



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

APLICAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON COM RADIAÇÃO SOLAR NO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA NOS CAMPOS DE PETRÓLEO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE

Huganisa D. Araújo (IC-PRH-ANP 14)¹, José Ermírio F. Moraes², Douglas N. Silva (MS-PRH-ANP 14)¹, Osvaldo Chiavone-Filho¹ e Cláudio Augusto Oller do Nascimento²

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Núcleo Tecnológico/PPGEQ, Campus
Universitário, CEP: 59072-970 – Natal – RN – Brasil.

Telefone: (0-XX-84) 215-3755 – Fax: (0-XX-84) 215-3770. huganisa@eq.ufrn.br

² Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Cidade Universitária,

CEP: 055800-900 – São Paulo – SP – Brasil.

Telefone: (0-xx-11) 3818-2237 – Fax: (0-xx-11) 3813 2380. jefm@lscp.pqi.ep.usp.br

Resumo – No presente trabalho, foi estudado o desenvolvimento de um novo método oxidativo para o tratamento das águas produzidas em campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte. Foi aplicado o processo foto-Fenton, o qual é baseado em um ciclo de reações de óxido/redução ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), em presença de H_2O_2 e radiação UV/visível, que gera radicais hidroxila (OH^\cdot), os quais são capazes de oxidar uma grande variedade de substâncias orgânicas tóxicas e/ou refratárias. Nestes experimentos, foi utilizado um reator solar do tipo filme descendente, com uma área de coleta de $0,44\text{m}^2$. No decorrer dos ensaios experimentais, algumas mudanças, de caráter físico-químico, tais como cor e turbidez, foram observadas, o que indica a transformação química no interior do meio reacional. Um método de análise sensível, usando cromatografia gasosa, foi aplicado para quantificar a degradação do óleo residual na água de petróleo ao longo do processo fotoquímico.

Palavras-Chave: água produzida; foto-Fenton; petróleo; tratamento de efluentes; processo oxidativo.

Abstract – In the present work, it was studied the development of new oxidation methods for the treatment of the produced waters in Rio Grande do Norte state petroleum fields. It was applied the photo-Fenton process, which is based on an oxidation/reduction reactions cycle ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), in presence of H_2O_2 and UV/visible radiation, that it generates hydroxyl radicals (OH^\cdot), which are able to oxidize a great variety of toxic and/or refractory organic compounds. In these experiments, a solar falling film reactor was used, with an area of collection of 0.44m^2 . During the experiments, some changes, of physical-chemical character, such as color and cloudiness, were observed, indicating a chemical transformation inside the system. A sensitive method of analysis, using gas chromatography, was applied to determine quantitatively the degradation of the residual oil in the produced water of petroleum along the reaction.

Keywords: produced water; photo-Fenton; petroleum; wastewater treatment; oxidative process.

1. Introdução

A população mundial está enfrentando uma grave crise com relação à oferta de água nos grandes centros urbanos, que com o passar do tempo ficará ainda mais crítica. Um fato gerador deste problema está ligado ao aumento na demanda na produção das mais variadas indústrias, o que acaba provocando, por muitas vezes, uma maior quantidade de rejeitos. Um exemplo deste fenômeno pode ser observado nos poços de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte, os quais geram um volume de 60.000m³/dia de água produzida e estima-se que esse valor dobrará em função de um aumento previsto na produção de petróleo.

O petróleo geralmente se apresenta sobre um reservatório subterrâneo, contendo água, e durante o processo da sua extração, das bacias sedimentares, é gerada uma grande quantidade de efluente, podendo alcançar 50% do volume total, sendo denominado pelo termo: água produzida ou “oil-formation water” (Thomas, 2001 e Moody, 1961). O atual sistema de tratamento utilizado nos campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte consiste no envio desta massa líquida para a estação de tratamento de óleo (ETO), onde o petróleo é separado da água. O resíduo obtido nesta etapa flui para a estação de tratamento de efluentes (ETE), agora com o objetivo de remover o óleo residual, até níveis inferiores a 20 ppm de teor de óleos e graxas (TOG). Este efluente pode então ser descartado no mar, conforme legislação ambiental vigente no Brasil.

Como pode ser observado, apesar deste tratamento, o efluente ainda não apresenta níveis de emissão para rios, sendo obrigatório o seu bombeamento até o alto mar (6-7km). Observa-se que este tratamento além de não produzir um efluente com um nível de contaminação suficiente para emissão em rios, ainda acarreta um alto custo energético ocasionado pelo uso de bombas necessárias para o transporte deste efluente até os emissários submarinos. A água produzida nos campos de petróleo apresenta substâncias com grande potencial tóxico, impossibilitando que este tipo de resíduo possa sofrer um tratamento convencional biológico em lagoas de estabilização, já que nestas unidades os compostos orgânicos são degradados por ação de microorganismos. Métodos físico-químicos tradicionais como a floculação, filtração, absorção sobre carvão ativado e etc., não provocam a destruição dos compostos orgânicos, apenas os transferem para uma fase sólida mais concentrada, facilitando a sua disposição.

O estudo e desenvolvimento de novos processos, capazes de destruir compostos orgânicos altamente tóxicos, torna-se imprescindível. Os chamados Processos Avançados de Oxidação, caracterizados pelo uso do radical hidroxila (OH·) como agente oxidante, são capazes de oxidar uma grande variedade de substâncias orgânicas.

O sistema foto-Fenton consiste em uma combinação de reagentes, relativamente simples, como sais de ferro (Fe²⁺) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), expostos à radiação ultravioleta (Bauer e Fallmann, 1997; Benitez et al., 1999; Bigda, 1995 e Esplugas et al., 1994). Em uma primeira etapa, conforme a Equação 1, os íons ferrosos (Fe²⁺) reagem com o peróxido de hidrogênio, a chamada reação de Fenton, sendo oxidados para a forma Fe³⁺ e dando origem aos radicais hidroxila (OH·).



A radiação UV, incidida no sistema, faz com que os íons Fe³⁺, retornem ao seu estado original de oxidação (Fe²⁺), como observado na Equação 2, o qual pode reagir novamente com o H₂O₂ gerando mais radicais hidroxila (OH·).



Estes radicais, por apresentarem um alto potencial de oxidação, promovem a degradação da substância orgânica, de acordo com a Equação 3.



No presente trabalho, foi estudada a viabilidade da aplicação do sistema foto-Fenton, usando a radiação solar como fonte de fótons UV, no tratamento de um efluente real (água produzida em campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte). Para tanto, foi utilizado um sistema não concentrador de radiação solar, reator do tipo filme descendente (0,9m x 0,46m). Foram realizados experimentos, mantendo-se a concentração de íons Ferro constante (1mM), variando a concentração de peróxido de hidrogênio (100 – 200 mM).

2. Metodologia Experimental

2.1. Reagentes e Materiais

Para a realização dos ensaios experimentais, foram usados os reagentes sulfato ferroso heptahidratado (FeSO₄·7H₂O) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30%, ambos apresentando grau analítico e com a finalidade de geração de radicais hidroxila. O ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) foi usado na acidificação da água produzida até um pH na faixa de 2-3. Também foi utilizado o n-heptano a 99,97% com o objetivo de realizar extrações dos compostos

orgânicos contidos nas amostras para posterior análise via cromatografia gasosa (CG) e espectrometria de massa (MS). Além destes reagentes, foi utilizada, como efluente de estudo, a água produzida em campos de petróleo no Estado do Rio Grande do Norte.

2.2. Coleta da água produzida

Foram coletadas amostras da água produzida na unidade de estação de tratamento de efluentes, localizada no município de Guimarães/RN, pertencente a PETROBRAS S/A, localizada no município de Guimarães/RN, sendo retiradas amostras de dois pontos distintos do processo: do separador água-óleo (SAO), que consiste basicamente em um tanque decantador, e do emissário, a qual representa o efluente com a qualidade final, que deve apresentar níveis inferiores a 20 ppm de teor de óleos e graxas, constituindo-se no efluente final tratado a ser lançado em alto mar.

As amostras foram coletadas em vasilhames plásticos de 20L, sendo acidificadas com 10mL de ácido sulfúrico concentrado, atingindo um pH em torno de 2-3, com o objetivo de conservar as características deste efluente.

2.3. Procedimento Experimental

A montagem experimental, conforme a Figura 1, consistiu em um reator solar do tipo filme descendente, apresentando uma superfície de coleta de área 0,44m², conectado a um tanque de mistura e este com saída para uma bomba de recirculação. O peróxido de hidrogênio foi dosado continuamente, por meio de uma bomba peristáltica, durante as primeiras duas horas de reação.

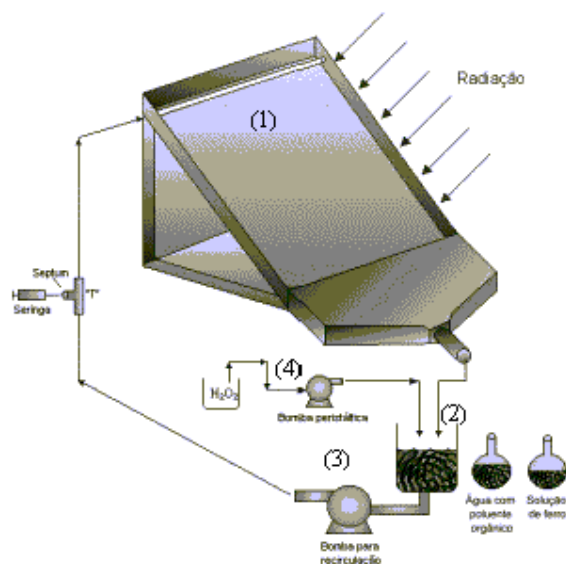


Figura 1. Dispositivo Experimental

1-Reator solar filme descendente; 2-Tanque de mistura; 3-Bomba de recirculação e 4-Bomba dosadora de H₂O₂

Todos os ensaios experimentais consistiram na realização das seguintes etapas: alimentação do tanque de mistura com cerca de 7,7L de água produzida, medição da temperatura da solução e o início da contagem do tempo de reação, o qual se dava simultaneamente com o acionamento da bomba de recirculação e da bomba dosadora da solução de peróxido de hidrogênio (200mL) e da adição do sulfato ferroso em solução aquosa (100mL), perfazendo um volume total de 8L. A temperatura do meio reacional foi monitorada com o uso de um termômetro digital.

Durante o transcorrer do tempo de cada ensaio experimental (6 horas), amostras foram coletadas, com um volume de 100mL cada e colocadas em funis de separação devidamente numerados e protegidos da radiação solar.

2.4. Análises

A água de petróleo apresenta um alto grau de complexidade, contendo uma grande quantidade de sais, sólidos suspensos e outras matérias e/ou componentes químicos estranhos, que além de dificultar a própria ação oxidativa do sistema foto-Fenton, dificultam a aplicação de vários métodos analíticos. Análises do teor total de carbono orgânico (TOC) e da demanda química de oxigênio (DQO) foram exaustivamente testadas para a quantificação da degradação do petróleo na água, mas sem resultar a requerida sensibilidade e reprodutibilidade.

Bessa et al. (2001) usaram a cromatografia gasosa na análise de água produzida em campos de petróleo da bacia de Campos no Estado do Rio de Janeiro. Seguindo uma metodologia semelhante, foram procedidas análises cromatográficas. Após adicionar 2mL de hexano ou n-heptano às amostras, contidas nos funis de separação, as mesmas eram vedadas e agitadas vigorosamente durante 1min. Em seguida, deixava-se repousar por 1 hora. A fase orgânica era removida e analisada em um cromatógrafo gasoso (GC-17A, Shimadzu), acoplado a um auto-amostrador (AOC-20i,

Shimadzu), utilizando uma coluna capilar (Petrocol-DH, 100mx0,25mm ID, Df=0,5µm). As vazões de alimentação do detector (N₂ e H₂) foram iguais a 30mL/min. A vazão do gás de arraste (N₂) foi de 3mL/min. A programação de temperatura da coluna foi a seguinte: a temperatura iniciou em 35°C, mantendo-se por 15min, sendo elevada para 60°C, com uma taxa de 1°C/min, permanecendo neste valor por 20min, em seguida foi elevada para 200°C, com uma taxa de 2°C/min e imediatamente elevada para 250°C a uma taxa de 10°C/min. As temperaturas do injetor e do detector (FID) foram 35°C e 300°C, respectivamente.

3. Resultados e Discussão

Os ensaios experimentais foram realizados conforme as condições indicadas na Tabela 1. Foram realizados experimentos sem a adição de reagentes, no caso o peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos, com a finalidade de observar uma possível reação química, somente por ação da radiação solar (fotólise).

Tabela 1. Condições experimentais

Condição Experimental	H ₂ O ₂ (mM)	Fe ²⁺ (mM)
1	-	-
2	100	1
3	200	1
4	300	1

* Reação de fotólise: Realizada na ausência de sais de ferro e peróxido de hidrogênio.

3.1. Alterações físico-químicas

De maneira geral, em todos os experimentos, foi possível observar, qualitativa e visualmente, a mudança no aspecto do efluente tratado quanto a sua turbidez e coloração. Observou-se que a solução, inicialmente turva e levemente amarelada, transforma-se em uma solução incolor e com uma turbidez bem mais baixa ao final do tempo de reação. Este fato se constitui em um ponto positivo a favor da aplicação do processo foto-Fenton na degradação da água produzida em campos de petróleo, pois a coloração da água, apesar de ser mais relevante esteticamente, constitui-se em uma importante propriedade físico-química a ser considerada. O fenômeno da descoloração pôde ser mais facilmente observado após o preparo das amostras para as análises cromatográficas, ou seja, depois do processo de extração com o n-heptano ou hexano, onde o teor de orgânicos resulta consideravelmente mais concentrado. Foi possível acompanhar a descoloração gradual com o decorrer do tempo de reação, conforme a Figura 2.

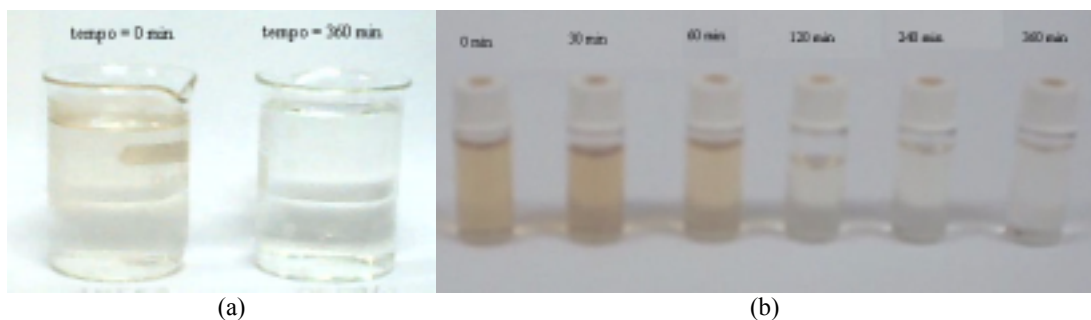


Figura 2. Aspecto inicial e final da água produzida em campos de petróleo (a) e das amostras extraídas com n-heptano durante um experimento foto-Fenton

3.2. Análises cromatográficas

Os resultados numéricos, apresentados neste trabalho, foram baseados na estimativa do teor de orgânicos totais (% de orgânicos totais), provenientes dos relatórios dos cromatogramas. Estes valores foram obtidos, descontando-se as percentagens referentes ao próprio extrator (n-heptano) e suas impurezas, conforme apresentado na Equação 4.

$$\% \text{teor de orgânicos} = 100 - \% \text{heptano} - \% \text{impurezas} \quad (4)$$

As análises cromatográficas revelaram uma competição de dois efeitos durante o processo. Isto é, de um lado o aquecimento do efluente pela radiação solar, efeito térmico, favorece a dissolução dos compostos orgânicos em suspensão, aumentando o teor de hidrocarbonetos nas amostras. Por outro lado, o desejado efeito de degradação fotoquímica, provocado pelo processo foto-Fenton tende a reduzir a carga orgânica, como foi constatado nos ensaios experimentais. A Figura 3 apresenta este fenômeno de maneira bastante interessante. Neste experimento ocorreu uma parada, não programada, da bomba dosadora de H₂O₂ entre 30 e 60 min de reação, sendo possível observar um aumento

no teor de orgânicos presentes em solução neste período. O volume restante da solução de peróxido de hidrogênio foi dosado em duas partes iguais em 150min e 180min de reação, ocorrendo um rápido decréscimo no teor de orgânicos.

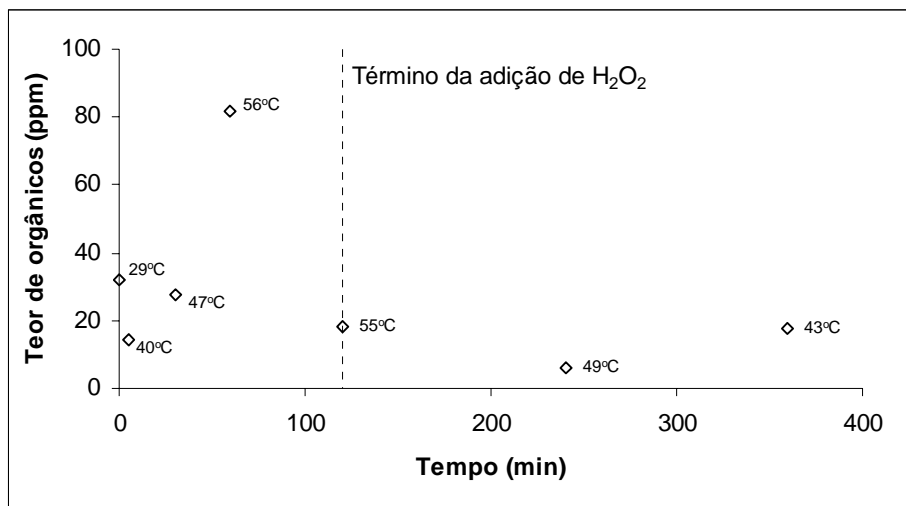


Figura 3. Experimentos realizados com a adição de íons Fe^{2+} e H_2O_2 na presença de radiação solar $[\text{Fe}^{2+}]=1\text{mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]=200\text{mM}$

O efeito térmico pôde ser confirmado a partir do experimento de fotólise (Figura 4). Neste experimento, observou-se o significativo aumento da temperatura, atingindo $51,8^\circ\text{C}$, associado ao aumento de concentração de hidrocarbonetos em solução. Experimentos anteriores, realizados sob radiação solar com gasolina e fenol em solução aquosa comprovaram que a fotólise não gera degradação significativa.

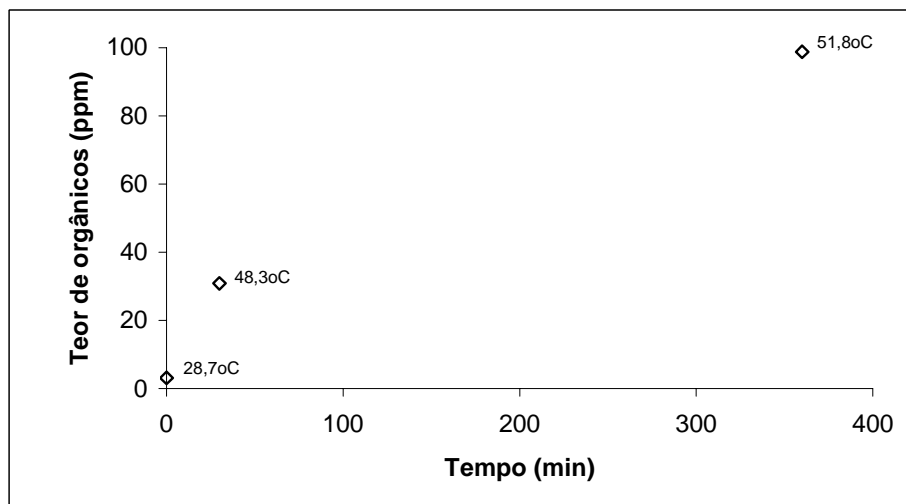


Figura 4. Experimento realizado sem adição de íons Fe^{2+} e H_2O_2 (reação de fotólise)

A Figura 5 apresenta o comportamento cíclico da degradação fotoquímica do teor de orgânicos em função da presença de óleo em suspensão, que durante o processo, com o aumento de temperatura, migra para a fase aquosa passando a sofrer o ataque pelos radicais hidroxila. No começo da reação, observa-se uma maior taxa de reação, provavelmente em função da rápida decomposição de compostos aromáticos, e portanto o efeito de fotodegradação predomina sobre o térmico de dissolução.

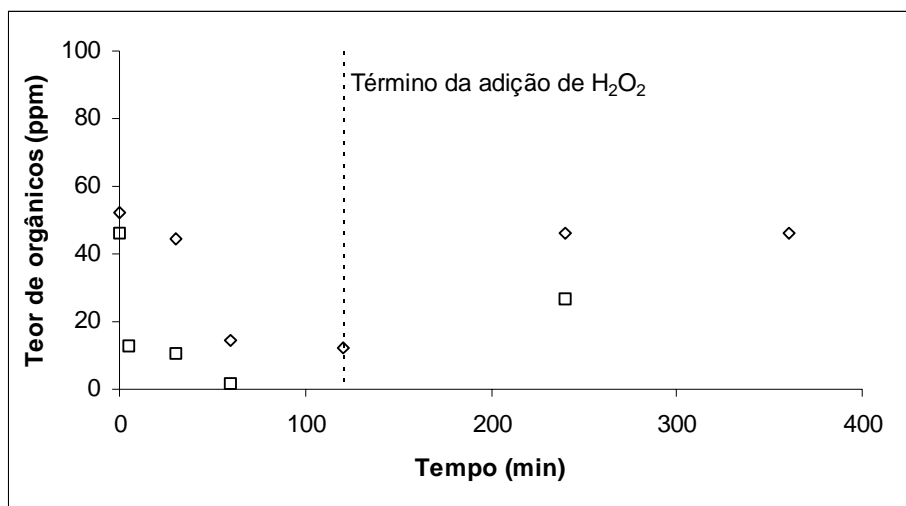


Figura 5. Experimentos realizados com a adição de íons Fe^{2+} e H_2O_2 na presença de radiação solar $[\text{Fe}^{2+}]=1\text{mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2]=300\text{mM}$

◇ Água produzida proveniente do emissário; □ Água produzida proveniente do separador água-óleo

4. Conclusões

Apesar das águas produzidas em campos de petróleo no Estado do Rio Grande do Norte apresentarem um alto teor de sais, com ânions raptoreiros de radicais hidroxila, tais como Cl^- e CO_3^{2-} , os quais inibem fortemente a ação do processo foto-Fenton, foi possível observar percentagens de degradação do petróleo bastante satisfatórias, indicando a viabilidade técnica deste tratamento, uma vez que foram obtidos teores de hidrocarbonetos, em solução, abaixo de 5ppm. Este processo pode portanto ser aplicado após um separador água-óleo e então este efluente aquoso, uma vez separado do orgânico não dissolvido, ser descartado no mar, de acordo com legislação do CONAMA, a qual limita este valor em 20ppm em teor de óleos e graxas.

Outro ponto a ser analisado, diz respeito à necessidade usual do sistema foto-Fenton, na obtenção de resultados satisfatórios, por radiação UV proveniente de fontes artificiais, tais como lâmpadas de vapor de mercúrio, de alto custo e com grande demanda de energia elétrica, fato que vem limitando a aplicação industrial deste tipo de processo. O uso da radiação solar, que é abundante no Estado do Rio Grande do Norte, como fonte de fótons para o tratamento da água produzida foi suficiente para esta finalidade.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao GASOL – Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelo suporte fornecido com relação às análises cromatográficas necessárias para a realização deste trabalho, à ANP – Agência Nacional do Petróleo, ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e à CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo suporte financeiro.

6. Referências

- BAUER, R, FALLMANN, H. The photo-Fenton oxidation - A cheap and efficient wastewater treatment method., *Res. Chem. Intermed.*, v. 23, n. 4, p. 341-354, 1997.
- BENITEZ, F. J., BELTRAN-HEREDIA, J., ACERO, J. L., RUBIO, F. J. Chemical decomposition of 2,4,6-trichlorophenol by ozone, Fenton's reagent and UV radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 1341-1349, 1999.
- BESSA, E., LIPPEL SANT'ANNA JR.,G., DEZOTTI, M. Photocatalytic/ H_2O_2 treatment of oil field produced waters., *Appl. Catal. B: Environ.*, v. 29, p. 125-134, 2001.
- BIGDA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progress*, december, p. 62-66, 1995.
- ESPLUGAS, S., YUE, P. L., PERVEZ, M. I. Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation., *Wat. Res.*, v. 28, n. 6, p. 1323-1328, 1994.
- MOODY, G. B. *Petroleum Exploration Handbook*, McGraw-Hill, 1961.
- THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Ed. Interciência, 2001.