

## **AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE EFLUENTES PREPARADO COM DIESEL VISANDO APLICAÇÃO EM ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO**

Antonio Kennedy da Silveira Brito<sup>1</sup>; André Luis Novais Mota<sup>2</sup>; Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado<sup>3</sup>; Carlos Cleoton Xaxá da Silva Lima<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Engenharia de Petróleo - [kennedy\\_brito@outlook.com](mailto:kennedy_brito@outlook.com); <sup>2</sup> Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológica - [andre.mota@ufersa.edu.br](mailto:andre.mota@ufersa.edu.br); <sup>3</sup> Universidade Federal Rural do Semi-Árido Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológica - [regina.brasil@ufersa.edu.br](mailto:regina.brasil@ufersa.edu.br); <sup>4</sup> Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Engenharia de Petróleo – [carloslimac@gmail.com](mailto:carloslimac@gmail.com);

### **RESUMO**

Durante o processo de exploração, produção e processamento de petróleo muitos resíduos líquidos são gerados, que são contaminantes em potencial da água e do solo das bacias sedimentares. Um grande problema enfrentado pela extração de óleo e gás é a produção elevada de água, sendo o principal resíduo líquido gerado, apresentando elevado potencial de contaminante ambiental. Visando minimizar os impactos ambientais a indústria do petróleo vem buscando ao longo dos anos tecnologias de tratamento viáveis para adequar esses efluentes a legislação em vigor, obedecendo a norma 393/07 do CONAMA. Vários são os métodos utilizados para esse tratamento dentre eles os Processos Oxidativos Avançados – POA mostram-se eficazes na degradação de compostos orgânicos, pois geram substâncias com alto potencial de oxidação, que são capazes de degradar estes compostos. Diante disso esse trabalho desenvolveu um reator fotoquímico e estudou a degradação de hidrocarbonetos presentes em um efluente sintético preparado com diesel, aplicado no tratamento via Processo Foto-Fenton de efluentes contendo compostos orgânicos dissolvidos, objetivando o tratamento da água produzida e sua contaminação por combustíveis, agindo na recuperação da mesma. Tal reator permitiu utilizar e avaliar uma fonte emissora de radiação (as lâmpadas fluorescentes de luz negra) para verificar o processo de degradação da matéria orgânica contida no efluente. Durante os ensaios experimentais foram coletadas amostras que foram analisadas com um Analisador de Carbono Orgânico Total (COT), os resultados que foram obtidos demonstraram que o percentual de degradação é elevado, em certas condições levando a quase mineralização completa dos poluentes orgânicos.

**Palavras-chaves:** Água Produzida, Processos Oxidativos Avançados, Reator Fotoquímico, Foto-Fenton.

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é uma complexa mistura líquida oleosa de compostos orgânicos e inorgânicos onde os hidrocarbonetos predominam, desde os mais simples os alcanos até os mais complexos os aromáticos, podendo conter ainda quantidades menores de compostos de nitrogênio, compostos de oxigênio, compostos de enxofre e íons metálicos, principalmente de níquel e vanádio, que são considerados como contaminantes (MORAES, 2012).

Os hidrocarbonetos (óleo e gás) originam-se a partir da decomposição de matérias orgânica armazenada em sedimentos de baixa permeabilidade, que sofrem reações termoquímicas, pela ação do calor e da pressão, provocado pelo empilhamento das camadas geológicas, migrando através fissuras e ficando aprisionado em reservatórios, de forma a inibir a ação oxidante da água (UCHOA, 2008).

A grande maioria dos resíduos gerados pela indústria do petróleo são águas produzidas juntamente com o hidrocarboneto, advinda da extração de óleo e gás em poços que, sem tratamento, causa sérios danos ambientais. A exploração do petróleo e/ou de seus derivados vem motivando a realização de pesquisas para recuperação destas áreas

contaminadas (AISLABIE *et al.*, 2004 *apud* MARÍN *et al.*, 2005).

A água produzida (AP) é uma mistura de materiais orgânicos e inorgânicos. Alguns fatores podem afetar as propriedades físicas e químicas desses efluentes, como localização geográfica do campo, sua formação geológica, tempo de vida de seus reservatórios, e o tipo de produto de hidrocarbonetos que está sendo produzido. (SIQUEIRA, 2013).

A água produzida é um efluente cujo destino pode ser o descarte (jogada 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.

A Resolução 393/07 do CONAMA, descreve como deve ser o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Sendo a única resolução que rege esse tipo de atividade no Brasil. Porém como visto a mesma fala apenas de descarte contínuo de água de processo em plataformas marítimas de óleo e gás, não abrangendo outros empreendimentos similares *onshore* (MOTA, 2010a).

A Resolução 393/07 do CONAMA, estabelece que o descarte não poderá exceder à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas (TOG) de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

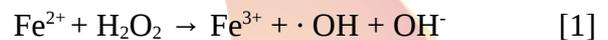
O tratamento da AP antes do descarte remove sólidos e líquidos não-aquosos dispersos. Dentre eles partículas bacterianas, óleo disperso e sólidos suspensos, bem como a maior parte de hidrocarbonetos voláteis e gases corrosivos, como o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S) e o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) (GOMES, 2014a).

De acordo com Mota (2003c) os processos oxidativos avançados (POA) são boas alternativas para o tratamento de águas contaminadas com altas concentrações de substâncias orgânicas não biodegradáveis, onde um tratamento biológico de água não é possível, pois tais tratamento são capazes de gerar radicais hidroxilas altamente oxidantes, que podem reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, degradando-os e resultando em sua completa mineralização, gerando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O como produtos ou produtos ainda mais biodegradáveis.

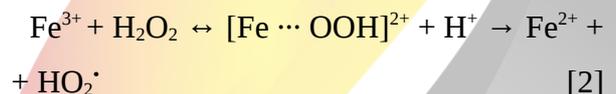
O trabalho aqui exposto utiliza apenas o processo Foto-Fenton, que é um processo homogêneo e tem por característica a geração de radicais hidroxilas em uma única fase,

utilizando o reagente Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>), na presença ou não de luz ultravioleta (UV).

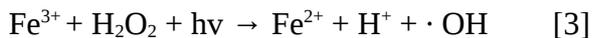
A reação catalítica de Fenton é propagada através da regeneração de Fe<sup>2+</sup>, ocorrendo via redução de Fe<sup>3+</sup> no cátodo, através do peróxido de hidrogênio, de radicais orgânicos ou radicais HO<sub>2</sub><sup>·</sup>. Esta reação de radicais é feita por decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalisada por Fe<sup>2+</sup> em meio ácido e pode ser vista na Equação (1) (TEIXEIRA, 2004).



O Fe<sup>3+</sup> formado na Equação (1) pode reagir com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente no meio, sendo reduzido novamente a Fe<sup>2+</sup> e formando o radical hidroperoxila 2HO<sub>2</sub><sup>·</sup> conforme a Equação (2).



O processo Foto-Fenton é a combinação da reação Fenton com a aplicação de radiação ultravioleta, onde o Fe<sup>3+</sup> gerado na equação (1) sofre fotólise como visto na equação (3), pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, reagindo novamente com o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, conforme a equação (1), promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila (HENLE; LUO LINN, 1996 *apud* MOTA, 2005b).



Para aplicação dos POA que usam a radiação UV no mecanismo reacional, faz-se necessário a utilização de reatores fotoquímicos, que são de diversos tipos, podendo variar seu formato de acordo com a fonte de luz utilizada e configuração desejada (MOTA, 2010a).

## 2. METODOLOGIA

Foram usados dois efluentes sintéticos, preparados com diesel e que diferem um do outro apenas na forma em que a matéria orgânica está dissolvida. No efluente A, a matéria orgânica encontra-se dissolvida como compostos orgânicos, no efluente B, a matéria orgânica também encontra-se emulsionada.

No preparo do efluente A, adicionamos 280mL de diesel a 2800mL de água destilada e foi agitado em um agitador magnético, com temperatura de 28°C-29°C e rotação de 870 rpm. Posteriormente o fluido passou 1 hora decantando, formando duas fases e coletou-se apenas a parte mais densa. Por fim o fluido foi filtrado em um funil de Büchner, usando um papel de filtro, foi coletado um filtrado de 2200mL.

Diante do que foi exposto e observando os desafios encontrados e a busca de novas tecnologias no tratamento de AP o presente trabalho tem como objetivo utilizar a técnica de tratamento POA Foto-Fenton para degradação de hidrocarbonetos presente em efluentes sintético, tendo em vista sua aplicabilidade em águas produzidas em campos petrolíferos.

O efluente B, foi preparado nas mesmas condições do efluente A, mas a forma de agitação foi diferente, a agitação aconteceu de forma vigorosa, a mão em um balão volumétrico.

Para realização dos ensaios operacionais, o efluente a ser tratado foi adicionado no tanque de mistura, em seguida a eletro-bomba foi acionada, promovendo a circulação. O pH foi ajustado para 3, adicionando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , logo depois foi adicionado uma solução concentrada de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , que foi preparada previamente. Adicionou-se em 4 partes iguais  $\text{H}_2\text{O}_2$ , no início e a cada 15 minutos de reação. Quando iniciou-se o tempo de reação a primeira parte de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi adicionada e simultaneamente as lâmpadas foram acionadas. Foram colhidas seis amostras ao longo do ensaio experimental (aos tempos de 0; 15; 30; 45; 60 e 90

minutos). Durante a adição das quatro partes iguais de peróxido de hidrogênio, aos tempos de 0, 15, 30 e 45 minutos foi observado uma mudança de coloração que não ocorreu nos tempos de 60 e 90 minutos.

As amostras coletadas foram de 7mL e foi adicionado a elas 3mL de uma solução inibidora (uma mistura de KI, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> e NaOH) para que o ferro precipite na forma de hidróxido e o peróxido de hidrogênio residual seja eliminado. O ferro foi removido usando um filtro de 0,45 µm, acoplado a uma seringa. Por fim foram armazenadas em um recipiente contendo 20mL de água destilada e uma gota de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Todas as amostras coletadas durante o ensaio experimental foram analisadas em um

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o efluente A o método oxidativo avançado foi o Foto-Feton. O gráfico 1 mostra a degradação fotoquímica da água produzida, utilizando o reator fotoquímico tubular, nele estão representados os valores de COT (carbono orgânico total) e %COT degradado. Em termos de percentual de COT

analisador de carbono orgânico total, *Total Organic Carbon* – TOC da Shimadzu instalado no Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás – NUPEG da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

Os resultados de degradação fotoquímica encontram-se apresentados em termos de carbono orgânico total (COT) e de percentual de carbono orgânico total degradado (% COT degradado), o último obtido pela Equação (4).

$$\% \text{COT degradado} = 100 - \left[ \left( \frac{\text{COT}_i}{\text{COT}_o} \right) \times 100 \right] \quad (4)$$

Sendo: COT<sub>i</sub> o carbono orgânico total i.

COT<sub>o</sub> = carbono orgânico inicial

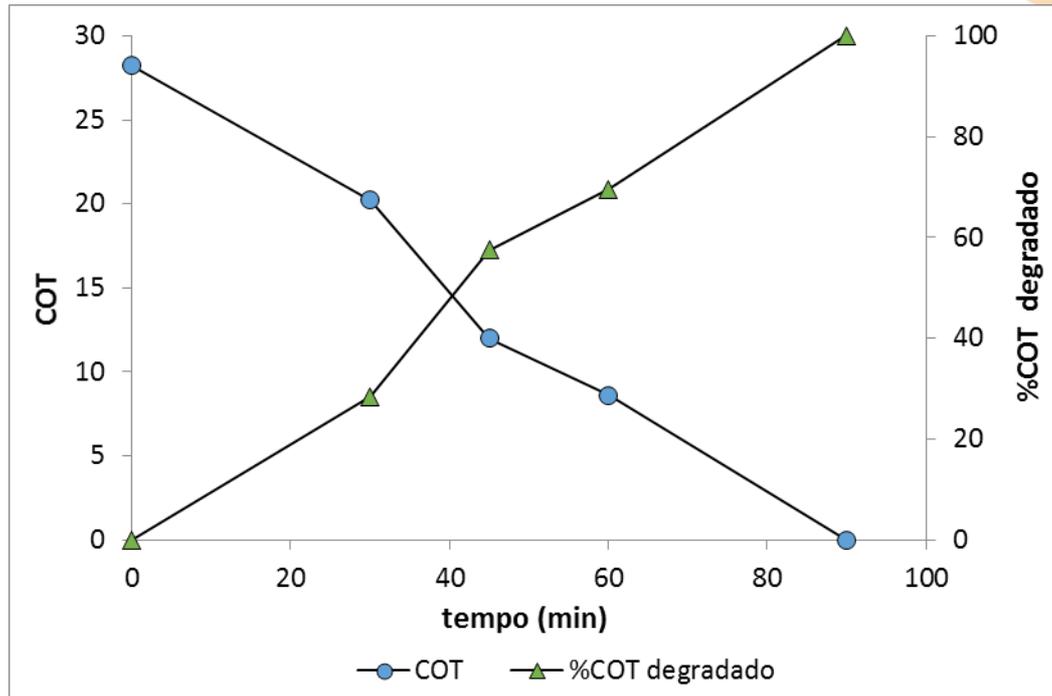
degradado, ocorre 100% de degradação ao tempo final de reação 90 minutos. Pode-se também observar que, toda a carga orgânica foi degradada ao final do tempo de reação, obtendo um percentual de redução de 100% do COT inicial que era de 28,2 ppm.

Gráfico 1: Degradação da água produzida sintética a base de diesel, preparado com agitador magnético.



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO



Para o efluente B foram usados dois métodos oxidativos avançados, o Foto-Feton e o Feton. Os gráficos 2 e 3 mostram os resultados obtidos no experimento. Como o efluente foi preparado sob agitação vigorosa, mesmo após decantação e filtração, o efluente apresentou hidrocarbonetos em fases dispersar.

Assim para o método Foto-Feton, o gráfico 2 mostra uma redução de 32% do COT degradado que inicialmente era de 24,2

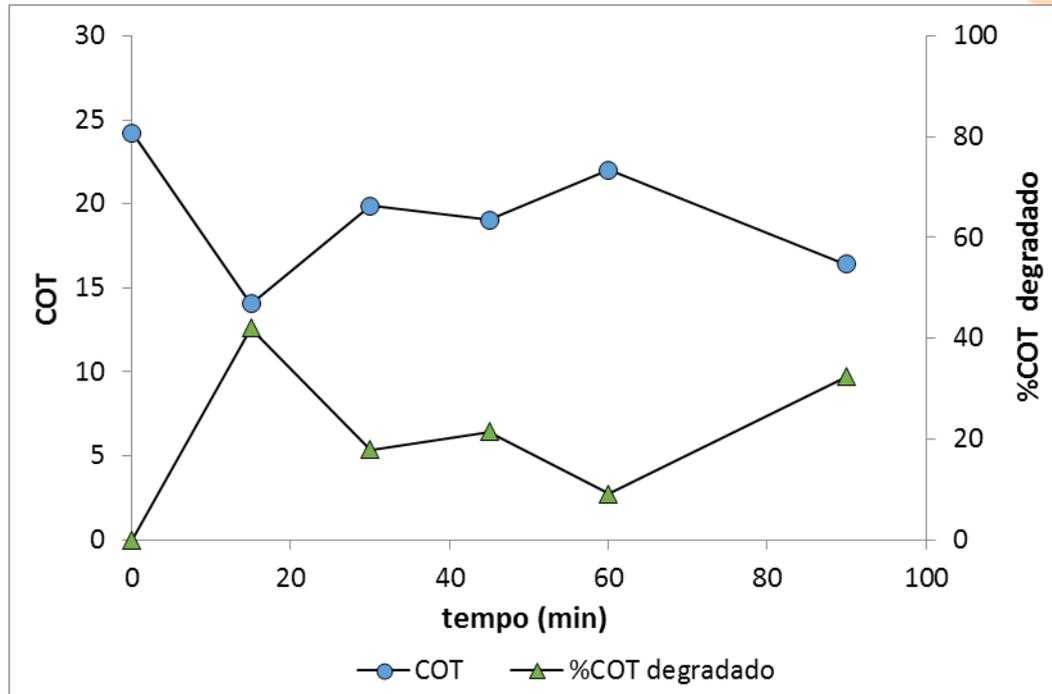
ppm. No tempo de 30 minutos houve um aumento no valor de COT em relação ao tempo anterior (15 minutos), voltando a reduzir logo em seguida (após os 30 minutos). Esta casual oscilação dos valores de COT, com a redução seguida de um aumento, possivelmente ocorre devido ao efluente conter ainda moléculas de hidrocarbonetos dispersas.

Gráfico 2: Degradação da água produzida sintética a base de diesel, preparado com agitação vigorosa.



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO



Agora utilizando o método Fenton, sem o uso de radiação UV, analisando o gráfico 3 percebemos que o comportamento da degradação da carga orgânica nesse ensaio experimental foi semelhante ao experimento usando o método Foto-Fenton para o efluente B, ocorrendo uma oscilação da quantidade de COT presente no meio ao longo do processo de degradação. Pode ser observado que o COT inicial foi de 21,3 ppm, sendo que ao final dos 90 minutos de reação este valor passou a ser 21,7 ppm, obtendo um percentual de remoção ao final da reação de -2,1 COT% degradado. Podemos observar ainda que no

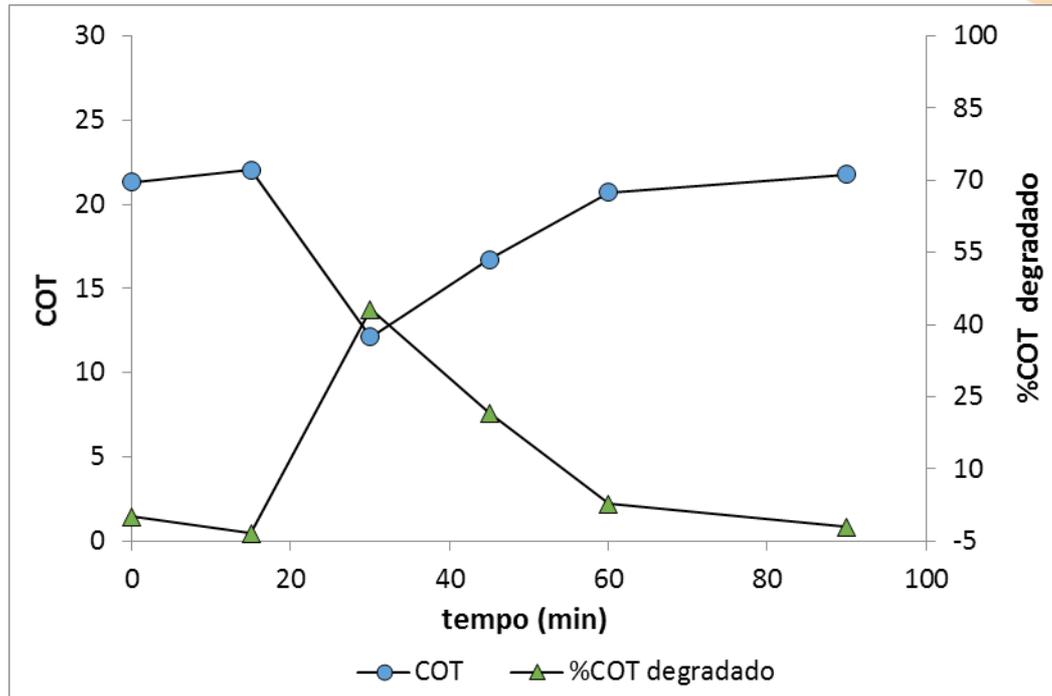
tempo de 30 minutos houve uma diminuição no valor de COT em relação ao tempo anterior (15 minutos), voltando a aumentar logo em seguida (após os 30 minutos). Esta casual oscilação dos valores de COT, com o aumento seguida de uma redução, possivelmente ocorre devido também o efluente conter ainda frações dispersas. E por fim, a partir do tempo de 30 minutos houve uma interrupção do processo degradativo devido à inibição da reação de Fenton, com oxidação dos íons  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  e formação de complexos orgânicos estáveis.

Gráfico 3: Degradação da água produzida sintética a base de diesel, pelo método Fenton.



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO



Fazendo uma comparação entre os efluentes como mostra o gráfico 4, percebe-se que o efluente A (1) ao iniciar a reação com COT = 28,2 ppm apresenta um percentual de degradação mais lenta comparada com o efluente B (2) no período de 15 minutos, posteriormente, nos outros períodos essa degradação foi maior que o efluente B (2), chegando a 100% de degradação no tempo final da reação de 90 minutos. Já o COT inicial = 24,2 ppm do efluente B, obteve uma degradação maior que o efluente A (1) no

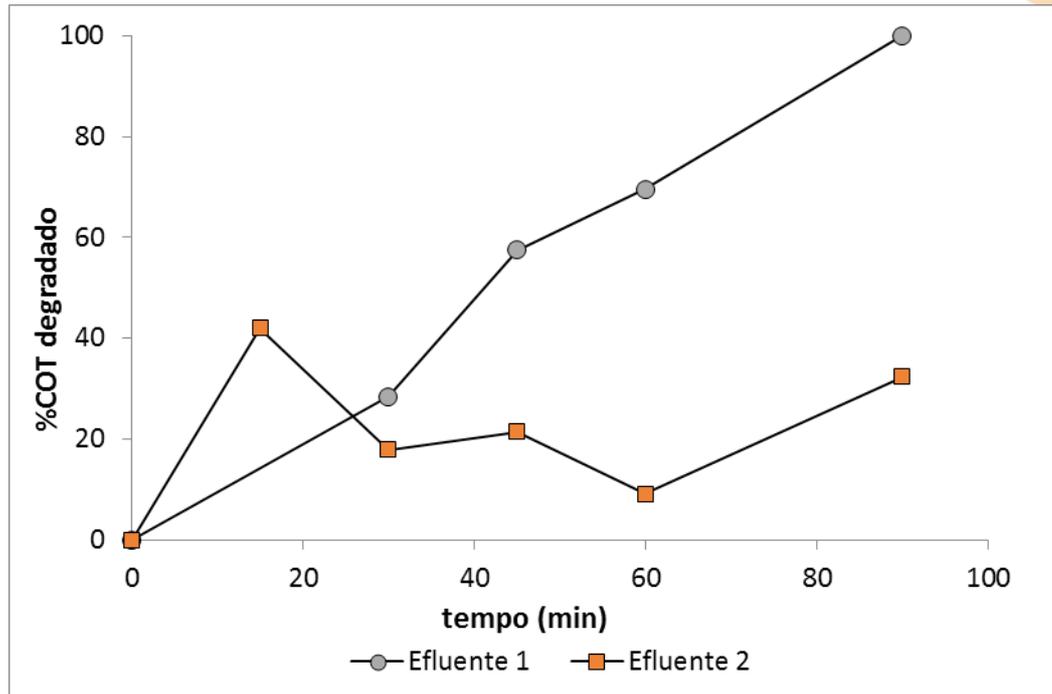
período de 15 minutos, sendo que ao final da reação nos 90 minutos houve apenas 32% de redução. Ocasionalmente pelo fato de que, os compostos dissolvidos foram degradados, sendo substituídos pelo composto disperso, compostos estes, que apresentam partículas maiores e necessitam de um tempo maior de degradação, para passarem da fase dispersa para a fase dissolvida e assim serem degradados.

Gráfico 4: Comparativo de percentual de degradação entre o efluente A e o efluente B.



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO



Observando o gráfico 3 podemos fazer um comparativo entre os métodos Fenton e Foto-Fenton. Pode-se observar que no processo Foto-Fenton ocorre a oscilação da quantidade de COT, verificado nos períodos de 0 a 90 minutos, tempo final do experimento. Porém, seu processo de degradação continua ao longo do tempo, degradando a carga orgânica “extra” que passa da fase dispersa para a fase dissolvida. No método Fenton, ocorre num determinado tempo (a partir de 30 minutos de reação) uma redução no processo degradativo, contribuindo para que, a quantidade de

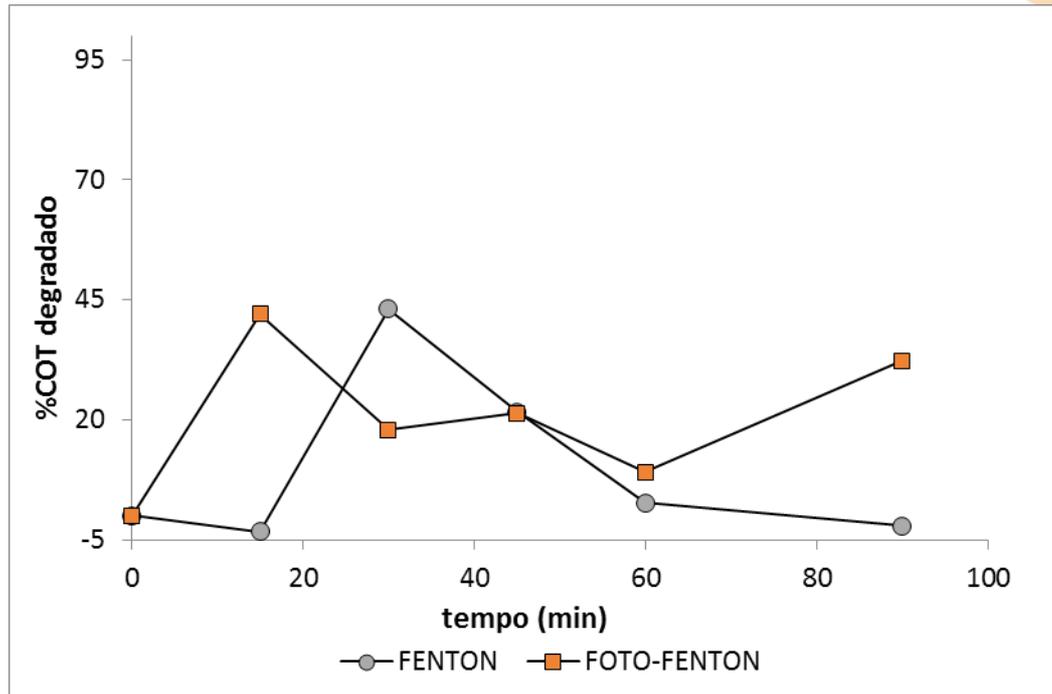
compostos que passa para fase dissolvida não seja degradado. Isso ocorre porque na reação de Fenton, como não há ação da luz, o processo de degradação cessa quando todo Fe II é convertido a Fe III (equação 1). Já no caso do processo Foto-Fenton, há a regeneração do Fe III a Fe II, gerando mais radicais hidroxila. Essa comparação evidencia também para aplicação do reator fotoquímico, a importância do efeito das lâmpadas/luz na reação e que o reator está funcionando bem.

Gráfico 2: Comparativo de percentual de degradação entre o efluente A (Foto-Fenton) e o efluente B (Fenton).



## II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO



#### 4. CONCLUSÕES

Os experimentos forneceram resultados que mostram que os efluentes sintéticos representam bem o comportamento de efluentes reais de água produzida. Que em sua maioria contem compostos dissolvidos, ou algumas vezes compostos dispersos, dependendo da composição e do tratamento que a água produzida recebeu.

Para compostos orgânicos dissolvidos o método Foto-Feton mostrou-se muito eficiente, no efluente A ocorreu a degradação de 100% do Carbono Orgânico Total no tempo final de reação 90 minutos.

As vantagens do método Foto-Feton, são atribuídas ao reagente ( $H_2O_2$ ), que é

totalmente solúvel em água, não apresenta nenhuma limitação em transferência de massa, é uma fonte efetiva de  $HO^\bullet$  e não necessita de um processo de separação após o tratamento.

Já as desvantagens podem ser associadas a necessidade de baixo pH e a posterior remoção do ferro, todavia a remoção do ferro pode ser obsoleta caso os níveis de ferro usado durante o processo estejam dentro dos limites estabelecidos pela legislação.

Como foi percebido para efluentes com compostos dispersos, a eficiência fica reduzida, logo é recomendado fazer a remoção prévia de óleos livre/dispersos do efluente, tornando-se um processo mais

[www.conepetro.com.br](http://www.conepetro.com.br)

(83) 3322.3222

[contato@conepetro.com.br](mailto:contato@conepetro.com.br)

eficiente quando empregado no final do processo de tratamento.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AISLABIE, J. M.; BALKS, M. R.; FOGHT J. M. & WATERHOUSE, E. J. **Hydrocarbon spills on Antarctic soils: effects and management.** Environ. Sci. Technol., 38:12651274, 2004.

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

GOMES, A. P. P. **Gestão Ambiental da Água produzida na Indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais.** 2014a. 120f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MORAES, S.C.G. **Avaliação do Tratamento de Efluentes de uma Unidade de Refino de Petróleo por Processos Oxidativos Avançados Utilizando Redes Neurais Artificiais.** 2012. 94f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, CTG, da Universidade Federal de Pernambuco.

MOTA, A. L. N. **Tratamento de águas produzidas em Campos de Petróleo através da degradação fotoquímica do óleo utilizando um reator solar.** 2003c. 80f. Monografia. Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um reator fotoquímico aplicável no tratamento de efluentes fenólicos presentes na indústria do petróleo.** 2005b. 99f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em Campos de Petróleo.** 2010a. 158f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

\_\_\_\_\_.UCHOA, P. **Matriz energética é desafio para reduzir emissões.** BBC Brasil.



**II CONEPETRO**

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE  
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS  
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

14/11/2008. Disponível em: >  
[http://www.bbc.com/portuguese/reporterbbc/s  
tory/2007/11/071108\\_energia\\_pu.shtml](http://www.bbc.com/portuguese/reporterbbc/story/2007/11/071108_energia_pu.shtml) >.  
Acesso em 25 de Maio de 2016.

SIQUEIRA, J. P. S. **Influência da adição de água de produção pré-ozonizada em reator anaeróbio com biomassa imobilizada tratando esgoto sanitário.** 2013. 95f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-

graduação em Recursos Hídricos e Saneamento, da Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

TEIXEIRA, C. P.A.B.; JARDIM, W. F.; **Processos Oxidativos Avançados: conceitos teóricos.** In: Caderno temático, Vol 03; 83f. Laboratório de Química Ambiental, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, 2004.

**www.conepetro.com**  
**.br**

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br