



IBP1251_06

TRATAMENTO PRELIMINAR DA ÁGUA PRODUZIDA EM CAMPOS DE PETRÓLEO UTILIZANDO O PROCESSO FOTO-FENTON

Gabriela M. A. Cunha¹, Alcivan A. Evangelista Neto², Osvaldo Chivavone-Filho³, Douglas N. Silva⁴, Claudio A. O. Nascimento⁵

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

O interesse da utilização do processo fotoquímico na remoção de contaminantes presentes na água de descarte das indústrias petrolíferas reside na compatibilidade com o meio ambiente, pelo fato do mesmo gerar baixa carga residual e requerer baixa demanda energética, já que se desenvolve utilizando a luz solar como fonte de fótons. Este trabalho propõe um pré-tratamento destas águas através do processo foto-Fenton. Os experimentos foram realizados em um reator solar tipo parabólico. Foram preparadas emulsões de óleo em água com concentração média de 50 a 200 ppm representando essas águas. O monitoramento do processo foi feito através de análises de cromatografia gasosa e espectrofotometria. Deseja-se apenas reduzir a toxicidade do meio em lugar de mineralizar os contaminantes, possibilitando a aplicação do efluente desse reator em um processo biológico, o que reduz os custos. Os resultados demonstram a viabilidade de aplicação deste processo para o tratamento das águas de produção, e uma análise da água retirada do reator revela que a mesma apresenta padrões aceitáveis para o uso na irrigação, necessitando de uma correção do pH. Obtiveram-se percentuais de degradação dos hidrocarbonetos entre 65 e 99%, produzindo um efluente com concentrações de poluentes dentro dos limites estabelecidos para descarte ou reaproveitamento.

Abstract

The search of treatments to the pollutant compounds of the oilfield produced water that presents high efficiency of pollutant degradation; low costs and low production of residues represent a great challenge. In the exploration, drilling and production activities, the oilfield produced water represents 98% of all the wastewater generated and your discharge have should assist the effective legislation. This work study a pretreatment of these waters based in the photo-Fenton process (combination of ferrous ions, hydrogen peroxide and UV radiation) to the removal of those pollutants. This process presents as great advantage the low residual load generated, and in spite of requesting a source of photons (280 to 550 nm), it should be used solar reactors to reduce the costs of the energy. The experiments were accomplished in a parabolic solar reactor. To represent the real effluent they were prepared oil emulsions in water (concentration between 50 and 200 ppm). The process monitoring was realized by the gaseous chromatography and spectrophotometer. The objective is reduce the toxicity, instead of mineralizing the pollutants, making possible the treatment of this effluents in a biological process; reducing the residence time in the reactor and consequently, the costs. The results demonstrate the viability of application of this process for the treatment of the oilfield produced waters. An analysis of the water treated in this work reveals that the same presents acceptable patterns for the use in the irrigation. They degradation of hydrocarbons obtained was between 65 and 99%, producing an effluent that could be discharged or reused.

¹ Graduanda em Engenharia Química UFRN – Bolsista PRH ANP-14

² Graduando em Engenharia Química UFRN – Bolsista PET/DEQ

³ PHD, Professor Adjunto do DEQ/UFRN

⁴ Doutorando Escola Politécnica – USP; Professor Substituto DEQ/UFRN

⁵ Doutor, Professor Titular do DEQ - Escola Politécnica da USP

1. Introdução

O meio ambiente tem sido constantemente agredido por atividades desenvolvidas pelo homem (antrópicas). A busca pela melhoria na qualidade dos processos, materiais e técnicas envolvidas resultam prioritariamente da necessidade de se adaptar a exigências legais explicitadas através de resoluções, como por exemplo, a Resolução CONAMA 357 (2005) e na nova lei de crimes ambientais.

Na indústria de petróleo vários segmentos podem agredir o meio ambiente. No segmento representado pela exploração do petróleo, o poluente mais relevante, particularmente pelo volume envolvido, é a água produzida juntamente com o petróleo. Diversos fatores devem ser levados em conta para se estabelecer e manter um gerenciamento cuidadoso deste efluente. Entre eles o volume de água produzido, que é sempre crescente em virtude da maturação das jazidas e da utilização de processos de recuperação e separação secundários.

A água produzida é o efluente resultante dos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento na produção de petróleo. O crescente volume constitui-se em um perigo potencial para o meio ambiente. Os riscos ambientais associados à água produzida podem variar em função da composição da água, das características do local onde ela ocorre e da sua disposição final. Este efluente contém, geralmente, alta salinidade, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados e por vezes alguma radioatividade. Isto a torna um poluente de difícil descarte agravando-se pelo expressivo volume envolvido.

O descarte inadequado destes efluentes implica em efeitos nocivos ao meio ambiente, repercussão negativa perante a sociedade, penalidades diversas e um custo elevado com ações corretivas e mitigadoras.

O desenvolvimento de métodos adequados ao tratamento destes efluentes consiste no principal entrave tecnológico para o reuso destas águas ou a utilização em outros fins, evitando a disposição das mesmas. Uma tecnologia que tem se mostrado promissora é o processo foto-Fenton, que será descrito adiante, tendo como empecilho para sua utilização os custos envolvidos e/ou o tempo de residência nos reatores (Moraes et al., 2004). Este trabalho consiste no estudo da viabilidade da aplicação de um Processo Oxidativo Avançado (POA), o Processo Foto-Fenton, para degradação da carga orgânica contaminante em águas de produção.

2. A água produzida e o meio ambiente

2.1. Impacto Ambiental

A água produzida é potencialmente perigosa ao meio ambiente por causa dos vários elementos que a compõem. A combinação de um ou mais desses elementos, a quantidade e as características do local onde o efluente for descartado devem ser levados em conta para avaliar um possível impacto ambiental.

2.2. Controle da Geração da Água Produzida

O controle da produção de água produzida junto com o petróleo é de grande interesse para os produtores de petróleo. O custo empregado na produção do petróleo inclui a produção da água, a separação óleo/água e a disposição da água produzida, geralmente salgada, o que impossibilita o seu descarte em operações “on-shore”. A diminuição da produção de água pode levar a otimização do custo com a produção do petróleo, refletindo nos processos de separação e tratamento do óleo.

Em resumo, a importância do controle da produção de água na extração do petróleo consiste em otimizar a produção do óleo, e em minimizar os custos operacionais. A redução no volume de fluidos envolvidos no processo pode diminuir os riscos potenciais e os danos ao meio ambiente.

2.3. Disposição

Segundo Kai (2005), o descarte no mar tem sido feito até o momento, de acordo com critérios locais e, muitas vezes, não claramente definidos por órgãos governamentais. No mundo, companhias petrolíferas adotam suas próprias normas, as quais nem sempre são embasadas cientificamente. Tais procedimentos visam basicamente evitar possíveis efeitos visuais decorrentes do descarte. De acordo com Allen e Robinson (1993) a porcentagem global de poluição é pequena, porém as quantidades localizadas são enormes, e podem causar danos ambientais próximos aos locais de lançamento.

A água produzida tende a ser disposta sem tratamento prévio, no solo, com resultados previsíveis, tais como: contaminação de aquíferos e cursos de água, deposição de sal no solo tornando-o improdutivo para a agricultura. A remediação do solo é difícil e tem custo elevado, além do impacto sobre as águas subterrâneas muitas vezes usadas como fonte de abastecimento para o consumo humano. Segundo Allen e Robinson (1993), após o tratamento adequado,

o uso da água de produção para irrigação pode suplementar as reservas de água de regiões de baixo índice pluviométrico.

3. O Processo Foto-Fenton

Segundo Matsuda (2005), a reação de Fenton, de acordo com a equação 1, consiste na oxidação do Fe^{2+} pela ação do peróxido de hidrogênio:



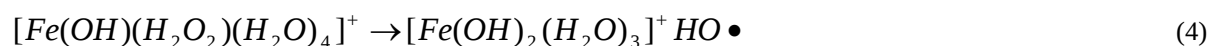
Os radicais hidroxila formados reagem com os compostos orgânicos presentes no meio (RH), oxidando-os, de acordo com a equação 2:



Os íons Fe^{3+} sofrem uma redução fotocatalítica em meio aquoso, retornando ao seu estado de oxidação inicial, de acordo com a equação 3:



O processo foto-Fenton é caracterizado pela geração de radicais hidroxila, provenientes de um ciclo de reações de óxido-redução de um sistema, o qual requer a presença dos seguintes componentes: íons Fe^{2+} , íons peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e uma fonte de radiação UV. Em uma primeira etapa ocorre uma reação de oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} , conhecida como reação de Fenton, a qual dá origem aos radicais hidroxila. Esta reação pode ser descrita de maneira mais rigorosa, levando em consideração a formação de complexos aquosos, na presença de H_2O_2 , dos íons Fe^{2+} ($[Fe(OH)(H_2O_2)(H_2O)_4]^+$) e Fe^{3+} ($[Fe(OH)_2(H_2O)_3]^+$), conforme a equação 4:



O processo foto-Fenton, além de acelerar a etapa de redução dos íons Fe^{3+} para Fe^{2+} , produz uma quantidade adicional de radicais hidroxila, quando comparado com o processo Fenton. Os processos oxidativos avançados, que utilizam a radiação UV, como é o caso do sistema foto-Fenton, apresentam um problema chave na sua aplicação em escala industrial, o qual reside na demanda de energia elétrica para lâmpadas UV, que tem a função de fornecer fótons para o processo de oxidação. Por este motivo, os custos destes processos são geralmente altos.

O objetivo deste trabalho é estudar um tratamento para a água de petróleo por processos fotoquímicos, assim como os parâmetros deste processo, baseado na degradação da carga orgânica contida no efluente. Os parâmetros em questão são as concentrações dos reagentes (íons ferrosos e peróxido de hidrogênio), responsáveis pela reação de Fenton, o processo é catalisado por radiação UV de uma fonte artificial (lâmpada de mercúrio de média pressão), e pela radiação solar.

4. Montagem Experimental

A montagem experimental, utilizada nos ensaios é mostrada nas Figuras 1 e 2. Nos ensaios realizados com reator fotoquímico com fonte artificial de radiação UV, a mesma consistiu em um reator, de geometria anular com um volume líquido de 1L, colocado em uma caixa de madeira fechada, com a finalidade de evitar a saída de radiação luminosa do seu interior. Este reator foi conectado a um tanque de recirculação, com um volume útil de 3L, sendo a temperatura do mesmo controlada por meio de um banho termostático (TECNAL, TE-1842) e monitorada por um termopar digital (SP – G21C*, IOPE), o pH foi monitorado por um potenciômetro digital (TECNAL, 3-MP), e controlado dependendo das condições experimentais, com o auxílio de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e/ou hidróxido de sódio (NaOH). A fonte de radiação usada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (Hanovia 679A36, 450W), a qual foi posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma camisa constituída de borossilicato ou quartzo, em que circulava água com a finalidade de resfriar a lâmpada.

Nos ensaios realizados no reator fotoquímico com fonte natural de radiação UV, a montagem consistiu em um reator solar parabólico, com um volume útil de 2,82L. Este reator foi conectado a um tanque de recirculação, com um volume de 20L. O pH foi monitorado com o potenciômetro digital (TECNAL, 3-MP).

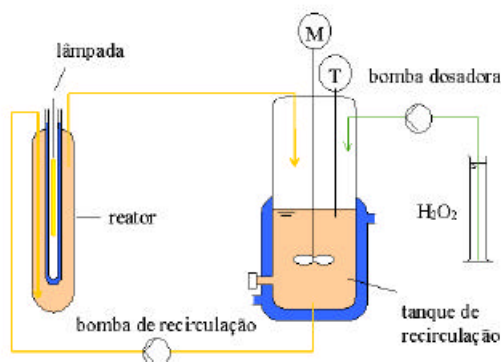


Figura 1. Esquema do reator fotoquímico com fonte artificial de radiação UV



Figura 2. Reator Solar Tipo Parabólico

5. Reagentes

Na degradação das matérias orgânicas contidas na água de produção, foram utilizados os seguintes reagentes: peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30%), sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), para a correção do pH quando necessário foi utilizado ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 concentrado) e hidróxido de sódio 10 molar (NaOH , 10M). Para as análises cromatográficas e espectrofotométricas foi utilizado clorofórmio como extrator e fase móvel.

6. Métodos de Análise

A avaliação da eficiência de degradação da matéria orgânica foi feita através de dois aspectos: a análise espectrofotométrica e a análise cromatográfica.

A análise espectrofotométrica consistiu na extração das amostras com um solvente orgânico, no caso o clorofórmio, e os extratos foram avaliados em um espectrofotômetro (Varian). De posse da concentração inicial do extrato serão avaliadas as eficiências de degradação através da relação C/C_0 , onde C é a concentração inicial de carga orgânica e C_0 é a concentração no tempo avaliado.

Para a análise cromatográfica da água de produção foram retiradas amostras que sofreram extração com clorofórmio. O extrato obtido é levado ao cromatógrafo gasoso (Star 3400 CX, Varian) equipado com uma coluna DB-WAX (15m x 0,53 mm x 1 μm), detector de chama (FID), com a temperatura do injetor a 180 $^{\circ}\text{C}$, temperatura do

detector a 195 °C e programação na coluna iniciando a 40 °C, até 60 °C (razão de 2,5 °C por minuto), seguido de elevação até 190 °C (razão de 7,5 °C por minuto), sendo mantida esta temperatura por 15 minutos.

7. Procedimento Experimental

Foram preparadas emulsões de óleo em água com concentração média de 50 a 200 ppm representando as águas produzidas nos campos de petróleo.

O procedimento experimental pode ser descrito de acordo com Moraes et al. (2004), acrescido de algumas adaptações. O mesmo consistiu inicialmente no preenchimento do tanque de recirculação com 2,8L de emulsão e, em seguida, acionou-se a bomba de recirculação (1,5 L/min). Quando necessário, o pH da solução foi ajustado para 3, com a adição de H₂SO₄ concentrado. A lâmpada foi acionada, deixando-se a temperatura do sistema atingir o estado estacionário no valor desejado. Procedidas estas etapas, a contagem do tempo de reação foi iniciada, executando-se, simultaneamente, as adições das soluções de FeSO₄ · 7H₂O (volume de 100mL com concentração de 1 milimol/L), e de H₂O₂ (volume de 100mL, concentração específica para cada experimento e adicionada por bomba peristáltica com vazão de 3,33 mL/min, durante os trinta minutos iniciais do experimento). Todos os experimentos tiveram uma duração de duas horas de reação. A amostragem foi realizada em diferentes intervalos de tempo, durante a reação, sendo retiradas duas amostras (5mL cada) por vez, totalizando 12 amostras por experimento. O procedimento para os experimentos realizados no reator solar é similar ao realizado no reator lâmpada, porém o volume de emulsão utilizado no preenchimento do tanque de recirculação é de 7,8L e o tempo de reação é de quatro horas.

8. Resultados e Discussões

A figura 3 mostra a eficiência de degradação da água de produção utilizando o reator com lâmpada artificial. Pode-se observar que nos instantes iniciais ocorre um aumento da eficiência do processo, devido ao fato de a luz UV catalisar a redução do ferro e permitir a decomposição do peróxido de hidrogênio adicionado gradativamente. Os resultados mostrados na figura 3 mostram que com o aumento da carga orgânica, a concentração de compostos orgânicos ao final do processo é sempre maior. Isto ocorre porque os radicais hidroxila gerados promovem a oxidação de parte dos contaminantes, sendo levados a uma estabilização da carga contaminante. Apesar de tratar-se de uma reação radicalar, o excesso de contaminantes faz com que a reação atinja a fase de terminação antes mesmo de oxidar toda a carga orgânica presente. Como as condições de radiação e concentração de ferro são mantidas constantes, podemos observar uma relação direta entre a carga orgânica total a ser degradada e a concentração de peróxido de hidrogênio usada para tal.

Tendo em vista esta observação, poderíamos então sugerir o uso de soluções concentradas de peróxido, porém, isto poderia tornar o efluente do processo foto-Fenton um efluente de alta toxicidade, devido ao H₂O₂, e o uso de concentrações elevadas deste reagente acarretaria um aumento considerável nos custos.

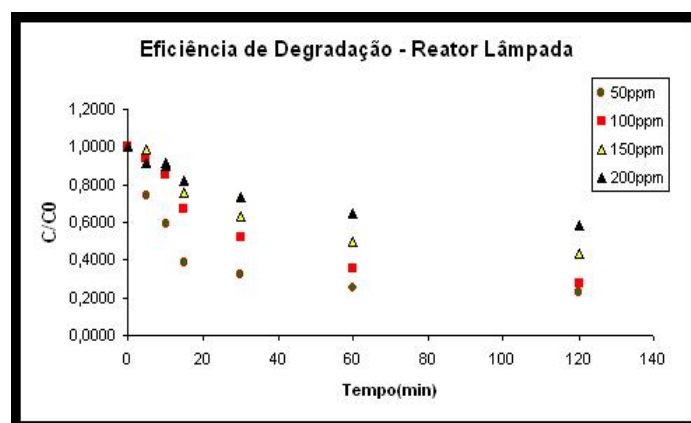


Figura 3. Eficiência de Degradação – Reator lâmpada

As figuras 4 e 5 mostram as curvas de degradação dos contaminantes na água de produção em reator solar a concentrações de 30 e 250 ppm. Foram escolhidas estas concentrações para serem avaliadas em virtude de ser possível visualizar a influência do método tanto em baixas concentrações quanto em altas concentrações de carga orgânica. Na figura 4 é apresentada a degradação dos contaminantes na água de produção utilizando o reator solar a uma

concentração de 30 ppm. Observa-se no ponto 3 uma inconsistência na curva de degradação. Este fato pode ser explicado devido ao erro (oscilação entre as medidas) normal do equipamento. Verificou-se uma degradação nesta faixa de concentração de 30ppm de aproximadamente 100%. O ponto final do experimento também sofre o efeito da variação na leitura do equipamento.

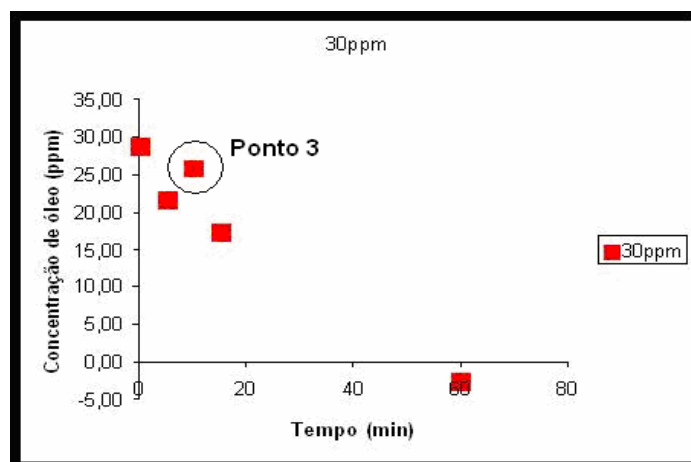


Figura 4. Degradação da Água de Produção em reator solar com concentração de 30 ppm

A partir da figura 5, observa-se uma degradação rápida nos primeiros trinta minutos de reação e posteriormente a degradação torna-se mais lenta, estabilizando nos instantes seguintes. A degradação rápida ocorre devido a alta concentração de radicais hidroxila presentes na solução, que são responsáveis pela degradação efetiva da carga orgânica. Passados os trinta minutos iniciais da reação e cessada a adição de peróxido (fonte de radical hidroxila), a eficiência da degradação diminui, não mais degradando toda a carga orgânica. A partir deste ponto, ocorre formação de intermediários que competem com os radicais hidroxila na degradação da carga orgânica remanescente.

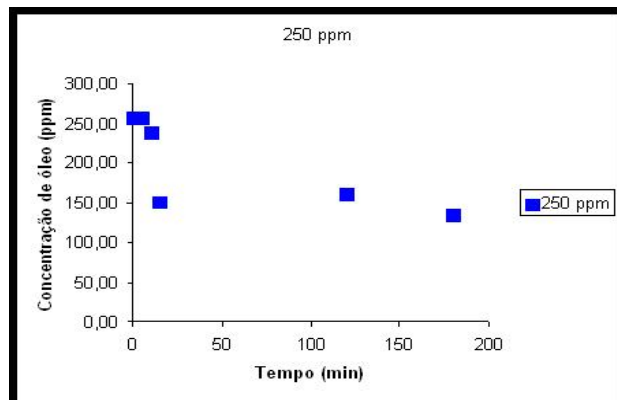


Figura 5. Degradação da Água de Produção em reator solar com concentração de 250 ppm

A figura 6 mostra um cromatograma do extrato obtido a partir das emulsões de petróleo em água, antes do tratamento. Pode-se observar a grande quantidade de substâncias presentes em solução.

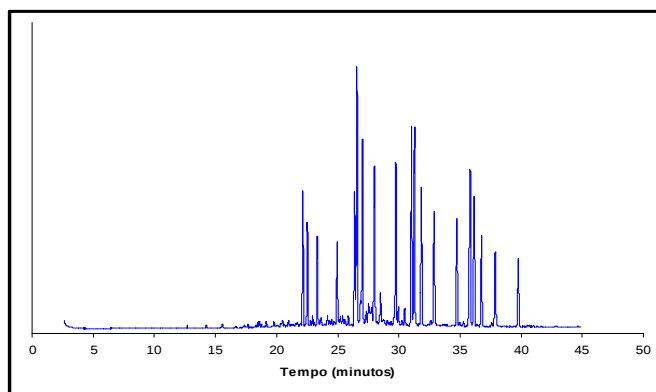


Figura 6. Cromatograma do extrato obtido a partir das emulsões de petróleo em água

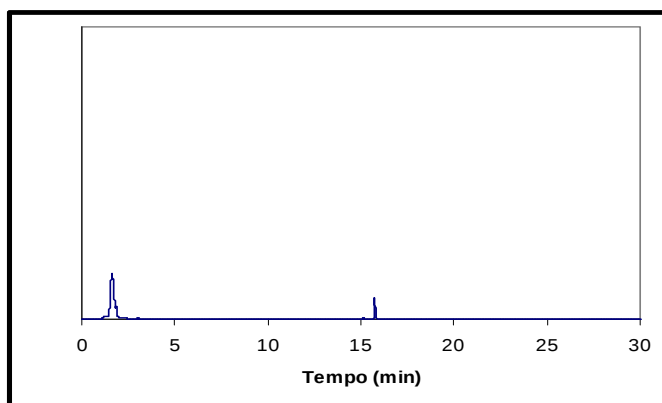


Figura 7. Cromatograma obtido ao final do processo foto-Fenton

A figura 7 mostra o cromatograma ao final do processo foto-Fenton. Observa-se que os compostos presentes são oxidados, não sendo detectados pelo método cromatográfico usado. Os compostos orgânicos são oxidados a álcool, aldeídos e ácidos orgânicos. Os ácidos orgânicos, em geral, podem servir de extrato para um processo biológico. Através da Figura 8 é possível observar o aspecto da água de produção antes, durante e após o tratamento com o processo Foto-Fenton.

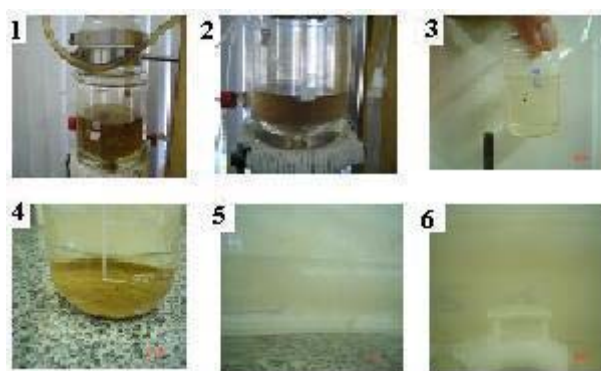


Figura 8. Aspectos da água de produção antes, durante e após o tratamento com o processo sugerido.
(1) – Início do processo; (2) – Durante o processo; (3) – Aspecto da água após o tratamento; (4) – Sedimentação do Ferro após o processo; (5) e (6) – Aspecto da água após o tratamento (observar limpidez e transparência).

Os resultados apresentam a viabilidade de uso do processo foto-Fenton como pré-tratamento para águas de produção em campos de petróleo, pois apesar dos resultados de espectrofotometria apresentarem presença de compostos orgânicos ao final do processo, as análises cromatográficas mostram que os compostos que apresentam

presença do anel aromático são oxidados, restando no meio substâncias que não apresentam toxicidade a um processo biológico.

9. Conclusões

O presente trabalho consistiu de um estudo sobre a viabilidade técnica de tratamento de uma amostra de água de produção através do processo Foto-Fenton. O tratamento visou reduzir a concentração de compostos orgânicos dissolvidos. O processo Foto-Fenton mostrou-se bastante eficaz, obtendo-se remoções significativas de hidrocarbonetos entre 65% e 99%, produzindo um efluente com concentrações de poluentes dentro dos limites estabelecidos para descarte ou reaproveitamento.

Devem ser melhor estudados os casos em que há interesse em aproveitar a água de petróleo para outras aplicações, principalmente em regiões onde há escassez de fontes de água. Nesses casos, a combinação de processos (tratamento biológico e tratamento fotoquímico) pode resultar em água com características adequadas a aplicações de interesse e custo associado ao funcionamento mais favorável.

10. Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-ANP-14), à Petrobrás (UTPF-Guamaré) e ao Centro de pesquisa em Meio Ambiente da Universidade de São Paulo (CEPEMA-USP).

11. Referências

- ALLEN, R. & ROBINSON, KEITH. *Environmental Aspects of Produced Water Disposal*. SPE 25549. 1993.
- KAI, YURIKA FUKUSHIMA. Estudo para destinação de água de produção de petróleo. Dissertação de Mestrado; Universidade de São Paulo, 2005.
- MATSUDA, FERNANDA YUMI. Tratamento de efluente através do processo foto-Fenton integrado a um processo biológico. Dissertação de Mestrado; Universidade de São Paulo, 2005.
- MORAES, J.E.F.; QUINA, F.H.; NASCIMENTO, C.A.O.; SILVA, D.N.; CHIAVONE-FILHO, O. (2004) "Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process" *Environ.Sci.Technol* 38, p.1183-1187.
- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA) - RESOLUÇÃO Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005.