

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação experimental e numérica do processo UVC/H₂O₂ na oxidação química de ácidos naftênicos

AUTORES:

Diego Alex Mayer^{1,2*}, Leticia Dietrich^{1,3}, Selene M. A. Guelli U. de Souza¹, Adriano da Silva¹

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química e Alimentos, UFSC, Florianópolis, 88040-900, SC, Brasil

²Departamento de Engenharia de Petróleo, UDESC, Balneário Camboriú, 88336-275, SC, Brasil

³Departamento de Engenharia Química, USP, São Paulo, 05088-00, SP, Brasil

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E NUMÉRICA DO PROCESSO UVC/H₂O₂ NA OXIDAÇÃO QUÍMICA DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

Resumo

A indústria de petróleo e gás enfrenta desafios relacionados à geração de grandes volumes de água, denominada água produzida. Estima-se que haja uma razão de 1:3 entre a produção de óleo e a geração de água produzida. No entanto, conforme o tempo de operação do poço aumenta, essa proporção pode chegar a 1:12. A água produzida possui uma composição complexa, e entre os constituintes que merecem atenção estão os ácidos naftênicos. Esses ácidos são recalcitrantes e podem causar corrosão nas tubulações e equipamentos. Dada a complexidade da água produzida e as limitações das tecnologias convencionais para o seu tratamento, especialmente na remoção dos ácidos naftênicos, é necessário buscar metodologias mais eficientes para esse fim. Neste trabalho, o objetivo é avaliar os processos oxidativos avançados, especialmente a oxidação fotoquímica pelo processo UVC/H₂O₂, para o tratamento da água produzida da indústria de petróleo e gás, propondo uma metodologia eficiente e economicamente viável. Para avaliar a eficácia do processo UVC/H₂O₂, utilizou-se água produzida sintética monocomponente constituída pelos ácidos ciclohexanocarboxílico e ciclohexanoacético. Foram realizados experimentos em condições de pressão e temperatura ambiente, pH 3, concentração de H₂O₂ de 150 mg/L, concentrações de ácidos ciclohexanocarboxílico e ciclohexanoacético de 50 a 200 mg/L em um tempo total de 120 minutos de reação. A quantificação das concentrações de ácidos ciclohexanocarboxílico e ciclohexanoacético foi realizada através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A degradação por UVC/H₂O₂ resultou em uma remoção de 16,31, 34,73 e 40,32% para o ácido ciclohexanocarboxílico, com concentrações iniciais de 200, 100 e 50 mg/L, respectivamente. Da mesma forma, para o ácido ciclohexanoacético, a degradação foi de 30,58, 37,78 e 52,54% para as concentrações iniciais de 200, 100 e 50 mg/L, respectivamente. Observa-se que, em geral, houve um aumento na remoção em relação à diminuição da concentração inicial de AN. Os resultados experimentais em diversas condições para ambos os ácidos são consistentes com o modelo matemático desenvolvido. Por fim, os resultados deste trabalho evidenciam a eficácia do processo UVC/H₂O₂ na oxidação química dos ácidos ciclohexanocarboxílico e ciclohexanoacético, oferecendo informações valiosas sobre a cinética da reação e os efeitos das condições experimentais. Este conhecimento é crucial para o desenvolvimento de estratégias de tratamento da água produzida.

Palavras-chave: Ácidos Naftênicos, POAs, Modelagem Matemática

Abstract

The oil and gas industry faces challenges related to the generation of large volumes of water, known as produced water. It is estimated that there is a 1:3 ratio between oil production and produced water generation. However, as the well's operation time increases, this ratio can reach 1:12. Produced water has a complex composition, and among the constituents requiring attention are naphthenic acids. These acids are recalcitrant and can cause corrosion in pipes and equipment. Given the complexity of produced water and the limitations of conventional treatment technologies, especially in removing naphthenic acids, efficient methodologies are sought for this purpose. This work aims to evaluate advanced oxidative processes, particularly photochemical oxidation by the UVC/H₂O₂ process, for treating produced water in the oil and gas industry, proposing an efficient and economically viable methodology. To assess the effectiveness of the UVC/H₂O₂ process, synthetic produced water was used, consisting of monocomponent cyclohexanecarboxylic and cyclohexanoacetic acids. Experiments were conducted under ambient pressure and temperature conditions, pH 3, H₂O₂ concentration of 150 mg/L, cyclohexanecarboxylic and cyclohexanoacetic acids concentrations ranging from 50 to 200 mg/L over

a total reaction time of 120 minutes. The quantification of cyclohexanecarboxylic and cyclohexanoacetic acid concentrations was performed through Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). A degradation by UVC/H₂O₂ resulted in a removal of 16.31, 34.73, and 40.32% for cyclohexanecarboxylic acid, with initial concentrations of 200, 100, and 50 mg/L, respectively. Similarly, for cyclohexanoacetic acid, the degradation was 30.58, 37.78, and 52.54% for initial concentrations of 200, 100, and 50 mg/L, respectively. It is generally observed that removal increased with decreasing initial NA concentration. The experimental results under various conditions for both acids are consistent with the developed mathematical model. Finally, the results of this work demonstrate the effectiveness of the UVC/H₂O₂ process in the chemical oxidation of cyclohexanecarboxylic and cyclohexanoacetic acids, providing valuable information on the reaction kinetics and the effects of experimental conditions. This knowledge is crucial for developing produced water treatment strategies.

Keywords: Naphthenic Acids, POAs, Mathematical Modeling.

Introdução

Durante as operações de exploração e refino, a indústria de petróleo e gás enfrenta o desafio de gerenciar as vastas quantidades de água produzida (AP), composta pela água retida nas formações subterrâneas, extraída à superfície junto com o petróleo e o gás durante as atividades de produção desses fluidos, ou resultante da água injetada nos poços para manter a pressão e facilitar o fluxo do petróleo bruto para a superfície. A gestão da AP requer atenção especial devido aos seus consideráveis volumes e à complexidade de sua composição, demandando cuidados específicos e acarretando custos significativos para as indústrias de petróleo e gás (AMINI, *et al.*, 2022).

Os ácidos carboxílicos podem representar cerca de 60% a 98% do teor total de carbono orgânico da AP. Caracterizados por cadeias alifáticas, esses ácidos estão na forma de ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos, sendo a maioria compostos de baixa massa molecular, como o ácido acético (KENNETH, NEFF, 2011). Uma classe alicíclica merece atenção especial por influenciar a concentração de óleo e graxa na AP, classificada como ácidos naftênicos (ANs).

Os ANs são contaminantes emergentes, levantando preocupações internacionais sobre a contaminação da água. Classificados como ácidos carboxílicos alifáticos e alicíclicos, os ANs ocorrem naturalmente no petróleo bruto e podem migrar para a AP durante o processamento devido a variações de temperatura, pressão, pH e salinidade (KIRPALANI, NONG, ANSARI, 2022). Além disso, os ANs são conhecidos por serem recalcitrantes (ABDALRHMAN, GANIJU, EL-DIN, 2019). A concentração total de ANs na AP de diferentes campos de produção de petróleo e gás ao redor do mundo está entre 23,60 a 88,00 mg/L (COSTA, *et al.*, 2022).

As opções mais comuns para gerenciar a água produzida são o descarte, a reinjeção e o reuso. Quando a opção é o descarte são necessários tratamentos específicos para atender às exigências ambientais. Dentre os métodos usualmente empregados para a remoção do óleo incluem o uso de separadores, flotores, coalescedores, entre outros. Entretanto a combinação dessas tecnologias muitas vezes não é capaz de produzir um efluente compatível com os padrões para o descarte (DORES *et al.*, 2012). Assim, métodos de polimento tornam-se necessários para garantir um gerenciamento adequado da água produzida.

Uma das alternativas são os processos oxidativos avançados (POAs). Esses processos de tratamento são realizados próximo à temperatura e pressão ambiente, envolvendo a geração do radical hidroxila HO[•] (GANIYU, S. O. *et al.*, 2015). O HO[•] gerado é um oxidante forte, sendo capaz de oxidar

eficientemente a maioria dos poluentes orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos, ou pelo menos em uma mineralização parcial em subprodutos biodegradáveis com menor toxicidade (OTURAN; AARON, 2014).

Os POAs são constituídos por uma larga quantidade de processos como fotólise, processos baseados na reação de Fenton, UV/H₂O₂, UV/cloro, ozonização, fotocatalise, processos de oxidação eletroquímica, processos baseados em radicais de sulfatos e entre outros (GANIYU, S.; SABLE; EL-DIN, 2022). Dentre todos esses processos, o processo UVC/H₂O₂ oferece vantagens relacionadas ao fato de que o H₂O₂ é solúvel em água e termicamente estável, além de produzir dois radicais HO[•] por molécula e não necessitar de um pós-tratamento de separação. Além disso, o procedimento de operação é simples e não há problemas de transferência de massa (MARINHO et al., 2019).

Para entender e aprimorar o processo UV/H₂O₂ de forma mais clara, é essencial estudar os mecanismos cinéticos e desenvolver modelos matemáticos. Esses modelos permitem simular condições experimentais não exploradas, proporcionando uma economia significativa de tempo e custos operacionais. Portanto, este estudo concentra-se na compreensão do processo UV/H₂O₂ para a oxidação dos ácidos naftênicos ciclohexanocarboxílico (CC) e ciclohexanoacético (CA), analisando a geração de radicais e os mecanismos de reação envolvendo o H₂O₂. Além disso, busca-se desenvolver um modelo matemático para simular diversas condições experimentais, oferecendo uma abordagem mais clara e econômica para o tratamento da AP, com vistas à um aumento de eficiência e otimização deste processo.

Metodologia

Materiais e Métodos

Para os experimentos de oxidação dos ANs pelo processo UV/H₂O₂, foi utilizada AP sintética monocomponente. Os ácidos empregados foram o ciclohexanocarboxílico (AC) e o ciclohexanoacético (AA), cujas estruturas moleculares estão representadas na Figura 1. Os experimentos de oxidação fotoquímica foram conduzidos em um recipiente de borossilicato sobre um agitador magnético para homogeneização da solução. O reator foi isolado da luz externa por uma câmara de 40 cm de altura, 30 cm de comprimento e 30 cm de profundidade. Uma lâmpada UVC (Philips, 8 W) foi posicionada acima do recipiente. Os experimentos foram realizados sob condições de pressão e temperatura ambientes, com agitação constante a 15 rpm. Utilizou-se 250 mL de AP sintética em pH 3, variando as concentrações de ANs entre 50 e 200 mg/L, enquanto a concentração de H₂O₂ foi mantida em 150 mg/L.

Figura 1 – Estruturas moleculares do ciclohexanocarboxílico (a) e o ciclohexanoacético (b).



Para quantificar os ANs, foram realizadas extrações líquido-líquido das amostras em diferentes tempos de oxidação fotoquímica (0, 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos). Utilizou-se diclorometano como solvente, com 50 mL de amostra por extração. O pH das amostras foi ajustado para dois com ácido clorídrico e, em seguida, foram transferidas para um funil de separação de 125 mL. No funil, foram adicionados 3 mL de diclorometano e agitando-se a mistura por 45 segundos, aliviando a pressão a cada

15 segundos. Após três minutos de repouso para a separação das fases, a fase orgânica foi coletada passando por um filtro contendo Na₂SO₄ para remoção da umidade residual. Esse processo foi repetido duas vezes, resultando em 10 mL de fase orgânica contendo os ANs. As amostras extraídas foram quantificadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - Shimadzu modelo IRAffinity1S) na faixa de 1600 a 1800 cm⁻¹, utilizando apodização de Happ-Genzel para o modo de absorbância. Para a determinação da concentração de H₂O₂ aplicou-se a metodologia descrita por Nogueira et al. (2005).

Modelo Cinético

Para descrever o processo de oxidação dos ANs, um novo esquema de reações, desenvolvido com base nos trabalhos de (CRITTENDEN *et al.*, 1999) e (BUXTON *et al.*, 1988), é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Esquema de reações de oxidação dos ANs pelo processo UVC/H₂O₂.

Nº	Reações	Constantes (mol/(L.s))	Referências
1	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2HO^\bullet$	$\Phi_{H_2O_2} = 0,50$	(CRITTENDEN <i>et al.</i> , 1999)
2	$H_2O_2 + HO^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k_2 = 2,70 \times 10^7$	(BUXTON <i>et al.</i> , 1988)
3	$ANs + HO^\bullet \rightarrow I^{(*)}$	k_3	Este estudo
4	$I + HO^\bullet \rightarrow CO_2 + H_2O + PM^{(**)}$	k_4	Este estudo

(*) = Intermediários; (**) = Produtos Mineralizados

Nos processos em que a radiação tem comprimento de onda inferior a 280 nm, as moléculas de H₂O₂ são decompostas em radicais hidroxilas HO[•], com um rendimento quântico de dois radicais por *quantum* de radiação absorvida (EDALATMANESH; DHIB; MEHRVAR, 2008), conforme pode ser observado na Reação (1). O HO[•] pode decompor os ANs produzindo intermediários, Reação (3), e estes intermediários podem ser degradados em CO₂ e H₂O e produtos mineralizados, Reação (4).

Modelagem Matemática e Solução Numérica

A partir do esquema de reações apresentado na Tabela 1 e com base no modelo matemático proposto por (ESPÍNDOLA *et al.*, 2019), a variação da concentração molar de H₂O₂ pode ser expressa pela seguinte equação:

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -\Phi_{H_2O_2} E_{H_2O_2, \lambda} - k_2 [H_2O_2] [HO^\bullet] \quad (1)$$

em que $\Phi_{H_2O_2}$, $E_{H_2O_2, \lambda}$ e k_2 são respectivamente o rendimento quântico do H₂O₂, taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo H₂O₂ (Einstein/(m³.s)) e a constante de reação (L/(mol.s)) entre o H₂O₂ e o HO[•]. A taxa volumétrica de fótons absorvidos pelo H₂O₂ pode ser calculada por:

$$E_{H_2O_2, \lambda} = \frac{E_{0,R}^\lambda}{L} [1 - \exp(-\ln 10 \epsilon_{H_2O_2} [H_2O_2])] \quad (2)$$

em que $\epsilon_{H_2O_2}$ é o coeficiente de extinção molar do H₂O₂ (L/(mol.cm)). A taxa de variação da concentração molar de ANs é dado por:

$$\frac{d[ANs]}{dt} = -k_3[ANs][HO^\circ] \quad (3)$$

em que k_3 é a constante de reação (L/(mol.s)) entre o ANs e o HO° . O balanço para a variação da concentração molar de HO° é descrito da seguinte forma:

$$\frac{d[HO^\circ]}{dt} = \Phi_{H_2O_2} E_{H_2O_2, \lambda} - [k_2[H_2O_2] + k_3[ANs] + k_4([ANs]_0 - [ANs])][HO^\circ] \quad (4)$$

em que k_4 é a constante de reação (L/(mol.s)) entre os I e o HO° . Observe que a concentração molar de intermediários é descrita pela diferença entre a concentração molar inicial de $[ANs]_0$ a residual $[ANs]$. Assumindo a hipótese do estado pseudo-estacionário, ou seja, $d[OH^\circ]/dt = 0$, pode-se reescrever a Equação (4) em termos da concentração molar de HO° , conforme:

$$[HO^\circ] = \frac{\Phi_{H_2O_2} E_{H_2O_2, \lambda}}{k_2[H_2O_2] + k_3[ANs] + k_4([ANs]_0 - [ANs])} \quad (5)$$

A partir das Equações (1) a (5) é possível descrever a oxidação dos ANs pelo processo UV/ H_2O_2 . Neste modelo, as constantes cinéticas k_3 e k_4 são ajustáveis com base em dados experimentais. A solução do modelo matemático composto pelas Equações (1) a (5) deu-se de forma numérica utilizando a função interna *ode23tb* do software MATLAB R2015b®. Para determinar as constantes de reação, k_3 e k_4 , utilizou-se a função interna de otimização não linear *patternsearch* do MATLAB minimizando a seguinte função objetivo, F_{ob} :

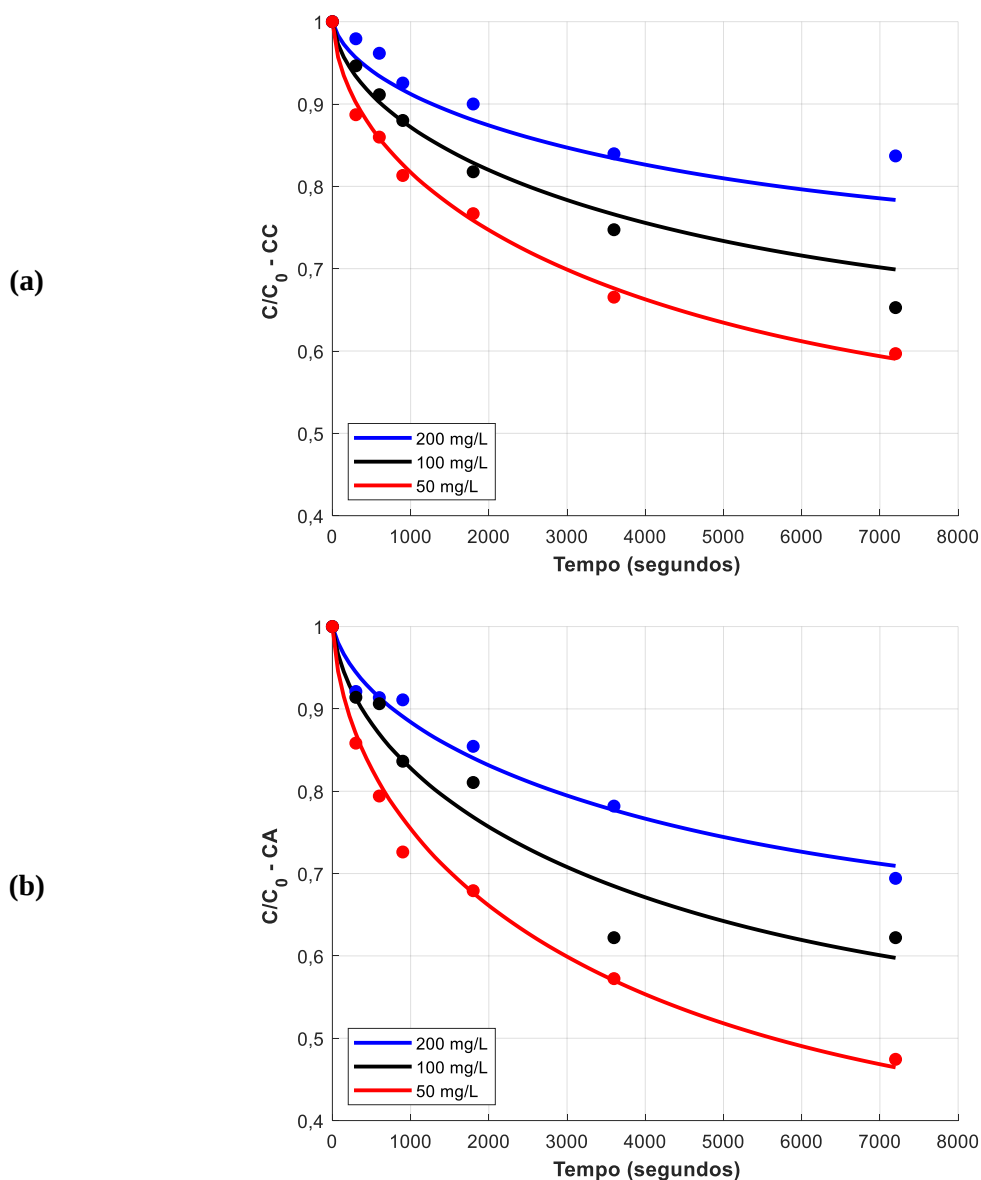
$$F_{ob} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{[ANs]_i^{exp} - [ANs]_i^{pred}}{[ANs]_i^{exp}} \right) \quad (6)$$

em que $[ANs]_i^{exp}$ e $[ANs]_i^{pred}$ são as concentrações molares pontuais de ANs experimentais e preditos pelo modelo matemático e n é o número de experimentos.

Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra os resultados experimentais junto com os dados previstos pelo modelo matemático para diferentes concentrações iniciais de CC (a) e CA (b) no processo de oxidação por UVC/ H_2O_2 . O efeito da concentração inicial de AB é avaliada em pH inicial 3, intensidade luminosa de 8 W e concentração inicial de H_2O_2 de 150 mg/L. Para o CC, a oxidação em 120 minutos de reação resultou em remoções relativas de 16,31, 34,73 e 40,32%, com concentrações iniciais de 200, 100 e 50 mg/L, respectivamente. Já para o CA, as remoções relativas em 120 minutos de reação foram de 30,58, 37,78 e 52,54% nas mesmas concentrações iniciais. De modo geral, observa-se que CA se mostrou mais reativo que o CC no processo UVC/ H_2O_2 , já que as remoções relativas foram superiores. Além disso, observa-se que o modelo cinético prediz corretamente o efeito da concentração inicial de CC e CA e se ajusta de forma considerável aos dados experimentais. Adicionalmente, observa-se quanto maior a concentração inicial de CC ou CA menor são as taxas de oxidação.

Figura 2 – Resultados experimentais e numéricos do efeito da concentração inicial (50, 100 e 200 mg/L) de CC (a) e CA (b) pelo processo UV/ H_2O_2 . Condições experimentais: pH = 3, Intensidade luminosa = 8W e $C_{H_2O_2}$ = 150 mg/L.



A Tabela 2 apresenta as constantes cinéticas estimadas após o ajuste do modelo matemático aos dados experimentais para os ácidos CC e CA. Ao comparar as constantes de reação do radical HO[•] com CC e CA, observa-se que a constante cinética de reação do HO[•] com CA, $k_{3,CA}$, é aproximadamente o dobro da constante para o HO[•] com CC, $k_{3,CC}$. Isso sugere que o CA é mais reativo do que o CC, corroborando as observações anteriores feitas durante a análise das remoções experimentais. Por outro lado, as constantes cinéticas de reação do HO[•] com os intermediários produzidos pela oxidação tanto do CC quanto do CA, k_4 , são muito próximas entre si.

Tabela 2 – Constantes cinéticas estimadas pelo ajuste do modelo matemático aos dados experimentais para o CC e CA.

ANs	Constantes (mol/(L.s))
-----	------------------------

	k_3	k_4
CC	$1,17 \times 10^5$	$5,51 \times 10^6$
CA	$2,13 \times 10^5$	$5,48 \times 10^6$

Conclusões

Os resultados deste estudo demonstram a viabilidade do processo UV/H₂O₂ na oxidação de ácidos naftênicos em diferentes concentrações iniciais, destacando o ciclohexanocarboxílico e o ciclohexanoacético. Além disso, foi apresentado o desenvolvimento de um modelo matemático preciso é essencial para prever o desempenho do processo em diferentes condições experimentais, fornecendo ideias valiosas para o desenvolvimento de estratégias eficazes de tratamento de águas contaminadas na indústria de petróleo e gás.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, financiado com recursos de investimento das empresas de petróleo na Cláusula de R,D&I da Resolução ANP No. 918/2023 (PRH 11.1 - Referente ao EDITAL No. 03/ANP/PRH 11.1/2021).

Referências Bibliográficas

- ABDALRHMAN, A. S.; GANIJU, S. O.; EL-DIN, M. G. Degradation kinetics and structure-reactivity relation of naphthenic acids during anodic oxidation on graphite electrodes. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, p. 997–1007, 2019.
- AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil–water separation (DOWS). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 2186–2195, 2012.
- BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radical in aqueous solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513-886, 1988.
- COSTA, T. C.; HENDGES, L. T.; TEMOCHKO, B.; MAZUR, L. P.; MARINHO, B. A.; WESCHENFELDER, S. E.; FLORIDO, P. L.; SILVA, A. da; SOUZA S. M. A. G. U. DE SOUZA, A. A. U. de. Evaluation of the technical and environmental feasibility of adsorption process to remove water soluble organics from produced water: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, p. 109360, 2022.
- CRITTENDEN, J. C.; SHUMIN, H.; HAND, D. W.; GREEN, S. A. A kinetic model UVC/H₂O₂ process in a completely mixed batch reactor. **Water Research**, v. 33, n. 10, p. 2315-2328, 1999.
- DORES, R.; HUSSAIN, A.; KATEBAH, M.; ADHAM, S. Using advanced water treatment technologies to treat produced water from the petroleum industry. In: SPE. **SPE International Production and Operations Conference and Exhibition**. [S.l.: s.n.], 2012. spe–157108.

EDALATMANESH, M.; DHIB, R.; MEHRVAR, M. Kinetic modeling of aqueous phenol degradation by UVC/H₂O₂ process. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 40, p.34-43, 2008.

ESPÍNDOLA, J. C.; CRISTOVÃO, R. O.; MAYER, D. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; DIAS, M. M.; LOPES, L. C. B.; VILAR, V. J. P. Overcoming limitations in photochemical UVC/H₂O₂ system using a mili-photoreactor (NETmix): Oxytetracycline oxidation, **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 982-992, 2019.

GANIYU, S. O.; HULLEBUSCH, M. Van; CRETIN, G. E.; OTURAN, M. A. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation process for removal of pharmaceutical residues: a critical review. **Separation of Purification Technology**, v. 156, p. 891–914, 2015.

GANIYU, S.; SABLE, S.; EL-DIN, M. G. Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132492, 2022.

MARINHO, B. A.; CRISTÓVÃO, R. O.; BOAVENTURA, R. A. R.; VILAR, V. J. P. As(III) and Cr(VI) oxyanion removal from water by advanced oxidation/reduction processes—a review. **Water Research**, v. 26, p. 2203–2227, 2019.

NOGUEIRA, R. F. P.; OLIVEIRA, M. C.; PATERLINI, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, n. 1, p. 86–91, 2005.

KENNETH, L.; NEFF, J. **Produced Water - Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies**. 1. ed. [S.l.]: Springer, 2011. ISBN 9781461400455.

KISPALANI, D. M.; NONG, A.; ANSARI, R. Insights into ultrasound-promoted degradation of naphthenic acid compounds in oil sands process affected water. Part II: In silico quantum screening of hydroxyl radical initiated and propagated degradation of benzoic acid. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 85, p. 105983, 2022.