

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Pós-tratamento das águas produzidas tratadas nas ETE de campos de produção e unidades de processamento de petróleo e gás, utilizando um processo foto-oxidativo

AUTORES:

André Luís Novais Mota¹, Zaniel Souto Dantas Procopio¹, Giselle Kalline Gomes Carvalho¹, Maria Luíza de Medeiros Texeira¹, Cláudio Augusto Oller do Nascimento², Osvaldo Chivavone-Filho¹

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Departamento de Engenharia Química, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal-RN, 59066-800. andremota@eq.ufrn.br

² Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia Química – Escola Politécnica, Cidade Universitária, São Paulo-SP, 05508-900. oller@usp.br

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

PÓS-TRATAMENTO DAS ÁGUAS PRODUZIDAS TRATADAS NAS ETE DE CAMPOS DE PRODUÇÃO E UNIDADES DE PROCESSAMENTO DE PETRÓLEO E GÁS, UTILIZANDO UM PROCESSO FOTO-OXIDATIVO

Abstract

In the oil processing there is a great amount of wastewater generated rich in hydrocarbons that without treatment can cause environmental impact. The so called oil field produced waters are treated and sent to the sea or reinjected to the well, due to the presence of toxic compounds. This work presents an alternative treatment for these waters using the photo-Fenton process, which is classified as advanced oxidative process. This type of process is able to generate hydroxyl radicals with high potential of oxidation. For the application of this technique a photochemical reactor that operates with solar and UVA lamp (black light) has been used and evaluated aiming the corresponding comparison. The results demonstrated that solar radiation was more efficient than UVA lamp. This represents an important economic factor to the proposed process. At determined conditions the reduction of organic load in the wastewater was completed, i.e., total mineralization. In other experiments it was observed that the dispersed and free oil in excess was dissolved during the time and later decomposed in the aqueous phase.

Introdução

Durante o processamento do petróleo há geração de um grande volume de efluente rico em hidrocarbonetos que, sem tratamento, causa sérios impactos ambientais (Durell et al., 2006). Grande parte deste efluente são águas que são produzidas juntamente com o petróleo, durante o processo de extração de óleo e gás em poços de petróleo, que podem chegar a índices superiores a 95% em relação ao que é extraído de petróleo em determinados poços de produção de petróleo. A água produzida apresenta características variáveis que dependem do campo de produção de petróleo e do período em que é extraída. No caso do efluente da água produzida tratada, sua composição depende dos processos em que a água produzida é submetida em seu tratamento, além da origem da mesma (campo de produção). Além dos constituintes de hidrocarbonetos devido à presença do óleo, outras substâncias podem estar presentes na água produzida como os produtos químicos que são adicionados no processo de exploração do poço, como fluidos de perfuração, e no tratamento, como desemulsificantes, anti-espumantes, polieletrólitos e biocidas. A água produzida ainda pode sofrer outros tipos de contaminação, externos à contaminação natural devido ao óleo e aos processos de extração e produção, como os defensivos agrícolas, que podem estar presentes nas águas produzidas dos campos de produção de petróleo (*onshore*) localizados próximos a zonas de produção agrícola (Schlüter, 2007).

O processo de tratamento das águas produzidas em uma estação de tratamento de águas típica de um campo de produção *onshore* é mostrado no fluxograma da Figura 1 (os valores apresentados na figura são ideais esperados). O produto bruto (óleo + água) é enviado para a estação de tratamento na qual passa por uma série de etapas de separação (decantação, flotação e filtração). Após tratada, dependendo campo, parte desta água é reinjetada nos poços e o restante é lançado mar por emissários submarinos de acordo com as normas estabelecidas pela resolução 393/07 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), o qual estabelece que um teor de óleos e graxas médio de 29 mg/L para a água produzida descartada. Contudo, em reuniões do conselho disponíveis ao público, já se prevê uma redução drástica desses valores, além das empresas apresentarem um detalhamento maior do efluente descartado. A água é descartada, pois mesmo após todo o processo de tratamento a mesma contém compostos orgânicos dissolvidos de difícil remoção e alta toxicidade, como

hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA, fenóis, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), tornando-a inadequada para reutilização em fins mais nobres, como irrigação.

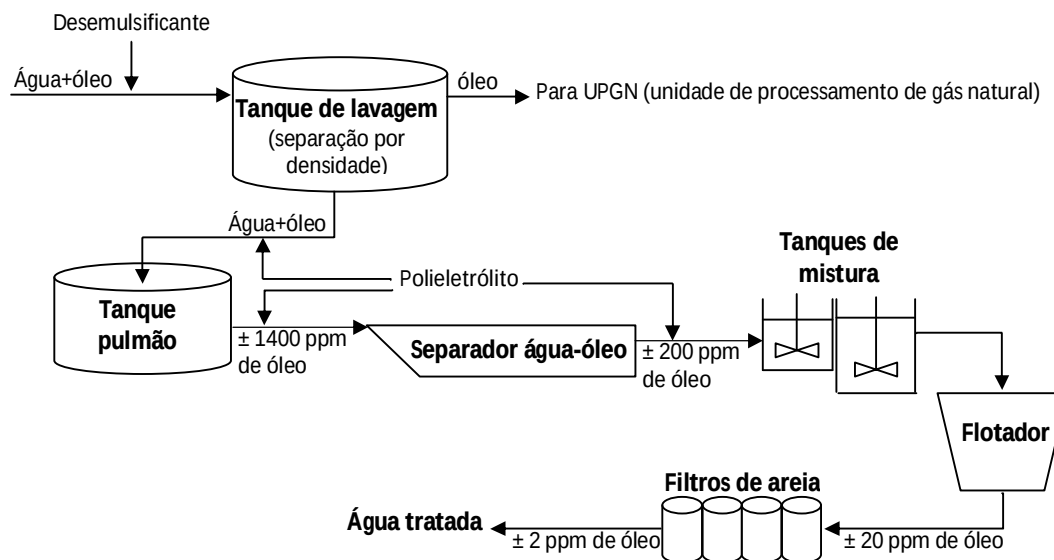


Figura 1 – Fluxograma da estação de tratamento de água produzidas do campo de Canto do Amaro (Adaptado de Kunert, 2007).

Uma alternativa para o tratamento destas águas consiste na aplicação dos processos oxidativos avançados (POA), que são tecnologias caracterizadas pela geração de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), substâncias altamente reativas e não-seletivas, capazes de reagir e levar à degradação de compostos orgânico presentes no efluente.

O objetivo geral trabalho foi aplicar um sistema de tratamento foto-oxidativo desenvolvimento, através do processo foto-Fenton, no pós-tratamento das águas produzidas em campos de produção de petróleo e gás para redução da carga orgânica, visando reuso.

A reação foto-Fenton consiste de uma primeira etapa escura, a reação de Fenton, a qual a combinação aquosa de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}), em meio ácido, leva à decomposição do H_2O_2 em um íon hidroxila e um radical hidroxila e à oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} (Bossmann *et al.*, 1998), como apresentado na Equação (1). Em seguida, sob irradiação UV, segundo Pignatello (1992), os complexos Fe^{3+} formados com a água são regenerados a Fe^{2+} , permitindo que este Fe^{2+} reaja novamente com o H_2O_2 disponível. A espécie dominante (entre pH 2,5–3,5) no processo foto-Fenton é o complexo férrico $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (forma simplificada de representar o complexo aquoso $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$), sendo a fotólise deste complexo (Equação (2)) a maior fonte de radicais hidroxila (Faust & Hoigné, 1990).



Metodologia

Para a realização dos experimentos de foto-degradação pelo processo foto-Fenton 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). Os efluentes foram oriundos de águas produzidas tratadas nas ETE (estação de tratamento de efluentes) de dois campos de produção de petróleo, locados na Bacia Potiguar, e de uma unidade de processamento de gás natural, no Rio Grande do Norte.

Devido à instabilidade da água produzida, cujas características variam com o tempo de estocagem da mesma, o uso da água produzida nos ensaios experimentais não ultrapassou 7 dias após a sua coleta. As amostras para análise foram conservadas apenas com ácido sulfúrico, sem refrigeração, para evitar uma possível separação de fases devido à mudança de temperatura.

Análises realizadas com amostras deste mesmo efluente (água produzida tratada pós-filtro de areia) indicaram um teor de óleos e graxas variando entre 5 a 20 mg/L e cloretos médio de 900 mg/L. Amostras coletadas logo após o flotador em outros campos apresentaram teor de óleos e graxas entre 10 e 40 mg/L.

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico tubular composto por quatro módulos, cada um contendo um tubo de quartzo (área irradiada igual a $0,05 \text{ m}^2$) disposto no eixo central de um refletor parabólico de alumínio. Estes módulos foram ligados em série e conectados a um tanque de mistura. Uma eletro-bomba (34 W) promoveu a circulação do efluente no sistema. Este sistema pode ser adaptado para operar com radiação UV proveniente de lâmpadas fluorescentes ou com radiação solar. Para operar com radiação solar, o sistema tubo-refletor foi disposto em uma estrutura metálica com uma inclinação baseada na latitude local ($5^\circ 50.6' \text{ S}$), conforme mostrado na Figura 2a. Outro módulo, contendo uma lâmpada fluorescente de luz negra (radiação UVA, 320 – 400 nm) de 40 W disposta no eixo central de outro refletor parabólico, foi colocado sobre o sistema tubo-refletor para operar com radiação UV, conforme a Figura 2b.

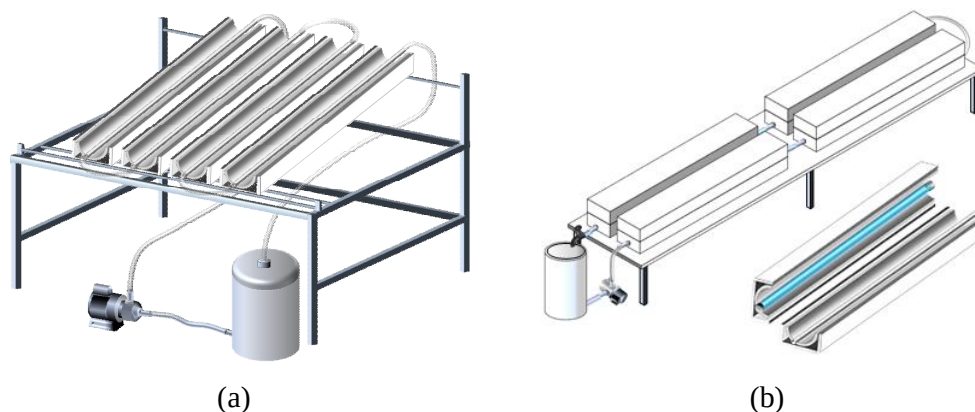


Figura 2 – (a) Reator tubular parabólico solar. (b) Reator tubular parabólico com lâmpadas fluorescentes de luz negra.

Foram coletadas amostras para análise ao longo de cada ensaio experimental e analisadas quanto ao carbono orgânico total (COT), utilizando um analisador de TOC (*Total Organic Carbon*) da Shimadzu (modelo 5000A), situado no Laboratório de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade (LEACQ) da UFRN. O preparo das amostras para serem analisadas consistiu na adição de uma solução inibidora (uma mistura de KI, Na_2SO_3 e NaOH) às amostras para precipitação do ferro na forma de hidróxido e eliminação do peróxido de hidrogênio residual, procedido de uma filtragem com um filtro ($0,45 \mu\text{m}$) acoplado a uma seringa para remoção do ferro. A determinação do COT é a melhor forma de acompanhar a degradação/remoção da carga orgânica dissolvida por meio de um processo oxidativo avançado. Isto se deve à formação de diversos compostos intermediários durante o

processo de degradação do substrato orgânico, os quais são difíceis de identificar e quantificar, sendo necessária a quantificação da carga orgânica total do sistema.

Resultados e Discussão

Um experimento branco (sem adição de reagentes) foi realizado para verificar se há algum tipo de redução (ou modificação) do valor do COT do efluente da água produzida (pós-flotação) causada apenas pela circulação do efluente no reator fotoquímico. Alguma possível separação da fase dissolvida ou efeito reverso com a passagem de alguma fração que esteja dispersa para a fase dissolvida, causadas pelo cisalhamento da bomba de circulação ou impregnação do material orgânico no reator podem ocorrer. O resultado deste teste é mostrado na Figura 3, na qual pode ser verificado que praticamente não há alteração no valor do COT, apresentando um desvio padrão de apenas 2,21, em termos absolutos.

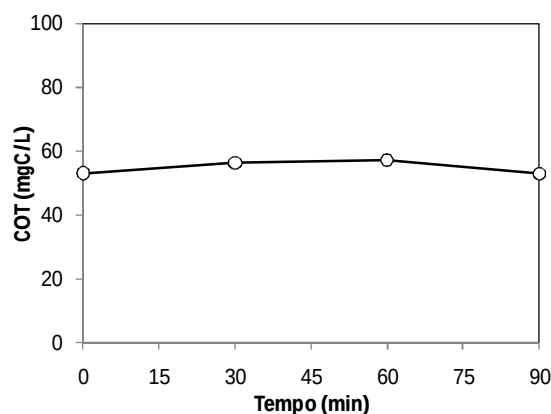


Figura 3 – Experimento branco com o efluente oriundo da etapa pós-flotação do tratamento da água produzida.

A Figura 4 apresenta dois experimentos de degradação fotoquímica com o efluente da água produzida tratada na estação de tratamento de uma unidade de processamento de gás natural (UPGN) e, em seguida, descartada, em termos de COT (mgC/L) e de percentual de COT degradado. Os experimentos foram realizados nas mesmas condições experimentais ($[\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mM}$, $A_{\text{irradiada}} = 0,2 \text{ m}^2$), sendo um realizado com radiação solar e outro com radiação UVA proveniente de quatro lâmpadas de luz negra, contendo inicialmente 43,6 mgC/L e 27,2 mgC/L de COT, respectivamente. Nesta Figura 4, comparando os dois resultados, pôde ser observado que em termos de COT, mesmo partindo de um valor de COT 60 % maior, o valor final da carga orgânica obtida com o emprego da radiação solar foi menor do que a obtida com as lâmpadas. Em termos de percentual de COT degradado fica mais evidente a melhor eficiência de redução da carga orgânica obtida com a radiação solar, atingindo uma redução 67 % maior do que a alcançada com as lâmpadas.

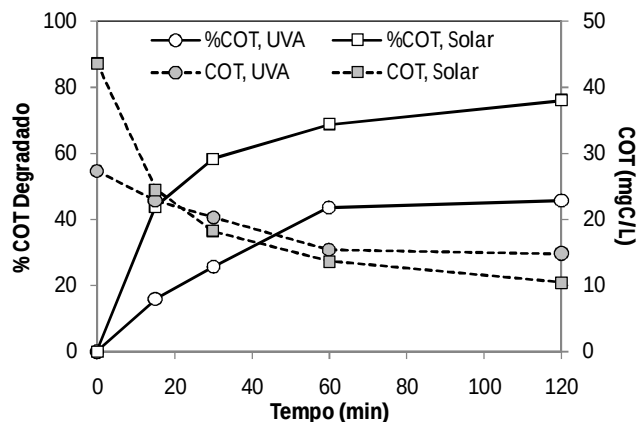


Figura 4 – Degradação do efluente tratado da ETE da UPGN, usando radiação solar e UVA proveniente de lâmpadas fluorescentes de luz negra.

Um dos fatores que contribuem para o melhor desempenho da radiação solar é sua maior irradiância. Segundo dados do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), a irradiância solar média (potência incidente em uma superfície, por unidade de área, em W/m^2) que chega à superfície em um dia claro (sem nuvens), condição em que foram realizados os experimentos, é de 1000 W/m^2 . Os dados fornecidos pelo fabricante das lâmpadas fluorescentes de luz negra de 40 W indicam que a mesma possui uma irradiância máxima de 250 W/m^2 . Dessa forma, uma quantidade maior de energia (fótons) chega ao reator quando é utilizada a radiação solar, favorecendo a absorção da mesma pelos compostos foto-sensíveis. Outro fator pode ser devido ao efeito térmico causado pela temperatura mais elevada dos experimentos solares (que atingiram em torno de 40°C) comparada à temperatura dos experimentos feitos com as lâmpadas (média de 24°C). O aumento da temperatura pode aumentar a taxa de reação, reduzindo assim o tempo necessário para degradar completamente a carga orgânica, conforme verificado por Gernjak *et al.* (2006).

Os gráficos da Figura 5 mostram a degradação da carga orgânica do efluente de água produzida tratado (pós-flotador) na ETE de um campo de produção da bacia potiguar. As condições utilizadas nos experimentos foram 1 mM de íons ferrosos e 50 mM de peróxido de hidrogênio, sendo que os experimentos referentes aos gráficos 'a', 'b' e 'c' foram realizados com o uso das lâmpadas (processo foto-Fenton) e o do gráfico 'd' sem irradiação (Fenton). Os experimentos referentes aos gráficos 'c' e 'd' foram feitos com a mesma amostra de efluente, porém realizados em dias distintos. Os outros experimentos (referentes aos gráficos 'a' e 'b') foram realizados com efluentes coletados em dias distintos, mas todos oriundos do mesmo local e etapa de processo, como citado. No experimento mostrado no gráfico 'a', pode ser observado que, praticamente, toda a carga orgânica foi degradada ao final do tempo de reação, obtendo um percentual de redução de 98 % do COT inicial. No mesmo experimento (gráfico 'a'), no tempo de 15 minutos houve um aumento no valor COT em relação ao tempo anterior (5 minutos), voltando a reduzir o valor de COT logo em seguida (após os 15 minutos). Esse mesmo comportamento, no início da reação, também foi verificado nos experimentos mostrados nos gráficos 'b' e 'd'. Além deste aumento no valor de COT com o tempo também ocorreu em outros tempos reacionais nestes experimentos. Esta casual oscilação dos valores de COT, com a redução seguida de um aumento, possivelmente ocorre devido ao efluente conter ainda frações de óleo disperso e livre. Assim, à medida que ocorre a degradação dos compostos orgânicos dissolvidos, parte dos compostos que estão dispersos passa para a fase dissolvida, como também constatado e relatado por Moraes (2003). Isto ocorreu devido à degradação dos compostos dissolvidos da parte aquosa, estando esta, supostamente, inicialmente saturada, ou, então, com a ocorrência do processo de degradação da fração dispersa, que estariam formando intermediários solúveis, aumentando assim o valor de COT. Este comportamento foi melhor constatado no experimento de Fenton (gráfico 'd'), sem irradiação, o

qual se tem uma redução no valor COT até o tempo de 60 minutos e, após esse período de tempo, ocorrendo um aumento no valor de COT até um valor próximo ao do COT inicial. Assim, a partir do tempo de 60 minutos houve uma interrupção do processo degradativo devido à inibição da reação de Fenton, com oxidação dos íons Fe^{2+} a Fe^{3+} (Equação (1)) e, conforme reportado por Balanosky *et al.* (2000) e citado por Maciel *et al.* (2004), a formação de complexos orgânicos estáveis com os produtos de degradação (Equação (3)).

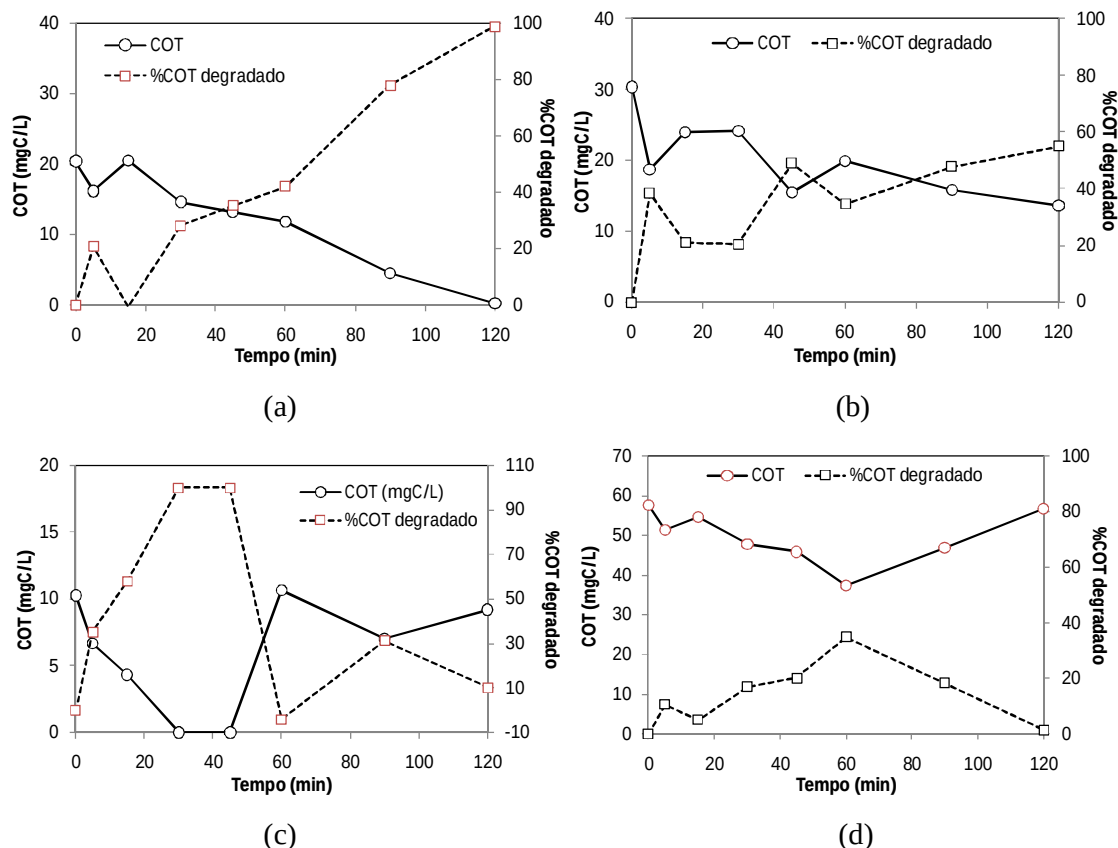


Figura 5 – Degradação da água produzida tratada na ETE do Campo de Amaro, usando 1 mM de íons Fe^{2+} e 50 mM de H_2O_2 .

Conclusões

Em termos de degradação da matéria orgânica foi mostrado que o tratamento da água produzida pelo processo foto-Fenton apresentou resultados bastante satisfatórios, em certas condições experimentais, chegando a reduzir à, praticamente, zero a carga orgânica inicial.

O aproveitamento da radiação solar no processo foto-Fenton representa um fator-chave para redução de custos de operação do sistema. O uso de lâmpadas também é importante para a aplicação industrial, na qual uma planta de tratamento de efluente precisa operar também nos períodos em que não há incidência de radiação solar.

Agradecimentos

Ao CNPq – Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento, à UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ao LEACQ – Laboratório de Engenharia Ambiental da UFRN, ao NUPEG – Núcleo de Pesquisas em Petróleo e Gás da UFRN, ao PRH-ANP Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ao INCT-EMA – Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Estudos do Meio Ambiente, e à CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Projeto PROCAD UFRN-UFPE-USP “Reuso de Água em Indústria Química”.

Referências Bibliográficas

BALANOSKY, E., HERRERA, F., LOPEZ, A., KIWI, J. Oxidative degradation of textile waste water. Modeling reactor performance. *Water Research.*, v. 34 (2), p. 582–596, 2000.

BOSSMANN, S. H., OLIVEROS, E., GÖB, S., SIEGWART, S., DAHLEN, E. P., PAYAWAN JR., L., STRAUB, M., WÖRNER, M., BRAUN, A. M., New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 102, p. 5542-5550, 1998.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução N° 393, de 08 de agosto de 2007.

DURELL, G., UTVIK, T. R., JOHNSEN, S., FROST, T., NEFF, J. Oil well produced water discharges to the North Sea. Part I: Comparison of deployed mussels (*Mytilus edulis*), semi-permeable membrane devices, and the DREAM model predictions to estimate the dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine Environmental Research*, n. 62, p. 194–223, 2006.

KUNERT, R. *Processamento primário de petróleo*. Apresentação digital. Universidade Petrobrás, Escola de Ciência e Tecnologia do E&P, janeiro de 2007.

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.

GERNJAK, W., FUERHACKER, M., FERNÁNDEZ-IBAÑEZ, P., BLANCO, J., MALATO, S. Solar photo-Fenton treatment – Process parameters and process control. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 64, p. 121–130, 2006.

MACIEL, R., SANT’ANNA JR., G. L., DEZOTTI, M. Phenol removal from high salinity effluents using Fenton’s reagent and photo-Fenton reactions. *Chemosphere*, v. 57, p. 711–719, 2004.

MORAES, J. E. F. *Aplicação do processo foto-fenton na degradação de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos*. 2003. 139f. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, v. 26, p. 944-951, 1992.

SCHLÜTER, H. E. P., Caracterização e amostragem da água produzida do campo de fazenda belém, bacia potiguar, em níveis de potabilidade. 2007. 159f. Dissertação de mestrado. pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.