



II-226 – TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO UTILIZANDO O PROCESSO FOTO FENTON LIKE COM USO DE LUZ BRANCA

Otidene Rossiter Sá da Rocha⁽¹⁾

Possui graduação em Engenharia Química pela UFPE (2004) e mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN (2007). Doutoranda em Eng. Química na UFRN. Tem experiência na área de Eng. Química, com ênfase em ambiental, atuando principalmente nos seguintes temas: fotocatalise heterogênea, HPA, foto fenton, borra de petróleo e planejamento experimental.

Danilo César de Luna Alves Campelo

Aluno de Graduação em Engenharia Química pela UFPE.

Prof^a. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Química Industrial pela UFPE (1991), Mestrado (1996) e Doutorado (2001) em Química pelo Departamento de Química Fundamental da UFPE. Área de atuação: química ambiental, controle e gestão ambiental, tratamento de efluente industrial e qualidade de água. Trabalhou 09 anos no Instituto de Tecnologia de Pernambuco - ITEP, dos quais, os últimos 04 anos coordenando o Laboratório de Qualidade de Água. Professor Adjunto 1 da UFPE desde 06/09/2007.

Prof^a. Dr^a. Márcia Maria Lima Duarte

Professora do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFRN. Doutora em Engenharia Química pela Institut National Polytechnique de Toulouse, na França (1989). Possui mais de 10 artigos em periódicos, 50 comunicações completas e 41 resumos em congressos. Orientou 1 tese de doutorado e 8 dissertações de mestrado. Atualmente orienta 1 aluno de doutorado, 1 aluno de mestrado e 2 alunos de IC.

Prof^a. Dr^a. Valdinete Lins da Silva

Prof^a do DEQ/UFPE. DSc pela UNICAMP. Coordena o Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade do DEQ/UFPE. Bolsista de Produtividade Pesquisa 2 do CNPQ. Possui mais de 20 artigos em periódicos, 50 comunicações completas e 100 resumos em congressos. Orientou 2 teses de doutorado e 15 dissertações de mestrado. Atualmente orienta 1 aluno de doutorado, 8 alunos de mestrado e 4 alunos de IC.

Endereço⁽¹⁾: Av. Prof. Moraes Rego, 1235 – Departamento de Engenharia Química- LEAQ - Cidade Universitária, Recife - PE - CEP: 50670-901- Brasil - Tel: (81) 2126-7290 - e-mail: otidene@hotmail.com

RESUMO

A água de produção na extração de petróleo é o principal resíduo gerado durante a atividade petrolífera, volumes substanciais de água salina são produzidos juntamente com o petróleo. Nessa água estão presentes compostos orgânicos recalcitrantes e óleo, apresentando-se como desafio ao emprego de tratamentos biológicos e tornando-se necessário o uso de tecnologias alternativas para degradação de seus componentes orgânicos. Dentre os componentes orgânicos presentes no petróleo, merecem destaque os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), considerados importantes poluentes devidos seu caráter carcinogênico e mutagênico. O presente trabalho tem por objetivo o tratamento de água produzida de petróleo por meio do Processo Foto Fenton a fim de aumentar a sua biodegradabilidade. Foram realizados experimentos em batelada variando-se a quantidade de peróxido de hidrogênio expostos à radiação UV proveniente de um reator com três lâmpadas fluorescentes brancas de 20W. A extração da fração oleosa da água para realização das análises dos hidrocarbonetos foi realizada utilizando diclorometano. Os HPA foram avaliados antes e após o processo Foto Fenton Like na água de produção por espectroscopia de fluorescência no ultravioleta e visível. Com a finalidade de se obter o espectro de absorção dos compostos, registrou-se inicialmente, uma solução padrão de concentração 1 mg/L do mix de HPA (contendo 16 HPA). Redução na área relativa do espectro do óleo presente na água de produção demonstrou que o processo fotoquímico atuou na degradação de componentes aromáticos do óleo. O percentual de degradação dos HPA utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (0,84%; 1,64%; 2,43% e 3,19%) em 5 horas de exposição à radiação variou de 57,6% a 74,8% nas condições estudadas.

PALAVRAS-CHAVE: Água de produção de petróleo, Foto Fenton, HPA e Hidrocarbonetos.



INTRODUÇÃO

A água de produção na extração de petróleo é o principal resíduo gerado durante a atividade petrolífera, são produzidos volumes substanciais de água salina juntamente com o petróleo. Nessa água estão presentes compostos orgânicos recalcitrantes e óleo, apresentando-se como desafio ao emprego de tratamentos biológicos e tornando-se necessário o uso de tecnologias alternativas para degradação de seus componentes orgânicos. Seu tratamento em campos de petróleo é necessário, uma vez que as grandes quantidades de poluentes contidas em diferentes concentrações não podem ser descarregadas no ambiente marinho (Grigson *et al.*, 2000 e Duarte *et al.*, 2004).

Dentre os componentes orgânicos presentes no petróleo, merecem destaque os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), considerados importantes poluentes devidos seu caráter carcinogênico e mutagênico (Pereira Netto *et al.*, 2000).

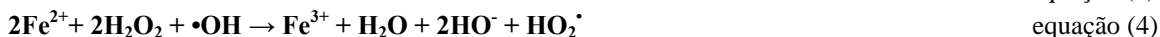
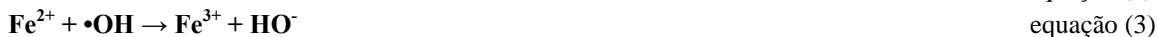
Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais. Os HPA apresentam baixa solubilidade em água e alto coeficiente de partição octanol-água, superiores a 1000, demonstrando grande afinidade lipofílica que aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula. Por outro lado, a volatilidade destes compostos diminui com o aumento do peso molecular e, consequentemente, HPA de pesos moleculares mais baixos são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os mais pesados. Devido às suas propriedades físico-químicas e à grande distribuição ambiental, o risco de contaminação humana por estas substâncias é significativo. De fato, em consequência ao seu caráter lipofílico, HPA e seus derivados podem ser assimilados por pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente espalhados pelo organismo (Pereira Netto *et al.*, 2000).

Atualmente novas técnicas de controle de poluição vêm sendo usadas em vários ramos de indústrias de extração e de transformação, tendo crescido a busca por novas tecnologias aplicáveis ao tratamento de efluentes.

Nos últimos anos, entretanto, têm sido muito investigados os Processos Oxidativos Avançados (POA), que é fundamentado na geração do radical hidroxila (OH^\bullet) fortemente oxidante, que permite a rápida degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, muitas vezes permitindo a sua completa mineralização.

Os Processos Oxidativos Avançados são tecnologias extremamente eficientes para destruição de compostos orgânicos de difícil degradação e, muitas vezes, presentes em baixas concentrações. Podem ser consideradas tecnologias limpas, pois não há a formação de subprodutos sólidos e nem a transferência de fase dos poluentes (Dezotti, 2003).

Dentre os POA, a reação de Fenton, merece destaque (Fenton, 1894). Muitos trabalhos foram desenvolvidos, demonstrando que a combinação de ferro com peróxido de hidrogênio, chamada de “reagente de Fenton”, é um oxidante efetivo para uma ampla variedade de substratos orgânicos. A degradação dos compostos orgânicos na reação de Fenton é feita pelos radicais hidroxilas gerados pela decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{+2} em meio ácido, descrita nas Equações (1) a (4) (Kusvuran *et al.*, 2004).



A reação de Fenton, quando executada na presença de luz, dá origem ao processo chamado de Foto Fenton. A absorção de um fóton por uma molécula de H_2O_2 gera dois radicais hidroxilas de acordo com a Equação (5).





Existem duas categorias de reação de Fenton, uma é a reação padrão de Fenton entre peróxido de hidrogênio e Fe^{2+} e a outra chamada Fenton modificado ou “Fenton-Like” é a reação entre peróxido de hidrogênio com Fe^{3+} , óxidos de ferro ou ferro imobilizado (Yeh et al., 2008).

Diante do exposto o presente trabalho tem por objetivo o tratamento de água produzida de petróleo por meio do Processo Foto Fenton Like a fim de aumentar a sua biodegradabilidade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização da Água de Produção

A água de produção utilizada no presente trabalho refere-se à água que é produzida juntamente com o petróleo da UN-RNCE (todos os campos). Este petróleo chega ao terminal de Guamaré-RN em oleodutos (terra e mar) e a água é separada e encaminhada para a Estação de Tratamento de Efluentes.

Inicialmente as amostras de água de produção foram analisadas para se obter suas propriedades químicas e físicas. A caracterização da água foi realizada com a quantificação do pH e dos metais Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cr, Cd e Ni segundo metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005). As análises de metais foram realizadas em um Espectrômetro de Absorção Atômica por chama da marca Varian, modelo AA 240 FS.

Experimentos de Fotodegradação da água de produção

Transferiu-se, com auxílio de uma proveta, uma alíquota de 30 mL (pH pré-ajustado para 3,0) da água de produção para cada unidade experimental (placa de Petri) adicionando-se em seguida as quantidades pré-estabelecidas da solução de H_2O_2 padronizada (com KMnO_4 em meio ácido) e expostas à radiação UV proveniente de um reator com três lâmpadas fluorescentes brancas de 20 W cada, por um período de 5 horas.

A concentração de peróxido de hidrogênio nas unidades experimentais foi de: 0,84%; 1,64%; 2,43% e 3,19%.

A remoção de HPA pelo processo Foto Fenton foi avaliado através das respostas da medida de Hidrocarbonetos antes e após os experimentos.

Extração da Fração Oleosa

Os HPA foram extraídos do substrato (água) através de extração simples líquido-líquido utilizando 30 mL da amostra com três alíquotas de 6 mL de diclorometano (DCM) – (Merck) redestilado. Para cada alíquota, o funil de separação contendo a mistura foi agitado vigorosamente durante 5 minutos e colocado em repouso por 5 minutos para posteriormente ser recolhido o extrato e em seguida concentrado no rotaevaporador até um volume final de 5 mL.

Análise dos HPA

Os HPA foram avaliados antes e após o processo Foto Fenton na água de produção por espectroscopia de fluorescência no ultravioleta e visível. Com a finalidade de se obter o espectro de absorção dos compostos, registrou-se inicialmente, uma solução padrão de concentração 1 mg/L do mix de HPA (contendo 16 HPA).

RESULTADOS

A água de produção foi caracterizada apresentando: 0,93 mg/L de ferro; 0,04 mg/L de cobre; 0,79 mg/L de manganês; 0,05 mg/L de cádmio; 0,76 mg/L de chumbo; 0,02 mg/L de zinco e pH 7,9. Cromo e níquel não foram detectados. Devido ao teor de ferro encontrado na amostra o pH foi ajustado para 3,0 com ácido sulfúrico p.a. com a finalidade de promover a reação Foto Fenton Like após adição do peróxido de hidrogênio.

O espectro de absorção do Padrão de HPA com concentração de 1 mg/L está apresentado na Figura 1A e o espectro de absorção da água de produção na Figura 1.B.

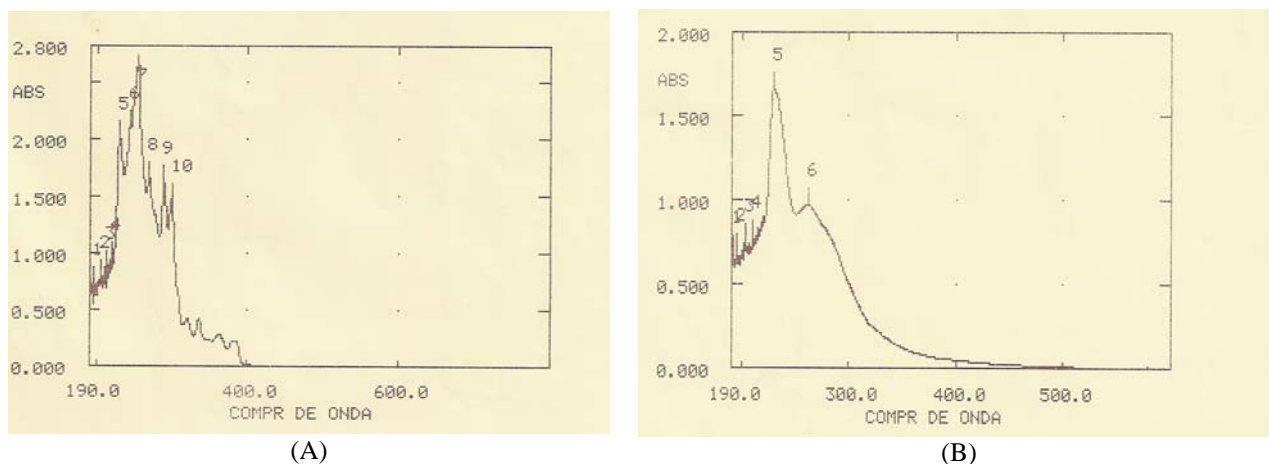


Figura 1: A) Espectro de absorção do Padrão de HPA (mix com 16 HPA), B) Espectro de absorção da água de produção

Pode-se observar que o maior pico obtido no espectro da água de produção em 230,5 nm (pico 5), também foi verificado no espectro de absorção do padrão de HPA (pico 5).

O espectro de absorção obtido após 5 horas de tratamento Foto Fenton Like usando peróxido 0,84%; 1,64%; 2,43% e 3,19%, estão apresentados nas Figuras 2A., 2B, 3A e 3B respectivamente.

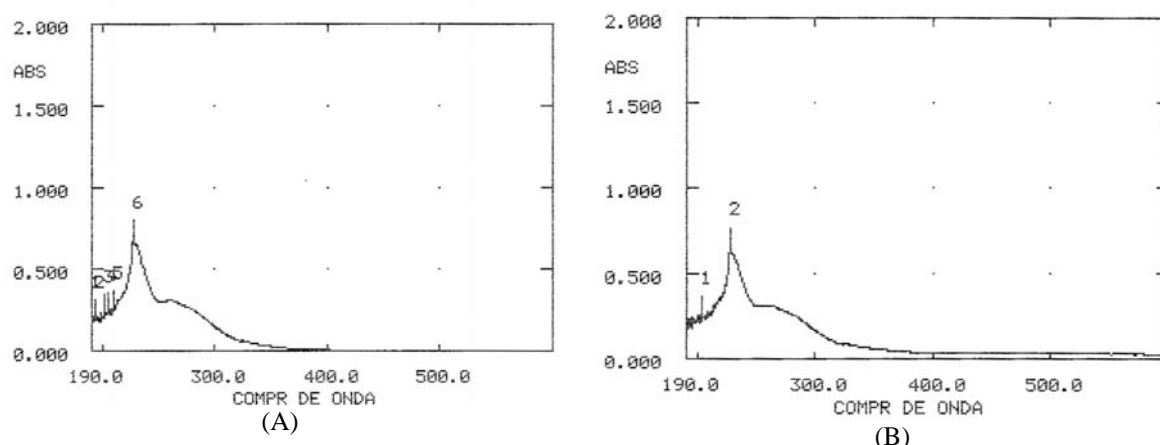


Figura 2: Espectro de absorção da água de produção após o tratamento com peróxido de hidrogênio A) 0,84%; B) 1,64%.

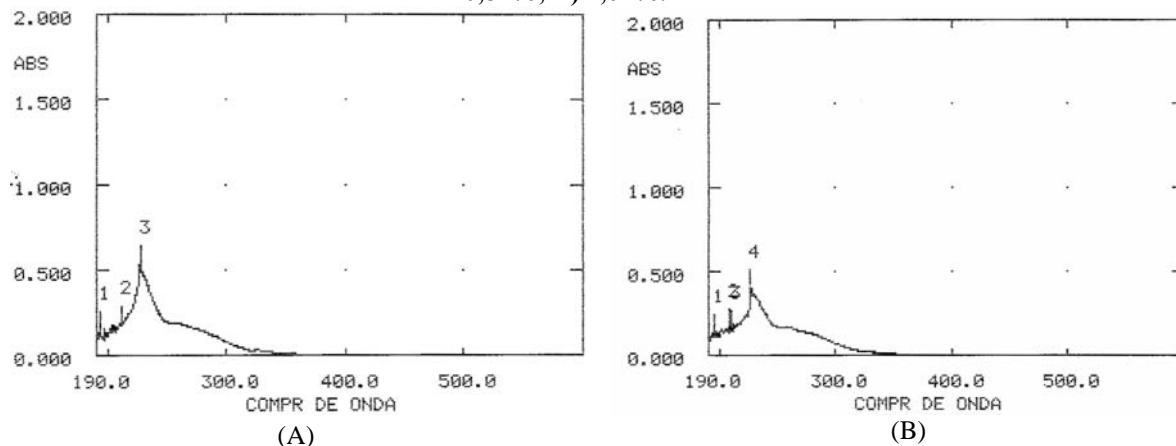


Figura 3: Espectro de absorção da água de produção após o tratamento com peróxido de hidrogênio A) 2,43% e B) 3,19%.



A redução na área relativa do espectro do óleo presente na água de produção demonstrou que o processo fotoquímico atuou na degradação de componentes aromáticos do óleo.

O percentual de degradação dos HPA utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (0,84%; 1,64%; 2,43% e 3,19%) em 5 horas de exposição à radiação UV proveniente de um reator com três lâmpadas fluorescentes brancas de 20 W cada, variou de 57,6% a 74,8% nas condições estudadas.

A maior remoção dos HPA foi obtida com o peróxido de hidrogênio 3,19%.

Outras concentrações serão estudadas a fim de se obter melhores resultados.

CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou que o processo Foto Fenton Like pode ser considerado como um processo alternativo para o tratamento de águas contaminadas com HPA, especialmente aquelas provenientes da extração de petróleo. O método apresentou viabilidade técnica na redução dos níveis gerais de HPA em solução assim como na redução do teor de compostos aromáticos no meio, chegando a obter uma remoção de HPA em torno de 74,8%.

Entre as concentrações analisadas no tratamento H_2O_2 /UV, a concentração de 3,19% de peróxido foi a de melhor eficiência.

A redução na área relativa do espectro do óleo presente na água de produção demonstrou que o processo fotoquímico atuou na degradação de componentes aromáticos do óleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA; AWWA; WEF Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 th edition. New York: American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, 2005.
2. DEZOTTI, M. Apostila do Curso da Escola Piloto: Técnicas de Controle Ambiental em efluentes líquidos – Processos Oxidativos Avançados. Escola Piloto Virtual, PEQ, COPPE, UFRJ, 2003.
3. DUARTE, C. L.; GERALDO, L. L.; P. JUNIOR, O. A.; BORRELY, S. I.; SATO, I. M.; SAMPA, M. H. O. Treatment of effluents from petroleum production by electron beam irradiation, *Radiation Physics and Chemistry* 71 (2004) 443–447
4. FENTON, H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc.* (65) 899-910, 1894.
5. GRIGSON, S. J. W.; WILKINSON, A.; JOHNSON, P.; MOFFAT, C. F.; McINTOSH, A. D. 2000 “Measurement of oilfield chemical residues in produced water discharges and marine sediments”, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 14(23), p.2210-2219, 1894.
6. KUSVURAN, E.; GULNAZ, O.; IRMAK, S.; ATANUR, O. M.; YAVUZ, H. I.; ERBATUR, O. Comparison of several advanced oxidation process for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *Journal of Hazardous Material*, v.B109, p.85-93, 2004.
7. PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitratos (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova*, v.23, n.6, p. 765-773, 2000.
8. YEH, C. K.-J., HSU, C.-Y., CHIU, C.-H., HUANG, K.-L. Reaction efficiencies and rate constants for the goethite-catalyzed Fenton-like reaction of NAPL-form aromatic hydrocarbons and chloroethylenes. *Journal of Hazardous Materials*, v.151, p.562–569, 2008.