

Caracterização, tratamento e utilização do carvão ativado para adequação de parâmetros físico-químicos de efluentes oleosos através da adsorção em banho finito

Igor Correia Silva ^[1], Davi Lima Medeiros ^[2], Danielly Vieira Lucena ^[3], Clarice Oliveira da Rocha ^[4], Antonio José Ferreira Gadelha ^[5]

[1] igorcorreia425@gmail.com. [2] davimercia@yahoo.com.br. [3] daniellymateriais@yahoo.com.br. [4] clariceoliveirarocha@gmail.com. IFPB – Campus Campina Grande. [5] antonio.gadelha@ifpb.edu.br. IFPB – Campus Sousa.

RESUMO

Sendo a água produzida oriunda da indústria de petróleo e gás o subproduto dessa atividade gerado em maior quantidade e dado seu potencial de causar impactos ambientais, diversas técnicas têm sido propostas a fim de se atenuar a concentração de seus contaminantes, entre as quais se destaca o processo de adsorção. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi de caracterizar e tratar a água produzida através da adsorção em banho finito, utilizando-se como adsorvente o carvão ativado do coco da baía (*Cocos nucifera L.*). Os resultados da caracterização do efluente apresentam valores bastante elevados para a dureza total, cloretos, sódio e Demanda Química de Oxigênio (DQO). Foi realizada ainda a caracterização do carvão ativado por DRX e BET, em que se comprovou a baixa cristalinidade e a elevada área superficial do material. Através de um planejamento experimental fatorial 2², tendo como fatores a massa de adsorvente e o tempo de contato com o efluente, verificou-se que, ao se utilizar 0,2 g de adsorvente para 100 mL de efluente por agitação durante 6 horas, foi possível obter uma redução de 100% na DQO presente na água produzida, o que representa a alta eficiência do tratamento.

Palavras-chave: Efluente oleoso. Adsorção. DQO. Carvão ativado. Tratamento.

ABSTRACT

*As the water produced comes from the oil and gas industry, the by-product generated in greater quantity and given its potential to cause environmental impacts, several techniques have been proposed in order to attenuate the concentration of its contaminants, among which we highlight the process of adsorption. In this context, the objective of this work was to characterize and treat the water produced by the adsorption in a finite bath, using activated carbon from coconut (*Cocos nucifera L.*) as an adsorbent. The results of the characterization of the effluent present fairly high values for total hardness, chlorides, sodium and Chemical Oxygen Demand (COD). We also carried out the characterization of the activated carbon by XRD and BET techniques, in which the low crystallinity and the high surface area of the material were proved. Through a factorial experimental design 2² and taking into account the mass of the adsorbent and the time of contact with the effluent, it was verified that, when using 0.2 g of adsorbent to 100 ml of effluent by stirring for 6 hours, it was possible to obtain a 100% reduction in the COD present in the water produced, which represents the high efficiency of the treatment.*

Keywords: *Oily effluent. Adsorption. COD. Activated carbon. Treatment.*

1 Introdução

A água produzida (AP) que é gerada pela indústria de petróleo e gás representa o maior volume de subproduto dessa atividade e, à medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, o volume dessa água pode aumentar significativamente. Segundo BP (2018), a produção desse efluente em 2017 foi de 102 milhões de toneladas. De acordo com Kusworo *et al.* (2018), a estimativa de geração global para a água produzida é três vezes maior do que para produtos de óleo e gás. Esse subproduto possui uma composição muito complexa, contendo sais, óleos, sólidos, metais pesados e substâncias tóxicas, que detêm uma constituição variável, assim como a sua toxicidade. Trata-se de um ponto que precisa ser considerado, pois, principalmente quando a questão é o seu destino final, deve-se sempre avaliar possíveis impactos causados pela água produzida ao meio ambiente e à própria indústria, uma vez que ela pode ser descartada, reutilizada, para diversos fins ou reinjetada no poço produtor. A geração, o lançamento ou o derramamento desse efluente oleoso em corpos hídricos acarretam graves problemas ambientais.

Entre os diversos métodos utilizados no tratamento da água produzida, pode-se citar: filtração por membranas, eletroflotação, coagulação, quebra da emulsão, hidrociclones, tratamento térmico, micro-ondas, além da adsorção. Segundo Kumar, Guria e Mandal (2015), várias técnicas estão disponíveis na literatura para o tratamento da água produzida.

A separação por decantação por gravidade e os métodos de coalescência mecânica são processos de tratamento tradicionais e bem conhecidos (NUNES; PEINEMANN, 2001). Quebra de emulsão química também é uma maneira eficaz de separar o óleo da água produzida (KARHU; LEIVISKA; TANSKANEN, 2014). A coagulação e a flotação do ar (KIM; SHEA; COOPER, 2012) e os métodos de separação eletrostática e eletrocoagulação (XU; ZHU, 2004) também foram aplicados para separar o óleo e a água produzida. No entanto, estes métodos levaram a uma enorme produção de lamas e outros resíduos com problemas operacionais complicados. Tratamentos de micro-ondas (EVDOKIMOV; LOSEV, 2014) e tratamentos térmico (CHEN; HE, 2003) foram ocasionalmente aplicados para tratar a água oleosa, nos últimos anos. Os métodos acima, porém, são altamente dispendiosos, com altos custos de manutenção e operacional.

Nesse contexto, a técnica de tratamento via adsorção aparece como alternativa promissora, tendo em vista o baixo custo de operação e a elevada eficiência de remoção de contaminantes

2 Referencial teórico

Segundo Motta *et al.* (2013), a água produzida (AP) é a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos, sendo o subproduto gerado em maior quantidade nesse tipo de indústria. Ainda segundo esses autores, as alternativas usualmente adotadas para o seu destino são o descarte, a injeção e o reuso. Em todos os casos, há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo.

A composição da AP é complexa e pode compreender vários milhares de compostos que variam em concentração, entre poços, e ao longo da vida útil de um poço. Óleo disperso, hidrocarbonetos aromáticos e alquilfenóis, metais pesados e material radioativo de ocorrência natural são particularmente preocupantes para o meio ambiente (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011). Bakke, Klungsoyr e Sanni (2013) relatam que a AP também pode conter grandes quantidades de material orgânico, partículas, sais inorgânicos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como ácido acético e ácido propiônico, além da possibilidade de apresentar altos níveis de enxofre e sulfetos, que são tóxicos ao ser humano e ao ecossistema.

Zheng *et al.* (2016) ratificam que a água produzida também contém várias espécies inorgânicas com concentrações significativamente mais elevadas do que a água do mar. Os sais são os maiores constituintes na água produzida, que incluem sódio e outros íons dissolvidos, tais como cálcio, magnésio e potássio. Medidos em termos de sólidos dissolvidos totais, os valores variam de 100 para mais de 300.000 mg/L, significativamente maior em comparação com a salinidade na água do mar, que é de aproximadamente 35.000 mg/L.

O principal gargalo do tratamento desse fluido é a remoção de óleos, que podem se encontrar sob as formas livre, em emulsão (ou emulsionada) e dissolvido. Dessas três, o óleo sob a forma emulsionada é a que mais preocupa, devido ao elevado grau de dificuldade para a sua remoção.

Um dos adsorventes utilizados na área de petróleo são os carvões ativados, que são materiais com grande área superficial, estrutura microporosa e com efeito de adsorção variado. Por essas características, a adsorção com carvão ativado tem sido recomendada pela Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), como uma das melhores tecnologias para remoção de contaminantes orgânicos, bem como para o tratamento da água produzida (OLIVEIRA *et al.* 2014; OKIEL, EI-SAYED, EI-KADY, 2011). Uma desvantagem dessa técnica é que o poluente é transferido de uma fase para outra, e este teria que ser removido da fase sólida por outro tratamento, como oxidação úmida ou incineração.

Sendo considerado um material carbonáceo de estrutura porosa, a formação do carvão ativado tem início com o processo de carbonização da matéria orgânica, o qual consiste na decomposição térmica desta matéria, removendo componentes voláteis e gases. Essa decomposição gera um resíduo sólido rico em carbono com alta porosidade, possuindo interstícios finos e fechados. Esses poros apresentam boas características para a realização de adsorção, uma vez que esse processo requer a aderência da fase fluida (adsorbato) no sólido utilizado (adsorvente). Esse processo possui o diferencial de apresentar uma elevada seletividade molecular, separando vários componentes com baixo consumo energético (MEDEIROS, 2015; BUTT, GRAF, KAPPL, 2006).

A demanda química de oxigênio (DQO) tem sido utilizada como parâmetro para quantificar o potencial poluidor de efluentes oleosos (CUNHA, DUTRA, 2014; ZHAO *et al.*, 2014; SHOKROLLAHZADEH *et al.*, 2012; LI, KANG, ZHANG, 2005; FREIRE, CAMMAROTA, SANTANNA, 2001). A DQO é definida como sendo a quantidade de oxigênio necessária para oxidar totalmente a matéria orgânica presente em uma amostra através do uso de substâncias oxidantes fortes, geralmente dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

Shokrollahzadeh *et al.* (2012), objetivando reduzir a demanda química de oxigênio da água produzida de um poço produtor de óleo e gás no Irã, submetem a AP a diferentes espécies oxidantes, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2), ozônio (O_3) e hipoclorito de cálcio [$Ca(OCl)_2$]. Verificaram que o hipoclorito foi o oxidante mais eficiente na redução da DQO do efluente.

Zhao *et al.* (2014) avaliaram a eficiência da utilização da eletrocoagulação preliminarmente à osmose reversa para remover dureza, DQO e turbidez de amostras de água produzida. A Análise de Variância (ANOVA) mostrou boa concordância entre os dados

previstos no modelo e os dados experimentais. As condições ótimas de operação foram pH de 7,36, densidade de corrente de 5,90 mA/cm² e tempo de reação de 30,94 minutos para se obter a máxima redução de dureza (85,81%), DQO (66,64%) e turbidez (93,80%).

3 Método da pesquisa

As amostras de água produzida foram coletadas em um poço produtor *onshore*, no município de Mossoró-RN (Poço Periquito), doadas pela empresa Phoenix. A pesquisa foi realizada em laboratórios da Universidade Federal de Campina Grande, na Unidade Acadêmica de Engenharia Civil e na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, e alguns parâmetros físicos no laboratório do Campus Campina Grande do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPB.

Os parâmetros utilizados na caracterização da água produzida foram realizados através da metodologia descrita por Rice *et al.* (2012). Para o pré-tratamento do adsorvente, o carvão ativado foi triturado com a utilização do pistilo e imerso em uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 3 mol/L, depois foi aquecido e agitado por meio do agitador magnético durante 2 horas. Em seguida, foi realizada a filtração a vácuo, por meio do sistema composto por kitassato, bomba de vácuo, funil de Büchner e papel de filtro qualitativo. Após a filtração, o adsorvente foi lavado com água quente (90°C) até o ácido ser removido totalmente da superfície. Ao finalizar o processo de filtração, o carvão foi mantido em estufa a 105°C por 12 horas para remoção de umidade.

Após o pré-tratamento, o adsorvente foi caracterizado pelas técnicas: difração de raios X (DRX) e adsorção e dessorção de nitrogênio (BET). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Desenvolvimento de Nanomateriais (LANANO), do Núcleo de Pesquisas em Nanotecnologia e Meio Ambiente (NPQAM), do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB).

A análise textural foi realizada pelo método de BET por meio da adsorção de N_2 à temperatura de -196°C. As isotermas dos adsorventes calcinados foram obtidas em equipamento Nova 1200e Quantachrome. Para isso, cerca de 0,21 g da amostra foi previamente tratada a 300°C por 3 horas, sob vácuo, para, em seguida, ser submetida à adsorção de nitrogênio a -196°C.

Visando o tratamento do efluente (água produzida) através da adsorção em banho finito, o adsorvente foi colocado em contato com 100 mL de água produzida, sob agitação constante, utilizando um agitador magnético, por período de tempo determinado.

Para se avaliar a influência de algumas variáveis no processo de tratamento da água produzida através da adsorção em banho finito, utilizando-se o carvão ativado do coco baía como adsorvente, foi realizado ainda um planejamento experimental fatorial completo 2² com três repetições no ponto central. Para isso, foram usados como fatores a massa de adsorvente (1) e o tempo de contato entre o efluente e o adsorvente (2), cada um em dois níveis, conforme o Quadro 1.

Quadro 1 – Fatores e níveis utilizados no planejamento experimental

Fatores	Níveis do Fator		
	Mínimo (-)	Ponto Central	Máximo (+)
Massa de adsorvente (g)	0,2	0,6	1,0
Tempo de contato (h)	2,0	4,0	6,0

Fonte: os autores

Assim, foram realizados 4 ensaios do planejamento 2² com três repetições no ponto central, conforme é apresentado na matriz de planejamento do Quadro 2.

Quadro 2 – Matriz de planejamento experimental

Ensaio	Massa de adsorvente	Tempo de contato
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
PC	0	0
PC	0	0
PC	0	0

PC: Ponto Central.

Fonte: os autores

Para se avaliar a eficiência do tratamento, a variável resposta analisada foi a percentagem de remoção, dada pela equação a seguir:

$$\%Remoção = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Em que C_0 e C_t (mg/L) são as concentrações de DQO iniciais ($t = 0$) e no tempo t , respectivamente.

Os resultados dos ensaios do planejamento experimental foram avaliados através da Análise de Variância (ANOVA) utilizando o *software* Statistica®, em que foram gerados o Diagrama de Pareto e a Superfície de Resposta para as variáveis investigadas.

4 Resultados da pesquisa

Os resultados da caracterização físico-química da água produzida estão apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 – Resultados das análises físico-químicas da caracterização da água produzida

Parâmetro	Unidade	Resultado
pH	-	7,33
Condutividade elétrica	mS/cm	14,16
Sólidos totais dissolvidos	ppm	10.433,00
Alcalinidade total	mg CaCO ₃ /L	400,00
Carbonatos	mg/L	0,513
Bicarbonatos	mg/L	486,96
Dureza total	mg CaCO ₃ /L	1.353,33
Dureza em cálcio	mg CaCO ₃ /L	1.500,00
Cloretos	mg/L	10.196,84
Sódio	mg/L	6.115,93
Demanda Química de Oxigênio - DQO	mg O ₂ /L	1.000,00

Fonte: os autores

O padrão de lançamento de efluentes em corpos d'água no Brasil é estabelecido pelas Resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011, as quais determinam que os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados em corpos hídricos após tratamento adequado. Nesse sentido, a AP, em caso de descarte no meio ambiente, deve atender aos requisitos das resoluções citadas. Chamam a atenção na caracterização da água produzida os elevados valores para os parâmetros condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, dureza total, cloretos, sódio e, principalmente, a demanda química de oxigênio, a qual pode ser considerada como uma medida do potencial

poluidor de um efluente. Valores semelhantes foram obtidos por Martel-Valles, Foroughbakchk-Pournavab e Benavides-Mendonza (2016), Tibbetts *et al.* (1992) e Stewart e Arnold (2011). Os resultados encontrados para esses parâmetros atestam os elevados riscos de se descartar esse efluente diretamente em corpos hídricos sem o devido tratamento, podendo salinizar o solo, matar vegetações, peixes e microrganismos.

Águas que apresentam valores de dureza total acima de 200 mg CaCO₃/L são classificadas como muito duras. A água com dureza elevada pode causar a formação de incrustações em superfícies de troca de calor, resultando em baixa transmissão de calor e possíveis danos aos equipamentos.

Os valores para condutividade elétrica, sólidos totais dissolvidos, dureza total, cloretos e sódio podem ser justificados devido à grande quantidade de sais dissolvidos na água subterrânea oriundos da percolação da água no solo, os quais se acumulam nos poços produtores por um longo período de tempo.

A elevada demanda química de oxigênio (DQO), definida como a quantidade de oxigênio necessária para oxidar toda a matéria orgânica presente numa amostra, pode ser atribuída à presença de óleos e graxas na água produzida, que é o principal fator de risco ao meio ambiente em caso de descarte inadequado. Tibbetts *et al.* (1992) relatam valores típicos (1.220 mg/L) bem próximos ao valor encontrado na amostra em estudo (1.000 mg/L).

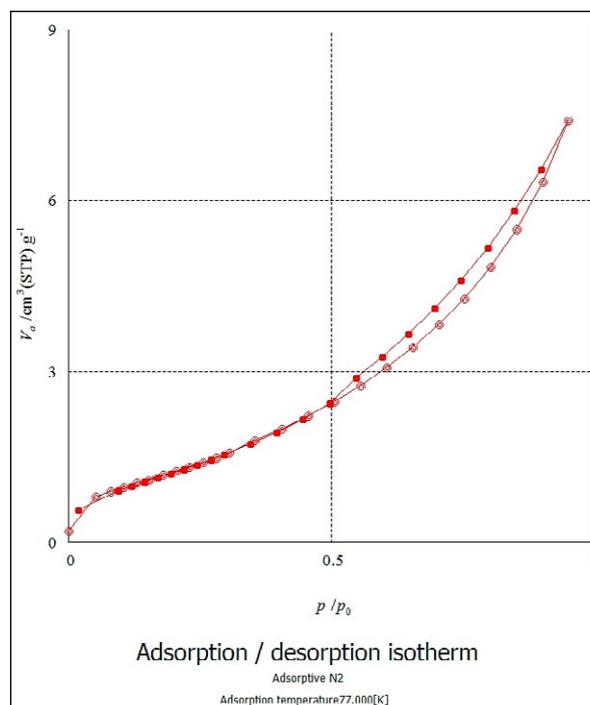
Os valores de pH, alcalinidade total, carbonatos e bicarbonatos encontram-se dentro da faixa típica para águas subterrâneas e estão de acordo com os dados apresentados por Martel-Valles, Foroughbakchk-Pournavab e Benavides-Mendonza (2016).

Na análise de BET, o material analisado é posto numa câmara em contato com nitrogênio líquido e, em seguida, gás nitrogênio é adicionado em quantidades conhecidas nessa câmara. O aumento da pressão força o nitrogênio gasoso a preencher os poros do material e o volume de nitrogênio naquela pressão é obtido pelo equipamento, formando um gráfico de pressão relativa x volume adsorvido de nitrogênio.

Segundo a IUPAC (1985), existem 6 tipos de isoterma de adsorção, apontando para os diversos tipos de texturas porosas dos materiais. Pode-se perceber, visualmente, que o gráfico obtido no BET (Gráfico 1) possui uma predominância do tipo II (material macroporoso, diâmetro de poro > 50 nm), mas também possui aspectos similares ao tipo IV (material mesoporoso, diâmetro de poro entre 2 nm

e 50 nm), algo compreensível, pois as isotermas de adsorção propostas pela IUPAC são utilizadas em materiais homogêneos e o DRX comprovou que o adsorvente utilizado é heterogêneo. Por fim, o teste BET também mostrou que a área superficial do material foi de 5,50 m²/g e volume de poro de 1,14x10⁻² cm³.g⁻¹.

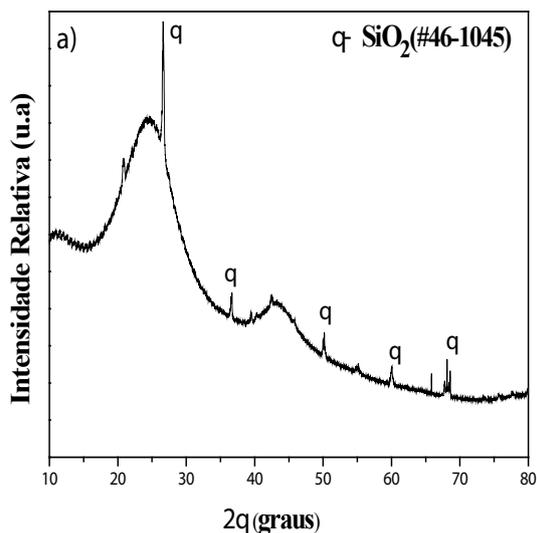
Gráfico 1 – Isotermas de adsorção/dessorção de N₂



Fonte: os autores

A difração de raios X (DRX) é utilizada para analisar propriedades de material, como sua cristalinidade. Nessa técnica o equipamento emite radiação, num comprimento de onda definido, e parte dessa radiação é difratada em um certo ângulo, caso este material seja cristalino, permitindo a verificação da cristalinidade do material. O gráfico gerado pelo teste é formado pelos eixos de intensidade relativa e angulação. Materiais cristalinos difratam mais que materiais amorfos e, conseqüentemente, apresentam alta intensidade relativa. Por isso, picos são gerados quando materiais cristalinos são analisados, enquanto bandas são obtidas ao analisarmos materiais amorfos. O Gráfico 2 apresenta a curva de difração de raios X para o material adsorvente utilizado no processo de tratamento da AP.

Gráfico 2 – Curva de difração do carvão ativado



Fonte: os autores

A partir do gráfico obtido pelo DRX (Gráfico 2), pode-se perceber que o carvão ativado é um material de base amorfa, que representa a maior parte de sua constituição, porém também são identificados alguns picos de material cristalino.

Os resultados dos ensaios realizados no planejamento experimental fatorial completo 2² com três repetições no ponto central são apresentados no Quadro 4 e no Gráfico 3, na forma de Diagrama de Pareto.

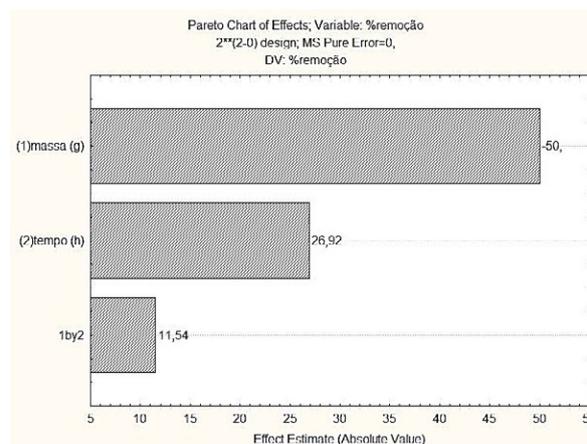
Quadro 4 – Resultados obtidos no planejamento experimental

Ensaio	DQO inicial (mg O ₂ /L)	DQO final (mg O ₂ /L)	Redução (%)
1	1.000,00	153,85	84,62
2	1.000,00	0,00	100,00
3	1.000,00	769,23	23,08
4	1.000,00	384,62	61,54
PC	1.000,00	0,00	100,00
PC	1.000,00	0,00	100,00
PC	1.000,00	0,00	100,00

PC: Ponto Central.

Fonte: os autores

Gráfico 3 – Diagrama de Pareto para as variáveis avaliadas no planejamento experimental

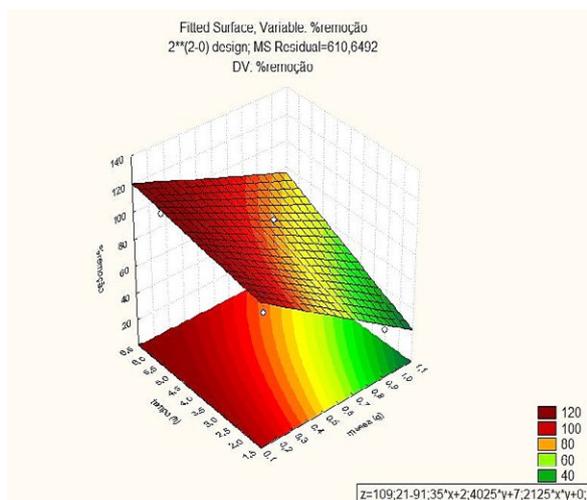


Fonte: os autores

Com relação aos resultados do planejamento experimental realizado, apresentados no Quadro 4 e no Gráfico 3, para os ensaios planejados, verifica-se que a variável mais importante no processo de adsorção é a massa do adsorvente (carvão ativado), seguida pelo tempo de contato com o adsorbato e, por último, a interação entre os dois fatores. O sinal negativo para a massa de adsorvente no Diagrama de Pareto significa que, ao se utilizar o nível máximo do fator (1,0 g) em detrimento do nível mínimo do mesmo fator (0,2 g), verifica-se uma redução no valor da variável resposta (Redução de DQO). Já com relação ao fator Tempo de Contato, observa-se o contrário. Ao se substituir o nível mínimo (2 horas) pelo nível máximo (6 horas) desse fator no planejamento experimental, observa-se um aumento no percentual de redução da DQO do efluente, ou seja, um aumento na eficiência do tratamento da AP. Esses dados podem ser corroborados pelo Quadro 4. Chama a atenção o fato de que, nas condições utilizadas no ponto central, a remoção de DQO foi de 100%.

Pode-se analisar graficamente os resultados do planejamento experimental através da Superfície de Resposta para esse processo, a qual é apresentada no Gráfico 4, na página seguinte.

Gráfico 4 – Superfície de Resposta para as variáveis avaliadas no planejamento experimental



Fonte: os autores

Conforme pode-se observar no Gráfico 4, no qual é apresentada a Superfície de Resposta para as variáveis analisadas no planejamento experimental, os maiores valores para a remoção da DQO da água produzida são obtidos quando se utiliza o maior tempo de contato (6 horas) e menor massa de adsorvente (0,2 g). O resultado apresentado para o tempo de duração do banho finito mostra que quanto mais tempo o efluente ficar em contato com o adsorvente, maior será a redução na carga de matéria orgânica (DQO). No que se refere à massa de carvão utilizada no planejamento experimental, verifica-se, através da Superfície de Resposta, que quanto maior a massa de adsorvente, menor é a redução da DQO da AP. Isso pode ocorrer devido à baixa eficiência na agitação do sistema, o que faz com que o efluente tenha contato apenas com uma pequena parte do carvão, que pode ter formado montículos no seio da mistura, impedindo o acesso do adsorbato à massa de carvão retida no interior dos aglomerados maiores desse material.

Outros autores obtiveram resultados semelhantes, como Halim *et al.* (2010), que fizeram um estudo comparativo demonstrando a capacidade de adsorção de DQO e verificaram que o carvão ativado tem maior capacidade de remoção do que outros adsorventes como compósitos e zeólitas e as capacidades de adsorção de DQO foram 37,88 mg/g, 22,99 mg/g e 2,35 mg/g, respectivamente. Doyle e Brown (1997) desenvolveram um sistema composto de com polímero modificado, bentonita ou argila organofílica em coluna de leito recheado com carvão ativado para eliminar hidrocarbonetos, resultando na redução de TPH (Total

Petroleum Hydrocarbons) e BTEX (benzeno, tolueno e xileno) a limites não detectáveis.

5 Conclusão/Considerações

Através da caracterização físico-química da amostra de água produzida, pode-se verificar o grande risco associado ao descarte inadequado desse efluente em função da grande concentração de espécies dissolvidas e emulsionadas (íons, óleos, hidrocarbonetos etc.) nele presentes, que podem trazer enormes prejuízos ambientais e operacionais, no caso da reinjeção.

A caracterização do carvão ativado por meio das técnicas DRX e BET revelou que este é um material de característica amorfa, de baixa cristalinidade, com elevada área superficial e grande volume de poros, o que o torna promissor no tratamento de efluentes oleosos da indústria de petróleo e gás através do processo de adsorção.

A partir da avaliação das variáveis massa de adsorvente e tempo de contato adsorvente/adsorbato, através de um planejamento experimental fatorial 2^2 , verificou-se que o fator que mais influencia a redução da DQO do efluente é a massa de carvão ativado utilizada, seguido pelo tempo de contato e, por último, pela interação entre os dois fatores. Além disso, por meio da superfície de resposta, observou-se que as condições em que se obtém a máxima redução da DQO são: maior tempo de contato e a menor massa de carvão ativado.

REFERÊNCIAS

BAKKE, T; KLUNGSOYR, J; SANNI, S. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. **Marine Environmental Research**, v. 92. p. 154-169, 2013.

BP. **How will BP respond to global change?** Sustainability Report Managing 2017. London: Pureprint Group, 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. **Diário Oficial** [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 16 mai. 2011, Seção 1. p. 89.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional De Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial** [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

BUTT, H. J.; GRAF, K.; KAPPL, M. **Physics and chemistry of interfaces**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2006. 386 p.

CHEN, G.; HE, G. Separation of water and oil from water-in-oil emulsion by freeze/thaw method. **Sep. Purif. Technol.**, v. 31, p. 83-89, 2003.

CUNHA, G. S.; DUTRA, A. J. B. Avaliação da eletroflotação no tratamento de água produzida de petróleo. **Revista Holos**, v. 3, 2014.

DOYLE, D.; BROWN, A. Field test of produced water treatment with polymer modified bentonite, *In: SPE ROCKY MOUNTAIN REGIONAL MEETING*, Carper, 1997. **Proceeding** [...]. Casper: Society of Petroleum Engineers, 1997.

EVDOKIMOV, I. N.; LOSEV, A. P. Microwave treatment of crude oil emulsion: effect of water content. **J. Pet. Sci. Eng.**, v. 115, p. 24-30, 2014.

FREIRE, D. D.; CAMMAROTA, M. C.; SANTANNA, G.L. Biological treatment of oil field wastewater in a sequencing batch reactor. **Environ. Technol.**, v. 22, n. 10, p. 1125-1135, 2001.

HALIM, A.; AZIZ, H.; JOHARI, M.; ARIFFIN, K. Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. **Desalination**, v. 262, p. 31-35, 2010.

IUPAC. Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, p. 603, 1985.

KARHU, M.; LEIVISKA, T.; TANSKANEN, J. Enhanced DAF in breaking up oil-in-water emulsions. **Sep. Purif. Technol.**, v. 122, p. 231-241, 2014.

KIM, D. K.; SHEA, K. E.; COOPER, W. J. Oxidative degradation of alternative gasoline oxygenates in aqueous solution by ultrasonic irradiation: mechanistic study. **Sci. Total Environ.**, v. 430, p. 246-259, 2012.

KUMAR, S.; GURIA, C.; MANDAL, A. Synthesis, characterization and performance studies of polysulfone/bentonite nanoparticles mixed-matrix ultra-filtration membranes using oil field produced water. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 145-158, 2015.

KUSWORO, T. D.; ARYANTI, N.; QUDRATUN; UTOMO, D. P. Oilfield produced water treatment to clean water using integrated activated carbon-bentonite adsorbent and double stages membrane process. **Chemical Engineering Journal**, v. 347, p. 462-471, 2018.

LI, Q.; KANG, C.; ZHANG, C. Wastewater produced from an oilfield and continuous treatment with an oil-degrading bacterium. **Process Biochem.**, v. 40, n. 2, p. 873-877, 2005.

MARTEL-VALLES, J. F.; FEROUGHBAKCHK-POURNAVAB, R.; BENAVIDES-MENDONZA, A. Produced waters of the oil industry as an alternative water source for food production. **Rev. Int. Contam. Ambie.**, v. 32, n. 4, p. 463-475, 2016.

MEDEIROS, H. L. S. **Estudo da Adsorção do Cálcio e Estrôncio da Água Produzida Utilizando Carvão Babaçu**. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAÚJO, P. M.; BRANCO, L. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 1. p. 15-26, 2013.

NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E.M. Produced water: overview of composition, fates, and effects. *In: LEE, K.; NEFF, J. (ed.). Produced Water*. New York: Springer, 2011. Chapter 1.

NUNES, S. P.; PEINEMANN, K. V. (ed.). **Membrane Technology in the Chemical Industry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.

OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y. Treatment of oil-water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. **Egypt. J. Petrol.**, v. 20, p. 9-15, 2011.

OLIVEIRA, A. K. C.; SILVA, L. G. M.; GOIS, K. E. C.; FAMÁ, F. B. G.; ARAÚJO, L. R. R.; CARVALHO, P. C. A. P.; PAULO, J. B. A. Avaliação de fluidos da indústria do petróleo – estudos preliminares

do processo de adsorção em águas de produção contaminadas com petróleo. *In*: CONGRESSO DE PESQUISA E INOVAÇÃO DA REDE NORTE NORDESTE DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA – CONNEPI, **5.**, 2014, Maceió. **Anais** [...]. Maceió: IFAL, 2014.

RICE, E. W.; BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; CLESCERI, L. S. (Eds.). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington, DC: American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation, 2012.

SHOKROLLAHZADEH, S.; GOLMOHAMMAD, F.; NASERI, N.; SHOKOUHI, H.; ARMAN-MEHR, M. Chemical oxidation for removal of hydrocarbons from gas-field produced water. *In*: INTERNATIONAL CONGRESS OF CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING CHISA, 20., 2012, Praga. **Proceeding** [...]. Praga: Elsevier, 2012.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Produced Water Treatment Field Manual**. Waltham: Elsevier, 2011.

TIBBETTS, P. J. C.; BUCHANAN, I. T.; GAWEL, L. J.; LARGE, R. A comprehensive determination of produced water composition. *In*: RAY, J. P.; ENGELHARDT, F. R. (ed.). **Produced water: technological/ environmental issues and solutions**. New York: Plenum Publishing Corp, 1992. p. 97-113.

XU, X.; ZHU, X. Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process. **Chemosphere**, v. 56, p. 889-894, 2004.

ZHAO, S.; HUANG, G.; CHENG, G.; WANG, Y.; FU, H. Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to Reverse Osmosis membranes. **Desalination**, v. 344, p. 454-462, 2014.

ZHENG, J.; CHEN, B.; THANYAMANTA, W.; HAWBOLDT, K.; V, B.; LIU, B. Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, p.7-19, 2016.