

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Desenvolvimento de um sistema de tratamento foto-degradativo da água produzida em campos de produção de petróleo visando reuso

AUTORES:

Gilmar Graciano de Araújo¹, Aécio Lopes Borges¹, Herick de Bulhões Cândido¹, Roseane Solon Medeiros¹, André Luís Novais Mota¹, Amilcar Machulek Júnior², Cláudio Augusto Oller do Nascimento³, Osvaldo Chiavone Filho¹

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Departamento de Engenharia Química, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal-RN, 59072-970. andremota@eq.ufrn.br

² Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia- FACET Rodovia Dourados - Itahum, km 12, Dourados/MS, 79804-970. amilcar@ufgd.edu.br

³ Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica, Cidade Universitária, São Paulo-SP, 05508-900. oller@usp.br

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO FOTO-DEGRADATIVO DA ÁGUA PRODUZIDA EM CAMPOS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO VISANDO REUSO

Abstract

During oil production, a significant amount of water is also extracted together with the oil. This water, denominated produced water, consists of the formation water found in the reservoir and of the water that is reinjected in the reservoir to increase the oil recovery factor. Nowadays, the produced water that is not reinjected, after separation from the oil, is treated and spilled through emissaries to the sea or river, once, even after having treated, that water is improper for reuse. In a place where there are areas with shortage of good quality water, it is of importance the development of projects that provides the reuse of the produced water, avoiding wastes and reducing the environment impact. In this context, the present work proposes the use of the photo-Fenton process which is a combination of ferrous ions and hydrogen peroxide in the presence of ultraviolet light. This is an advanced oxidative process, which may be an alternative route for the treatment and recovery of the produced water. Hydroxyl radicals formed in this process are capable to degrade toxic organic substances contained in the wastewater, taking to a complete mineralization of these compounds or a conversion in biodegradable products. For application of this process, a photochemical tubular reactor was developed composed by 4 fluorescent black light lamps (40 W each lamp). Besides it was also operated with solar light in order to compare the performances. The alternate operation of these two sources of ultraviolet radiation represents a significant reduction of energy costs. For the experiments, it was used treated produced water of a specific oil field production and another one treated production water from a processing unit of petroleum and gas of the Rio Grande do Norte state. Besides, experiments with synthetic effluents containing phenol as pollutant model were also carried out. In certain experimental conditions, it was obtained a superior reduction to 70% of the total organic dissolved in the production water. Experiments were accomplished using phenol as pollutant model to verify the influence of the kind of radiation (solar radiation and ultraviolet radiation emitted by black light lamps) and the interference of the presence of chlorides ions (presents in the produced water) in the photo-Fenton system. The results with solar radiation and black light lamps presented similar behaviors and the presence of chlorides ions didn't represent significant interference in the degradation.

Introdução

A indústria do petróleo possui diversas áreas de aplicação e processos. Não somente para obtenção de um produto final, os campos que envolvem a indústria do petróleo vão muito além das etapas de exploração, produção e processamento. A geração e emissão de resíduos têm acompanhando proporcionalmente o aumento da produção e consumo dos derivados de petróleo e, hoje, a questão ambiental é um dos principais focos da indústria do petróleo.

Grande parte destes resíduos consiste da chamada produzida (ou água de produção), que é a água de formação e a água de re-injeção que é removida, juntamente com o óleo e gás, do poço no processo de extração do petróleo. Normalmente, esta água, contendo uma elevada carga orgânica, é tratada por métodos físicos de separação como separadores água-óleo gravitacionais, centrifugadores e flutadores auxiliados pela adição de polieletrólitos para remoção desta carga orgânica até atingir os níveis permitidos para descarte, até tempos atrás, representados pela resolução 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Contudo, há crescente preocupação com os impactos que a disposição da água produzida pode ocasionar no meio ambiente, devido a seu elevado e contínuo descarte (podem chegar a índices superiores a 95% em relação ao que é extraído de petróleo em

determinados poços de produção de petróleo), o que levou a criação da Resolução 393/07 pelo CONAMA, sendo uma norma específica para o descarte de água de processo ou de produção. Por esta norma, o descarte da água produzida deve obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Contudo, em reuniões do conselho disponíveis ao público, já se prevê uma redução drástica desses valores até 2010, além de apresentarem um detalhamento maior do efluente descartado.

Essa preocupação ambiental deve-se à composição de seus resíduos e do próprio petróleo que é constituído, principalmente de compostos alifáticos e, principalmente, aromáticos. A fração aromática possui uma toxicidade maior que a fração alifática, além de serem também compostos mais refratários e muitos de elevada solubilidade como é o caso do benzeno, tolueno, etilbenzeno e isômeros de xileno, os chamados BTEX, e fenóis (STEPNOWSKI et al, 2002).

Neste contexto, a indústria do petróleo hoje está em constante busca por alternativas para o tratamento de seus efluentes, que permitam que a água tenha outro destino, como o reuso em alguma etapa do processo ou mesmo para irrigação.

Um dos processos que vem destacando na degradação de poluentes orgânicos tóxicos são os chamados processos oxidativos avançados (POA), os quais já foram alvos de muitos estudos direcionados para o tratamento de efluentes e contaminantes da indústria do petróleo, como mostrados por MOTA et al (2008). Esses processos são caracterizados pela geração de radicais hidroxila, que são espécies com alto poder de oxidação, sendo capazes de degradação a maioria dos compostos orgânicos.

O presente trabalho consiste empregar o processo foto-Fenton, um tipo de POA, como pós-tratamento das águas produzidas em campos de produção de petróleo e gás com fins de reuso. Para isso, foi desenvolvido um sistema de tratamento foto-oxidativo que faz uso tanto da radiação solar como da radiação proveniente de lâmpadas fluorescentes de luz negra de baixo custo.

Metodologia

Para a realização dos experimentos de degradação fotoquímica foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato de ferro heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30%), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), além de uma solução inibidora do sistema foto-Fenton, consistindo de uma mistura de iodeto de potássio (KI; 0,1 M), sulfito de sódio (Na_2SO_3 ; 0,1 M) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,1 M). Para avaliar algumas variáveis do processo, foi utilizada uma solução contendo fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), como poluente modelo, em diversas concentrações. Foram realizados experimentos também com efluentes reais oriundos da ETE (estação de tratamento de efluentes) de campos de produção de petróleo e de uma unidade de processamento de gás natural do RN.

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico tubular composto por quatro módulos, cada um contendo um tubo de quartzo (área irradiada igual a $0,05 \text{ m}^2$) e uma lâmpada fluorescente de luz negra (40 W), dispostos paralelamente e acoplados em calhas parabólicas de alumínio, formando uma elipse. Estes módulos são ligados em série e conectados a um tanque de mistura. Uma eletro-bomba promove a circulação do efluente no sistema.

A metodologia utilizada nos ensaios experimentais consiste na adição do efluente a ser tratada no tanque de mistura, seguido do acionamento da eletro-bomba para circulação com uma vazão máxima de 6,2 L/min. O pH é ajustado para 3 (pH ótimo para a reação de foto-Fenton) com a adição de H_2SO_4 e, em seguida, é adicionado uma solução contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, preparada previamente em

um balão volumétrico. O H_2O_2 é adicionado em 4 partes iguais (no início e a cada 30 minutos de reação). O tempo de reação é iniciado com a adição da primeira parte do H_2O_2 , simultaneamente ao acionamento das lâmpadas. São coletadas amostras de 7ml para análise ao longo de cada ensaio experimental e a cada uma é adicionado 3ml da solução inibidora, para precipitação do ferro na forma de hidróxido e eliminação do peróxido de hidrogênio residual. As amostras são filtradas com um filtro (0,45 μm) acoplado a uma seringa para remoção do ferro para, em seguida, serem analisadas em um analisador de TOC (total organic carbon), que determina o carbono orgânico total em mgC/L.

Resultados e Discussão

Inicialmente, para verificar a funcionalidade do reator fotoquímico, assim como a eficiência das lâmpadas de luz negra, foram realizados experimentos comparativos o processo foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{UV}$), a reação de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$), o processo UV/ H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$) e a fotólise (UV). As condições experimentais foram: $\text{COT}_{i(\text{fenol})} = 100\text{mgC/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{mM}$, além da radiação emitida por quatro lâmpadas fluorescentes de luz negra (40W cada). Os resultados são mostrados na Figura 1.

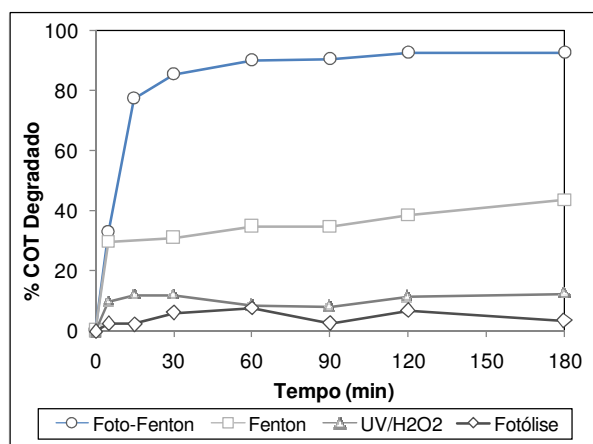


Figura 1: Comparação da degradação fotoquímica do fenol em meio aquoso para os processos foto-Fenton, Fenton, UV/ H_2O_2 e fotólise.

Conforme os resultados apresentados na Figura 1, praticamente não houve degradação do fenol pelo processo UV/ H_2O_2 e pela fotólise. Isso se ocorre porque o H_2O_2 precisa absorver luz na região UV inferior a 300 nm para que possa se decompor em radicais hidroxila (ZHAO et al, 2004), sendo que a radiação emitida pelas lâmpadas fluorescentes de luz negra encontra-se em sua maioria na região UVA (entre 320 e 400 nm). Por esse mesmo motivo a fotólise não é favorecida, uma vez que esta reação necessita de radiação com comprimentos de onda menores do que 190 nm para ocorrer (LÓPEZ et al, 2000).

Ainda na Figura 1, pode ser observado que a reação de Fenton (H_2O_2 e Fe^{2+}), na ausência de luz, leva a uma elevada taxa de degradação nos primeiros minutos de reação, e então há uma diminuição considerável desta taxa, praticamente não havendo mais degradação. Na reação de Fenton, o H_2O_2 , na presença de íons Fe^{2+} e em meio ácido, pode se decompor, levando à formação de radicais hidroxila e à oxidação do íons Fe^{2+} a Fe^{3+} , conforme a Equação 1 (WALLING & WEIL, 1975). Uma vez que todos os íons Fe^{2+} presentes no meio são oxidados a Fe^{3+} , a reação é interrompida, levando a esta estagnação no processo de degradação, pois não há mais geração de radicais hidroxila.



Já no processo foto-Fenton, com a ação da luz, os íons Fe^{3+} são reduzidos novamente ao seu estado de oxidação inicial Fe^{2+} a partir de complexos formados com água $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ (ou na forma simplificada, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$), conforme a Equação 2. Estas espécies são dominantes no processo foto-Fenton entre pH 2 e 5 e sofrem fotólise com radiação de $\lambda < 410 \text{ nm}$ (FAUST & HOIGNÉ, 1990). Os íons Fe^{2+} regenerados reagem novamente com o H_2O_2 , promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila (KIWI et al, 1996). Esse processo promoveu uma degradação rápida do fenol, alcançando 90 % de COT degradado em 60 minutos de reação.



A Figura 2 apresenta uma comparação entre a radiação emitida por 4 lâmpadas de luz negra e a emitida pelo sol na aplicação do processo foto-Fenton para degradar 100 mgC/l de fenol, sob mesmas condições experimentais ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$).

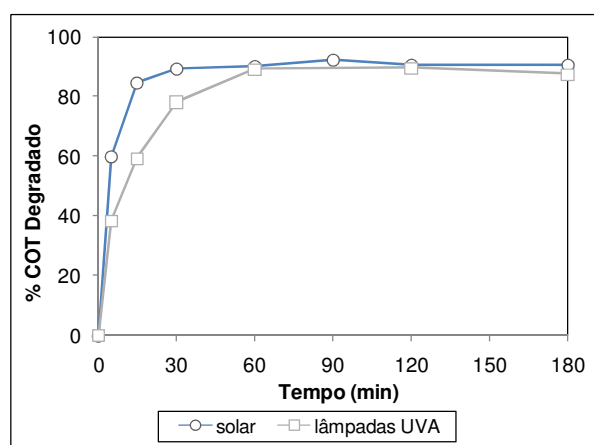


Figura 2: Comparação da degradação fotoquímica do fenol em meio aquoso utilizando radiação solar e radiação proveniente de lâmpadas de luz negra.

Como mostrado na Figura 2, o uso da radiação solar promove uma taxa de degradação mais rápida do que utilizando as lâmpadas de luz negra. Isto se deve, provavelmente, pela intensidade de luz emitida pelo sol ser maior do que a emitida pelas 4 lâmpadas. Esta hipótese pode ser confirmada com a realização de um estudo de actinometria, que permite determinar a quantidade de fótons absorvida pelo sistema. Ao que interessa para o processo foto-Fenton, o espectro solar corresponde a cerca de 7 % de luz UV (100 a 400 nm) e 44% de luz visível (400 a 700 nm), propício a ocorrer a regeneração dos íons Fe^{2+} a partir da fotólise do complexo $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (a $\lambda < 410 \text{ nm}$). A possibilidade de utilizar a radiação solar aliada à radiação emitida pelas lâmpadas de luz negra é importante para uma aplicação industrial tanto para o quesito econômico como o logístico, uma vez que há uma redução nos custos energéticos com o uso da radiação solar e o sistema pode operar continuamente com o uso das lâmpadas de luz negra (que são econômicas em relação às lâmpadas usuais que emitem radiação UV, como as lâmpadas de vapor de mercúrio) nos períodos em que não há incidência solar.

É interessante saber as características físico-químicas do efluente a ser tratado, pois algumas substâncias podem interferir no processo foto-Fenton, reduzindo ou mesmo inibindo o processo degradativo como citado por DE LAAT et al (2004) e NADTOCHENKO e KIWI (1998). Na água produzida, a presença de íons cloreto na água produzida é uma dessas substâncias que pode interferir no mecanismo degradativo da carga orgânica. Para verificar este efeito, foi realizado um experimento de degradação fotoquímica do fenol na presença de 1500mg/l de NaCl, apresentado na Figura 3, em

comparação com um experimento sem adição de NaCl, sob mesmas condições operacionais ($[\text{Fenol}]_{\text{inicial}} = 100 \text{ mgC/l}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$). Nesta Figura, pode ser verificado que, para estas condições experimentais, a influência do NaCl não foi significativa, reduzindo o percentual final degradado em apenas 6%. Este efeito negativo deve-se aos íons cloretos (Cl^-) poderem reagir com os radicais hidroxila gerados, além de poderem formar complexos com os íons Fe^{3+} , impedindo a regeneração a Fe^{2+} . Alguns estudos (PIGNATELLO, 1992; MACHULEK JUNIOR, 2007) mostram um efeito mais negativo dos íons cloretos, porém em condições diferentes como uma concentração mais elevada de cloretos no meio, o que indica que a concentração encontrada na água produzida analisada (1500 mg/l) não é tão elevada a ponto de prejudicar muito a reação.

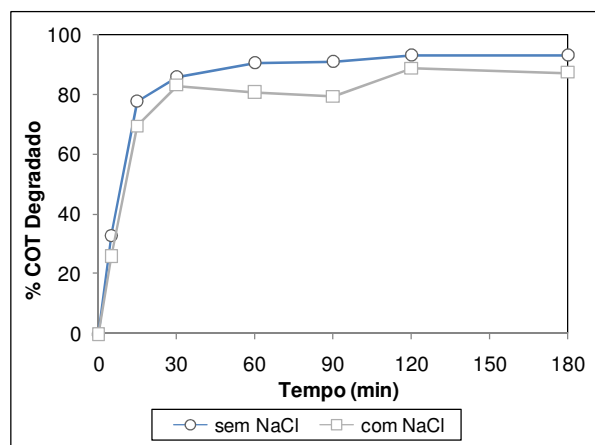


Figura 3: Efeito da presença de íons cloretos no processo foto-Fenton.

O diagrama da Figura 4 apresenta os resultados de degradação fotoquímica da água produzida que chega a uma estação de tratamento de uma unidade de processamento de gás natural (UPGN). Na Figura são mostrados dois experimentos, sendo um realizado com radiação solar e outro utilizando as lâmpadas de luz negra sob mesmas condições experimentais ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$ e $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$), cada qual contendo inicialmente 43,59 mgC/l e 23,24 mgC/l de COT, respectivamente. Foi obtida uma degradação de 76 % da carga orgânica pela radiação, a qual se mostrou mais eficiente do que a obtida pelas lâmpadas de luz negra (degradando apenas 45 %) mesmo contendo uma concentração maior de COT, devido a um possível efeito sinérgico da evaporação do poluente causado pela temperatura mais elevada do experimento ou porque a intensidade de radiação solar seja maior.

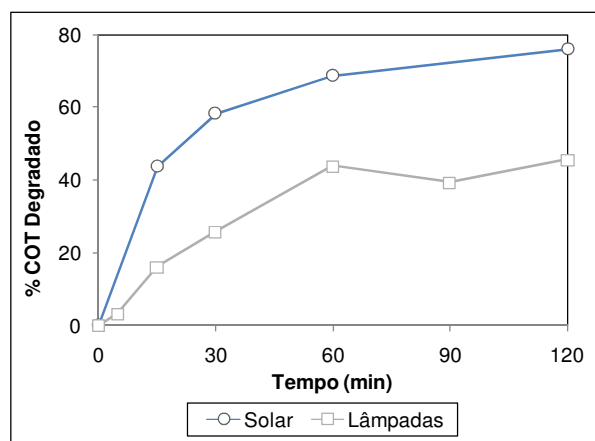


Figura 4: Comparação da degradação fotoquímica da água produzida de uma UPGN utilização radiação emitida pelo sol e pelas lâmpadas de luz negra.

A Figura 4 mostra a degradação da carga orgânica contida na água produzida de um campo de produção de petróleo e gás, comparando a influência da concentração de íons Fe^{2+} (1,6 e 3 mM) no processo foto-Fenton, para uma mesma concentração de H_2O_2 (120 mM). Pode ser observado que com a concentração de Fe^{2+} foi obtido uma taxa inicial de degradação maior, porém ambas as concentrações atingiram índices semelhantes de degradação após 60 minutos de reação, atingindo percentuais finais de degradação semelhantes (35,5 e 37 % de COT degradado para 1,6 e 3 mM de íons Fe^{2+}). Esta taxa de degradação maior é esperada, uma vez que há mais íons Fe^{2+} no início da reação para reagir com H_2O_2 , quando prevalece a reação de Fenton (Equação 1) e, provavelmente, os compostos mais fáceis de degradar são degradados no início da reação, por isso há uma redução na taxa de degradação posteriormente, os quais há produtos (presentes inicialmente no efluente ou mesmo produtos intermediário formados pelo processo de degradação) mais difícil de degradar.

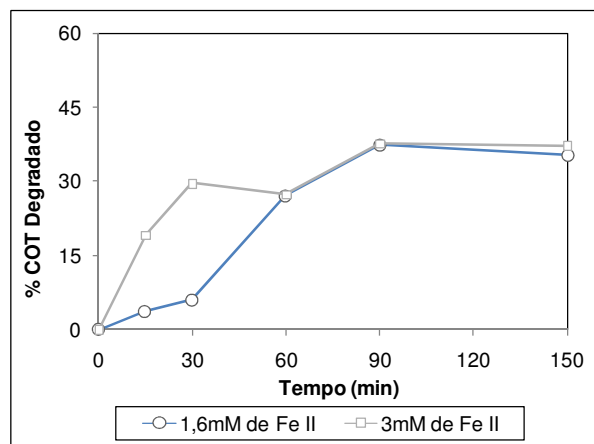


Figura: Degradação fotoquímica da água produzida de um campo de produção de óleo e gás, utilizando 1,6 e 3 mM de Fe^{2+} .

Conclusões

Os resultados preliminares mostraram que processo foto-Fenton, utilizando a radiação emitida pelas lâmpadas de luz negra, apresentou um bom desempenho na fotodegradação do fenol, quando comparado aos demais processos estudados. A configuração do reator fotoquímico, em módulos, se mostrou bastante promissora para estudos maiores de aumento de escala, visando aplicação industrial como plantas de tratamento de águas produzidas. O uso lâmpadas fluorescentes de luz negra (mais econômicas do que as fontes usuais de radiação UV, como as lâmpadas de vapor de mercúrio) aliada à possibilidade do sistema de tratamento fotoquímico de utilizar radiação solar nos períodos de incidência solar representa uma importante redução de custos com energia.

A presença de 1500 mg/L de NaCl, concentração média encontrada nas águas de produção do Rio Grande do Norte, não apresentou redução significativa na eficiência de degradação do fenol pelo processo foto-Fenton.

O tratamento da água produzida pelo processo foto-Fenton apresentou resultados bastante satisfatórios, em certas condições experimentais, reduzindo mais de 70 % da carga orgânica total inicial. Estudos mais aprofundados dos produtos finais obtidos, como testes de toxicidade, se fazem necessários para determinar a eficácia do tratamento.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) e ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) pelo apoio logístico e à colaboração da Petróleo Brasileiro S/A (PETROBRÁS).

Referências Bibliográficas

DE LAAT, J., LE, G. T., LEGUBE, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $\text{Fe(II)/H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe(III)/H}_2\text{O}_2$. *Chemosphere*, v. 55, p. 715–723, 2004.

FAUST, B. C., HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III) -hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmospheric Environment*, v. 24A, n. 1, p. 79-89, 1990.

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.

LÓPEZ, J. L., EINSCHLAG F. S. G., GONZÁLEZ, M. C., CAPPARELLI, A. L., OLIVEROS, E., HASHEM, T. M., BRAUN, A. M. Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 137, n. 2-3, p. 177-184, 2000.

MOTA, A. L. N.; ALBUQUERQUE, L. F.; BELTRAME, L. T. C.; CHIAVONE-FILHO, O.; MACHULEK JR., A.; NASCIMENTO, C. A. O. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. v. 2, n. 3, p. 122-142, 2008.

MACHULEK JUNIOR, A. Estudos mecanísticos da origem da inibição da reação foto-fenton por íons cloreto, 105f. Tese de doutorado. Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

NADTOCHENKO, V., KIWI, J. Photo induced mineralization of xylidine by the Fenton reagent. 2. Implications of the precursors formed in the dark, *Environ. Sci. Technol.*, v. 32, n. 21, p. 3282–3285, 1998.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, v. 26, p. 944-951, 1992.

STEPNOWSKI, P., SIEDLECKA, E. M. , BEHREND, P., JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater, *Water Research*, v. 36, p. 2167–2172, 2002.

WALLING, C., WEIL, T. The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution, *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 6, p. 507-516, 1974.

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.