

AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE EFLUENTES PREPARADOS COM DERIVADOS DE PETRÓLEO VISANDO APLICAÇÃO EM ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO.

Carlos Cleoton Xaxá da Silva Lima¹; André Luis Novais Mota²; Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado³; Rossana Mayara Leite Sampaio⁴; Guilherme Maciel Barbosa⁵.

¹ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Engenharia de Petróleo, carloslimac@gmail.com; ² Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológica, andre.mota@ufersa.edu.br;

³ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológica,

regina.brasil@ufersa.edu.br; ⁴ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, rossana_sampaio@hotmail.com;

⁵ Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Engenharia de Petróleo, guilherme.mbarbosa@hotmail.com.br.

RESUMO

Na exploração do petróleo são gerados vários resíduos e grande parte destes são águas que são produzidas juntamente com o petróleo, advinda da extração de óleo e gás em poços. O descarte da água produzida oriunda de poços é feita de acordo com os critérios estabelecidos pela resolução 393/07 do CONAMA. E essas águas, após tratadas por métodos convencionais de separação, são lançadas ao mar. O crescente volume de águas produzidas resultante constitui-se em um perigo potencial para o meio ambiente, além do desperdício de um recurso natural cada vez mais escasso. A indústria do petróleo vem tentando encontrar alternativas para recuperação destes efluentes e atender a legislações cada vez mais exigentes. Um dos potenciais métodos que podem ser aplicado nesse tratamento são os processos oxidativos avançados – POA, os quais têm-se mostrado eficazes na degradação de compostos orgânicos, pois geram substâncias com elevado potencial de oxidação, capazes de degradar estes compostos. O presente trabalho contempla o desenvolvimento de um reator fotoquímico estudando a degradação de hidrocarbonetos presentes em um efluente sintético preparado com diesel e fenol, aplicado no tratamento via Processo Foto-Fenton, visando aplicação no tratamento e recuperação da água produzida. Para verificar o processo de degradação da matéria orgânica, amostras foram coletadas durante os ensaios experimentais e analisadas com um analisador de carbono orgânico total (COT). Os resultados obtidos demonstraram o grande potencial deste tipo de tratamento, em certas condições experimentais, levando à completa mineralização dos poluentes orgânicos.

Palavras-chave: Fenol, Água Produzida, Foto-Fenton, Diesel.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a norma técnica Standard Terminology Relating to Petroleum Products, and Lubricants – D 4175/ 09, da American Society for Testing and Materials (ASTM): “O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente em estado líquido, que também

pode incluir compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos”.

Nas últimas décadas, devido aos níveis de progresso em escala mundial, houve um aumento na dependência do petróleo e de seus derivados para a manutenção da atividade industrial, entretanto as atividades de extração, transporte e refinamento de petróleo

têm contribuído para a contaminação do solo e da água com petróleo em todo o planeta [LOPES E PIEDADE, 2010]. Além disso, grande parte destes resíduos são águas produzidas juntamente com o petróleo, advinda da extração de óleo e gás em poços que, sem tratamento, causa sérios danos ambientais.

De acordo com Chagas *et al.* [2012], água produzida (AP) é o efluente resultante dos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento na produção de petróleo. O crescente volume resultante constitui-se em um perigo potencial para o meio ambiente. Os riscos ambientais associados à AP podem variar em função da composição da água, das características do local em que ela ocorre e da sua disposição final.

O descarte da água produzida oriunda de poços, tanto *offshore* como *onshore*, eram feita de acordo com os critérios estabelecidos pela resolução 357/05 do CONAMA. Contudo, a crescente preocupação com os impactos que a disposição da água produzida pode ocasionar no meio ambiente levou à criação da Resolução 393/07 do CONAMA, que especifica o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Esta resolução estabelece que o descarte deverá obedecer à concentração média aritmética

simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L [MOTA, 2010].

O descarte desse efluente é prejudicial ao meio ambiente, sendo assim indispensável um tratamento prévio. As técnicas utilizadas para o tratamento do efluente são método físico-químico, mecânicos e biológicos, como o custo do método físico e o custo dos produtos químicos para o tratamento químico das lamas é de capital elevada, a aplicação destes métodos é limitada [AHMADUN *et al.*, 2009].

Dentre as técnicas convencionais os Processos Oxidativos Avançados (POA), vêm se destacando como uma alternativa eficiente para o tratamento de água produzida nos poços de petróleo. O POA baseia-se na capacidade de degradar os compostos orgânicos, levando a redução ou mesmo a total mineralização da carga orgânica tóxica presentes em efluentes aquosos, diminuindo assim a emissão de poluentes no meio ambiente ou mesmo permitindo a recuperação da água para ser utilizada para outros fins [MOTA, 2010].

O processo Foto-Fenton é uma opção de POA, na qual utiliza radiação UV na reação, empregando reatores fotoquímicos. Este processo emprega o peróxido de hidrogênio para a formação espontânea de radicais livres na presença de íons ferrosos (Fe^{2+}), sendo este

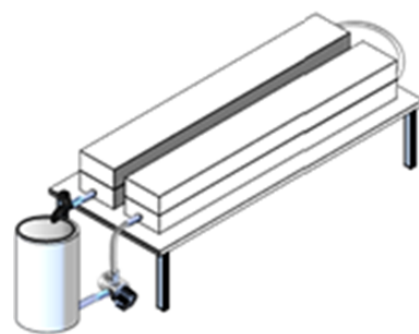
oxidado a íons férricos (Fe^{+3}). Verifica-se que na presença de luz ocorre a regeneração dos íons férricos para íons ferrosos [YAVUZ, 2006]. Neste contexto, o processo Foto-Fenton, tem sido aplicado a sistemas aquosos e tem se mostrado capaz de mineralizar toda a matéria orgânica presente no meio, resultando em gás carbônico e água [SILVA, 2002].

2. METODOLOGIA

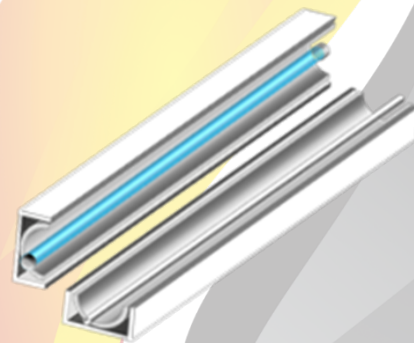
Para a realização dos experimentos de degradação fotoquímica pelo processo foto-Fenton foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), além de uma solução inibidora do sistema foto-Fenton, consistindo de uma mistura de iodeto de potássio (KI; 0,1 M), sulfito de sódio (Na_2SO_3 ; 0,1 M) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,1 M). O efluente sintético utilizado na avaliação do reator consistiu em uma solução preparada com diesel e fenol.

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico tubular composto por dois módulos, cada um contendo um tubo de quartzo de área irradiada igual a $0,05 \text{ m}^2$ disposto no eixo central de um refletor parabólico de alumínio, perfazendo um total de $0,20 \text{ m}^2$ de área irradiada. Cada módulo é sobreposto por um outro refletor parabólico,

contendo uma lâmpada fluorescente de luz negra (radiação UVA, 320 – 400 nm) de 40 W disposta no eixo central do refletor. Estes módulos foram ligados em série e conectados a um tanque de mistura. Uma eletro-bomba (34 W) promove a circulação do efluente no sistema. O esquema do reator é mostrado na Figura 1.



a)

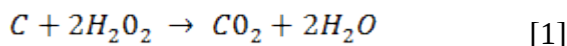


b)

Figura 01: Visão geral (a) e interna (b) do reator tubular parabólico com lâmpadas fluorescentes de luz negra (Adaptado de Mota, [2010]).

A concentração de peróxido de hidrogênio utilizada no processo Foto-Fenton

foi baseada em estudos anteriores e a partir dos valores estequiométricos da quantidade de peróxido de hidrogênio em relação à quantidade de carbono presente no meio, dado pela Equação 1.



A metodologia utilizada nos ensaios experimentais consistiu na adição do efluente a ser tratada no tanque de mistura, seguido do acionamento da eletro-bomba para circulação. O pH foi ajustado para 3 (pH ótimo para a reação de foto-Fenton) com a adição de H₂SO₄ e, em seguida, foi adicionado uma solução contendo FeSO₄.7H₂O, preparada previamente em um balão volumétrico. O H₂O₂ foi adicionado em 4 partes iguais (no início e a cada 30 minutos de reação).

Foram coletadas amostras para análise ao longo de cada ensaio experimental. À cada amostra foi adicionada uma solução inibidora da reação. As amostras foram filtradas com um filtro (0,45 μm) acoplado a uma seringa para remoção do ferro para, em seguida, serem analisadas quanto ao teor de carbono orgânico total (COT) em um analisador de carbono orgânico total.

Para a realização dos experimentos foram preparados 2 (dois) tipos de efluentes sintéticos, um com diesel e outro com fenol, visando mimetizar a água produzida em

campos de petróleo. Os efluentes foram sintetizados no Laboratório de Fluidos de Perfuração e Completação da Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

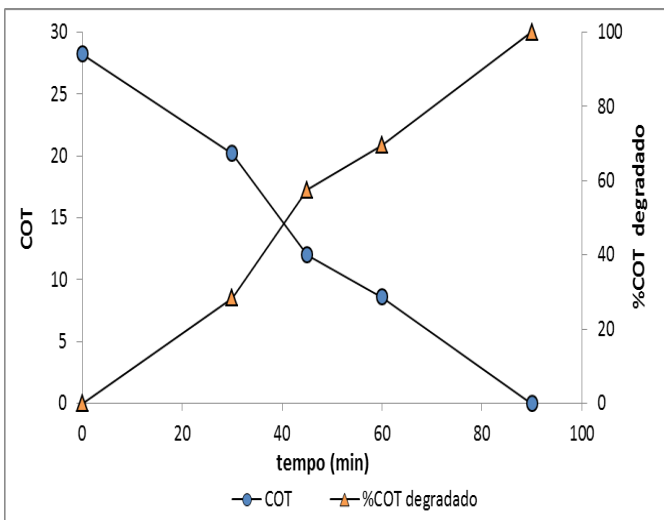
As amostras coletadas durante os ensaios experimentais e foram analisadas em um analisador de carbono orgânico total, *Total Organic Carbon* – TOC da Shimadzu instalado no Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás – NUPEG da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Degradação fotoquímica dos compostos orgânicos do efluente A (diesel).

Para o preparo do efluente sintético nesta caso, foi utilizado o diesel. Onde se obteve como resultado o gráfico 1, que mostra a degradação fotoquímica da água produzida, utilizando o reator fotoquímico tubular, neles estão representados os valores de COT (carbono orgânico total) e %COT degradado (no eixo secundário). Em termos de percentual de COT degradado, ocorre 100% de degradação ao tempo final de reação 90 minutos. Pode-se também observar que, toda a carga orgânica foi degradada ao final do tempo de reação, obtendo um percentual de redução de 100% do COT inicial que era de 28,2 ppm.

Gráfico 1: Degradação da água produzida



sintética a base de diesel, preparado com agitador magnético.

3.2 Degradação fotoquímica dos compostos orgânicos do efluente A (agitação vigorosa).

Devido à agitação vigorosa feita no preparo deste efluente, o efluente preparado apresentou hidrocarbonetos em fase dispersas (contendo moléculas maiores), que foi constatado posteriormente no procedimento de amostragem (algumas apresentando uma fina segunda fase líquida) e nos resultados de análise do COT mostrados a seguir.

No gráfico 2 pode ser observado uma redução de 32% do COT degradado que inicialmente era de 24,2 ppm. No tempo de 30 minutos houve um aumento no valor de COT em relação ao tempo anterior (15 minutos), voltando reduzir logo em seguida (após os 30 minutos). Esta casual oscilação

dos valores de COT, com a redução seguida de um aumento, possivelmente ocorre devido ao efluente conter ainda moléculas de hidrocarbonetos dispersas.

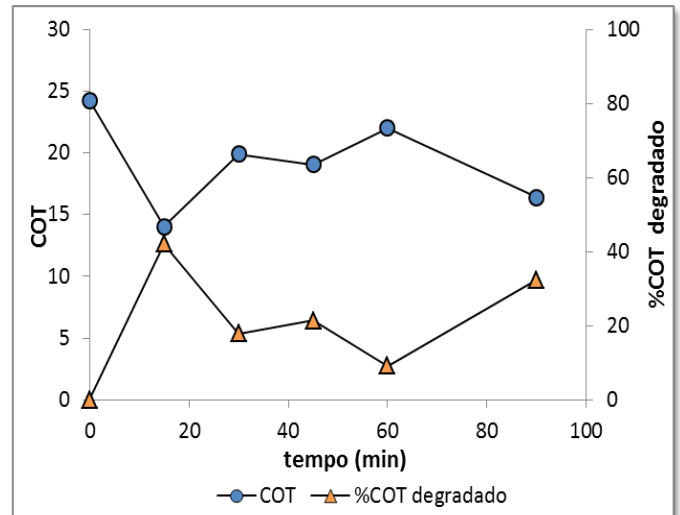


Gráfico 2: Degradação da água produzida sintética a base de diesel, preparado com agitação vigorosa.

3.3 Degradação fotoquímica dos compostos orgânicos do efluente B (fenol).

No preparo do efluente B, usou-se um efluente sintético a base de fenol. O gráfico 3 mostra o resultado de degradação fotoquímica, observa-se que em termos de percentual de COT degradado, ocorreu 96,34% de degradação ao tempo final de reação 90 minutos. Pode-se também observar que, quase toda a carga orgânica foi degradada ao final da reação, que inicialmente era de 90,13 ppm, resultado em 3,29 ppm.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

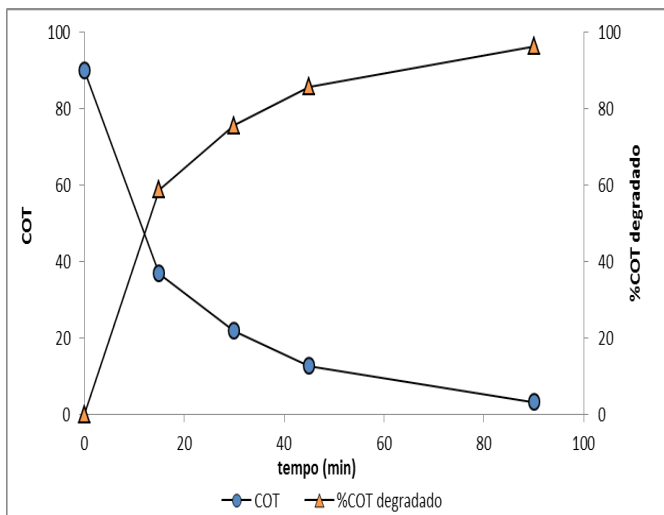


Gráfico 3: Degradação da água produzida sintética a base de fenol.

3.4 Degradação Fotoquímica dos compostos orgânicos do efluente A e B.

O gráfico 4 apresenta um comparativo em termo de termo de compostos orgânicos presente nos efluentes A e B. Pode-se perceber que inicialmente o efluente B ocorre um degradação mais lenta em comparação que o efluente A, porem, no final da reação de 90 minutos ambos obtiveram aproximadamente os mesmo resultados, 0 ppm e 3,29 ppm de COT degradado, para Fenol e Diesel respectivamente.

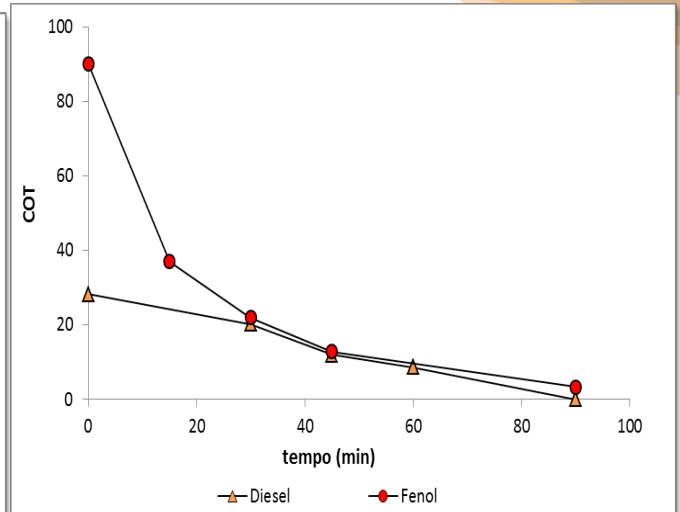
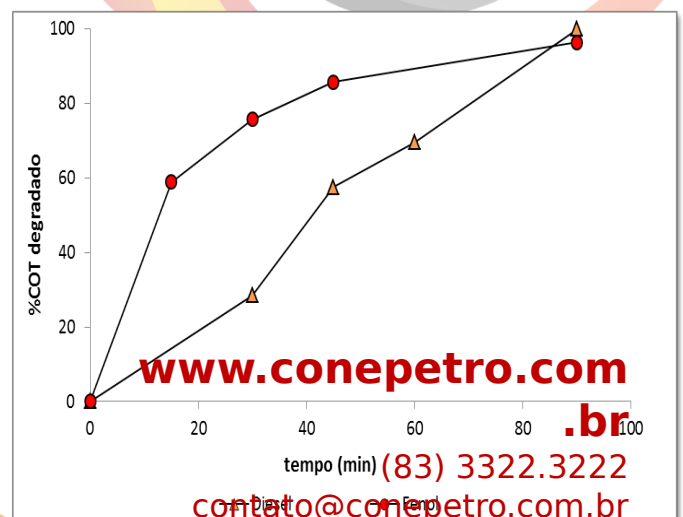


Gráfico 4: Degradação da água produzida sintética a base de Diesel x Fenol.

3.5 Comparação da degradação dos 2 tipos de efluentes (A-B) em termo de %COT degradado.

O gráfico 5 apresenta um comparativo em termo de percentual de %COT degradado entre o efluente A e B. Inicialmente ambos partem do 0%, e percebe-se que o efluente a base de Fenol ocorre uma degradação mais rápida comparada com o efluente a base de diesel. No final da reação de 90 minutos o efluente a base de Diesel obteve o melhor resultado, 100% de degradação de carga orgânica presente no efluente, que comparado com Fenol obteve 96,34% degradação.



www.conepetro.com

(83) 3322.3222

conepetro@conepetro.com.br

Gráfico 5: Comparativo entre os efluentes A e B em termo de %COT degradado.

4. CONCLUSÕES

Em termos de degradação da matéria orgânica foi mostrado que o tratamento da água produzida pelo processo foto-Fenton apresentou resultados bastante satisfatórios. Para reduzir os custos energéticos com as lâmpadas, é imprescindível fazer um estudo de otimização da intensidade de radiação a ser empregada.

Os resultados obtidos nos experimentos mostraram que os efluentes sintéticos que foram preparados representaram bem o comportamento do efluente real da água produzida, apresentando duas situações que ocorrem com a água produzida, que pode ser gerado contendo em sua maioria compostos dissolvidos ou, em outras condições de formação, também compostos dispersos. O tipo de compostos apresentado na água produzida real vai depender da composição e do tratamento que a água produzida recebeu.

O processo Foto-Fenton foi bastante eficiente para a degradação de compostos orgânicos dissolvidos (efluente A). Obtendo resultado de 100% carbônico orgânico total

degradado ao tempo final de reação 90 minutos.

As vantagens de se utilizar o processo $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ podem ser atribuídas ao reagente (H_2O_2) ser totalmente solúvel em água, não haver nenhuma limitação de transferência de massa, ser uma fonte efetiva de HO^\cdot ; além de não necessitar de um processo de separação posterior ao tratamento.

As desvantagens do processo Foto-Fenton estão associados aos baixos valores de pH requerido (normalmente abaixo de 4) e a necessidade de remoção de ferro após a reação. Porém, a remoção do ferro pode ser necessária caso o mesmo seja utilizado em concentrações abaixo do limite de descarte estabelecidas pelas leis regulamentadoras.

No caso de haver compostos dispersos, a eficiência do processo é reduzida, o que pode concluir que este tipo de processo deve ser empregado em etapa final de tratamento. Recomendando fazer um tratamento prévio para remoção do óleo livre/disperso presente no efluente.

Embora a redução da carga orgânica indicar que os poluentes orgânicos estão sendo degradados, estudos mais aprofundados dos produtos finais obtidos, como testes de toxicidade e uma análise mais detalhada dos

compostos remanescentes, são necessários para determinar a real eficácia do tratamento.

5. AGRADECIMENTOS

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis – ANP, dentro do Programa de Recursos Humanos – Prh56/UFERA.

Ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural – NUPGN da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN.

Ao Laboratório de Fluidos de Perfuração e Completação da Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADUN, F., cPENDASHTEHA A., ABDULLAHA L. C., RADIAH D., BIAKA A., MADAENIC, S. S., ABIDINA, Z. Z. A **Review of technologies for oil and gas produced water treatment.** Journal of Hazardous Materials: v. 170, p. 530–551, 2009.

COSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005.

COSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Resolução nº 393**, de 08 de agosto de 2007.

CHAGAS, R. R. A., MATOS, D. B., LOPES, D. R. C., SANT'ANNA, M. C. S., SILVA, G. R. **Monitoramento tecnológico das técnicas de tratamento de água produzida.** Revista GEINTEC: V. 2/n 3, p. 214-220. Sergipe, 2012.

LOPES, A.; PIEDADE, M. T. F. **O período da contaminação com petróleo influencia a rebrota de Echinochlo apolystachya (H.B.K.) Hitchcock em solo de várzea da Amazônia Central.** Biota Neotropica, Campinas, v. 10, n. 4, p. 143-148, 2010.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em Campos de Petróleo.** 2010. 158f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

Norma Técnica Standard Terminology Relating to Petroleum Products, and Lubricants – D 4175 09, a American Society for testing and Materials (ASTM). Disponível em: <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D4175-09A.htm> >. Acesso em 27 de Maio de 2016.

SILVA, D. N. **Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos.** 2002. 117f. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande Norte, Natal.

YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. **Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode.** Journal of Hazardous Materials, v. 136, p.296-302, 2006.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO



[www.conepetro.com](http://www.conepetro.com.br)
.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br