarities of assessing the reservoir properties of clayish reservoirs depending on the water of reservoir pressure maintenance system properties. **Journal of Applied Engineering Science**, v. 18, n. 1, p. 10-14, 2020.

PETROBRAS. **Relatório de Sustentabilidade**. Disponível em: <https://issuu.com/estantepetrobras/docs/petrobras_relatorio-rs_v016_06_06_24_final/3>. Acesso em: 20 abr. 2025.

PINTOR, A. M. A. *et al.* Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 297, p. 229-255, 1 ago. 2016.

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

QUESNEL, D. M. *et al.* Naphthenic acid biodegradation by the unicellular alga *Dunaliella tertiolecta*. **Chemosphere**, v. 84, n. 4, p. 504-511, 2011.

QUINLAN, P. J.; TAM, K. C. Water treatment technologies for the remediation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 696-714, 1 nov. 2015.

RAKNESS, K. I. **Ozone in Drinking Water Treatment Process Design, Operation, and Optimization**. Denver: American Water Works Association, 2005.

REUNGOAT, J. *et al.* **Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels**. Toulouse: INSA, 2007.

SANTOS, B. *et al.* Oil refinery hazardous effluents minimization by membrane filtration: An on-site pilot plant study. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 762-769, 1 out. 2016.

SARAVANAN, A. *et al.* A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. **Chemosphere**, v. 308, 1 dez. 2022.

SARRON, E.; GADONNA-WIDEHEM, P.; AUSSÉNAC, T. Ozone treatments for preserving fresh vegetables quality: A critical review. **Foods**, v. 10, n. 3, 1 mar. 2021.

SCHMITT, A. *et al.* Ozonation using hollow fiber contactor technology and its perspectives for micropollutants removal in water: A review. **Science of the Total Environment**, v. 729, 10 ago. 2020.

SHAHIDI, D.; ROY, R.; AZZOUZ, A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants - Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 174-175, p. 277-292, 1 set. 2015.

STAEHELLN, J.; HOLGNÉ, J. Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 16, n. 32, p. 17-22, 1982.

STYLIANOU, S. K.; KOSTOGLU, M.; ZOUBOULIS, A. I. Ozone Mass Transfer Studies in a Hydrophobized Ceramic Membrane Contactor: Experiments and Analysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 28, p. 7587-7597, 20 jul. 2016.

THAKUR, R. S.; CHAUDHARY, R.; SINGH, C. Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 2, n. 4, 1 jul. 2010.

VAIOPOULOU, E.; MISITI, T. M.; PAVLOSTATHIS, S. G. Removal and toxicity reduction of naphthenic acids by ozonation and combined ozonation-aerobic biodegradation. **Bioresource Technology**, v. 179, p. 339-347, 1 mar. 2015.

VIONE, D. *et al.* Inhibition vs. enhancement of the nitrate-induced phototransformation of organic substrates by the $\bullet\text{OH}$ scavengers bicarbonate and carbonate. **Water Research**, v. 43, n. 18, p. 4718-4728, 2009.

WALSH, J. M. Understanding water soluble organics in upstream production systems. p. 27-29, 2014.

WANG, J.; CHEN, H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective **Science of the Total Environment** Elsevier B.V., , 20 fev. 2020.

WEI, Y. *et al.* Deep oxidation and removal of arsenite in groundwater by rationally positioning oxidation and adsorption sites in binary Fe-Cu oxide/TiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 354, p. 825-834, 15 dez. 2018.

WESCHENFELDER, S. E. **Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo**. 2015 247 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

WESCHENFELDER, S. E. Influence of the use of surfactants in the treatment of produced water by ceramic membranes. **Journal of Water Process Engineering**, v. 32, 1 dez. 2019.

ZHANG, L.; ZHANG, Y.; GAMAL EL-DIN, M. Degradation of recalcitrant naphthenic acids from raw and ozonated oil sands process-affected waters by a semi-passive biofiltration process. **Water Research**, v. 133, p. 310-318, 15 abr. 2018.

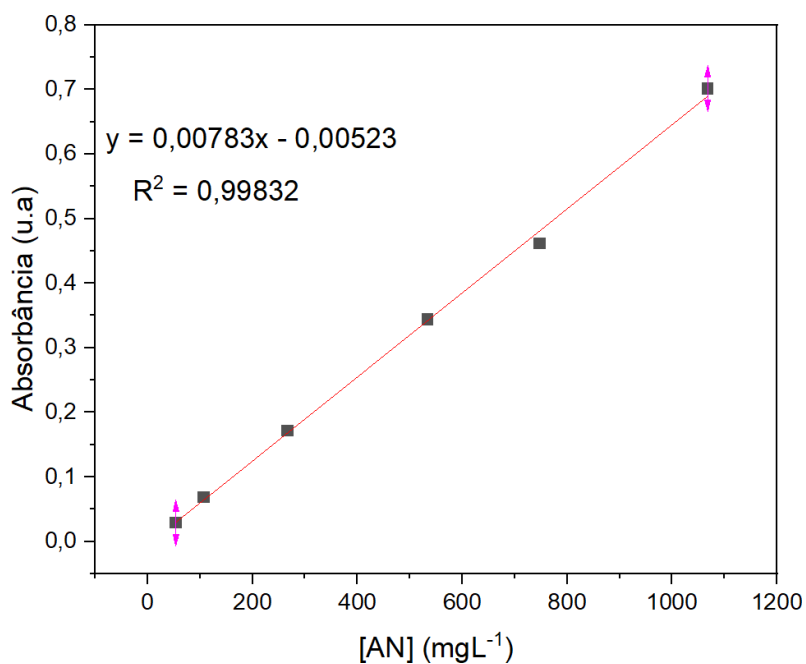
ZHANG, Y. *et al.* Integrated mild ozonation with biofiltration can effectively enhance the removal of naphthenic acids from hydrocarbon-contaminated water. **Science of the Total Environment**, v. 678, p. 197-206, 15 ago. 2019.

ZHANG, Y. *et al.* The role of ozone pretreatment on optimization of membrane bioreactor for treatment of oil sands process-affected water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 347, p. 470-477, 5 abr. 2018.

ZHONG, X.; CUI, C.; YU, S. Exploring the pathways of aromatic carboxylic acids in ozone solutions. **RSC Advances**, v. 7, n. 55, p. 34339-34347, 2017.

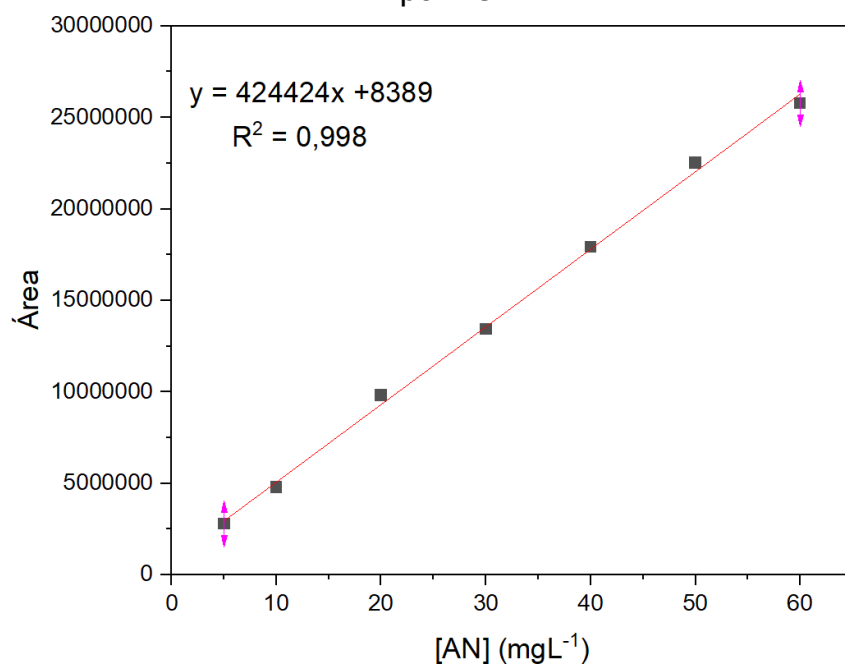
APÊNDICE A – Curvas de calibração dos ANs

Figura A1 - Curva de calibração entre a absorbância e a concentração do CHC (mg/L) por FTIR



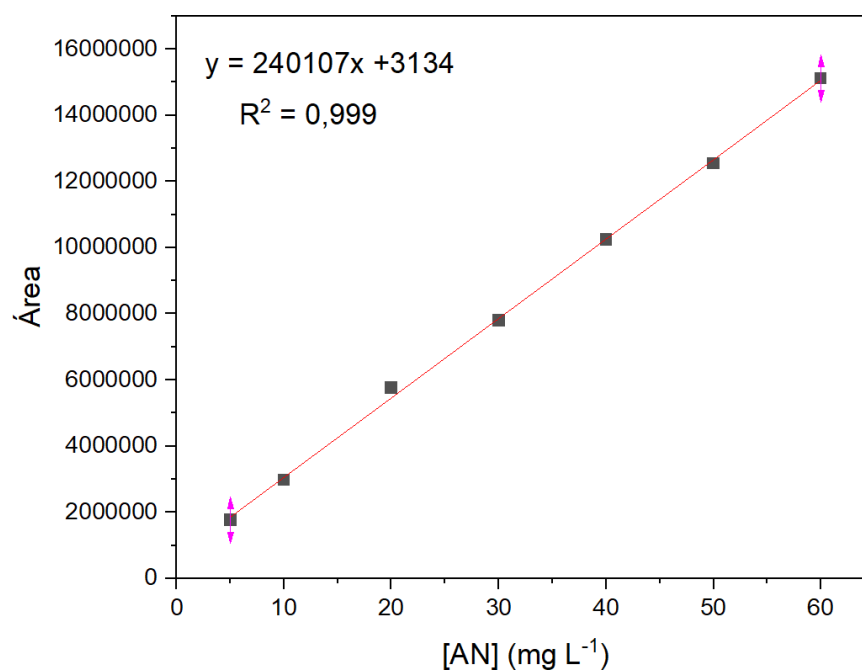
Fonte: O Autor (2025)

Figura A2 - Curva de calibração entre a área do pico e concentração do AB (mg/L) por LC



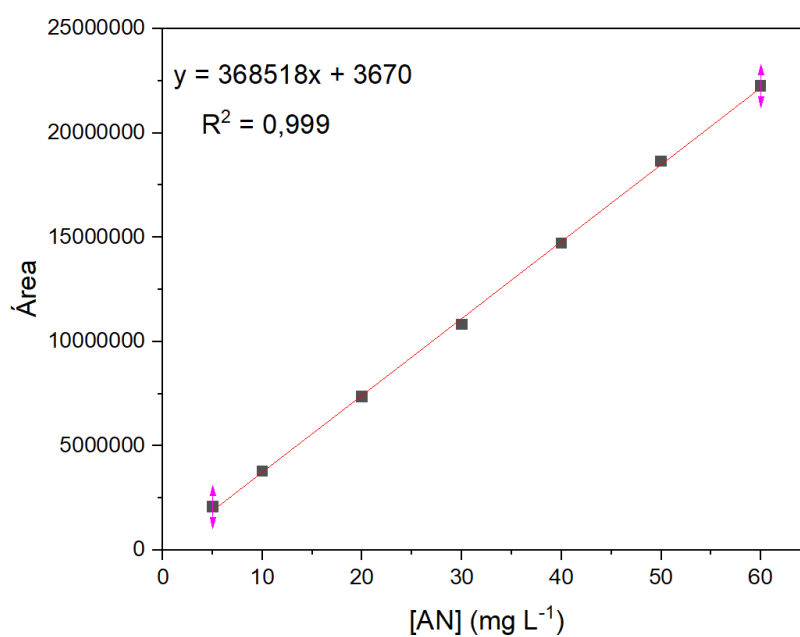
Fonte: O Autor (2025)

Figura A3 - Curva de calibração entre a área do pico e concentração do CHC (mg/L) por LC



Fonte: O Autor (2025)

Figura - A4 Curva de calibração entre a área do pico e concentração da mistura de AB e CHC (1:1) (mg/L) por LC



Fonte: O Autor (2025)

APÊNDICE B - Valores de degradação de ANs em diferentes parâmetros operacionais

Tabela 15 - Concentração de CHC ao longo do tempo analisando o efeito da altura das torneiras do sistema de ozonização. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L.

Tempo (min)	Concentração de CHC (mg/L)		
	Coleta em 5 cm	Coleta em 25 cm	Coleta em 45 cm
5	573,71 ± 14,76	505,14 ± 15,04	589,68 ± 9,02
10	427,53 ± 5,10	374,33 ± 15,99	440,59 ± 9,09
20	205,04 ± 14,36	214,72 ± 9,71	227,32 ± 5,98
30	65,46 ± 8,83	58,39 ± 7,04	73,84 ± 6,63
40	6,99 ± 1,65	4,55 ± 2,57	3,10 ± 1,95

Fonte: O Autor (2025)

Tabela 16 - Concentração de CHC ao longo do tempo em função da concentração do sequestrador. Nas condições: Concentração inicial de CHC = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L.

Tempo (min)	Concentração do sequestrador (mol/L)				
	Sem NaHCO ₃	0,02 mol/L de NaHCO ₃	0,075 mol/L de NaHCO ₃	0,1 mol/L de NaHCO ₃	0,2 mol/L de NaHCO ₃
0	437,54 ± 6,80	397,98 ± 9,40	429,22 ± 5,09	465,29 ± 7,96	448,40 ± 9,46
3	352,93 ± 3,41	345,27 ± 8,74	386,88 ± 5,02	441,57 ± 2,98	425,21 ± 4,33
6	305,60 ± 8,86	270,10 ± 7,45	367,57 ± 9,97	425,58 ± 8,95	405,82 ± 6,40
10	224,57 ± 3,72	227,07 ± 4,93	343,26 ± 4,62	387,01 ± 5,43	379,07 ± 4,81
15	182,33 ± 2,92	188,59 ± 8,23	324,53 ± 7,95	383,05 ± 6,52	350,88 ± 4,88
20	142,82 ± 4,43	173,29 ± 2,40	303,95 ± 3,23	349,91 ± 8,09	312,05 ± 6,09
30	86,65 ± 1,81	103,88 ± 6,78	241,25 ± 4,40	310,25 ± 6,80	292,08 ± 5,65
40	61,81 ± 2,42	94,49 ± 2,66	217,82 ± 4,00	285,25 ± 1,92	244,16 ± 5,01

Fonte: O Autor (2025)

Tabela 17 - Concentração de AB ao longo do tempo em função da concentração do sequestrador. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, pH = 12, V = 1 L.

Tempo (min)	Concentração do ácido benzoico (mg/L)	
	Sem NaHCO ₃	0,1 mol/L de NaHCO ₃
0	422,88 ± 1,30	580,30 ± 9,30
3	361,06 ± 9,53	456,04 ± 6,80
6	198,97 ± 10,01	481,63 ± 3,03
10	124,28 ± 10,15	447,21 ± 3,43
15	51,57 ± 1,47	354,77 ± 5,42
20	9,64 ± 1,86	248,78 ± 5,96
30	3,20 ± 0,50	157,45 ± 9,92
40	0,46 ± 0,21	80,46 ± 8,09

Fonte: O Autor (2025)

Tabela 18 - Concentração de CHC e AB ao longo do tempo em função do pH. Nas condições: Concentração inicial da mistura CHC/AB = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L.

Tempo (min)	CHC (mg/L)			AB (mg/L)		
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 8	pH 10	pH 12
0	548,59 ± 2,77	473,72 ± 4,24	437,54 ± 6,80	440,70 ± 9,31	451,85 ± 8,04	422,88 ± 1,30
3	543,71 ± 2,83	433,47 ± 3,25	352,93 ± 3,41	388,71 ± 10,16	388,47 ± 4,95	361,06 ± 9,53
6	515,66 ± 4,94	407,77 ± 5,43	305,60 ± 8,86	265,80 ± 3,14	314,17 ± 5,20	198,97 ± 10,01
10	505,28 ± 2,55	353,92 ± 4,70	224,57 ± 3,72	251,05 ± 8,10	201,78 ± 7,20	124,28 ± 10,15
15	457,76 ± 5,21	321,04 ± 4,10	182,33 ± 2,92	206,07 ± 6,62	129,72 ± 6,37	51,57 ± 1,47
20	444,60 ± 3,65	303,29 ± 5,95	142,82 ± 4,43	149,45 ± 0,24	71,87 ± 2,10	9,64 ± 1,86
30	429,20 ± 3,50	261,49 ± 5,50	86,65 ± 1,81	88,46 ± 1,13	25,70 ± 1,40	3,20 ± 0,50
40	401,72 ± 6,33	239,59 ± 1,54	61,81 ± 2,42	29,15 ± 0,56	9,12 ± 0,14	0,46 ± 0,21

Fonte: O Autor (2025)

Tabela 19 - Concentração de CHC e AB ao longo do tempo em função da concentração de sal. Nas condições: Concentração inicial de cada AN = 500 mg/L, pH = 12. V = 1 L.

Tempo (min)	CHC (mg/L)			AB (mg/L)		
	Sem NaCl	35 g/L de NaCl	100 g/L de NaCl	Sem sal	35 g/L de NaCl	100 g/L de NaCl
0	450,90 ± 0,93	469,11 ± 5,77	437,54 ± 6,80	568,27 ± 9,31	450,44 ± 8,04	422,88 ± 1,30
3	336,14 ± 8,63	335,50 ± 4,68	352,93 ± 3,41	389,45 ± 10,16	351,30 ± 4,95	361,06 ± 9,53
6	228,97 ± 3,58	249,81 ± 4,32	305,60 ± 8,86	250,37 ± 3,14	304,11 ± 5,20	198,97 ± 10,01
10	159,58 ± 1,67	157,93 ± 3,19	224,57 ± 3,72	180,74 ± 8,10	187,45 ± 7,20	124,28 ± 10,15
15	90,58 ± 2,71	91,71 ± 2,30	182,33 ± 2,92	71,64 ± 6,62	82,15 ± 6,37	51,57 ± 1,47
20	71,07 ± 1,60	72,15 ± 1,81	142,82 ± 4,43	19,39 ± 0,24	13,70 ± 2,10	9,64 ± 1,86
30	66,80 ± 2,60	64,70 ± 2,15	86,65 ± 1,81	7,87 ± 1,13	6,58 ± 1,40	3,20 ± 0,50
40	64,66 ± 0,45	64,57 ± 2,67	61,81 ± 2,42	3,37 ± 0,56	1,81 ± 0,14	0,46 ± 0,21

Fonte: O Autor (2025)

Tabela 20 - Concentração da mistura de CHC e AB ao longo do tempo em função do pH. Nas condições: Concentração inicial da mistura CHC/AB (1:1) = 500 mg/L, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 1 L.

Tempo (min)	CHC (mg/L)			AB (mg/L)		
	pH 8	pH 10	pH 12	pH 8	pH 10	pH 12
0	493,31 ± 6,48	514,07 ± 5,39	547,26 ± 4,79	553,55 ± 11,71	559,17 ± 6,96	565,29 ± 13,71
3	498,42 ± 7,71	472,44 ± 13,42	387,55 ± 2,76	558,39 ± 8,46	528,38 ± 9,52	510,64 ± 9,30
6	475,85 ± 8,36	389,04 ± 7,40	270,91 ± 0,78	541,79 ± 8,12	478,22 ± 16,52	436,76 ± 2,96
10	461,86 ± 9,55	399,86 ± 7,95	181,94 ± 5,23	504,73 ± 16,05	455,04 ± 5,84	357,75 ± 16,97
15	462,99 ± 5,21	367,46 ± 9,98	64,61 ± 7,08	527,35 ± 5,98	452,05 ± 10,21	206,13 ± 2,37
20	435,81 ± 5,03	366,71 ± 12,97	31,48 ± 8,40	495,97 ± 3,40	436,95 ± 12,48	142,44 ± 4,76
30	427,19 ± 2,42	365,50 ± 4,89	7,57 ± 4,42	473,61 ± 9,50	426,23 ± 11,13	39,37 ± 7,69
40	340,94 ± 5,44	321,61 ± 4,20	6,18 ± 5,33	406,90 ± 12,04	385,57 ± 5,24	12,51 ± 7,59

Fonte: O Autor (2025)

Tabela 21 - Concentração de AB ao longo do tempo em função da temperatura. Nas condições: Concentração inicial de AB = 500 mg/L, pH = 8, Concentração inicial de NaCl = 100 g/L, V = 25 L.

Tempo (min)	AB (mg/L)		
	10 °C	25 °C	40 °C
0	392,42	382,4	386,28
5	282,63	316,97	337,23
10	235,49	274,11	292,09
20	213,22	246,38	239,44
30	182,98	197,03	200,62
40	153,31	156,12	163,87
50	132,46	126,24	125,12
60	112,29	93,89	107,94
80	53,2	76,11	68,45
100	29,2	55,37	46,98
120	12,28	40,75	37,11

Fonte: O Autor (2025)

Andrade Fiamoncini, Henrique

Ozonização da água produzida: avaliação de parâmetros operacionais na degradação de ácidos naftênicos por via direta e indireta / Henrique Andrade Fiamoncini ; orientador, Adriano da Silva, coorientador, Sálvio Lima de Carvalho Neto, coorientador, Sílvio Edegar Picoli Weschenfelder, 2026.

103 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Ácidos Naftênicos. 3. Água produzida. 4. Petróleo. 5. Ozonização. I. da Silva, Adriano. II. Lima de Carvalho Neto, Sálvio. III. Edegar Picoli Weschenfelder, Sílvio IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.