

# Remoção de ácido ciclohexanocarboxílico de soluções salinas por floculação micelar e filtração

*Cyclohexanecarboxylic acid removal from saline solutions by micellar flocculation and filtration*

Luciana Kaori Tanabe<sup>1</sup> , Henrique Alberton de Oliveira<sup>2</sup> ,  
Ivo André Homrich Schneider<sup>3</sup> , André Camargo de Azevedo<sup>4\*</sup> 

## RESUMO

A presença de ácidos naftênicos (ANs) em águas produzidas (APs) oriundas do beneficiamento de petróleo proporciona riscos toxicológicos à vida marinha e à qualidade da água. A América do Sul caracteriza-se pela produção de óleos que apresentam altos teores de ANs, constituindo um desafio para o gerenciamento e o tratamento de APs, bem como para o atendimento aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Este estudo avaliou a remoção de ácido ciclohexanocarboxílico (ACHC) de soluções salinas (100 g·L<sup>-1</sup> NaCl) por meio de uma técnica inovadora de floculação combinando o tensoativo aniônico dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS) e uma poliacrilamida catiônica (PAAC), seguida de filtração (1,2 μm). Razão molar SDBS/ACHC (0,33, 1, 2 e 2,6), pH (3,5 a 9,5) e tempo de mistura lenta (1, 5 e 10 minutos) foram avaliados na remoção de ACHC (concentrações iniciais 150, 200 e 300 mg·L<sup>-1</sup>). A remoção de ACHC foi função da razão molar SDBS/ACHC, sendo o melhor resultado obtido (ACHC inicial = 300 mg·L<sup>-1</sup> e residual = 61,2 mg·L<sup>-1</sup>, remoção = 79,4%) em razão molar = 2,6, pH = 6,5 e 5 minutos de agitação lenta. Os mecanismos de floculação consistem na precipitação de complexos polímero-surfactantes (PSCs), removidos da solução após filtração. Testes Microtox® indicaram redução na toxicidade da água tratada (FT = 4,4) em relação à solução salina inicial contendo 200 mg·L<sup>-1</sup> ACHC (FT = 142,9). Pode-se concluir que o tratamento de APs em plataformas marítimas usando a combinação de tensoativo aniônico e polímero floculante catiônico tem potencial para remoção de ANs (fração de óleo dissolvida) e redução da toxicidade residual.

**Palavras-chave:** ácidos naftênicos; águas produzidas; poluição marinha; floculação micelar; toxicidade.

## ABSTRACT

The presence of naphthenic acids (NAs) in produced water (PW) from oil processing represents toxicological risks to marine wildlife and water quality. South America is characterized by the production of oils with high levels of NAs, constituting a challenge for the proper management and treatment of PAs and compliance to sustainable development goals. This work evaluated the removal of cyclohexanecarboxylic acid (CHCA) from saline solutions (100 g·L<sup>-1</sup> NaCl) by an innovative flocculation technique combining an anionic surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) and a cationic polyacrylamide (CPAA) followed by filtration (1.2 μm). Molar ratio SDBS/CHCA (0.33, 1, 2, and 2.6), pH (3.5 to 9.5), and slow mixing time (1, 5, and 10 minutes) were evaluated in CHCA removal (initial concentrations of 150, 200, and 300 mg·L<sup>-1</sup>). CHCA removal was a function of molar ratio SDBS/CHCA, and the best result (initial CHCA = 300 mg·L<sup>-1</sup>, residual CHCA = 61.2 mg·L<sup>-1</sup>, removal = 79.4 %) was obtained at molar ratio = 2.6, pH = 6.5 and slow mixing time of 5 minutes. Flocculation mechanisms consist of precipitation of the polymer-surfactant complexes (PSC), removed from the solution by filtration. Microtox® tests indicated a reduction in toxicity of treated water (FT = 4.4) in comparison to the initial saline solution with 200 mg·L<sup>-1</sup> CHCA (FT = 142.9). It can be concluded that the combination of anionic surfactant and cationic flocculant polymer has the potential to remove NAs (dissolved oil fraction) and reduce residual toxicity in PW treatment at offshore platforms.

**Keywords:** naphthenic acids; produced water; marine pollution; micellar flocculation; toxicity.

<sup>1</sup>Engenheira Ambiental pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

<sup>2</sup>Engenheiro Ambiental pela UFRGS. Mestre e Doutor em Tecnologia Ambiental e Metalurgia Extrativa pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M) da UFRGS.

<sup>3</sup>Engenheiro de Minas pela UFRGS. Mestre e Doutor em Metalurgia Extrativa pelo PPGE3M/UFRGS. Professor Titular no Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) da UFRGS.

<sup>4</sup>Engenheiro Químico pela UFRGS. Mestre e Doutor em Tecnologia Ambiental e Metalurgia Extrativa pelo PPGE3M/UFRGS. Professor Adjunto do DEMIN da UFRGS.

\*Endereço para correspondência: Avenida Bento Gonçalves 9500 - Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Setor 6 - Prédio 43819 - Agronomia. Porto Alegre, RS. CEP 91501-970. e-mail: andre.azevedo@ufrgs.br

## 1. INTRODUÇÃO

Os ácidos naftênicos (ANs) compreendem um grupo de ácidos carboxílicos alifáticos e policíclicos naturalmente presentes em óleos crus, podendo chegar a até 4% em massa na sua composição (KAWAGUCHI *et al.*, 2012; WANG e KASPERSKI, 2010). A presença desses compostos representa grande desafio para o gerenciamento adequado das águas produzidas (APs), principalmente em regiões caracterizadas pelos óleos ácidos, como a América do Sul (GRUBER *et al.*, 2012), devido à corrosão de dutos e equipamentos, bem como à toxicidade conferida ao efluente (CLEMENTE e FEDORAK, 2005; HAVRE *et al.*, 2003). Apesar disso, o monitoramento de ANs não é exigido na maioria dos países produtores de óleo e, no Brasil, exige-se apenas o monitoramento da toxicidade das APs tratadas e dispostas em alto-mar (BRASIL, 2007).

As APs apresentam composição variada de acordo com as formações geológicas, a vida útil do reservatório e os tipos de hidrocarbonetos produzidos. Além de grande variação em sua composição iônica (cátions e ânions) e salinidade, as APs geradas em plataformas *offshore* têm diferenças significativas nas concentrações de compostos orgânicos dispersos (teor de óleos e graxas — TOG) e dissolvidos, como benzeno, tolueno, etil benzeno e xileno (BTEX), fenóis, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e ANs (IGUNNU e CHEN, 2014). A concentração de ANs em APs varia de 20 a 68 mg·L<sup>-1</sup>, de acordo com a literatura (ABDALRHMAN *et al.*, 2021; NEFF *et al.*, 2011). Dificuldades analíticas prejudicam a quantificação das diferentes moléculas de ANs de forma discretizada em amostras de APs reais (SCOTT *et al.*, 2008), sendo comum o uso de moléculas modelo de ANs em estudos aplicados em escala de bancada e planta piloto, como o ácido deca-noico, o ácido benzoico, o ácido ciclohexanocarboxílico (ACHC), o ácido ciclopentanocarboxílico, entre outros (WU *et al.*, 2019).

Entre as principais técnicas de tratamento de ANs de soluções aquosas, podem ser citadas: a ultrafiltração micelar aprimorada (MEUF — *micellar-enhanced ultra-filtration*), a qual utiliza membranas de ultrafiltração para remoção de poluentes retidos nas estruturas micelares

(DERISZADEH *et al.*, 2009; DERISZADEH *et al.*, 2010; VENKATAGANESH *et al.*, 2012); a floculação micelar adsortiva (AMF — *adsorptive micellar flocculation*), que emprega cátions metálicos associados a estruturas micelares, para a remoção de poluentes (TALENS-ALESSON *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2019); os processos oxidativos avançados (POAs) empregando radicais livres como a hidroxila (OH<sup>·</sup>) (AFZAL *et al.*, 2015; KLAMERTH *et al.*, 2015); a adsorção (NAGEEB, 2013); e a biodegradação (YU *et al.*, 2019). Algumas dessas técnicas alcançam elevados níveis de remoção de ANs, no entanto podem apresentar limitações relacionadas aos custos de operação e a formação de subprodutos com elevada toxicidade, que podem demandar etapas adicionais de pré ou pós-tratamento (ALMEIDA e TALENS-ALESSON, 2006; DERISZADEH *et al.*, 2009; HENDGES *et al.*, 2021).

Estudos recentes demonstraram as diversas propriedades de precipitados insolúveis formados pela associação entre tensoativos e polímeros floculantes, conhecidos como complexos polímero-surfactantes (PSCs, do inglês *polymer-surfactant complexes*) (GRADZIELSKI e HOFFMANN, 2018; KHAN e BRETTMANN, 2018), incluindo aplicações para remoção de contaminantes em solução (BESRA *et al.*, 2004; MATUSIAK e GRZĄDKA, 2020; SHEN *et al.*, 2015). A técnica empregando surfactante aniônico e polímero floculante catiônico apresentou resultados promissores no tratamento de emulsões oleosas sintéticas e APs reais (remoção da fração de óleo disperso) (BRATSKAYA *et al.*, 2006; SANTOS *et al.*, 2018). Ainda, estudos em andamento no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM/UFRGS) visam avaliar os parâmetros concentração de reagentes, pH e salinidade no tratamento da AP com formação de PSCs de SDBS e uma poliacrilamida catiônica (PAAC), com foco na remoção de TOG.

Diante disso, o presente estudo teve como objetivo avaliar a remoção de ACHC, empregado como modelo de ácido naftênico em efluente sintético salino (100 g·L<sup>-1</sup> NaCl), por meio da adsorção em PSCs formados a partir do tensoativo aniônico SDBS e uma PAAC, uma técnica inovadora de floculação no tratamento de APs para remoção de TOG — em estudo atualmente no Laboratório de

Tecnologia Mineral e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (LTM/UFRGS). O estudo avaliou também a toxicidade de amostras antes e após o tratamento proposto, comparando-as com uma amostra de água do mar real.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais e reagentes

Todas as soluções foram preparadas em água deionizada (condutividade  $< 4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 6$ ), obtida por osmose reserva. Soluções salinas de ACHC (Sigma Aldrich®) foram feitas em  $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl (Vetec Química, Brasil). Essa concentração está inserida no intervalo de salinidade da AP associada ao petróleo presente no pré-sal da costa do Brasil, que pode chegar a  $275.000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (DE ANDRADE *et al.*, 2015; GABARDO *et al.*, 2011). O pH das soluções foi ajustado com HCl (37% — Vetec Química, Brasil) e NaOH (99% — B Herzog, Brasil). Empregaram-se nas análises de ACHC solvente diclorometano (DCM, Dinâmica) e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Dinâmica, Brasil). Para os estudos de remoção de ACHC, utilizaram-se SDBS (Sigma Aldrich®) e uma PAAC (Hyperfloc CE814, SNF®), com 15% de densidade de carga. Uma amostra de água do mar da Região Litorânea do Rio Grande do Sul, Brasil, foi empregada para comparação dos resultados de análises de toxicidade.

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Remoção de ácido ciclohexanocarboxílico por floculação micelar-filtração

A floculação foi feita condicionando a solução com SDBS por 2 minutos (440 RPM) e adicionando a PAAC ( $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) em agitação rápida (780 RPM, 20 segundos), seguida de etapa de mistura lenta (150 RPM), para formação e crescimento dos flocos. As soluções floculadas foram filtradas em membranas de nitrato de celulose ( $1,2 \mu\text{m}$ ) e a água tratada foi caracterizada em termos de turbidez e concentração final de ACHC. Os parâmetros avaliados foram: concentração inicial de ACHC (150, 200 e  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), razão molar SDBS/ACHC (0,33, 1, 2 e 2,6), pH (3,5 a 9,5) e tempo de mistura lenta (1, 5 e 10 minutos).

#### 2.2.2. Métodos analíticos

A análise de ACHC foi efetuada por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), seguindo a metodologia proposta pela companhia canadense Syncrude Canada Ltd. (JIVRAJ *et al.*, 1995). As amostras foram acidificadas com HCl ( $\text{pH} = 2$ ) e submetidas à extração líquido-líquido com DCM, empregando-se a relação volume de amostra:volume de solvente igual a 5:1. A umidade do extrato foi removida com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e sua absorvância foi analisada na faixa de  $1.741$  a  $1.700 \text{ cm}^{-1}$ , região em que ocorrem picos relacionados à ligação  $\text{C}=\text{O}$ . Os picos de absorvância foram somados e comparados a uma curva de calibração previamente preparada com concentrações de  $75$  a  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de ACHC em solução aquosa.

A turbidez das soluções foi medida com um turbidímetro de bancada Hach® (modelo 2100N), como um parâmetro de formação dos PSCs e da eficiência da filtração como método de separação sólido-líquido.

A toxicidade das amostras foi avaliada por análises Microtox®, empregando-se as bactérias luminescentes *Vibrio fischeri*, e os resultados foram expressos em termos do fator de toxicidade (FT) e concentração de efeito ( $\text{CE}_p$ ).

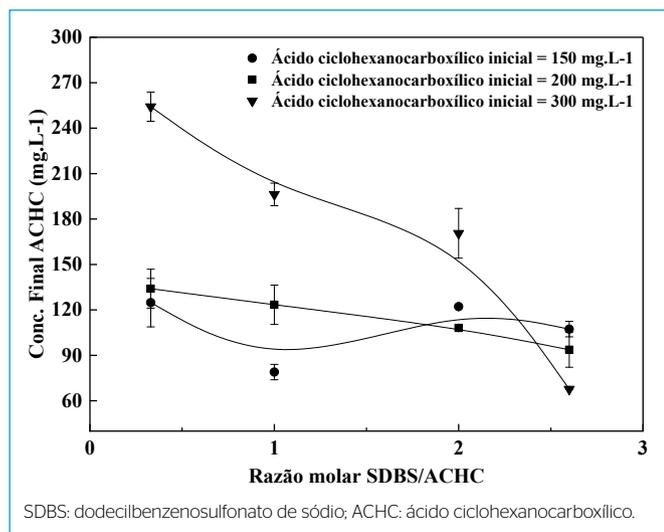
## 3. RESULTADOS

Os resultados apresentados a seguir buscam melhor compreender a aplicação de tensoativo aniônico (SDBS) e PAAC na formação de PSCs em água salina, para remoção de ACHC por adsorção-filtração, a partir de uma solução de efluente sintético.

A concentração de surfactante influencia a formação e a estrutura de PSCs, bem como a sua interação com a água e outras partículas (KHAN e BRETTMANN, 2018). A **Figura 1** apresenta as concentrações residuais de ACHC em função da razão molar SDBS/ACHC, em diferentes concentrações iniciais de ACHC. A remoção de ACHC variou em função da razão molar SDBS/ACHC (melhores resultados em 2,6). Com  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de ACHC, a remoção foi de até 79,4% (teor residual =  $61,7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), resultado relacionado com a maior disponibilidade de sítios para ligação e aprisionamento da molécula de ACHC nas micelas de SDBS antes da formação de PSCs entre o tensoativo e o polímero (KHAN e BRETTMANN, 2018).

A concentração de 200 mg·L<sup>-1</sup> de ACHC e razão molar SDBS/ACHC = 1 foi fixada para a avaliação dos efeitos do pH e do tempo de mistura lenta.

A carga do sistema é uma das propriedades mais importantes a se monitorar ao empregar a combinação de surfactantes e polímeros de cargas opostas como agentes floculantes (PETZOLD *et al.*, 2007). Os melhores resultados de remoção de ACHC foram obtidos em pH 6,5 (remoção de 38%), provavelmente devido à neutralização das cargas e à redução das interações eletrostáticas (favorecendo, assim, as interações hidrofóbicas), resultaram em maior agregação e aprisionamento das moléculas de ACHC aos PSCs formados (KHAN e BRETTMANN, 2018). Nos demais valores de pH, a remoção ficou entre 23 e 29%. Valores de pH ácidos resultam na protonação das moléculas de surfactante em seus respectivos ácidos graxos, diminuindo a eficiência dos processos de tratamento que envolvem sua aplicação, como a AMF e a MEUF. Ainda, o pH pode influenciar a disponibilidade do poluente em solução, como é o caso de alguns ANs, que tornam-se não polares em pHs mais baixos, dificultando sua solubilização em micelas ou PSCs (SCHWARZE, 2017; SULTANA *et al.*, 2021; VENKATAGANESH *et al.*, 2012).



**Figura 1** – Concentração final de ácido ciclohexanocarboxílico em função da razão molar dodecilbenzenosulfonato de sódio/ácido ciclohexanocarboxílico empregada, nas concentrações iniciais de ácido ciclohexanocarboxílico de 150 (●), 200 (■) e 300 (▼) mg·L<sup>-1</sup>. Condições: razões molares dodecilbenzenosulfonato de sódio/ácido ciclohexanocarboxílico= 0,33, 1, 2 e 2,6; [NaCl] = 100 g·L<sup>-1</sup>; [PAA] = 7 mg·L<sup>-1</sup>; pH = 6,5; tempo de agitação rápida = 20 segundos; tempo de mistura lenta = 5 minutos.

Os tempos de mistura lenta de 1 e 10 minutos apresentaram piores remoções de ACHC, de 24,5 e 19%, respectivamente, e melhores resultados foram obtidos com 5 minutos (38%). Um intervalo longo demais pode ocasionar a ressolubilização dos poluentes, dependendo de suas propriedades e de sua afinidade com o meio aquoso, resultando em menor eficiência de remoção (SULTANA *et al.*, 2021). Já um intervalo muito curto pode ser insuficiente para a devida interação entre as moléculas de ACHC e os flocos formados.

Os ANs podem ter efeito tóxico sobre diversos organismos, como algas aquáticas, microrganismos, peixes, invertebrados, vegetação e até mamíferos (BROWN e ULRICH, 2015). Uma vez que os ANs são solúveis em águas de caráter neutro e alcalino, os organismos aquáticos são rapidamente expostos aos seus efeitos tóxicos (CLEMENTE e FEDORAK, 2005). Para descrever os efeitos nocivos de ANs, devem ser considerados, além de sua concentração total, fatores como a estrutura molecular e a composição de misturas (BROWN e ULRICH, 2015; CLEMENTE e FEDORAK, 2005; SCOTT *et al.*, 2005). Os resultados apresentados na **Tabela 1** referem-se às análises de toxicidade realizadas nas amostras de soluções salinas contendo 200 mg·L<sup>-1</sup> de ACHC, 100 g·L<sup>-1</sup> de NaCl, solução após tratamento com floculação micelar empregando SDBS e PAAC e filtração..

Com exceção da parcela de água do mar real, todas as amostras analisadas apresentaram caráter tóxico; no

**Tabela 1** – Comparação da toxicidade no organismo *Vibrio fischeri* das amostras antes e após tratamento por floculação micelar com complexos polímero-surfactantes de dodecilbenzenosulfonato de sódio e poliácridamida catiônica. Condições: [ácido ciclohexanocarboxílico] inicial = 200 mg·L<sup>-1</sup>; razão molar dodecilbenzenosulfonato de sódio/ácido ciclohexanocarboxílico = 1; pH = 6,5; tempo de mistura lenta = 5 minutos; filtração em membranas de nitrato de celulose

Amostra	FT*	CE <sub>50,30 min</sub> **
Solução salina com 200 mg·L <sup>-1</sup> ACHC	142,9	2,49
Solução salina 100 g·L <sup>-1</sup> NaCl	4,44	53,18
Solução tratada	4,44	65,12
Água do mar real	1,0	> 81,9 %

\*Fator de toxicidade: menor diluição da amostra em que não se observam efeitos sobre os organismos-teste; \*\*CE<sub>50,30 min</sub>: concentração da amostra que causa efeito sobre 50% dos organismos-teste após exposição de 30 minutos; ACHC: ácido ciclohexanocarboxílico.

entanto, houve redução considerável da toxicidade da amostra de água tratada, comparada à solução com concentração de  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de ACHC.

Estes resultados reforçam a possibilidade de aplicação da metodologia proposta, em estudos futuros de maior escala, com benefícios associados à remoção de ANs e à redução da toxicidade durante o tratamento de AP em plataformas *offshore*.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados no trabalho demonstraram que a combinação de SDBS e PAAC é capaz de remover o ACHC de soluções salinas ( $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de NaCl), além de promover a redução da toxicidade residual. A técnica inovadora contribui para o atendimento aos aos Objetivos

de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente devido à preservação da vida marinha, ao promover a redução da toxicidade das soluções estudadas. A filtração em membranas de nitrato de celulose ( $1,2 \mu\text{m}$ ) foi eficiente na separação dos PSCs (turbidez final  $< 5 \text{ NTU}$ ) em todas as condições avaliadas. Uma vez que a complexidade de APs reais em termos de composição e concentração de ANs pode variar de acordo com as características do óleo cru, mais estudos são necessários a fim de melhor compreender o mecanismo de formação de PSCs a partir de SDBS e PAAC em condições reais. Além disso, sugere-se que outras técnicas já utilizadas durante o tratamento de APs, como a flotação por ar dissolvido (FAD), sejam avaliadas para a remoção dos complexos ANs/PSCs em condições similares aos empregados em plataformas marítimas.

#### REFERÊNCIAS

- ABDALRHMAN, A. S.; WANG, C.; HOW, Z. T.; EL-DIN, M. G. Degradation of cyclohexanecarboxylic acid as a model naphthenic acid by the UV/chlorine process: Kinetics and by-products identification. *Journal of Hazardous Materials*, v. 402, n. 2020, p. 123476, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123476>. Acesso em: 05 fev. 2023.
- AFZAL, A.; CHELME-AYALA, P.; DRZEWICZ, P.; MARTIN, J. W.; EL-DIN, M. G. 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, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/01919512.2014.967835>. Acesso em: 03 mar. 2022.
- ALMEIDA, T. D. O.; TALENS-ALESSON, F. I. Removal of phenylamine and catechol by adsorptive micellar flocculation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 279, n. 1-3, p. 28-33, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.12.029>. Acesso em: 20 mar. 2022.
- BESRA, L.; SENGUPTA, D. K.; ROY, S. K.; AY, P. C. Influence of polymer adsorption and conformation on flocculation and dewatering of kaolin suspension. *Separation and Purification Technology*, v. 37, n. 3, p. 231-246, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.001>. Acesso em: 03 mar. 2022.
- BRATSKAYA, S.; AVRAMENKO, V.; SCHWARZ, S.; PHILIPPOVA, I. Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 275, n. 1-3, p. 168-176, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.09.036>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- BROWN, L. D.; ULRICH, A. C. Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment. *Chemosphere*, v. 127, p. 276-290, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.003>. Acesso em: 03 mar. 2022.
- 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.065>. Acesso em: 10 jan. 2022.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. *Resolução CONAMA nº 393, 8 de agosto de 2007*. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Brasília, DF, 2007.
- DE ANDRADE, A. M. T.; VAZ, C. E. M.; RIBEIRO, J.; LOPREATO, L. G. R.; NASCIMENTO, R. F. S. Offshore production units for pre-salt projects. *Proceedings of the Annual Offshore Technology Conference*, v. 1, p. 557-570, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.4043/25691-ms>. Acesso em: 05 fev. 2023.

- DERISZADEH, A.; HARDING, T. G.; HUSEIN, M. M. Improved MEUF removal of naphthenic acids from produced water. *Journal of Membrane Science*, v. 326, n.1, p. 161-167, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.09.047>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- DERISZADEH, A.; HUSEIN, M. M.; HARDING, T. G. Produced water treatment by micellar-enhanced ultrafiltration. *Environmental Science and Technology*, v. 44, n. 5, p. 1767-1772, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es902862j>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- GABARDO, I. T.; PLATTE, E. B.; ARAUJO, A. S.; PULGATTI, F. H. Evaluation of produced water from Brazilian offshore platforms. In: GABARDO, I. T.; PLATTE, E. B.; ARAUJO, A. S.; PULGATTI, F. H. *Produced water*. New York, NY: Springer New York, 2011, p. 89-113. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2\\_3](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_3). Acesso em: 06 fev. 2023.
- GRADZIELSKI, M.; HOFFMANN, I. Polyelectrolyte-surfactant complexes (PESCs) composed of oppositely charged components. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 35, p. 124-141, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.01.017>. Acesso em: 10 jan. 2022.
- GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; CAMPOS, M. C. V. Ácidos naftênicos no petróleo. *Química Nova*, v. 35, n. 7, p. 1423-1433, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000700025>. Acesso em: 10 jan. 2022.
- HAVRE, T. E.; SJÖBLOM, J.; VINDSTAD, J. E. Oil/water-partitioning and interfacial behavior of naphthenic acids. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 24, n. 6, p. 789-801, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1081/DIS-120025547>. Acesso em: 10 jan. 2022.
- HENDGES, L. T.; COSTA, T. C.; TEMOCHKO, B.; GOMEZ GONZALEZ, S. Y.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; SILVA, A.; WESCHENFELDER, S. E.; SOUZA, A. A. U.; ULSON DE SOUZA, S. M. A. G. Adsorption and desorption of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 145, p. 262-272, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.018>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, v. 9, n. 3, p. 157-177, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/ijlct/cts049>. Acesso em: 15 jan. 2022.
- JIVRAJ, M. N.; MACKINNON, M.; FUNG, B. *Naphthenic acids extraction and quantitative analyses with FT-IR spectroscopy*. Syncrude Analytical Methods Manual. 4 ed. Edmonton, AB, 1995.
- KAWAGUCHI, H.; LI, Z.; MASUDA, Y.; SATO, K.; NAKAGAWA, H. Dissolved organic compounds in reused process water for steam-assisted gravity drainage oil sands extraction. *Water Research*, v. 46, n. 17, p. 5566-5574, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.07.036>. Acesso em: 15 jan. 2022.
- KHAN, N.; BRETTMANN, B. Intermolecular interactions in polyelectrolyte and surfactant complexes in solution. *Polymers*, v. 11, n. 1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym11010051>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- KLAMERTH, N.; MOREIRA, J.; LI, C.; SINGH, A.; MCPHEDRAN, K. N.; CHELME-AYALA, P.; BELOSEVIC, M.; EL-DIN, M. G. 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, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.103>. Acesso em: 15 fev. 2022.
- MATUSIAK, J.; GRZĄDKA, E. Cationic starch as the effective flocculant of silica in the presence of different surfactants. *Separation and Purification Technology*, v. 234, n. May 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116132>. Acesso em: 15 fev. 2022.
- NAGEEB, M. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. In: NAGEEB, M. (Ed.). *Organic pollutants - monitoring, risk and treatment*. Rijeka: InTech, 2013, p. 167-194. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/54048>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. Produced water: overview of composition, fates, and effects. In: NEFF, J.; LEE, K. (Eds.). *Produced water*. New York: Springer, 2011, p. 3-54. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_1). Acesso em: 15 fev. 2022.
- PETZOLD, G.; MENDE, M.; KOCHUROVA, N. Polymer-surfactant complexes as flocculants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 298, n. 1-2, p. 139-144, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.010>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- SANTOS, A. S.; OLIVEIRA, L. F. S.; MARQUES, A. M. T.; SILVA, D. C. A.; MANSUR, C. R. E. Evaluation of the efficiency of polyethylenimine as flocculants in the removal of oil present in produced water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 558, n. July, p. 200-210, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.085>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- SCHWARZE, M. Micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF)-state of the art. *Environmental Science: Water Research and Technology*, v. 3, n. 4, p. 598-624, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ew00324a>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- SCOTT, A. C.; MACKINNON, M. D.; FEDORAK, P. M. Naphthenic acids in athabasca oil sands tailings waters are less biodegradable than commercial naphthenic acids. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 21, p. 8388-8394, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es051003k>. Acesso em: 23 mar. 2022.

- SCOTT, A. C.; YOUNG, R. F.; FEDORAK, P. M. Comparison of GC-MS and FTIR methods for quantifying naphthenic acids in water samples. *Chemosphere*, v. 73, n. 8, p. 1258-1264, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.024>. Acesso em: 23 mar. 2022.
- SHEN, L. C.; NGUYEN, X. T.; HANKINS, N. P. Removal of heavy metal ions from dilute aqueous solutions by polymer-surfactant aggregates: A novel effluent treatment process. *Separation and Purification Technology*, v. 152, p. 101-107, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.07.065>. Acesso em: 22 mar. 2022.
- SULTANA, H.; BOKHARI, T. H.; USMAN, M. Adsorptive micellar flocculation (surfactant-based phase separation technique): Theory and applications. *Journal of Molecular Liquids*, v. 323, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115001>. Acesso em: 22 mar. 2022.
- TALENS-ALESSON, F. I.; ANTHONY, S.; BRYCE, M. Removal of phenol by adsorptive micellar flocculation: Multi-stage separation and integration of wastes for pollution minimisation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 276, n. 1-3, p. 8-14, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.003>. Acesso em: 22 mar. 2022.
- VENKATAGANESH, B.; MAITI, A.; BHATTACHARJEE, S.; DE, S. Electric field assisted cross flow micellar enhanced ultrafiltration for removal of naphthenic acid. *Separation and Purification Technology*, v. 98, p. 36-45, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.06.017>. Acesso em: 20 mar. 2022.
- WANG, H.; WANG, D.; TIAN, T.; REN, W. Removal of organic compounds containing a benzene ring from water by adsorptive micellar flocculation. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 22, n. 1, p. 161-174, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsde.12209>. Acesso em: 20 mar. 2022.
- WANG, X.; KASPERSKI, K. L. Analysis of naphthenic acids in aqueous solution using HPLC-MS/MS. *Analytical Methods*, v. 2, n. 11, p. 1715-1722, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0ay00204f>. Acesso em: 15 jan. 2022.
- WU, C.; DE VISSCHER, A.; GATES, I. D. On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water. *Fuel*, v. 253, n. March, p. 1229-1246, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.091>. Acesso em: 15 jan. 2022.
- YU, X.; LEE, K.; ULRICH, A. C. Model naphthenic acids removal by microalgae and Base Mine Lake cap water microbial inoculum. *Chemosphere*, v. 234, p. 796-805, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.110>. Acesso em: 15 jan. 2022.