

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE HIDROCARBONETOS SOLÚVEIS EM MEIO AQUOSO
VISANDO O TRATAMENTO E REUSO DE ÁGUAS PRODUZIDAS

AUTORES:

Carlos Cleoton Xaxá da Silva Lima¹, André Luís Novais Mota¹, Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado¹, Guilherme Maciel Barbosa¹, Naama Figueredo dos Santos¹, Osvaldo Chiavone Filho²

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas, Campus Mossoró, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, ²Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DE HIDROCARBONETOS SOLÚVEIS EM MEIO AQUOSO VISANDO O TRATAMENTO E REUSO DE ÁGUAS PRODUZIDAS

Abstract

Increasing concern with the environment, in addition to strict laws, has induced the industries to find alternatives to the treatment of their wastes. Actually, the oil industry has sought solutions to overcome a big environmental problem, i.e., oil field produced water being discharged to the sea. These effluents have organic compounds dissolved, such as polycyclic aromatic hydrocarbons, phenols, benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX). These compounds are difficult to be removed and have high toxicity. The advanced oxidation processes – AOP are effective to degradation of these organic compounds, because they generate hydroxyl radicals with high potential of oxidation. This work includes the reactor photochemical development applied in the photodegradation treatment (by photo-Fenton process) of wastewaters containing organic compounds dissolved, aiming at treatment and recovery the oil field produced water. The studied reactor allowed the evaluation of some process variables like irradiation area and reagents concentration. The organic matter degradation was verified with samples collected during the experimental and analyzed with a total organic carbon analyzer (TOC), which expressed the results in terms of mgC/L.

Keywords: oilfield produced water; advanced oxidative process; photochemical reactor; photo-Fenton.

Introdução

No processo de exploração, produção e processamento do petróleo é gerado uma grande quantidade, em volume, de resíduos líquidos, que podem contaminar a água e o solo durante o processo de extração das bacias sedimentares. Grande parte destes resíduos são águas que são produzidas juntamente com o petróleo, advinda da extração de óleo e gás em poços

Á água produzida é um efluente cujo destino pode ser o descarte (lançada no mar) ou a reinjeção em poços para recuperação secundária. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, como órgão ambiental responsável, edita algumas resoluções prevendo o uso e o destino final desse efluente.

O descarte da água produzida oriunda de poços é feita de acordo com os critérios estabelecidos pela resolução 393/07 do CONAMA. Esta resolução estabelece que o descarte deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Essa mesma resolução estabelece a indústria petrolífera deverá apresentar ao CONAMA proposta de metas de redução do teor de óleos e graxas no descarte de água produzida.

Uma alternativa para o tratamento destas águas consiste na aplicação dos processos oxidativos avançados (POA), os quais apresentam como principal vantagem a capacidade de degradar os compostos orgânicos, levando a redução ou mesmo a total mineralização da carga orgânica tóxica presentes em efluentes aquosos, diminuindo assim a emissão de poluentes no meio ambiente ou mesmo permitindo a recuperação da água para ser utilizada para outros fins.

A reação clássica de Fenton interpretada por Haber & Weiss (1934), como citados por Bossmann e colaboradores (1998), consiste na combinação aquosa de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e íons ferrosos (Fe²⁺), em meio ácido, levando à decomposição do H₂O₂ em um íon hidroxila e um radical hidroxila, e a oxidação do Fe²⁺ a Fe³⁺, como apresentado na Equação (1).



Segundo Pignatello (1992), a irradiação UV acelera fortemente a taxa de degradação de poluentes orgânicos do reagente de Fenton, que tem a vantagem de ser sensível à radiação UV-visível para comprimentos de onda menores do que 410 nm. Nestas condições, a fotólise dos complexos de Fe^{3+} permite a regeneração do Fe^{2+} (a partir de complexos férricos, como o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$) e a ocorrência da reação de Fenton, se houver H_2O_2 disponível.



O presente trabalho contempla o uso de um planejamento experimental 2^3 para estudo das variáveis do processo foto-Fenton (área irradiada, concentração de íons ferrosos e de peróxido de hidrogênio) na degradação de um efluente fenólico modelo; além do emprego em um efluente real de água produzida.

Metodologia

Para a realização dos experimentos de degradação fotoquímica 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). O efluente sintético utilizado na avaliação do reator consistiu em uma solução preparada com fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) em diversas concentrações. Foram realizados experimentos também com efluentes reais oriundos de águas produzidas de campos de produção de petróleo, locados na Bacia Potiguar, tratadas em uma ETE (estação de tratamento de efluentes).

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico tubular composto por quatro módulos, cada um contendo um tubo de quartzo de área irradiada igual a $0,05 \text{ m}^2$ disposto no eixo central de um refletor parabólico de alumínio, perfazendo um total de $0,20 \text{ m}^2$ de área irradiada. Cada módulo é sobreposto por um outro refletor parabólico, contendo uma lâmpada fluorescente de luz negra (radiação UVA, 320 – 400 nm) de 40 W disposta no eixo central do refletor. Estes módulos foram ligados em série e conectados a um tanque de mistura. Uma eletro-bomba (34 W) promove a circulação do efluente no sistema. O esquema do reator é mostrado na Figura (1) abaixo.

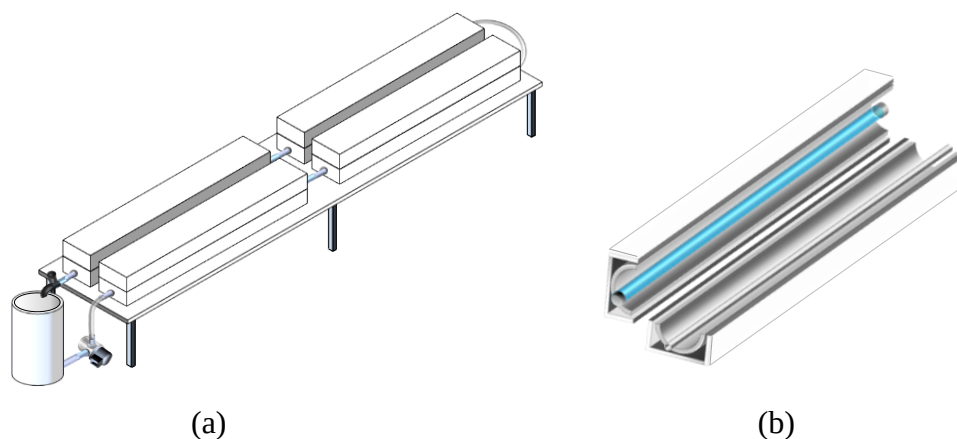


Figura 1 – Visão geral (a) e interna (b) do reator tubular parabólico com lâmpadas fluorescentes de luz negra.

A metodologia utilizada nos ensaios experimentais consistiu na adição do efluente a ser tratada no tanque de mistura, seguido do acionamento da eletro-bomba para circulação. O pH foi ajustado para 3 (pH ótimo para a reação de foto-Fenton) com a adição de H_2SO_4 e, em seguida, foi adicionado uma solução contendo $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, preparada previamente em um balão volumétrico. O H_2O_2 foi adicionado em 4 partes iguais (no início e a cada 30 minutos de reação).

Foram coletadas amostras para análise ao longo de cada ensaio experimental. À cada amostra foi adicionada uma solução inibidora da reação. As amostras foram filtradas com um filtro (0,45 µm) acoplado a uma seringa para remoção do ferro para, em seguida, serem analisadas quanto ao teor de carbono orgânico total (COT) em um analisador de carbono orgânico total.

Para o planejamento fatorial 2^3 , o modelo estatístico usado para estimar as respostas do planejamento fatorial é mostrada na Equação (3).

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (3)$$

Os coeficientes da equação b_{ij} são os parâmetros do modelo estimados através do método dos mínimos quadrados. x_i são as variáveis codificadas, expressa como níveis máximos (+1) e mínimos (-1). $\hat{y}$ consiste na resposta do modelo (percentual de COT degradado em 45 minutos). O planejamento experimental fatorial 2^3 consiste de um total de 8 experimentos, combinando os níveis de máximo e mínimo dos três fatores, usando fenol como poluente modelo. Os valores das variáveis codificadas x_1 ($[\text{Fe}^{2+}]$), x_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]$) e x_3 (área irradiada), estão apresentados na Tabela (1). A área irradiada corresponde à utilização de 1 e 4 tubos, em que cada tubo equivale a 0,05 m² e ao aumento de 1 lâmpada fluorescente de luz negra de 40 W para cada tubo.

Tabela 1 – Valores das variáveis codificadas

x_i	Variável	-1	+1
x_1	Fe^{2+} (mM)	0,75	3
x_2	H_2O_2 (mM)	50	170,7
x_3	$A_{\text{irradiada}}$ (m ²)	0,05	0,20

Resultados e Discussão

A Tabela (2) apresenta os resultados do planejamento experimental 2^3 .

Tabela 2 – Valores das variáveis codificadas e da resposta para o planejamento fatorial 2^3 .

Exp.	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$A_{\text{irrad.}}$ (m ²)	x_1	x_2	x_3	$\hat{y}_{45\text{min}}$
1	0,75	50	0,05	-1	-1	-1	27,7
2	3	50	0,05	1	-1	-1	31,7
3	0,75	170,7	0,05	-1	1	-1	50,2
4	3	170,7	0,05	1	1	-1	54,1
5	0,75	50	0,2	-1	-1	1	51,7
6	3	50	0,2	1	-1	1	44,4
7	0,75	170,7	0,2	-1	1	1	80,3
8	3	170,7	0,2	1	1	1	86,3

A partir dos dados da Tabela (2), os parâmetros b_{ij} do modelo empírico foram determinados com os recursos do *software Statistica 7.0*. A equação do modelo é mostrada a seguir (Equação (4)).

$$\hat{y} = 59,12 + 0,82x_1 + 14,44x_2 + 12,37x_3 + 1,64x_1x_2 - 1,13x_1x_3 + 3,2x_2x_3 \quad (4)$$

A Figura (2) apresenta o efeito conjunto das três variáveis independentes do modelo: concentração de íons ferrosos (x_1), concentração de peróxido de hidrogênio (x_2) e área irradiada (x_3). Os valores dos vértices do cubo são as respostas médias (em termos de percentual de COT degradado em 45 minutos) obtidas pelo modelo e os valores em azul nas arestas são o quanto a resposta variou do nível mínimo (-1) para o nível máximo (+1), em termos da diferença absoluta entre os dois níveis.

Como mostrado na figura, o efeito da concentração de íons ferrosos foi o que apresentou menos relevância no sistema e a única variável com efeito negativo em determinadas condições do modelo. O efeito negativo da concentração de íons ferrosos ocorreu para o nível mínimo de peróxido de hidrogênio e para o nível máximo da área irradiada, com uma redução de 55,8 para 51,9 no percentual de COT degradado.

A evidência do efeito negativo devido ao aumento da concentração de íons ferrosos para o valor mais elevado da área irradiada ocorre pela mesma ter uma maior influência sobre a concentração de íons ferrosos e por ser o fator responsável direto na redução dos complexos férricos formados no processo de foto-degradação e, como já citado, altas concentrações de íons ferrosos podem prejudicar a penetração da luz no sistema.

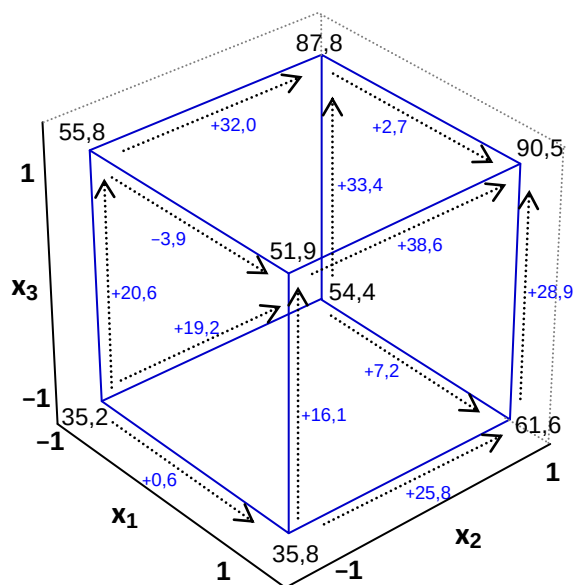


Figura 2 – Diagrama para interpretação dos efeitos da concentração de íons ferrosos (x_1), concentração de peróxido de hidrogênio (x_2) e área irradiada (x_3).

Pela análise de variância (Tabela 3), a razão $F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ foi maior do 1, assim o modelo apresentou uma regressão significativa. O modelo, no entanto, apresentou um baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,737$), explicando apenas 73,7 % da variação total das respostas. A falta de ajuste do modelo pode ser verificada na Figura 3, que mostra o diagrama de dispersão dos valores calculados pelo modelo em função dos valores observados e o ajuste da regressão (linha em vermelho), para os limites de confiança de $\pm 95\%$ (linhas tracejadas em azul). Neste gráfico, ainda pode ser observado que alguns pontos estão fora dos limites de confiança estabelecidos.

Tabela 3 – Análise de variância

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$ (95%)	F_{tabelado} (95%)	$F_{\text{cal}}/F_{\text{tab}}$
Regressão	2973,73	3	991,24	6,55	4,35	1,51
Resíduos	1059,5	7	151,36			
Erro puro	4,54	8				
Total	4033	10				
					$R^2 =$	0,737

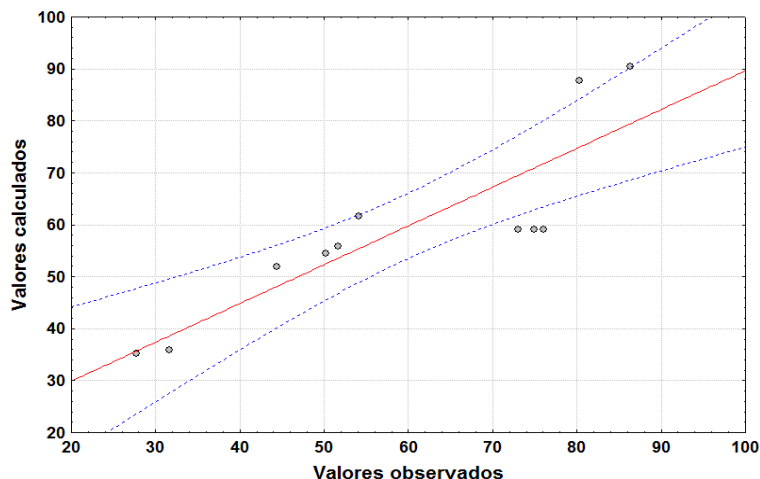


Figura 3 – Diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados.

A aplicação do sistema foto-degradativo no tratamento da água produzida é mostrada nas Figura (4) e (5), em termos de COT (mgC/L) e de percentual de COT degradado. As condições experimentais são apresentadas nas figuras.

Na Figura (4), inicialmente o comportamento do processo degradativo se dá com um aumento contínuo do percentual de COT removido até o tempo de 60 minutos, quando o processo aparenta uma estagnação na redução teor de COT, removendo 45 % do COT inicial ao final da reação. Essa estagnação na redução do percentual do COT degradado 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.

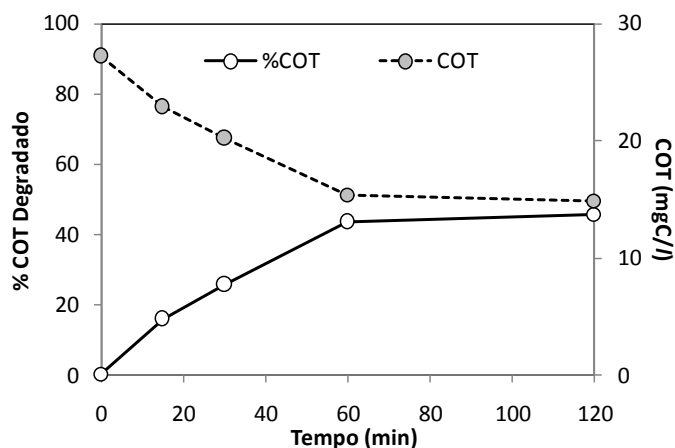


Figura 4 – Degradação do efluente da água produzida.
Condições exp.: $[\text{Fe}^{2+}] = 1\text{mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100\text{ mM}$ e $A_{\text{irradiada}} = 0,2\text{ m}^2$

A Figura (5) mostra a influência da concentração de íons ferrosos na degradação da água produzida, em termos de COT e percentual de COT degradado. Em termos de percentual de COT degradado, inicialmente (nos primeiros 60 minutos de reação), com a maior concentração de íons ferrosos (3 mM) foi obtida uma redução bem mais rápida da carga orgânica do que com a concentração mais baixa de íons ferrosos (1,6 mM) e, após 60 minutos de reação ambas condições de íons ferrosos obtiveram o mesmo perfil de degradação. Isso, provavelmente, está relacionado ao fato

de, inicialmente, no processo degradativo, prevalecer a reação de Fenton, a qual é favorecida pela maior concentração de íons ferrosos para reagir com o peróxido de hidrogênio e gerar os radicais hidroxila responsáveis pela degradação da matéria orgânica presente no efluente. A elevada taxa de degradação inicial (nos primeiros 60 minutos) seguida de uma queda na taxa de degradação obtida com a maior concentração de íons ferrosos pode ser devida também aos compostos mais fáceis de degradar serem degradados no início da reação, restando os compostos mais resistentes à degradação que estão presentes no efluente ou são formados (como compostos intermediários) pelo processo de degradação.

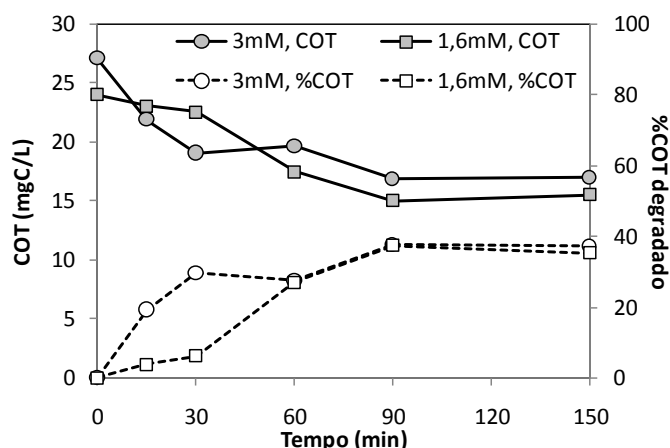


Figura 5 – Degradação do efluente da água produzida.
Condições exp.: $[\text{Fe}^{2+}] = 1,6 \text{ e } 3 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 120 \text{ mM}$ e $A_{\text{irradiada}} = 0,2 \text{ m}^2$

Conclusões

A configuração do reator fotoquímico, em módulos, se mostrou bastante promissora para estudos maiores em escala piloto, visando aplicação industrial como plantas de tratamento de águas produzidas. Os estudos da área irradiada, do volume e da carga orgânica inicial possibilitam um diagnóstico para ampliação de escala do reator fotoquímico.

O planejamento experimental 2^3 para as variáveis concentração de íons ferrosos, concentração de peróxido de hidrogênio e área irradiada foi importante para estudar os efeitos destas variáveis no processo foto-degradativo, permitindo um comparativo direto entre os ensaios experimentais e direcionando às condições experimentais ideais. Para as condições testadas, o efeito da concentração de íons ferrosos não foi significativo, sendo positivo para a maioria das condições testadas, mas apresentando também um efeito negativo para algumas condições específicas, conforme mostrado na análise estatística do modelo. Isto pode indicar que o ponto ótimo da concentração de íons ferrosos está localizado entre as condições de máximo e mínimo deste planejamento.

Em termos de degradação da matéria orgânica foi mostrado que o tratamento da água produzida pelo processo foto-Fenton apresentou resultados bastante satisfatórios. Para reduzir os custos energéticos com as lâmpadas, é imprescindível fazer um estudo de otimização da intensidade de radiação a ser empregada.

Embora a redução da carga orgânica indicar que os poluentes orgânicos estão sendo degradados, estudos mais aprofundados dos produtos finais obtidos, como testes de toxicidade e uma análise mais detalhada dos compostos remanescentes, são necessários para determinar a real eficácia do tratamento.

Agradecimentos

Aos Programas de Recursos Humanos – PRH nº 56 e PRH nº 14 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

Referências Bibliográficas

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.

COSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução nº 393, de 08 de agosto de 2007.

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 Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, v. 26, p. 944-951, 1992.