

TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO OR FLOTAÇÃO SEGUIDA DE OXIDAÇÃO AVANÇADA

É. T. R. MENDONÇA¹, M. A. da MOTTA SOBRINHO² e O. CHIAVONE FILHO³

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

³ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Ambiental

E-mail para contato: ericarodrigues.ufpe@gmail.com

RESUMO – A exploração do petróleo é uma atividade essencial para a sociedade moderna. Mas o suprimento de sua demanda mundial tem causado bastante dano ao meio ambiente, principalmente devido à água de produção, um efluente associado ao óleo e gás produzidos durante as atividades de extração do petróleo. O presente trabalho avaliou o tratamento da água de produção de petróleo para redução do seu Teor de Óleos e Graxas (TOG), através da combinação de um pré-tratamento usando flotação, seguido por oxidação para degradação da carga orgânica remanescente, sendo testados os Processos Oxidativos Avançados (POA) utilizando as reações de Fenton e foto-Fenton. Concluiu-se que a melhor combinação foi entre a flotação e a reação de foto-Fenton usando a radiação solar, com uma eficiência global na remoção de TOG de aproximadamente 89%.

1. INTRODUÇÃO

Uma das principais preocupações ambientais na atividade petrolífera é a água de produção, considerada o rejeito de maior volume em todo o processo de exploração e produção de petróleo (HENDERSON *et al.*, 1999). Outro fator importante a ser considerado é a complexa composição desse efluente, que possui geralmente como principais constituintes, óleos e graxas, sólidos e sais dissolvidos, aditivos químicos, metais pesados e, às vezes, radionuclídeos (VEIL *et al.*, 2004).

Esta pesquisa pretende contribuir para redução dos danos causados ao meio ambiente por este efluente, através do tratamento para redução de contaminantes como óleos e graxas do mesmo, possibilitando seu descarte no meio ambiente ou o seu reuso dentro da indústria, de acordo com os requisitos legais impostos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), ou técnicos para injeção em poços de petróleo (GOMES, 2009).

Na literatura há variadas técnicas disponíveis para a separação óleo/água em efluentes oleosos, tais como filtração, coagulação, flotação e adsorção. Porém, segundo Shokrollahzadeh *et al.* (2012), as técnicas convencionais de separação de fases não removem os compostos orgânicos solubilizados na fase aquosa. Por isso, variados tratamentos biológicos e oxidações químicas vêm sendo estudados para completar o tratamento da água de produção. De acordo com Igunnu e Chen (2012), a oxidação química é uma tecnologia confiável para remoção de cor, odor, Demanda Química e Bioquímica de Oxigênio (DQO e DBO), e compostos orgânicos e inorgânicos da água de produção.

Nesta pesquisa, recorreu-se aos processos de flotação e oxidação para tratamento de uma

amostra do efluente real, com o objetivo de avaliar a melhor combinação de processos para redução do TOG da água de produção. A flotação foi utilizada como um pré-tratamento para uma inicial redução do TOG e, na sequência, foi utilizado o processo de oxidação, a fim de degradar a carga orgânica remanescente da primeira etapa. Na oxidação, foram testados os POA, usando as reações de Fenton e foto-Fenton. Para a reação de Fenton, também se testou o aproveitamento do ferro contido no efluente, caracterizando a chamada reação de Fenton-like, e para os processos foto-Fenton, foram avaliados o uso de um reator fotoquímico de lâmpada anular ascendente e o uso da radiação solar.

2. METODOLOGIA

2.1. Caracterização do Efluente

O efluente usado foi uma amostra coletada de um separador trifásico em abril de 2013, de água de produção da Estação Coletora de Macau-A da Petrobrás. A caracterização consistiu na determinação de pH, condutividade, turbidez, Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) e TOG. Além de quantificar cátions como Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ e Fe^{+2} , e ânions como cloretos, sulfetos, sulfatos, carbonatos, bicarbonatos e nitritos. Os métodos utilizados para determinação desses parâmetros foram seguidos de acordo com *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2003). O principal parâmetro de avaliação dos tratamentos foi o TOG das amostras, quantificado usando-se o equipamento Infracal TOG/TPH modelo HATR-T2 da Wilks Enterprise, Inc.

2.2. Pré-tratamento por Flotação

O ensaio de flotação em batelada foi realizado adicionando-se 300 mL do efluente bruto a um béquer de 600 mL, mantendo-se uma aeração constante de $1,76 \text{ L.h}^{-1}$ fornecida por compressor de ar durante o período de 2,5 h, sob a agitação de 1050 rpm a 28°C . Um agitador magnético com chapa aquecedora foi o responsável pela agitação da amostra durante a flotação. O experimento foi realizado em duplicata e a montagem experimental é mostrada na Figura 1:



Figura 1 – Montagem experimental do processo de flotação utilizado para tratamento da água de produção.

2.3. Reação de Fenton

Utilizou-se a reação de Fenton para redução do TOG da água de produção de petróleo. A concentração de H_2O_2 usada foi de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. É importante destacar que, considerando-se que foi verificada uma elevada concentração de ferro no efluente, foi então realizada a reação de Fenton-like.

Foram coletados 700 mL do efluente bruto, e acidificou-se essa amostra usando H_2SO_4 até que o pH estivesse em torno de 3 (NOGUEIRA *et al.*, 2007; YANG e ZHANG, 2005). Então, depositou-se 100 mL dessa amostra em 7 *erlenmeyers* e adicionou-se H_2O_2 a cada um desses sistemas. Em intervalos de uma hora, adicionou-se a solução inibidora (NaOH – 0,1 M; KI – 0,1M; e Na_2SO_3 – 0,1 M) em cada um dos sistemas, a fim de interromper a reação de Fenton, para posterior análise do TOG (GALVÃO *et al.*, 2006; MORAES *et al.*, 2004; SILVA, 2013).

As amostras foram filtradas para retirada do ferro precipitado (0,45 μm , Milipore), conforme Silva (2013) e então encaminhadas para análise do TOG final. Dessa maneira, monitorou-se a degradação de óleos e graxas do sistema até 7h de tratamento, em intervalos de 1 hora. Esse procedimento experimental foi repetido, e os resultados fornecidos são as médias entre eles. A fim de testar o efeito da adição de ferro ao sistema, realizou-se o mesmo procedimento, porém, adicionando uma pequena quantidade de Fe^{+2} (0,4 mM) a cada um dos *erlenmeyers*, usando como fonte dos íons ferrosos o sulfato ferroso heptahidratado P.A. ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

2.5. Reação de Foto-Fenton

Foi utilizado um reator fotoquímico de lâmpada anular de fluxo ascendente do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), com capacidade para 0,9 L, conforme as Figuras 2 e 3. Utilizou-se uma lâmpada de vapor de mercúrio com 400 W de potência como fonte de irradiação. A lâmpada foi posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma camisa de quartzo, com circulação de água, a fim de evitar o superaquecimento da lâmpada e manter constante a temperatura do meio reacional, que foi monitorada por um termômetro introduzido no reator (SILVA *et al.*, 2012).

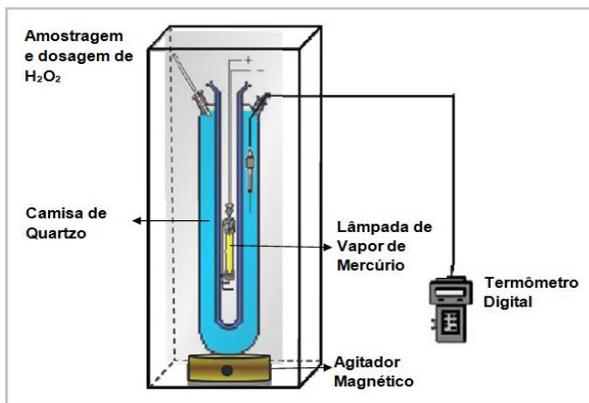


Figura 2 – Esquema ilustrativo do Reator fotoquímico de lâmpada anular ascendente (adaptado de SILVA *et al.*, 2012).

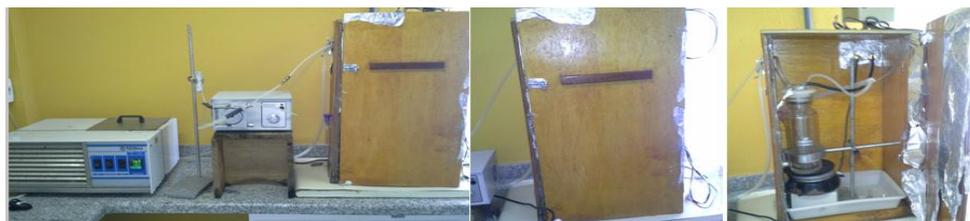


Figura 3 – Reator fotoquímico de lâmpada anular ascendente do NUPEG – UFRN que foi utilizado nos experimentos com reação de foto-Fenton.

Preencheu-se todo o volume do reator com o efluente, cujo pH foi ajustado para 3 com H_2SO_4 e foi adicionado o sulfato ferroso. O peróxido de hidrogênio foi colocado em um reservatório externo ao reator e dosado automaticamente para o sistema por bomba peristáltica. Foram coletadas amostras nos tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45 e 60 min. Assim que se retirava a alíquota de 10 mL do reator, adicionava-se 20 mL de água destilada à amostra e 3 mL da solução inibidora, a fim de interromper a reação de Fenton, para posterior análise do TOG (SILVA, 2013). As concentrações de Fe^{+2} e H_2O_2 foram 0,4 mM e 160 mM, respectivamente.

Também foi testado o uso da radiação solar. Utilizou-se uma concentração de 160 mM de H_2O_2 . O sistema reacional foram placas de Petri que ficaram expostas ao sol por um período de até 7 horas, contendo 30 mL do efluente bruto com pH reduzido a 3 pela adição de H_2SO_4 e H_2O_2 . Como foi aproveitado o ferro endógeno do efluente, ocorreu a reação de foto-Fenton-like.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do Efluente

Os resultados obtidos na caracterização do efluente são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resultados da caracterização do efluente bruto.

Parâmetro	Valor medido	Valor ou faixa de valores (literatura)
pH	7,01	5,2 – 7,4 ^a
Condutividade (mS.cm^{-1})	4,1	3,702 ^b
Turbidez (NTU)	180	204,0 ^b
Cloretos (mg.L^{-1})	2100	80 – 200.000 ^c
SDT (mg.L^{-1})	3580,00	2130 ^d
Sulfetos (mg.L^{-1})	19,0	11,0 ^d
Ca^{+2} (mg.L^{-1})	150,3	13 – 25.800 ^c
Mg^{+2} (mg.L^{-1})	91,2	8 – 6.000 ^c
Na^+ (mg.L^{-1})	1240,0	132 – 97.000 ^c
K^+ (mg.L^{-1})	60,10	24 – 4.300 ^c
Fe^{+2} (mg.L^{-1})	34,5	<0,1 – 100 ^c
SO_4^{-2} (mg.L^{-1})	259,00	2 – 1.650 ^c
CO_3^{-2} (mg.L^{-1})	9,6	-
HCO_3^- (mg.L^{-1})	273,12	77 – 3.900 ^c
NO_2^- (mg.L^{-1})	0,09	40 – 100 ^b
TOG (mg.L^{-1})	81,0	2 – 565 ^a ; 29,32 ^d

Fonte: ^aUSEPA (2000); ^bCARVALHO (2011); ^cAHMADUN *et al.* (2009);

^dMENDONÇA, FERREIRA e MOTTA SOBRINHO (2013).

3.2. Pré-tratamento por Flotação

Quando se realizou o experimento de flotação conforme descrito anteriormente, foi medido um valor de TOG após o tratamento de 42,7 mg.L^{-1} , o que representa uma eficiência de aproximadamente 47% na remoção dos óleos e graxas do efluente bruto.

Esse resultado se mostra satisfatório quando se leva em consideração a simplicidade do processo que foi aplicado e o seu custo-benefício. Portanto, achou-se interessante avaliar o uso desse processo como um pré-tratamento para o processo de oxidação, a fim de reduzir o teor de contaminantes do efluente que é destinado ao tratamento por oxidação, já que esse é um processo de custo mais elevado que a flotação.

3.3. Reação de Fenton

Quando se utilizou a reação de Fenton para redução do TOG da água de produção de petróleo foram obtidos os resultados ilustrados no gráfico da Figura 4. Ao analisá-lo, percebe-se que os resultados obtidos nos experimentos usando a reação de Fenton e a de Fenton-like foram bastante similares, indicando que não há vantagens em adicionar ferro no processo. Em ambos os processos, houve uma pequena redução do TOG, em torno de 20%. Dando indícios da necessidade do uso de radiação para aumentar a eficiência do processo, o que já era esperado de acordo com a literatura (MOTA, 2010; NOGUEIRA *et al.*, 2007; PIGNATELLO, 1992; ROCHA, 2010).

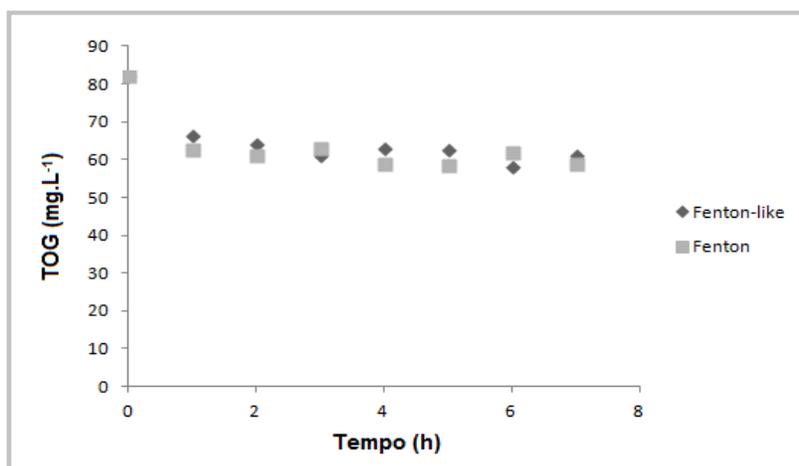


Figura 4 – Redução do TOG da água de produção em função do tempo das reações de Fenton (■) e Fenton – like (◆).

3.3. Reação de Foto-Fenton

Usando o reator fotoquímico de lâmpada anular de fluxo ascendente para a realização da reação de foto-Fenton, foram obtidos os resultados mostrados no gráfico da Figura 5a, enquanto que os resultados para os experimentos de foto-Fenton-like usando a radiação solar são mostrados no gráfico apresentado na Figura 5b.

Analisando o gráfico da Figura 5a, percebe-se uma tendência à estabilização ao final dos 60 minutos e, provavelmente, mesmo que se tivesse estudado o processo por mais tempo, não deveria haver uma grande variação em relação ao último valor encontrado para o TOG, que foi de 12,33 mg.L⁻¹, representando uma eficiência na degradação dos óleos e graxas da água de produção de petróleo de aproximadamente 85%.

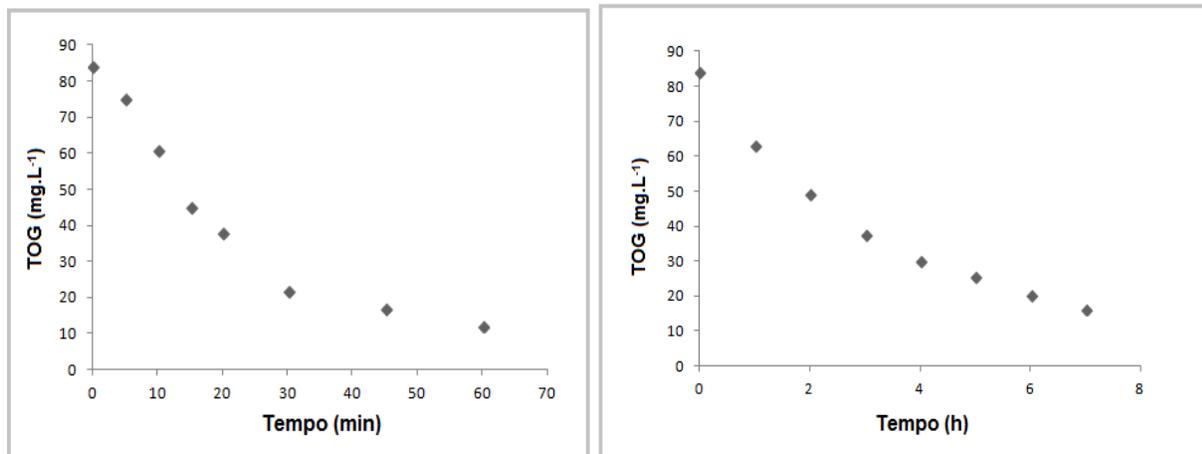


Figura 5 – (a) Redução do TOG da água de produção em função do tempo da reação de foto-Fenton usando o reator fotoquímico de lâmpada anular de fluxo ascendente; (b) Redução do TOG da água de produção em função do tempo da reação de foto-Fenton-like usando radiação solar.

Para o processo de foto-Fenton-like que fez uso da radiação solar, cujos resultados são apresentados na Figura 5b, mediou-se um TOG ao final das 7 horas de tratamento de 16,33 mg.L⁻¹, representando uma eficiência na degradação dos óleos e graxas da água de produção de petróleo de aproximadamente 80,5% para esse processo.

Portanto, as sete horas de tratamento usando a radiação solar apresentaram resultado similar ao obtido para o tratamento usando o reator fotoquímico. Assim, considerando o custo energético para o uso do reator, conclui-se que é mais vantajoso economicamente usar a radiação solar na fotodegradação, mesmo com o tempo demandado por esse processo sendo bem maior.

3.3. Combinação dos Processos de Flotação e Oxidação Avançada

Tendo-se como base os resultados já discutidos, decidiu-se avaliar o uso do processo de flotação como pré-tratamento apenas para o POA com a reação de foto-Fenton, usando a radiação solar como fonte de radiação. Essa escolha é justificada pelo fato desse processo ter sido considerado com melhores resultados, considerando também os fatores econômicos.

Foi quantificado TOG de 40,33 mg.L⁻¹ após o tratamento por flotação. Quando se utilizou a reação de foto-Fenton-like, como a segunda etapa do tratamento da água de produção, obteve-se um TOG final de 8,7 mg.L⁻¹. O que indica uma eficiência global de aproximadamente 89% no tratamento por flotação seguido do POA com a reação de foto-Fenton-like.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou o tratamento da água de produção de petróleo através da combinação entre o processo de flotação e diferentes processos de oxidação. Foram avaliados os Processos de Oxidação Avançada (POA) usando as reações de Fenton e foto-Fenton e, para essa última, foi avaliada a sua realização tanto em um reator fotoquímico de lâmpada anular ascendente quanto usando radiação solar.

Tais processos foram escolhidos de modo a avaliar a redução inicial do TOG da água de produção de petróleo pelo pré-tratamento por flotação, cujo objetivo era recuperar o óleo disperso na fase aquosa e, só então, utilizar os referidos processos de oxidação, a fim de degradar a carga orgânica remanescente da primeira etapa do tratamento.

O processo de flotação avaliado, operou por um período de 2,5 h, sob uma agitação de 1050 rpm e a 28°C, e resultou numa redução de aproximadamente 47% dos óleos e graxas do efluente.

Verificou-se que a reação de Fenton não apresentou boa redução do TOG (em torno de 20%), conforme esperado, e concluiu-se que, entre os processos de foto-Fenton estudados (utilizando o reator e utilizando a radiação solar), esse último foi o que apresentou melhor eficiência, considerando-se o fator econômico. Nesse processo, foi obtida uma degradação de aproximadamente 80,5% dos óleos e graxas, após um período de 7 horas de tratamento.

Finalmente, a combinação entre flotação e foto-Fenton usando radiação solar, alcançou uma eficiência global na remoção de TOG de, aproximadamente, 89% (TOG final igual a 8,7 mg.L⁻¹).

5. REFERÊNCIAS

AHMADUN, F.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *J. Haz. Mat.*, v. 170, n. 2-3, p. 530-551, 2009.

American Public Health Association (APHA). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th.ed. New York: APHA, AWWA, WPCR, 2003.

CARVALHO, P. C. A. P. **Caracterização de Água Produzida na Indústria de Petróleo para Fins de Descarte e Otimização do Processo de Separação Óleo/Água**. Dissertação de Mestrado. Natal, RN: UFRN. 2011. 122p.

GALVÃO, S. A. O.; MOTA, A. L. N.; SILVA, D. N.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O.; CHIAVONE-FILHO, O. Application of the photo-Fenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. *Sci. Total Environ.*, v. 367, p. 42-49, 2006.

GOMES, E. A. **Tratamento Combinado da Água Produzida de Petróleo por Eletroflotação e Processo Fenton**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, 2009. 95p.

HENDERSON, S.B.; GRIGSON, S.J.W.; JONHSON, P. RODDIE, B.D. Potencial Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms. *Mar. Pollut. Bull.*, v.38, n.12, p.1141-1151, 1999.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. *Int. J. of Low-Carbon Tech.*, p. 1-21, 2012

MORAES, J. E.; SILVA, D. N.; QUINA, F. H.; CHIAVONE-FILHO, O.; NASCIMENTO, C. A. O. Utilization of Solar Energy in the Photodegradation of Gasoline in Water and of Oil-field-Produced Water. *Environ. Sci. Tech.*, v. 38, p. 3746-3751, 2004.

MENDONÇA, É. T. R. M.; FERREIRA, J. M.; MOTTA SOBRINHO, M. A. da. Treatment of oil water production through combined processes, *Revista AIDIS*, v. 6, n. 1, p. 89-99, 2013.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo.** Tese de Dout. UFRN, 2010. 158p.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A.G.; SILVA, M. R.A.; VILLA, R.D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. *Quím. Nova*, v.30, n.2, p.400-408, 2007.

PIGNATELLO, J. J. Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide. *Environ. Sci. Tech.*, v. 26, p - 944-951, 1992.

ROCHA, O. R. S. da. **Avaliação de Diferentes Processos Oxidativos Avançados no Tratamento de Resíduos de Petróleo.** Tese de Doutorado. UFRN, 2010. 100p.

SHOKROLLAHZADEH, A.; GOLMOHAMMAD, F; NASERI, N.; SHOKOUHI, H. Chemical Oxidation for removal of hydrocarbons from gas-field produced water. In: 20th Int. Congress of Chem. and process Eng. CHISA, 2012. Czech Republic. Procedia Engineering 42. P. 942-947.

SILVA, S. S. **Integração dos Processos de Flotação e Foto-Fenton para Redução de Óleos e Graxas de Água Produzida em Campos de Petróleo.** Tese de Doutorado. UFRN, 2013. 112f.

United States Environmental Protection Agency (USEPA). EPA Office of Compliance Sector Notebook Project: Profile of the Oil and Gas Extraction Industry. EPA/310-R-99-006, 2000.

VEIL, J. A.; PUDER, M.G.; ELCOCK, D.; REDWEIK JR., R.J. A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas and Coal Bed Methane. U.S. Department of Energy and National Energy Technology Laboratory, 2004.

YANG, Z. G.; ZHANG, N.S. Treatment of produced wastewater by flocculation settlement-Fenton oxidation-adsorption method. *J. of Xi'an Shiyu Univ. (Nat. Sci. Edition)*, v. 20, n. 1, p. 50-53, 2005.