



## Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, 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, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

---

# APLICAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

Sandra Rodrigues da Silva, Josealdo Tonholo, Carmem Lúcia P. S. Zanta

Departamento de Química, Universidade Federal de Alagoas, Campus A.C. Simões,  
Tabuleiro do Martins, Maceió- AL, 57072-970, clp@qui.ufal.br

**Resumo** – Neste trabalho foi estudada a possibilidade de aplicação dos processos oxidativos avançados no tratamento de água produzida de petróleo. Devido a complexidade do efluente decidiu-se primeiramente testar a metodologia na degradação de um substrato modelo, a anilina, onde observou-se que a utilização de processos associados: oxidação direta e indireta (POAs) aumenta a eficiência do tratamento. No caso do tratamento do efluente real, água produzida, em função da presença de material particulado e/ou óleo em suspensão o resultado foi diferente. No tratamento da água produzida observou-se que na ausência de ferro o processo é mais eficiente e que as eletrólises utilizando-se ADE e ADE e ADE e C apresentaram a mesma eficiência. Neste caso esse resultado é mais interessante, pois nessas eletrólises não tem adição de reagentes podendo trabalhar com a amostra *in natura*.

Palavras-Chave: água produzida; DSA<sup>®</sup>; eletrodegradação, Reações de Fenton

**Abstract** – In this work it was studied the possibility of application of the oxidative processes in the treatment of produced water of petroleum. Due to complexity of the waste we decided firstly to test the methodology in the degradation of a substratum model, the aniline, where it was observed that the use of associated processes: direct and indirect oxidation (AOPs) it increases the efficiency of the treatment. In the case of the treatment of the real wastewater, produced water, in function of the presence of material particulate and/or oil in suspension the result was different. In the treatment of the produced water it was observed that in the absence of iron the process is more efficient and that the electrolyses being used ADE and ADE and ADE and C presented the same efficiency. In this case that result is more interesting, because in those electrolyses doesn't have reagent addition could work with the sample *in natura*.

Keywords: wastewater of petrol company, DSA<sup>®</sup>; electrodegradation, Fenton reactions

## 1. Introdução

Na indústria do petróleo a geração de resíduos é inevitável, destacando a quantidade de águas residuais gerada em todas as etapas do processo de produção: extração, transporte e refino. Na extração uma quantidade considerável de água é injetada nos poços visando aumentar a pressão, além de que em alguns casos já existe uma grande quantidade de água misturada ao próprio óleo. A proporção água/óleo aumenta com a idade do poço atingindo em alguns casos a proporção de mais 90% de água. Nos terminais e nas refinarias além da água gerada pela separação das fases óleo/água tem-se as águas de processo e refrigeração. No transporte além da água residual gerada na lavagem de tanques e caminhões tem-se também a chamada "água de lastro", água utilizada para encher os tanques dos navios vazios que retornam a sua origem após descarregar a carga.

Atualmente a PETROBRAS produz aproximadamente 86.000 m<sup>3</sup> por dia apenas de água de produção (extração e refino). Após tratamento esta água é injetada nos poços ou descartada via emissário diretamente no mar ou efluentes.

Na estação de Pilar-Alagoas é gerado em média 430 m<sup>3</sup> de água de produção por dia. Em Pilar toda a água de produção é tratada através de flotações e reinjetadas nos poços. A água de produção de Pilar apresenta alta salinidade e alta concentração de metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais pesados. A flotação remove apenas resíduos particulados, óleos e graxas, sendo o processo pouco eficiente para remoção de sais e metais. A reinjeção desta água, não devidamente tratada, provoca a incrustação e corrosão dos dutos além da obstrução e diminuição da porosidade do subsolo, diminuindo a produção e o tempo de vida dos poços. A flotação e os processos de separação de fase são pouco eficientes para a remoção de fenois, nitrogênio, sulfetos e metais pesados. O tratamento biológico apesar de eficiente para remoção destes poluentes refratário, se depara com duas problemáticas: a aclimação de microorganismos em meios de cultura com alta salinidade e o tempo de tratamento.

Dentro deste contexto verifica-se a necessidade de se desenvolver novas tecnologias que permitam, de forma eficiente, o tratamento da água produzida na extração de petróleo. Dentre as tecnologias destaca-se a eletroquímica por se tratar de uma tecnologia "amiga do meio ambiente", pois o processo utiliza reagentes limpos (usa-se elétrons) e gera-se poucos resíduos. A tecnologia eletroquímica também apresenta as seguintes vantagens: relativa disponibilidade de energia elétrica, as condições energéticas reacionais reduzidas (processos a frio), sistemas altamente reprodutíveis e facilmente controláveis permitindo a automação e facilidade de montagem de plantas relativamente compactas (fator importante em vista do alto custo do metro quadrado nas plataformas em alto mar).

Tecnologias eletroquímicas podem também ser aplicadas no tratamento de resíduos e rejeitos através da geração *in situ* de espécies oxidativas eletrogeradas. Recentes estudos têm evidenciado a potencialidade dos Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento de resíduos e águas industriais (Brillas et al., 1998; Ziolli e Jardim, 1998; Nogueira e Jardim, 1998, Wang e Lemley, 2001). Tais processos envolvem a geração de radicais hidroxila que promovem a oxidação/degradação dos poluentes orgânicos.

A formação de um agente fortemente oxidante, peróxido de hidrogênio no cátodo (Equação 1) ou de radical hidroxila no ânodo (Equação 2) é estratégica na formação de um mesmo produto em ambos os eletrodos.



O peróxido de hidrogênio é um reagente redox único, por ser produzido a partir do ar e após uso em síntese, em processos industriais e em tratamento de efluentes, não deixa resíduos. Daí, sua geração eletroquímica e uso em degradação ou mineralização de produtos tóxicos revela-se de extrema importância. O peróxido de hidrogênio em si não é um agente transferidor de oxigênio forte, mas a oxidação de compostos orgânicos pode ser melhorada em presença de Fe(II), devido à formação de radicais hidroxila. A reação de Fenton, como mostra a equação 3, permite a geração catalisada por íons ferro (II) de radicais hidroxila.



O peróxido de hidrogênio em presença de Fe(II) é capaz de converter uma série de moléculas a CO<sub>2</sub>. O método eletro-Fenton tem sido utilizado na descontaminação de efluentes e há evidências de sucesso em comparação a métodos similares como tratamentos com ozônio, ozônio/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hipoclorito de sódio e outros (Huang, et al. 1999). A reação catalítica de Fenton é propagada através da regeneração de Fe<sup>2+</sup>, o que ocorre via redução de Fe<sup>3+</sup> no cátodo, através do peróxido de hidrogênio, de radicais orgânicos ou radical HO<sub>2</sub><sup>•</sup>.

Dentro desse contexto, decidiu-se aplicar a metodologia de degradação de compostos orgânicos, estudando inicialmente a anilina como substrato modelo e depois aplicar a metodologia no tratamento da água produzida.

## 2. Experimental

Primeiramente fez-se eletrólises à corrente constante de 50 mA cm<sup>-2</sup> de uma solução de sulfato de sódio 0,05M acidificada com ácido sulfúrico (pH = 2,5) contendo 1000ppm de carbono (anilina), buscando avaliar o comportamento desse composto orgânico frente às reações de Fenton acopladas ao processo eletroquímico. Em uma segunda etapa

testou-se a metodologia no tratamento de efluente real: água produzida proveniente da extração do petróleo. Neste estudo utilizou-se como material anódico ânodo dimensionalmente estáveis (ADE) e catódico: feltro de carbono e ADE. Amostras de água produzida foram coletadas na área industrial do Ativo de Produção de Alagoas (Estação Coletora de Pilar), na saída de água do vaso trifásico de tratamento termo-químico TO-75. As eletrólises foram realizadas utilizando uma fonte geradora de corrente POWER SUPPLY EMG 1834 e agitador magnético STIRRER, modelo OP-912/3

Durante as eletrólises foram coletadas amostras para as análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO).

### 2.1- Eletrólise com substrato modelo (Anilina):

Este estudo foi dividido em quatro etapas:

1ª - utilização de ADE como cátodo e ânodo (ADE e ADE). Neste caso a oxidação da anilina ocorre através da oxidação direta sobre o eletrodo simultânea a reação de desprendimento de oxigênio.

- Eletrólito de suporte: 200 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M (pH = 2,5),
- Anilina: 1000 ppm,
- Eletrodo de referência: (Ag/AgCl,  $\text{Cl}^-$  a 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ )
- Eletrodo auxiliar: ADE comercial  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ , com as dimensões 2 X 4 cm.
- Eletrodo de trabalho: ADE comercial  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ , com as dimensões 2 X 4 cm.

2ª - utilização do feltro de carbono como cátodo e ADE como ânodo (C e ADE). Neste caso o oxigênio gerado no ânodo é reduzido no cátodo gerando  $\text{H}_2\text{O}_2$  e conseqüentemente  $\text{OH}^\bullet$ . Neste processo a anilina é oxidada direta sobre o ânodo e indiretamente através do radical  $\text{OH}^\bullet$  gerado no cátodo.

- Eletrólito de suporte: 200 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M (pH = 2,5)
- Anilina: 1000 ppm
- Eletrodo auxiliar: feltro de carbono 10 X 15  $\text{cm}^2$
- Eletrodo de trabalho: ADE comercial  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ , com as dimensões 2 X 4 cm.

3ª - utilização de eletrodo de carbono como cátodo e ADE como ânodo com adição de Sulfato ferroso á solução (eletrodo de carbono X ADE +  $\text{Fe}^{3+}$ ). Neste processo adição de ferro catalisa a reação aumentando a concentração de radical  $\text{OH}^\bullet$  gerado.

- Eletrólito de suporte: 200 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M (pH = 2,5)
- Anilina = 1000 ppm
- Sulfato Ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) = 0,0556g
- Eletrodo auxiliar: feltro de carbono 10 X 15  $\text{cm}^2$
- Eletrodo de trabalho: ADE comercial  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ , com as dimensões 2 X 4 cm.

4ª semelhante a etapa anterior com adição  $\text{O}_2$  á solução (eletrodo de carbono X ADE + Sulfato ferroso +  $\text{O}_2$ ). Nesta etapa foi adicionado  $\text{O}_2$  á solução para garantir a geração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e conseqüentemente o radical  $\text{OH}^\bullet$ .

- Eletrólito de suporte: 200 mL de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M (pH = 2,5)
- Anilina = 1000 ppm
- Sulfato Ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) = 0,0556g
- Eletrodo auxiliar: feltro de carbono 10 X 15  $\text{cm}^2$
- Eletrodo de trabalho: ADE comercial  $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ , com as dimensões 2 X 4 cm.

### 2.1.3- Eletrólise com substrato real (Água de Produção):

Este estudo também foi dividido em quatro etapas e seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente alterando apenas o substrato. Nesta segunda etapa utilizou-se água produzida + sulfato de sódio 0,05M (1:1), acidificada com ácido sulfúrico pH = 2,5.

## 3. Resultados e Discussões

### 3.1 Eletrólises com Substrato Modelo (Anilina):

Eletrólises a corrente constante de 50  $\text{mA cm}^{-2}$  foram realizadas (durante 24 horas) em uma solução de sulfato de sódio 0,05M acidificada com ácido sulfúrico (pH = 2,5) contendo 1000ppm de anilina. As eletrólises foram monitoradas através de análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO). Coletou-se alíquotas de 2 mL em tempo regular para a análise citada, o que permitiu verificar a eficiência da reação de Fenton na degradação do composto orgânico. A concentração de carbono (DQO) em função do tempo de eletrólise para cada etapa é mostra na Figura 1.

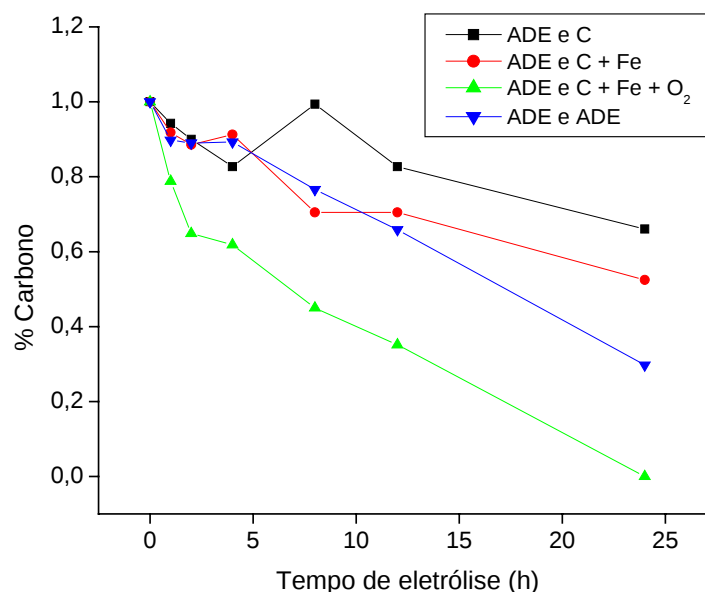


Figura 1- Teor percentual de Carbono\* em função do tempo de eletrólise em diferentes condições eletrolíticas para a redução da Anilina. \*[% Carbono =  $(DQO/DQO_{T=0}) \times 100$ ]

Os resultados obtidos mostram que aumenta-se a eficiência do processo de degradação quando agrega-se a oxidação direta (em ADE) a oxidação indireta (reações de Fenton). A Tabela 1 apresenta a percentagem de redução DQO após 24 horas em função das condições de eletrólise.

Tabela 1. Percentagem de redução COT e DQO

| Condição                       | Redução de DQO (%) |
|--------------------------------|--------------------|
| ADE e C                        | 34                 |
| ADE e C + Fe                   | 48                 |
| ADE e C + Fe. + O <sub>2</sub> | 100                |
| ADE e ADE                      | 70                 |

Na eletrólise (C e ADE) sem adição de Fe e O<sub>2</sub> observou-se redução de 34% DQO respectivamente. A adição de Fe catalisa a degradação, tornando o processo mais eficiente com redução de 48% de DQO. A adição de O<sub>2</sub>, melhora ainda mais o processo, indicando que, nas condições experimentais utilizadas, o oxigênio gerado no ânodo não é o suficiente para saturar a solução sendo necessário acrescentar mais O<sub>2</sub>. Na terceira condição obteve-se a redução de 100% da DQO. Resultado interessante foi observado utilizando ADE e ADE. Esta condição foi mais eficiente que as duas condições anteriores. Tal resultado indica que: 1- Nas condições 1 e 2 a oxidação direta é mais representativa que as reações através do radical hidroxila; 2- As reações catódicas ocorridas quando utiliza-se ADE como cátodo também colabora com a redução da carga orgânica da solução, possivelmente devido a geração de hidrogênio que floclula o material particulado concentrando na superfície da solução.

### 3.2 Eletrólise com Substrato Real (Água de Produção):

Eletrólises a corrente constante de 50 mA cm<sup>-2</sup> foram realizadas (durante 12 horas) em uma solução contendo água produzida e sulfato de sódio 0,05M (1:1), acidificada com ácido sulfúrico pH = 2,5. Coletou-se alíquotas de 2 mL em tempo regular para monitorar o experimento através de análise de Demanda Química de Oxigênio (DQO). A concentração de carbono de cada etapa em função do tempo de eletrólise é mostrada na Figura 2.

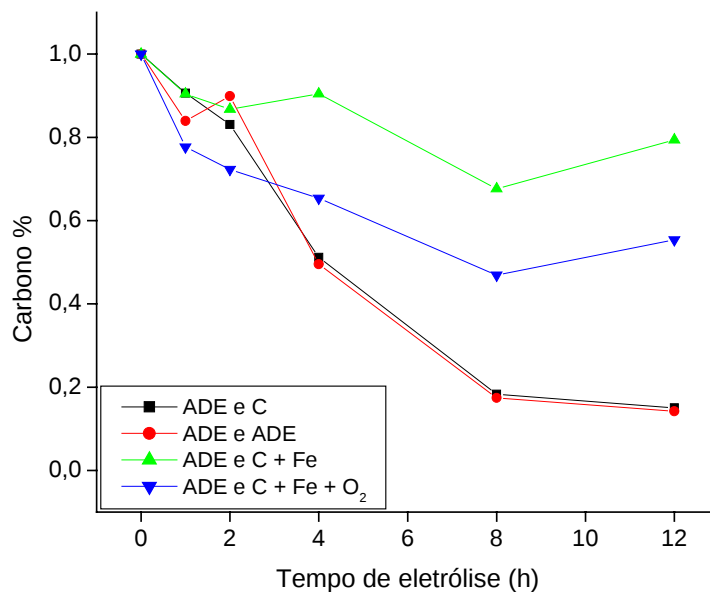


Figura 2- Teor percentual de Carbono\* em função do tempo de eletrólise em diferentes condições eletródicas no tratamento da água produzida. \*[% Carbono =  $(DQO/DQO_{T=0}) \times 100$ ]

Nas eletrólises da água produzida utilizando-se ADE e ADE tem-se redução do teor de carbono através da oxidação direta e eletroflotação, na eletrólise utilizando-se ADE e C tem-se a redução através da oxidação direta sobre o ânodo e indireta através do radical hidroxila gerado no cátodo. No tratamento da água produzida essas duas eletrólises tiveram eficiência muito semelhante. O comportamento diferente ao obtido na oxidação da anilina foi associado ao fato de que a água produzida possui uma grande quantidade de material particulado e óleo em suspensão.

A adição de Ferro a solução inibiu o processo de oxidação, diminuindo a eficiência do tratamento. Isto foi associado à propriedade do íon de ferro (II) em coagular. A oxidação direta ocorre apenas nos compostos solúveis em solução, no caso, na presença de Ferro, parte do material é coagulado não permitindo a sua degradação.

As eletrólises na ausência de Ferro apresentaram resultados bastante promissores, pois após 12 horas de eletrólise observou-se a redução de 85% do teor de carbono indicando aplicabilidade da metodologia no tratamento de efluentes de petróleo. As eletrólises utilizando ADE e ADE e ADE e C apresentaram a mesma eficiência, no entanto estudos sobre custo, estabilidade e tempo de vida útil dos materiais eletródicos deverão ser realizados para definir melhores condições para o tratamento da água produzida.

#### 4. Conclusão

Na oxidação da anilina observou-se que a metodologia influencia significativamente na eficiência do processo de oxidação. Para o substrato modelo teve-se a seguinte seqüência de eficiência: (ADE e C + Ferro + O<sub>2</sub>) > (ADE e ADE) > (ADE e C + Ferro) > (ADE e C). Porém no tratamento da água produzida observou-se que na ausência de ferro o processo é mais eficiente e que as eletrólises utilizando-se ADE x ADE e ADE x C apresentaram a mesma eficiência. No tratamento de efluente industrial este comportamento é mais interessante, pois nessas não tem adição de reagentes podendo trabalhar com a amostra *in natura*. Os resultados comprovam a eficiência da tecnologia eletroquímica para o tratamento de efluentes oriundos do processo de extração de petróleo.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq/ CTPetro CAPES e FAPEAL

#### 6. Referências

BRILLAS, E., SAULEDA, R. CASADO, J.; Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-Fenton, photoelectro-Fenton, and peroxi-coagulation processes; *J. Electrochem. Soc.*, v. 145, n. 3, p. 759-765, 1998

- HUANG, Y. H.; CHEN, C.C.; HUANG, G.H.; CHOU, S.S., Comparison of a novel electro-fenton method with Fenton's reagent in treating highly contaminated wastewater. *Water Sc. Techn.*, v. 39, n. 2, p. 145-149, 1999.
- NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F.; Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications, *Quím. Nova*, v. 21, n. 1, p. 69 – 72l, 1998.
- WANG, Q.; LEMLEY, A.T. Kinetic Model and Optimization of 2,4-D Degradation by Anodic Fenton Treatment, *Environ. Sci. Technol*, v. 35, p.4509-4514, 2001.
- ZIOLLI, R. L., JARDIM, W. F.; Mechanism reactions of photodegradation of organic compounds catalyzed by TiO<sub>2</sub>. *Quím. Nova*; v. 21, n. 3, p. 319-325, 1998.