

USO DO PROCESSO FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO

Gabriela Miranda de Assis Cunha (UFRN), Alcivan Almeida Evangelista Neto (UFRN), George Gonçalves Dantas de Medeiros (UFRN), Douglas do Nascimento Silva (UFRN), André Luís Novais Mota¹ (UFRN), Osvaldo Chivone-Filho² (UFRN)

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN /Departamento de Engenharia Química - DEQ / CT – Av. Sen. Salgado Filho 3000 - Campus Universitário CEP 59.072-970 - Natal/RN, andremota@eq.ufrn.br

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN /Departamento de Engenharia Química - DEQ / CT – Av. Sen. Salgado Filho 3000 - Campus Universitário CEP 59.072-970 - Natal/RN, osvaldo@eq.ufrn.br

Segundo a resolução nº 357 de março de 2005 do CONAMA, um efluente para ser lançado no meio ambiente, deve estar enquadrado nas condições e padrões estabelecidos pela norma, proibindo o descarte em níveis nocivos ou perigosos para os seres humanos e outras formas de vida. A água proveniente da produção petrolífera apresenta uma elevada carga de contaminantes, devendo-se aplicar um processo de tratamento que venha solucionar este problema. Isto tem ocasionado a pesquisa e o desenvolvimento de métodos eficientes, capazes de satisfazerem as normas ambientais, e, simultaneamente, apresentarem baixo custo de aplicação e manutenção. O processo selecionado para estudo é o processo foto-Fenton, que consiste na geração de radicais hidroxila a partir da reação de sais de ferro e peróxido de hidrogênio, catalisado por radiação na faixa do UV e visível. Estes radicais têm alto poder oxidante e não seletivos, sendo capazes de degradar uma grande variedade de compostos orgânicos, podendo levar até a completa mineralização. O presente trabalho sugere a viabilidade do processo foto-Fenton no tratamento das águas produzidas em campos petrolíferos, utilizando a luz solar como fonte de radiação UV. Utilizando um reator solar parabólico, o experimento baseou-se na preparação de emulsões de óleo em água de variadas concentrações, entre 10 e 200 mg/L, as quais simularam os resíduos obtidos nos campos de produção. Amostras finais foram analisadas por espectrofotometria e cromatografia gasosa, retratando índices de 65 a 99 % de degradação dos contaminantes e, gerando assim, um efluente de baixa carga poluente que se adequa às normas estabelecidas para descarte e até reuso, uma vez que o efluente final apresenta padrões aceitáveis para irrigação, necessitando apenas de uma correção no pH. A utilização do resíduo tratado em processos biológicos, como lodo ativado, pode permitir um refinamento na qualidade desta água. A combinação desses dois processos também tem sido analisada neste trabalho.

foto-Fenton, degradação, água produzida, reator fotoquímico solar

1. INTRODUÇÃO

A renovação da água no planeta ocorre devido ao equilíbrio do ciclo natural da água, de evaporação e condensação. A água é repostada ao meio com as chuvas, as quais são resultado da evaporação das águas dos rios, lagoas e oceanos que formam as nuvens. A quantidade de água no planeta não se altera. Porém, a quantidade de água potável pode sim se alterar. Do total de água no planeta, 97% encontra-se nos oceanos e apenas 3% da água é doce, sendo que apenas 0,01% desta água encontra-se disponível para o uso nos rios, a outra parte estão em geleiras (*icebergs*) ou subsolos muito profundos. Antes da explosão do contingente humano na natureza, e do advento da revolução industrial, os mecanismos de purificação naturais da água eram suficientes para fornecer água de qualidade para todas as regiões do planeta, exceto, é claro, as regiões desérticas. Hoje, a quantidade de água potável disponível se encontra cada vez mais escassa na natureza. O meio ambiente tem sido constantemente agredido por atividades desenvolvidas pelo homem. 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 do petróleo, o próprio petróleo (óleo) é a maior fonte de contaminação das águas, cuja mistura (água/óleo) é originada nos estágios de produção, transporte e refino, bem como durante a utilização de seus derivados. Os dados apresentados por Ramalho (1992) indicam que o petróleo possui uma complexidade química bastante elevada e, em alguns casos, possuindo mais de 10.000 componentes, variando desde os compostos orgânicos mais simples, como o metano, até as grandes e complexas moléculas dos asfaltenos. Nos efluentes da indústria do petróleo, o óleo pode ser encontrado na forma livre, disperso, emulsificado e dissolvido. Nas fases livre e disperso, o óleo pode ser facilmente removido por um método físico de tratamento como separadores água-óleo (decantadores). Na fase de emulsão, o óleo já requer métodos mais sofisticados como a centrifugação ou flotação auxiliada por produtos químicos desestabilizantes (eletrólitos). Vários compostos

orgânicos presentes no petróleo apresentam alto grau de solubilidade em água. Entre os compostos orgânicos mais solúveis e tóxicos destacam-se os aromáticos tais como o benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xilenos, os chamados BTEX, e fenóis. A remoção destes compostos dissolvidos é extremamente difícil, e um tratamento biológico direto não é possível devido à toxicidade destes compostos, sendo necessário o uso de processos químicos especiais tais como a extração por solventes e um posterior emprego do tratamento biológico.

A indústria do petróleo apresenta vários segmentos que 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. Essa água produzida é tratada, até o limite de 20 mg/L (em termos de óleos e graxas), limite estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (resolução nº 357, 2005), e lançadas ao mar por emissários submarinos. Ainda assim, 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, volume crescente este, que se constitui 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.

Além do agravante ambiental, o descarte de um volume grande de água representa um desperdício em regiões onde a escassez de água é elevada, uma vez que as mesmas poderiam ser recuperadas e usadas para fins mais nobres.

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 emprego dos chamados Processos Oxidativos Avançados (POA), os quais se caracterizam pela geração de espécies com alto poder oxidativo (os radicais hidroxila) capazes de degradar a maioria dos compostos orgânicos. Este trabalho consiste num estudo preliminar da viabilidade da aplicação do processo foto-Fenton, um tipo de POA, para degradação da carga orgânica contaminante em águas produzidas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Água Produzida

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.

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. As águas produzidas nos campos petrolíferos no estado do Rio Grande do Norte são tratadas em decantadores e flutadores, até o limite de 20 mg/L (em termos de óleos e graxas), limite estabelecido pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (resolução nº 357, 2005), e lançadas ao mar por emissários submarinos. Para se ter uma idéia do volume de água descartada, conseqüentemente do desperdício, hoje a unidade de tratamento de efluentes de Guamaré/RN tem tratado e descartado cerca de 80.000 m³/dia.

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.

2.2 Processos Oxidativos Avançados

Nos últimos anos, dentre os diversos tipos de tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos tóxicos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) vêm se destacando como uma poderosa ferramenta aplicada na degradação destes poluentes, havendo uma vasta fonte de estudos e aplicação destes processos no tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos tóxicos (Bolton *et al.*, 1995; Safarzadeh-Amiri *et al.*, 1997; Sýkora *et al.*, 1997; Herrmann *et al.*, 1999; Ghaly *et al.*, 2001; Philippopoulos & Pouloupoulos, 2003; Lopez *et al.*, 2004; Salah *et al.*, 2004). O processo de tratamento utilizando os POA baseia-se na geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que são substâncias com alto potencial padrão de oxidação (2,80 V), superior a outras substâncias oxidantes como o Cl_2 (1,36 V), O_3 (2,07 V) e o H_2O_2 (1,77 V), conforme relatado por Pera-Titus *et al.* (2004), e são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos. A principal vantagem deste tipo de processo é a completa mineralização (destruição) dos contaminantes, resultando em CO_2 , água e sais inorgânicos ou na conversão em produtos menos agressivos ou mais biodegradáveis.

2.3 Processo Foto-Fenton

O reagente de Fenton é conhecido há bastante tempo (descrito por Fenton no final do século 19), o qual consiste na combinação de peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), mas só recentemente, após a descoberta da ação da luz UV na reação, a, agora então, chamada de Foto-Fenton, teve seu reconhecimento como uma poderosa ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis (Pignatello, 1992). Seu mecanismo reacional consiste, primeiramente, na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons ferrosos, levando à formação de radicais hidroxila (Henle *et al.*, 1996), a reação de Fenton, conforme mostrado abaixo.



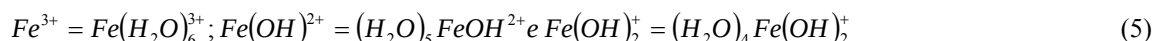
Os íons Fe^{3+} sofrem fotólise (Equação 2), pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila.



Estudos mais recentes (Kiwi *et al.*, 2000; Zhao, 2004), mostram que o Fe^{3+} sofre redução passando a Fe^{2+} a partir de complexos formados com a água (Equações 3-4).



Em que,



Estes complexos por sua vez sofrem fotólise resultando em íons Fe^{2+} e liberando um radical hidroxila (Equações 6-7).



Os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) são formados pelo ciclo fotocatalítico do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e reagem com os compostos orgânicos presentes no meio (RH), oxidando-os (Equação 8), como mostrado por Rossetti *et al.* (2002). O peróxido de hidrogênio é consumido durante o processo.



A aplicação dos POA em escala industrial apresenta como principal obstáculo os custos relacionados aos reagentes químicos e, principalmente, quando este é necessário, o uso de lâmpadas especiais como fonte de radiação ultravioleta-UV (manutenção e consumo de energia elétrica). O processo foto-Fenton tem se destacado entre os POA que utilizam a luz em sua reação, pois tem a vantagem de ser sensível à luz UV-visível, uma vez

que as espécies foto-reativas deste processo absorvem luz em comprimentos de onda maiores do que 300 nm (Fallmann *et al.*, 1999), possibilitando o aproveitamento da luz solar.

3. METODOLOGIA

3.1 Reagentes

Para os ensaios experimentais de degradação fotoquímica 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 a 10 molar (NaOH , 10 M). Para as análises cromatográficas e espectrofotométricas foi utilizado clorofórmio como extrator e fase móvel. Para o preparo do efluente sintético foram utilizados água e petróleo.

3.2 Aparato Experimental

A montagem experimental, utilizada nos ensaios é mostrada nas Figuras 1 e 2. Os ensaios foram realizados com dois tipos de reatores fotoquímicos: um que opera com fonte artificial de radiação UV (reator fotoquímico anular de bancada) e outro com radiação solar (reator fotoquímico parabólico solar). O reator fotoquímico anular consiste de 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 solar, a montagem consistiu de um sistema de alta concentração de radiação solar (PTR, *parabolic-trough reactor*) com espelhos refletores parabólicos confeccionados em alumínio, com um volume útil de 2,82 L. Cada refletor contém em seu eixo focal um tubo de quartzo, os quais são conectados em série com a finalidade de aumentar a área irradiada. O conjunto é montado numa plataforma fixa voltada para o norte geográfico e inclinado 15° (latitude da cidade de Natal). Este reator foi conectado a um tanque de recirculação, com um volume de 20 L, e o pH monitorado com o potenciômetro digital (TECNAL, 3-MP).

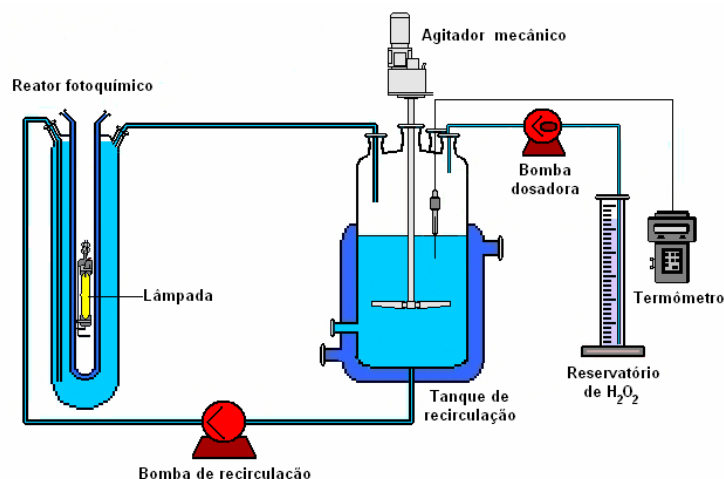


Figura 1. Esquema do reator fotoquímico anular

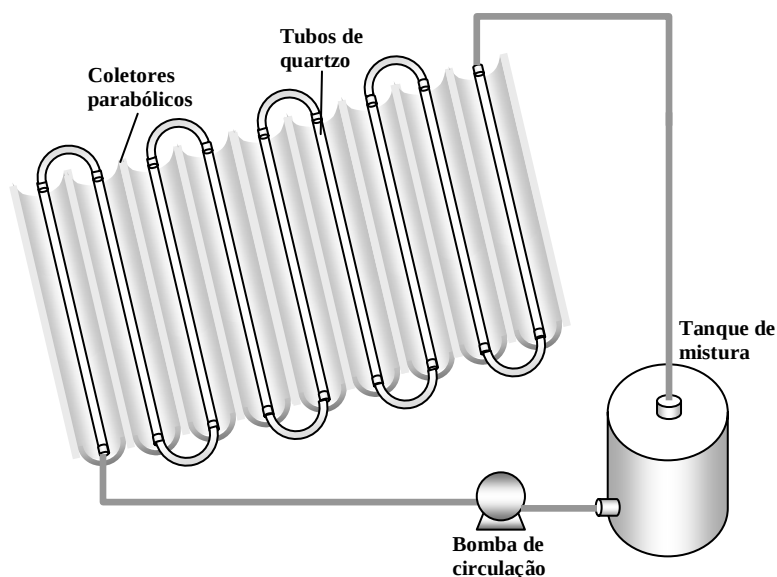


Figura 2. Esquema do reator fotoquímico parabólico solar.

3.3 Métodos de Análise

A avaliação da eficácia 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 (15 m x 0,53 mm x 1 μ m), detector de chama (FID), com a temperatura do injetor a 180 °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.

3.4 Procedimento Experimental

O efluente sintético para simular a água produzida foi preparado em um béquer de 3 L com água sob agitação, no qual foi adicionado petróleo bruto para obtendo de uma emulsão de concentração desejada. Após cessar a agitação, esperou 30 minutos de repouso e então se coletou a fase aquosa, consistindo do efluente sintético. Foram preparadas emulsões de óleo em água com concentração média de 50 a 200 mg/L 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 2,8 L 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 H_2SO_4 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 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (volume de 100 mL com concentração de 1 mmol/L), e de H_2O_2 (volume de 100 mL, 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 (5 mL 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 7,8 L e o tempo de reação é de quatro horas.

4. RESULTADOS

A Figura 3 mostra a eficiência (C/C_0) de degradação do efluente sintético (emulsão água/óleo) da água de produção utilizando o reator fotoquímico anular com lâmpada UV. Pode-se observar que nos instantes iniciais ocorre um aumento rápido na eficiência de degradação do processo, devido à rápida formação de radicais hidroxila proveniente da Equação 1 (reação de Fenton), e então, ocorrendo a ação da luz reduzindo o ferro e permitir a decomposição do peróxido de hidrogênio adicionado gradativamente. Os resultados mostrados na Figura 3 mostram também que com o aumento da carga orgânica, a concentração de compostos orgânicos ao final do processo aumenta, ou seja, a eficiência de degradação cai. 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 H_2O_2 , e o uso de concentrações elevadas deste reagente acarretaria um aumento considerável nos custos.

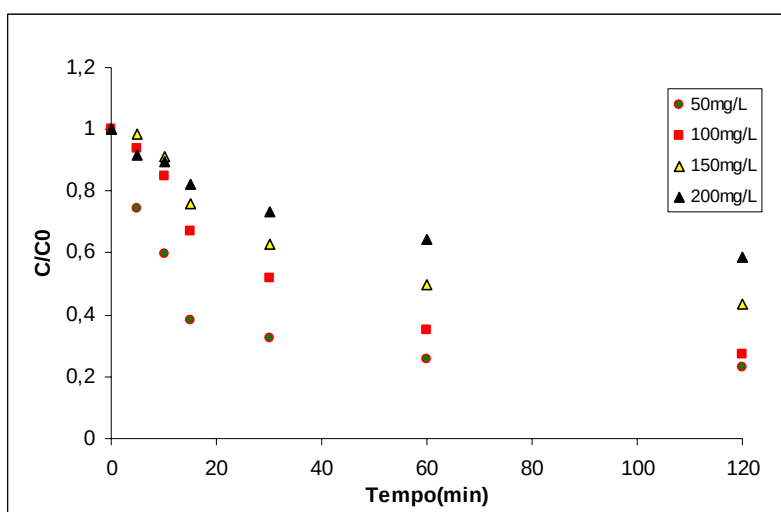


Figura 3. Eficiência (C/C_0) da degradação do efluente para 50, 100, 150 e 200 mg/L de carga orgânica.

As Figuras 4 e 5 mostram as curvas de degradação da carga orgânica no efluente sintético da água de produção no reator parabólico solar a concentrações de 30 e 250 mg/L, respectivamente. Foram escolhidas estas concentrações para serem avaliadas para ser possível visualizar a influência do método tanto em baixas quanto em altas concentrações de carga orgânica. Na figura 4 pode ser observado que há no ponto 3 uma inconsistência na curva de degradação. Isto pode ter ocorrido devido ao erro (oscilação entre as medidas) normal do equipamento. Verificou-se uma degradação nesta faixa de concentração de 30 mg/L de aproximadamente 100%. O ponto final do experimento também sofre o efeito da variação na leitura do equipamento.

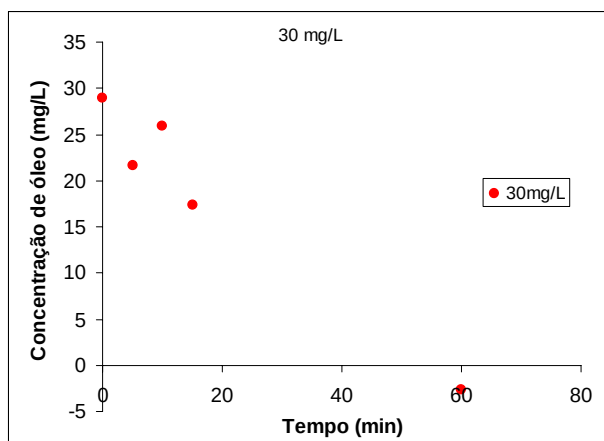


Figura 4. Degradação do efluente sintético da água produzida com concentração de 30 mg/L em um reator solar

Na 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. Além disso, a partir deste ponto, ocorre formação de intermediários que competem com os radicais hidroxila na degradação da carga orgânica remanescente.

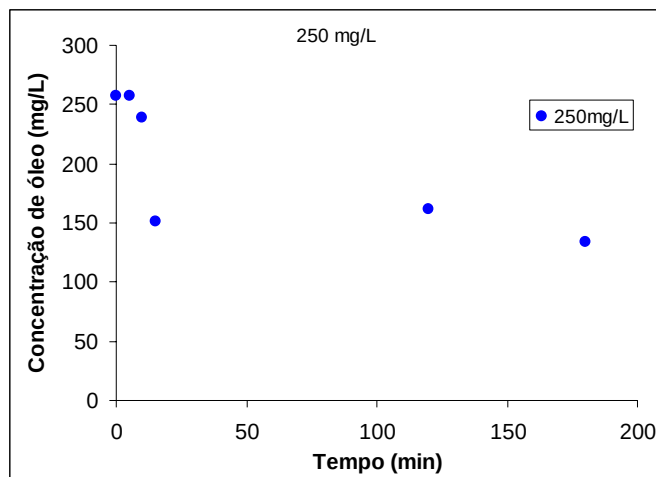


Figura 5. Degradação do efluente sintético da água produzida com concentração de 250 mg/L em um reator solar

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.

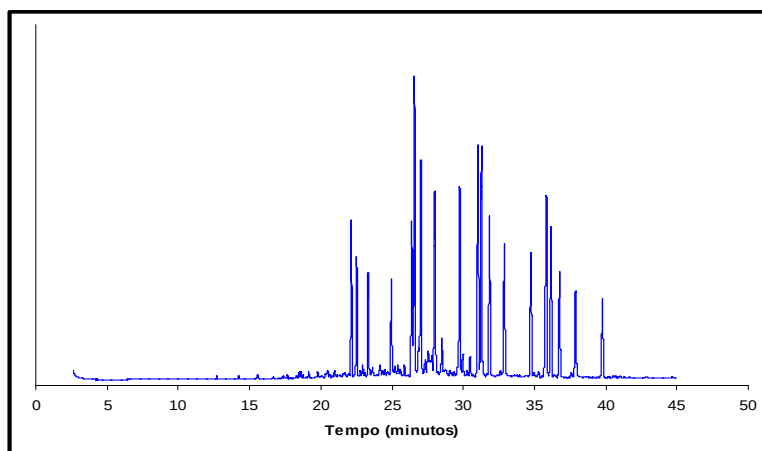


Figura 6. Cromatograma do extrato obtido a partir das emulsões de petróleo em água

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.

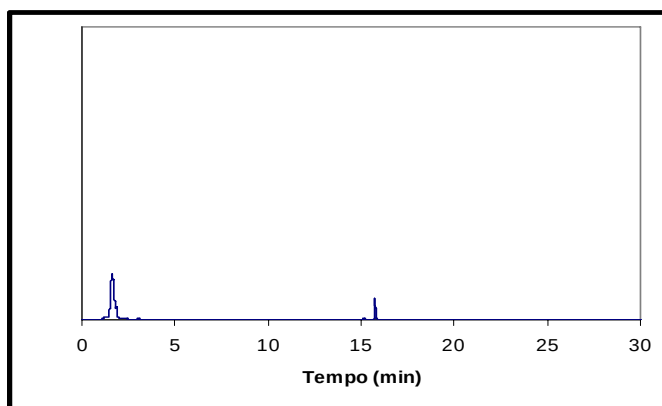


Figura 7. Cromatograma obtido ao final do processo foto-Fenton

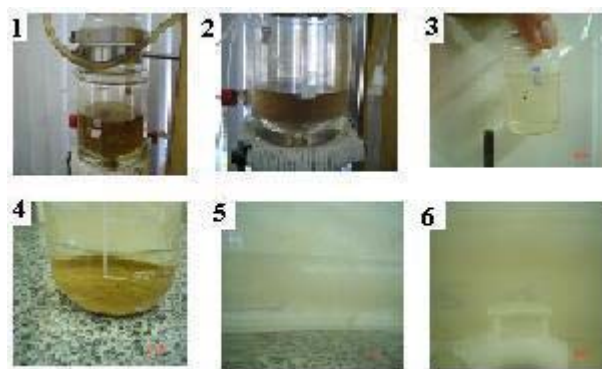


Figura 8. Aspectos da água de produção antes, durante e após o tratamento com o processo sugerido.

(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.

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.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho consistiu de um estudo sobre a viabilidade técnica de tratamento da 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.

6. AGRADECIMENTOS

Reconhecimentos. Reconhecimentos. Reconhecimentos. Reconhecimentos. Reconhecimentos. Reconhecimentos. Reconhecimentos. Reconhecimentos. Reconhecimentos.

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), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Petrobrás (UTPF-Guamaré).

7. REFERÊNCIAS

- ALLEN, R. & ROBINSON, KEITH. Environmental Aspects of Produced Water Disposal . SPE 25549. 1993.
- BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G., TUMAS, W., TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, nº 02, novembro, 1995.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA Nº 20, de 18 de junho de 1986, Art. 21e, 1986.
- FALLMANN, H., KRUTZLER, T., BAUER, R., MALATO, S., BLANCO, J. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. **Catalysis Today** 54, p. 309–319, 1999.
- GHALY, M. Y., HÄRTEL, G., MAYER, R., HASENEDER, R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. a comparative study, *Waste Management*, vol. 21, p. 41-47, 2001.
- HENLE, E. S., LUO, Y., LINN S. Fe²⁺, Fe³⁺, and oxygen react with DNA-derived radicals formed during iron-mediated fenton reactions. **Biochemistry**, v.35, p.12212-12219. 1996.
- HERRMANN, J., MATOS, J., DISDIER, J., GUILLARD, C., LAINE, J., MALATO, S. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension, vol. 54 (2–3), p. 255, 1999.
- KAI, YURIKA FUKUSHIMA. **Estudo para destinação de água de produção de petróleo**. Dissertação de Mestrado; Universidade de São Paulo, 2005.
- KIWI, J., LOPEZ, A., NADTOCHENKO, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻). **Environ. Sci. Technol.**, v.34, p.2162-2168, 2000.
- LOPEZ, A., MASCOLO, G., DETOMASO, A., Lovecchio, G., Villani, G. Temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro-3-methyl phenol by Fenton's reagent. **Chemosphere**, 2004.
- 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.
- PERA-TITUS, M., GARCÍA-MOLINA, V., BAÑOS, M. A., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 47, p. 219–256, 2004.
- PHILIPPOPOULOS, C. J., POULOPOULOS, S .G. Photo-assisted oxidation of an oily wastewater using hydrogen peroxide. **Journal of Hazardous Materials B**, vol.98, p. 201–210, 2003.
- PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. **Environ. Sci. Technol.**, v.26, p.944-951, 1992.
- RAMALHO, J.B.V.S. Curso básico de processamento de petróleo: tratamento de água oleosa, RPSE/DIROL/SEPET, Rio de Janeiro, 1992.
- ROSSETTI, G. H., ALBIZZATI, E. D., ALFANO, O. M. Decomposition of formic acid in a water solution employing the photo-Fenton reaction. **Industrial Engineering Chemical Research**, v.41, p.1436-1444, 2002.
- SAFARZADEH-AMIRI, A., BOLTON, J. R., CATER, S. R., Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, v. 31, nº 4, p. 787-798, abril, 1997
- SALAH, N. H., BOUHELASSA, M., BEKKOUCHE, S., BOULTIF, A. Study of photocatalytic degradation of phenol. **Desalination**, vol. 166, p. 347-354, 2004.
- SÝKORA, J., PADO, M., TATARKO, M., IZAKOVIC, M. Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.**, v.110, p.167-175, 1997.
- ZHAO, X. K., YANG, G. P., WANG, Y. J., GAO, X. C., Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 161, p. 215–220, 2004.

USE OF THE FOTO-FENTON PROCESS IN THE TREATMENT OF OIL FIELD PRODUCED WATERS

According to the resolution nº 357, March, 2005, of CONAMA, an effluent to be discarded in the environment should be in the conditions and patterns established by the norm, prohibiting the discard in noxious or dangerous levels for the human beings and other life forms. The water from oil fields presents high pollutants, must be applied a treatment process to solve this problem. This has been causing the research and the development of efficient methods capable to adapt the environmental norms and, simultaneously, they must to present low application and maintenance costs. The process selected for this study is the foto-Fenton process that it consists of the generation of hydroxyl radicals obtained by the reaction of iron salts and hydrogen peroxide catalyzed by radiation in the UV and visible spectrum range. These radicals have high oxidizer force and no selectivity able to

degrade the most of organic compounds until the complete mineralization. This present work suggests the viability of the foto-Fenton process in the oil field produced waters treatment using solar UV radiation. A parabolic solar reactor was used in the experiments based on the preparation of oil emulsions in water under varied concentrations, between 10 and 200 mg/L, which simulated the wastes obtained in the production fields. Final samples were analyzed by espectrophotometric and gas chromatography, achieving indexes from 65 to 99% of pollutants degradation and, generating like this, a low pollutant content effluent adapted to the established discard norms and reuse, once the final effluent presents acceptable patterns for irrigation just needing a pH correction. The use of the treated waste in biological processes can allow a refinement in the quality of this water. The combination of those two processes has also been analyzed in this work.

foto-Fenton, degradation, produced water, solar photochemistry reactor

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.