

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Tratamento integrado da água produzida: adsorção e foto-Fenton

AUTORES:

Patrícia Cristina de Araújo Puglia de carvalho¹, Yale Henrique Araújo dos Santos¹, Leysa Silva Guedes¹, Edyjanleide Rodrigues da Silva¹, Fernanda Monteiro Freitas¹, Herbert Senzano Lopes¹, Osvaldo Chiavone-Filho¹

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

TRATAMENTO INTEGRADO DA ÁGUA PRODUZIDA: ADSORÇÃO E FOTO-FENTON

Abstract

The produced water (PW) occurs simultaneously the production of oil and gas in a reservoir. The PW has as main characteristic, its chemical composition composed by Organic and inorganic compounds, as well as residues of chemical additives used in the production process and its big volume generated, because of this the PW is considered a danger to the environment needing the effective treatment. There are many types of treatment to choose the better way is not easy. This works has as goal to study the combined process: adsorption and photo-Fenton in the treatment the PW. The effluent used in the experiment, was a synthetic produced water ($COT = 304 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). In the adsorption step was used the column filled with activated carbon, where part of the contaminants was removed part of the contaminants and photo-Fenton step degraded the remaining contaminants. In the photo-Fenton process was used a jacketed mixing tank was used allowing the temperature control of the 3L cylindrical reaction medium, coupled to the 1L capacity photochemical reactor, with a 400 W mercury vapor lamp. The study of the combined photo-Fenton process and adsorption proved to be efficient in the treatment of AP, both processes were able to reduce TOC, but photo-Fenton showed higher efficiency and. The Experimental design indicated as the best concentration of catalyst and oxidant 0.6 mM and 60 mM.

Introdução

Na produção de petróleo e/ou gás em um reservatório é muito comum que ocorra simultaneamente, a geração de água, chamada comumente pela indústria petrolífera de água produzida (AP) ou água de produção. A AP é a mistura da água de formação do poço produtor, parcela mais significativa e ainda águas dos processos produtivos, incluindo água de condensação, água de dessalinização e água de injeção (Veil *et al.*, 2004; Fakhru'l-Razi *et al.*, 2009).

Recentemente a AP vem se destacando em razão de seu grande volume gerado e de sua composição química, que compõe em uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, e ainda de resíduos de aditivos químicos utilizados no processo de produção (Figueredo *et al.*, 2014). Indicando então a AP como potencial fonte poluidora. Com relação ao volume gerado este depende de alguns fatores, tais como: a formação geológica e a localização geográfica do reservatório (Stewart & Arnold, 2011). Atualmente existem duas formas de uso da AP: injeção nos poços de produção e descarte, porém ambas as formas necessitam de um tratamento eficiente, garantindo a redução dos prováveis impactos ambientais relacionados ao seu descarte e evitar possíveis danos a formação produtora. O descarte da AP só poderá ser realizado de acordo com a regulamentação do CONAMA e com regulamentos estaduais e/ou municipais aplicáveis (MMA, 2011). Tendo em vista este fato, uma alternativa para minimizar possíveis impactos ambientais, envolvendo a AP é a redução de seus contaminantes por meio de processos de tratamento eficientes.

A literatura mostra ainda vários tratamentos que podem reduzir a concentração dos contaminantes da AP de forma a torná-la adequada aos padrões exigidos pelas leis ambientais, tais como, apresentado em Oliveira, 2012 e Santos, 2013. Existem diversos tipos de tratamentos químico, físico, físico-químico e biológico que podem ser combinados, visando uma redução mais eficiente dos contaminantes e garantindo que o efluente final esteja dentro dos padrões da resolução ambiental vigente. Dois processos já bem conhecidos no tratamento de efluentes, são a adsorção e o foto-Fenton, que removem e degradam a matéria orgânica respectivamente reduzindo ou eliminando a carga

orgânica total. A adsorção é definida como uma operação de transferência de massa do tipo sólido–fluido, no qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na superfície de determinados compostos existentes em substâncias líquidas ou gasosas, permitindo separá-los dos demais componentes da solução (Gomide, 1980). A grande vantagem da adsorção quando comparados a outros processos de separação, está no fato deste possuir uma elevada seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético (Rutvhen, 1984).

A reação de Fenton é aquela, em que a geração de radicais hidroxila é feita a partir da decomposição do H_2O_2 catalisada por Fe^{+2} em meio ácido (Teixeira & Jardim, 2004). Já o foto-Fenton consiste na aplicação da irradiação, UV-B (280 a 320 nm), UV-A (320 400 nm) e VIS (400 a 800 nm), a uma reação de Fenton (Borba, 2010). Possui como característica principal a degradação completa da carga orgânica em produtos que não agridem ao meio ambiente. A combinação de métodos adequados associado à baixos custos e melhor eficiência no tratamento constituem pontos importantes no desenvolvimento tecnológico, e desse modo, torna a AP apta ao reuso, evitando a disposição da mesma. Diante disso, o presente trabalho se propõe a estudar um processo de tratamento combinado utilizando dois processos diferentes, são eles; a adsorção e o foto-Fenton para remoção e posterior eliminação da carga orgânica da AP.

Metodologia

Da mesma forma que o trabalho apresenta dois processos diferentes (adsorção e foto-Fenton), a metodologia foi dividida de acordo com o processo de tratamento envolvido.

Etapas da adsorção:

Para a etapa da adsorção o primeiro passo foi o preparo da água produzida sintética (APS), com TOC de $304 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Para o preparo foram utilizados os seguintes componentes para representar a AP real: NaCl ($1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e três orgânicos: xileno ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), n–heptano ($20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e fenol ($400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) que foram adicionados em água destilada em seguida misturados lentamente, até torna-se uma solução homogênea. Para o tratamento do efluente através da adsorção, foi utilizada uma coluna de leito fixo de vidro preenchido com carvão ativado. A alimentação foi feita na parte superior da coluna através de uma bomba peristáltica, permitindo o controle da vazão de $0,8 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. A coluna foi recheada com 35,582 g de carvão ativado da casca do coco do babaçu na granulometria de 2,360 mm.

Etapas do foto-Fenton:

O processo foto-Fenton ocorreu na segunda etapa do trabalho, após o efluente ser parcialmente tratado na coluna de adsorção, garantindo que parte da carga orgânica fosse removida. Para manter a concentração fixa foram tratados 60 L de efluente sintético e depois armazenados para a etapa do foto-Fenton. Foi utilizado como catalisador o $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e como oxidante o H_2O_2 da Synth (30%). Para os ensaios de oxidação do poluente via processo foto-Fenton foi utilizado um tanque de mistura encamisado permitindo o controle da temperatura do meio reacional, cilíndrico pyrex de capacidade 3 L, acoplado ao reator fotoquímico de capacidade 1 L, provido de lâmpada de 400 W de vapor de mercúrio. Junto ao reator foi acoplado um banho termostático com circulação para manter a temperatura do reator em torno de 25°C , tendo em vista que a lâmpada causa o aumento da temperatura da solução. Os experimentos foram conduzidos, usando uma proporção catalisador: oxidante (1:100), baseado em Mota, 2010, ficando então a mínima concentração de 0,4 e 40 mM, a média de 0,6 e 60 mM e a máxima de 0,8 e 8 mM. Inicialmente foram adicionados o catalisador e o efluente no tanque de mistura, logo em seguida o pH era abaixado para 3,0 com adição de ácido sulfúrico e por último o oxidante, que foi adicionado em duas bateladas (início do experimento e após 30 min de experimento). Foi realizado um planejamento experimental, com o objetivo de otimizar o processo fotoquímico, um composto central rotacional 2^2 com triplicata no ponto central. Este tipo de

planejamento é considerado um dos mais populares para o ajuste de modelos de até 2ª ordem (Mayers & Montgomery, 1995), sendo composto por uma parte fatorial (-1, 1) e outra axial ($-\alpha$, α) e um número de ensaios no ponto central, que pode ser de 3 a 5 repetições. Para o planejamento experimental foram realizados 11 experimentos, conforme descrito na Tabela 1.

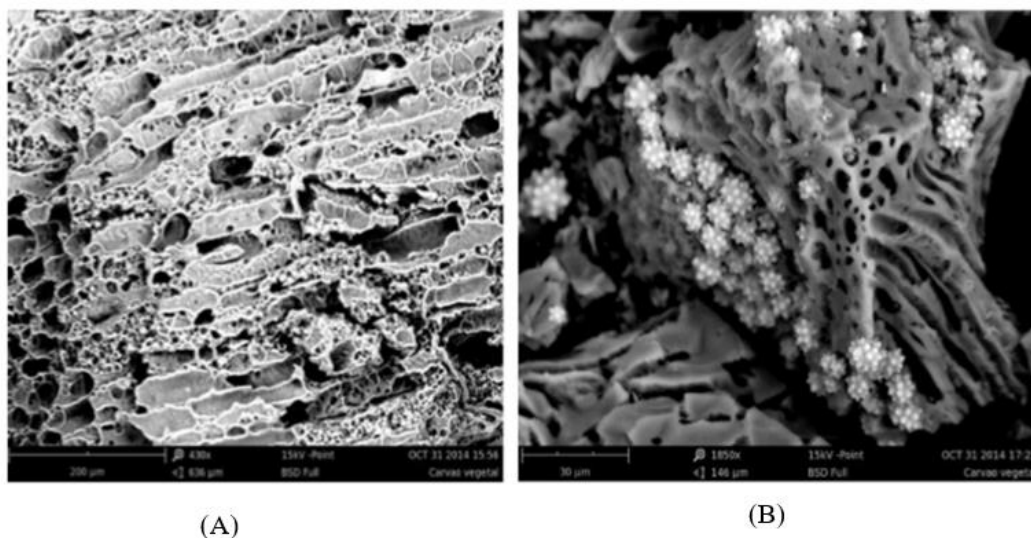
Tabela 1 - Planejamento experimental tipo composto central rotacional 2^2 .

$Y_i\%$	$X_1 (Fe^{+2})$	$X_2 (H_2O_2)$
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0,0	-1,41
6	0,0	1,41
7	-1,41	0
8	1,41	0
9	0	0
10	0	0
11	0	0

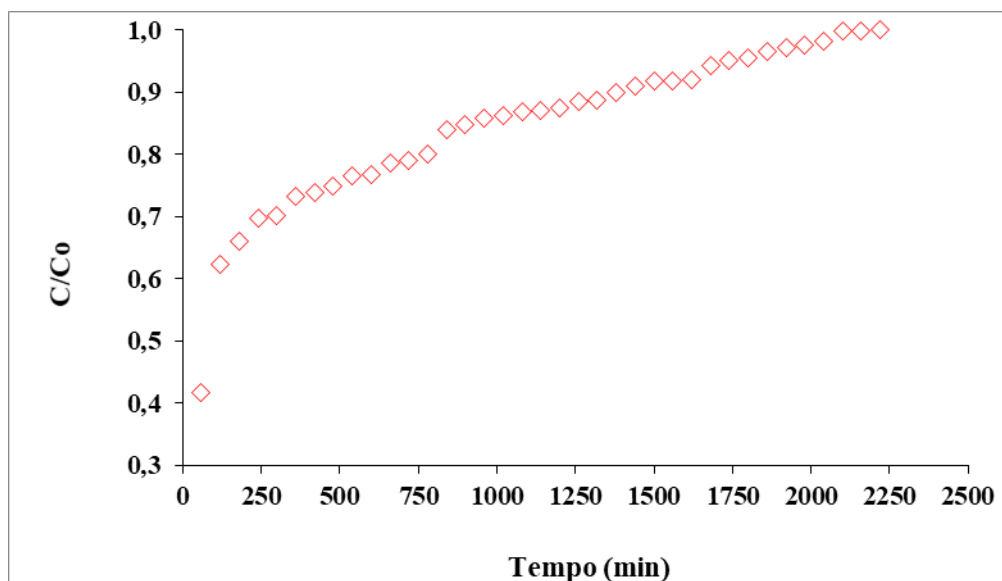
Resultados e Discussão

Para a caracterização do carvão ativado utilizado na etapa de adsorção foram feitas duas análises importantes: MEV (microscopia eletrônica de varredura) (Figura 1) e BET (isoterma de Brunauer, Emmett e Taller). A análise de MEV está representada na Figura 1.

Figura 1 - Microscopia do carvão ativado vegetal (A) 430 x e (B) 1850 x.



A partir da análise de BET foi determinada a área superficial do carvão ativado ($555 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), e essa grande área foi evidenciada na análise de MEV, que identificou a presença de poros na superfície do carvão ativado, como consequência, disso o carvão ativado originado da casaca do babaçu possui grande potencial para a remoção dos contaminantes presente na APS. Na curva de *Breakthrough* (Figura 2) é possível ver a saturação completa da coluna utilizada no presente trabalho, mostrando o tempo de operação da coluna e remoção de TOC.

Figura 2 - Curva de *Breakthroug* com vazão de $0,8 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ e $C_0 = 304,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Na curva de *Breakthroug* (Figura 2) é possível verificar que para a coluna atingir a exaustão ($C/C_0 = 1$) necessita de um tempo razoavelmente grande (inferior a 2250 min), permitindo que a coluna remova parte TOC durante esse período. No entanto, a baixa eficiência de remoção (37,84%) causada provavelmente, pela alta concentração de contaminantes permite que o efluente de mistura, ou seja, o efluente final (volume total de 60 L) ainda vá para a etapa posterior (etapa foto-Fenton), com TOC ainda elevado ($115,05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Vale salientar que a eficiência de 37,8% refere-se a mistura total, e que no período inicial de operação da coluna (60 min) C/C_0 foi de 0,416, ou seja, melhor eficiência de remoção. O objetivo principal do delineamento experimental, ou planejamento experimental, foi otimizar a degradação fotoquímica do contaminante orgânico remanescente da etapa da adsorção. O modelo estatístico obtido é apresentado na Equação 1.

$$Y = 100,074 + 3,136 x_1 - 12,620 x_1^2 + 18,880 x_2 - 20,011 x_2^2 + 5,00 x_1 x_2 \quad (1)$$

Onde: x_1 e x_2 são respectivamente o catalisador e o oxidante e Y (%) representa a eficiência de degradação. A validade do modelo quadrático foi verificada pela Análise de Variância (ANOVA) apresentada na Tabela 2. A medida de correlação utilizada para se estimar o modelo foi o coeficiente de determinação (R^2). Quanto maior a proximidade de R^2 da unidade, melhor a correlação entre os valores preditos pelo modelo e os valores observados.

Tabela 2 - Análise de variância (ANOVA).

Fonte de variação	^a SS	^b GL	^c MQ	^d $F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$
Regressão	7620,994	8	952,624	952,624	40,15
Residual	0,000	2	0,00		
Total	7620,994	10			

^aSS = Soma quadrática

^bGL = Graus de liberdade

^cMQ = Média quadrática

^d $F_{\text{calculado}} = \text{MQ}_{\text{regressão}}/\text{MQ}_{\text{residual}}$

O valor do teste $F_{\text{calculado}}$ foi comparado ao valor do teste F_{tabelado} para a distribuição de F a 95% de nível de confiança com os respectivos graus de liberdade. Como se pode observar na Tabela 2 o modelo linear (Equação 1) obteve uma regressão significativa em nível de 95% de confiança ($F_{\text{calculado}}$ superior ao F_{tabelado}), com R^2 igual a 0,95 indicando que o modelo explica 97,5% da variação dos dados experimentais. Uma forma rápida de verificar se podemos considerar o modelo proposto como significativo e preditivo é através do valor de $F_{\text{calculado}}$. Observa-se que o valor de $F_{\text{calculado}}$ foi 40,15 vezes superior ao F_{tabelado} , indicando que o modelo proposto é preditivo e significativo, e dessa forma pode-se descrever a resposta em função das variáveis analisadas. As Figuras 3 e 4 mostram respectivamente, a superfície de resposta e o gráfico de Pareto obtidas a partir do delineamento experimental.

Figura 3 - Superfície de resposta referente ao delineamento experimental.

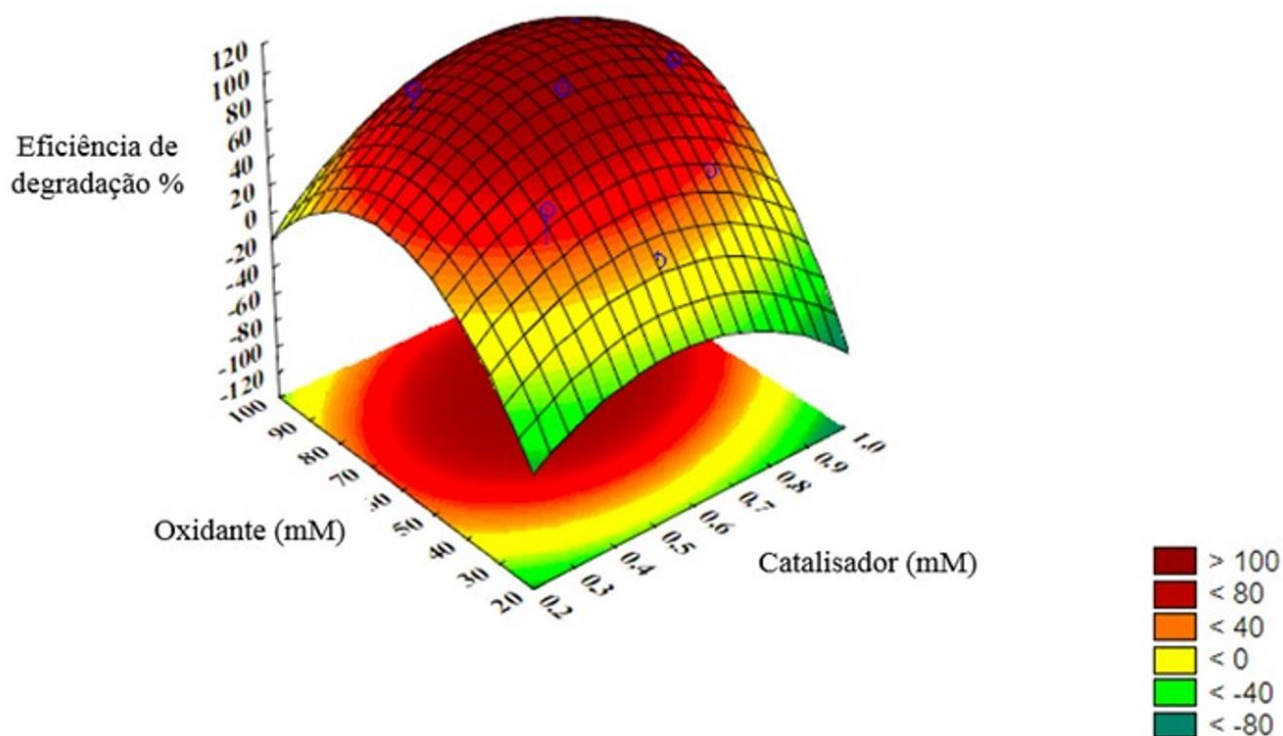
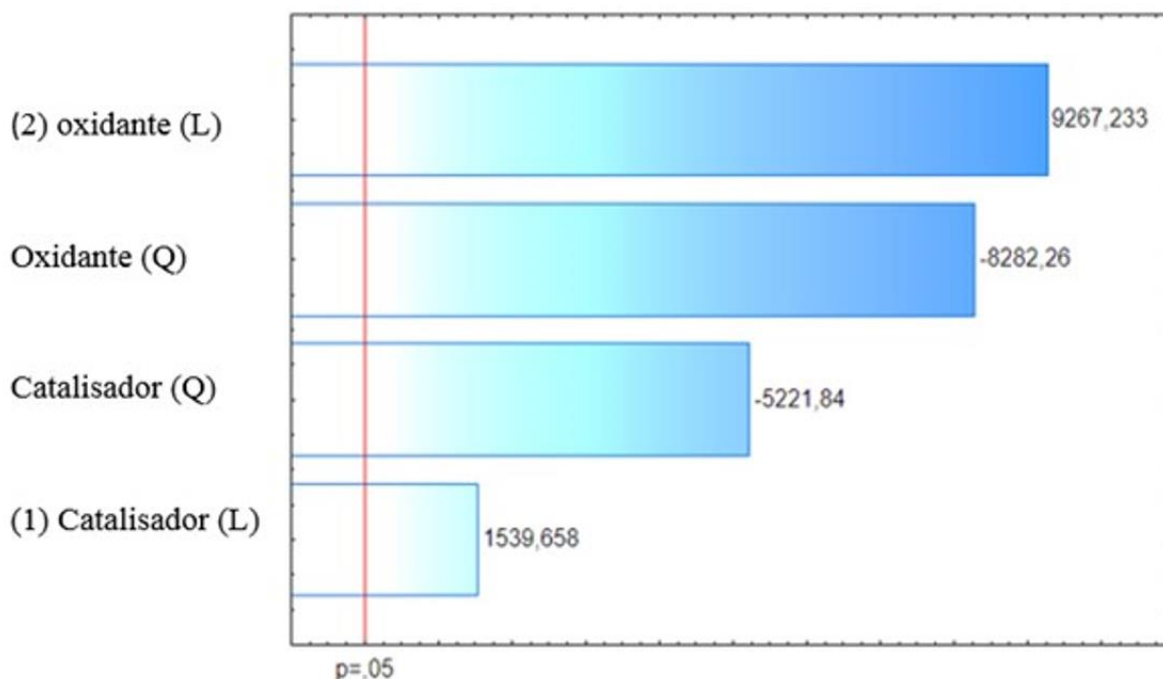


Figura 4 - Gráfico de Pareto referente ao delimitamento experimental.



Conforme evidenciado na Figura 3 a região ótima para a degradação fotoquímica (região vermelha) é a região central, que é representada pelas concentrações de catalisador e oxidante de 0,6 mM e 60 mM. Essa região ótima expressa a melhor concentração de reagentes para a melhor degradação fotoquímica do efluente, ou seja, o excesso de reagentes ou a sua diminuição tendem a reduzir a eficiência fotoquímica. O gráfico de Pareto (Figura 4) mostra de forma clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p = 0,05$), devem ser considerados relevantes no modelo matemático (Equação 1) e indicam que todas as variáveis são importantes tanto na forma linear, quanto na quadrática em razão disso, todos afetam diretamente a degradação fotoquímica.

Conclusões

O estudo do processo combinado foto-Fenton e adsorção revela-se eficiente no tratamento da APS, ambos os processos conseguiram eliminar uma parcela significativa de TOC do efluente, no entanto o foto-Fenton obteve mais sucesso degradando toda carga orgânica remanescente. O planejamento indicou como sendo a região ótima a região central, ou seja, as dosagens de 0,6 mM de Fe^{+2} e 60 mM de H_2O_2 , nessa condição a eficiência na degradação da carga orgânica foi de 99,9%.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a ANP (Agência Nacional do Petróleo) pelo seu suporte financeiro e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelo suporte técnico.

Referências Bibliográficas

BORBA, F. H. Aplicação do processo foto-Fenton e eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). 2010. 137 f. – Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Paraná. 2010.

FAKHRU'L-RAZI, A.; ALIREZA, P.; LUQMAN, C. A.; DAYANG, R. A. B; SAYED, S. M.; ZURINA, Z. A. Review of Technologies for oil and gas produced water treatment. Journal of Hazardous Materials, 170: pp. 530-551, 2009.

GOMIDE, R. Operações Unitárias, Edição do autor, São Paulo, 1980.

FIGUEREDO, K. S. L.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; TEIXEIRA, A. B. R.; PINHO, A. L. S.; VIVACQUA, C. A.; SILVA, D. R. Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different productions zones of mature fields in the Potiguar Basin – Brazil. Journal o Petarolem Science anda Engineering, 116: pp. 109-114, 2014.

OLIVEIRA, J. S. Tratamento da água produzida utilizando a eletroflotação e o processo combinado eletroflotação/Fenton em reator de reciclo fechado. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Processos) – Universidade Tiradentes, Programa de Pós-graduação em Engenharia dos processos. 2012.

MMA. Ministério do meio ambiente. Resolução CONAMA nº 430/2011. Condições e padrões de lançamentos de efluentes. Resolução de 13/05/2001. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/>. Acesso em: 15/08/2017.

MOTA, A. L. N. Desenvolvimento de um sistema foto – oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo. Tese. (Doutorado em Engenharia Química). 2010. 158 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2010.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments. New York: John Wiley, 1995.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and. adsorption processes. New York: Wiley, 1984.

SANTOS, S. S. Integração dos processos de flotação e foto-Fenton para a redução dos óleos e graxas de água produzida em campos de petróleo. 2013. 122f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2013.

STEWART, M; ARNOLD, K. Produced water treatment field manual. Part 1 – Produced water treating systems, p. 1 – 134, 2011.

TEXEIRA, C. P. A. B.; JARDIN, W. F. Processos oxidativos avançados conceitos teóricos. Caderno Temático. v. 3, UNICAMP, 2004.

VEIL, J.A.; PUDER, M.V.; ELCOCK, D.; REDWEIK JR., J. 2004. A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas and coal bed methane. Argonne National Laboratory/US Department of Energy, 87p. 2004.