



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO – UFERSA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS AMBIENTAIS E TECNOLÓGICAS – DCAT
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO – EP

CARLOS CLEOTON XAXÁ DA SILVA LIMA

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

MOSSORÓ – RN

2016

CARLOS CLEOTON XAXÁ DA SILVA LIMA

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

Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Campus Mossoró para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo, pelo Programa de Recursos Humanos – Prh 56 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

Orientador(a): Prof. Dr. André Luís Novais Mota – UFERSA

Co-Orientador(a): Prof.^a Dr.^a Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado – UFERSA

Mossoró – RN

2016

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

213a LIMA , CARLOS CLEOTON XAXA DA SILVA .
AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NO TRATAMENTO
DE EFLUENTES PREPARADO COM DIESEL VISANDO APLICAÇÃO
EM ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO / CARLOS
CLEOTON XAXA DA SILVA LIMA . - 2016.
66 f. : il.

Orientadora: André Luís Novais Mota .
Coorientador: Regina Célia de Oliveira Brasil
Delgado.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia de
Petróleo, 2016.

1. ÁGUA PRODUZIDA . 2. PROCESSOS OXIDATIVOS
AVANÇADOS . 3. REATOR FOTOQUÍMICO . 4. FOTO-FENTON
. I. Novais Mota , André Luís , orient. II. Brasil
Delgado, Regina Célia de Oliveira, co-orient. III.
Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

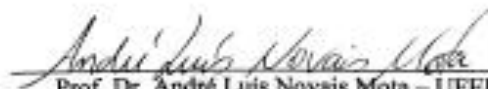
CARLOS CLEOTON XAXÁ DA SILVA LIMA

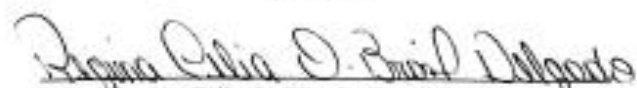
**AVALIAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES PREPARADO COM DIESEL VISANDO APLICAÇÃO EM
ÁGUAS PRODUZIDAS EM CAMPOS DE PETRÓLEO.**

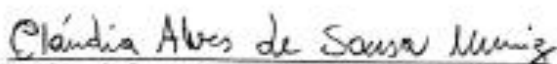
Monografia apresentada a Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA, Campus Mossoró para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo, pelo Programa de Recursos Humanos – Prh 56 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

APROVADO EM: 30/05/16

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. André Luis Novais Mota – UFERSA
Presidente


Prof.ª Dr.ª Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado – UFERSA
Primeiro Membro


Prof.ª Dr.ª Cláudia Alves de Sousa Muniz – Pesquisadora Visitante Prh/56 – UFERSA
Segundo Membro

Obrigado a todos os meus familiares e amigos mesmo não citados aqui, que tanto contribuíram para o meu sucesso, agradeço muito por acreditarem nesta realização. Serei a todos infinitamente grato.

A **Edione Xaxá da Silva**, minha mãe que sempre me apoiou em tudo, mesmo com todas as dificuldades nunca me deixou faltar nada. Por todos os conselhos e ensinamentos, mesmo nos piores momentos em que pensei em desistir sempre esteve do meu lado não me deixando falhar.

A **Gardênia Martins**, minha amiga/irmã e companheira de todas as horas, que sempre ficou do meu lado, me incentivando a trilhar meus caminhos e concluir este curso.

AGRADECIMENTOS

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis – ANP, dentro do Programa de Recursos Humanos –Prh56/UFERA pelo incentivo e investimento nos estudos da área de petróleo e gás natural.

Ao meu orientador o Prof. Dr. André Luís Novais Mota por toda paciência e confiança, por ter me aceitado como seu orientando, pela orientação e dedicação prestadas no desenvolvimento deste trabalho e por ter acreditado que eu era capaz de desenvolver esta obra.

À Prof.^a Dr.^a Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado por ter aceitado contribuir na elaboração desta monografia, sendo minha co-orientadora e pela sua amizade e forma de lidar com seus alunos.

À técnica do Laboratório de Fluidos de Perfuração e Completação da Ufersa Daianne Ariane Costa Ferreira, por toda ajuda e atenção dada momento de preparação dos fluidos.

Ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural – NUPGN da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, aonde minhas amostra de fluidos foram analisadas.

Agradeço fortemente a minha mãe Edione Xaxá da Silva que sem ela nada disso seria possível, pela sua confiança, força de vontade e palavras de encorajamento, em toda minha vida desde o meu nascimento até a finalização do meu curso e não esquecendo os próximos desafios futuros. Não poderia deixar de citar todos da minha família desde irmão, irmã, tias (os) por toda a força e ajuda me dado entre estes longos anos, passando pelo Bacharelado em Ciência e Tecnologia até a conclusão da tão sonhada Engenharia.

A meu pai José Carlos da Costa Lima que mesmo longe contribuiu com toda ajuda financeira, sem ele eu não teria concluído a primeira etapa da engenharia, o curso de Ciência e Tecnologia no Campus da UFERSA- Angicos.

Aos meus amigos de Mossoró em especial a Robson Albino (in memoria) que foi a primeira pessoa a me incentivar a pedir demissão do meu emprego e seguir em frente com os meus sonhos. Aqueles que desde o momento em que soube que passei ficaram ao meu lado, diretamente e indiretamente sempre me deram forças para começar e continuar o meu curso. Dentre vários destaco alguns: Rafaela Émmilly, Gardênia Martins, Amanda Tâmara, Givanilson Alves.

Agradeço a todos os amigos Angicanos que se tornaram irmãos, durante toda a minha jornada nos quase 6 (seis) anos de convivência, dentre eles: Naama Figueredo, Daphne Rodrigues, Diego Ramos, Miguel Martins, Paula Lima, Thamarah Targino, Silinha Medeiros, Thais Russiely, Bruna Ravana, Elis Eduarda e Evandro Batista pela amizade, companheirismo, força e ajuda na luta acadêmica do curso desde o tempo de C&T, onde sempre ficaram do meu lado nos momentos mais difíceis.

Aos meus professores que passaram um pouco dos seus conhecimentos para mim, contribuindo direta ou indiretamente com o meu crescimento pessoal e profissional durante esse curso.

A todos os meus colegas de curso de engenharia pelo convívio fraternal e familiar, que nos momentos mais difíceis conseguimos superar as dificuldades e chegar até os nossos objetivos, dentre eles: Rossana Sampaio, Monique Murielle, Guilherme Barbosa, Jorge Edson, Andréa Garcia, Amanda Santos, Adriana Sales e Alex Sileer.

Vi, vivi, curti e sobrevivi!!!

A todos, meus sinceros agradecimentos. Amo vocês.

“Às vezes a chave para progredir é reconhecer como dar o primeiro passo. Então você começa a sua jornada. Você espera pelo melhor. E você fica com isso, todos os dias. Mesmo que esteja cansado, mesmo que queira desistir, você não desiste. Porque você é um pioneiro. Mas ninguém nunca falou que seria fácil”.
(*Grey's Anatomy*)

Às vezes o esperado perde a importância diante do inesperado. A de se perguntar por que nos apegamos nas nossas esperanças? Por que o esperado é o que nos mantém firmes, em pé, parados. O esperado é só o começo, mas é o inesperado que muda nossas vidas!”
(*Grey's Anatomy*)

RESUMO

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 a 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. O crescente volume de águas produzidas resultante constitui-se em um perigo potencial para o meio ambiente. Nos últimos anos a indústria do petróleo vem tentando encontrar alternativas para tratar esses efluentes e atender a legislação vigente, em acordo com a norma 393/07 do CONOMA. Um dos métodos utilizados nesse tratamento são os Processos Oxidativos Avançados – POA que têm-se mostrado eficazes na degradação de compostos orgânicos, pois geram substâncias com elevado potencial de oxidação, capazes de degradar estes compostos. O presente trabalho contempla o desenvolvimento de um reator fotoquímico estudando 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, visando o tratamento da água produzida e sua contaminação por combustíveis, atuando na recuperação da mesma. Este reator permitiu empregar e avaliar uma fonte emissora de radiação (as lâmpadas fluorescentes de luz negra) para verificar o processo de degradação da matéria orgânica presente no efluente. Amostras foram coletadas durante os ensaios experimentais e analisadas com um Analisador de Carbono Orgânico Total (COT), os resultados que foram obtidos demonstraram um elevado percentual de degradação em certas condições levando a quase mineralização completa dos poluentes orgânicos.

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

ABSTRACT

In the process of exploration, production and oil processing is generated a large amount of liquid waste volumes, which can contaminate water and soil during the extraction process of the sedimentary basins. Much of this waste is water that is produced along with oil, arising from oil and gas extraction wells. The resulting increased volume of produced water constitutes a potential danger for the environment. In recent years the oil industry has been trying to find alternatives to treat these effluents and meet current legislation, one of the methods used in this treatment are advanced oxidation processes - POA have proven effective in degrading organic compounds, because they generate substances with a high oxidation potential capable of degrading these compounds. The present work describes the development of a photochemical reactor studying the degradation of hydrocarbons present in a synthetic wastewater prepared with diesel applied in the treatment via photo-Fenton process and waste Fenton containing dissolved organic compounds, aimed at application in the treatment of produced water and contaminated for fuel, working in the recovery of produced water. This reactor allowed to employ and evaluate a source of radiation the fluorescent black light. To check the degradation process of organic matter, samples were collected during experimental trials and analyzed with a total organic carbon analyzer (TOC), the results were obtained demonstrated a high percentage of degradation under certain conditions leading to almost complete mineralization of organic pollutants.

Keywords: Produced Water, Advanced Oxidation Processes, Reactor photochemical, photo-Fenton.

LISTAS DE GRÁFICO

Gráfico 1: Degradação da água produzida sintética a base de diesel, preparado com agitação magnética.....	57
Gráfico 2: Degradação da água produzida sintética a base de diesel, preparado com agitação vigorosa.	58
Gráfico 3: Degradação da água produzida sintética a base de diesel, pelo método feton.	59
Gráfico 4: Comparativo de percentual de degradação entre o efluente a e o efluente b.	60
Gráfico 5: Comparativo de percentual de degradação entre o efluente A (foto-fenton) e o efluente B (fenton).....	61

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de água produzida em diferentes regiões produtoras.	24
Tabela 2: Produção de petróleo e água produzida para o campos da bacia potiguar, no ano de 2013.	26
Tabela 3: Os principais compostos constituintes da água produzida.	27
Tabela 4: Sistemas típicos de processos oxidativos avançados.....	36
Tabela 5: Resultado da degradação da carga orgânica presente nos efluentes de água produzida sintética a base de diesel.....	56

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de migração do petróleo.	23
Figura 2: Esquema do contato óleo/água em formação armazenadora.	23
Figura 3: Produção de água global <i>onshore</i> e <i>offshore</i>	25
Figura 4: Fluxograma de estação de tratamento de água produzida de campos de produção..	29
Figura 5: Separador trifásico horizontal.	32
Figura 6: Esquema de floculação.....	33
Figura 7: Esquema de tratamento por lodos ativos, com tanques/lagoas areada.....	34
Figura 8: Representação esquemática do reator parabólico concentrador de energia solar.	41
Figura 9: Reator fotoquímico multi-lâmpadas.....	42
Figura 10: Esquema de reator solar do tipo filme descendente.....	43
Figura 11: Reagentes utilizados no reator fotoquímico.....	44
Figura 12: Visão geral (a) e interna (b) do reator tubular parabólico com lâmpadas fluorescentes de luz negra.....	45
Figura 13: Agitador magnético com água destilada e diesel.	47
Figura 14: Balão volumétrico para decantação.	47
Figura 15: Fase para descarte	47
Figura 16: Funil de bückner.	48
Figura 17: Papel de filtro.	48
Figura 18: Eletro bomba.	48
Figura 19: Phmetrotec – 3mp.	50
Figura 20: Amostra de pesagem (a) balança analítica (b) ferro ii pesado e diluído em água sintética.....	50
Figura 21: Peróxido de hidrogênio H ₂ O ₂ em 4 partes iguais.	50
Figura 22: Recipiente com efluente a base de diesel, depois da adição do peróxido de hidrogênio, no tempo a) 0 min. B) 15 min. C) 30 min. D) 45mi. E) 60min. E f) 90 min.	51
Figura 23: Visão geral (a) 3 ml de solução inibidora antes de adicionar a amostra (b) 7 ml de amostra de água sintética juntamente com a solução inibidora.....	52
Figura 24: Filtro (0,45 µm).....	53
Figura 25: Seringa para filtragem da amostra.	53
Figura 26: Amostras coletadas durante os ensaios experimentais.....	54

LISTA DE ABREVEATURAS E SILGAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AP	Água Produzida
A/O	Água /Óleo
API	American Petroleum Institute
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Analizador de Carbono Total
ETE	Estação de tratamento de Efluente
mg/L	Miligramas por litro
mM	Milésimo de MOL
nm	Nanómetro
O/A	Óleo/Água
POA	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Parte por milhão
TSS	Teor de sólidos suspenso
TOC	Total Organic Carbon
TOG	Teor de óleos e graxas
UN-RN/CE	Unidade de Negócios de Exploração e Produção do RN/CE
UV	Radiação Ultravioleta

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
1.2	OBJETIVOS	19
1.2.1	Objetivo Geral	19
1.2.2	Objetivos específicos	19
1.2.3	Organização do Trabalho	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	ÁGUA PRODUZIDA	21
2.2	ORIGEM/ EXTRAÇÃO DE ÁGUA PRODUZIDA	22
2.2.1	Características de volumes produzidos	24
2.2.2	Contaminantes	26
2.3	LESGILAÇÃO VIGENTE	27
2.4	TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA	29
2.4.1	Tratamento físico	32
2.4.2	Tratamento químico	32
2.4.3	Tratamento Biológico	33
2.5	MÉTODOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	34
2.5.1	Processos homogêneos	37
2.5.1.1	Processo Fenton H_2O_2/Fe^{2+}	38
2.5.1.2	Processo Foto-Fenton $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$	39
2.5.2	Reatores Fotoquímicos	41
3	MATERIAS E METÓDOS	44
3.1	DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA	44
3.1.1	Reagentes	44
3.1.2	Reator Fotoquímico	45
3.2	PREPARO DOS EFLUENTES SINTÉTICO	46
3.2.1	Efluente A	466
3.2.2	Efluente B	47
3.3	REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS NO REATOR	49
3.3.1	Metodologia operacional	49
3.3.2	Preparo das amostras – COT	52
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55

4.1	DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DO EFLUENTE A	56
4.2	DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DO EFLUENTE B.....	57
4.3	DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DO EFLUENTE B	59
4.4	COMPARATIVO DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE EFLUENTE NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES	60
4.5	COMPARATIVO ENTRE O PROCESSO FOTO-FENTON E A REAÇÃO DE FENTON.....	61
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	62
	REFERÊNCIAS.....	63

1 INTRODUÇÃO

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

De acordo com a norma técnica Standard Terminology Relating to Petroleum Products, and Lubricants – D 4175 09, da American Society for Testing and Materials (ASTM): “O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente em estado líquido, que também pode incluir compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos”. Os hidrocarbonetos (óleo e gás) são substâncias originadas 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).

Nas últimas décadas, devido aos níveis de progresso em escala mundial, houve um aumento na dependência do petróleo e de seus derivados para a manutenção da atividade industrial, entretanto as atividades de extração, transporte e refinamento de petróleo têm contribuído para a contaminação do solo e da água com petróleo em todo o planeta (LOPES E PIEDADE, 2010). Além disso, grande parte destes resíduos são águas produzidas juntamente com o petróleo, 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).

De acordo com Chagas *et al.* (2012), água produzida (AP) é o efluente resultante dos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento na produção de petróleo. O crescente volume resultante constitui-se em um perigo potencial para o meio ambiente. Os riscos ambientais associados à AP podem variar em função da composição da água, das características do local em que ela ocorre e da sua disposição final.

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.

O descarte da água produzida oriunda de poços, tanto *offshore* como *onshore*, era feita de acordo com os critérios estabelecidos pela resolução 357/05 do CONAMA. Contudo, a crescente preocupação com os impactos que a disposição da água produzida pode ocasionar no meio ambiente levou à criação da Resolução 393/07 do CONAMA, que especifica o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. 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 (MOTA, 2010a).

O descarte desse efluente é prejudicial ao meio ambiente, sendo assim indispensável um tratamento prévio. As técnicas utilizadas para o tratamento do efluente são método físico-químico, mecânicos e biológicos, como o custo do método físico e o custo dos produtos químicos para o tratamento químico das lamas é de capital elevada, a aplicação destes métodos é limitada (AHMADUN *et al.*, 2009).

A AP destinada ao tratamento, pode conter concentrações de óleo que variam de 50 a 5000 ppm, elevado teor de salinidade (entre 40.000 e 150.000 mg/L de NaCl) e pode conter teor de sólidos suspenso (TSS) variando entre 5 a 2000 ppm. Além disso, podem também estar presentes micro-organismos e gases dissolvidos, como o gás carbônico e sulfídrico (KUNERT, 2007 *apud* MELO, 2013).

Devido, principalmente, à complexidade dessas AP, normalmente os métodos atuais de tratamento não são possíveis remover componentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos. Por outro lado, o tratamento biológico é um método de baixo custo para a remoção e suspensão de compostos de campo de petróleo de águas residuais em instalações de extração em terra. Em instalações de extração *offshore*, devido a limitações de espaço, são preferidos tecnologias de tratamento físico-químicas compactas.

Dentre as técnicas convencionais os Processos Oxidativos Avançados (POA), vêm se destacando como uma alternativa eficiente para o tratamento de água produzida nos poços de petróleo. O POA baseia-se na 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 (MOTA, 2010a).

O processo Foto-Fenton é uma opção de POA, na qual utiliza radiação UV na reação, empregando reatores fotoquímicos. Este processo emprega o peróxido de hidrogênio para a formação espontânea de radicais livres na presença de íons ferrosos (Fe^{2+}), sendo este oxidado a íons férricos (Fe^{+3}). Verifica-se que na presença de luz ocorre a regeneração dos íons férricos para íons ferrosos (YAVUZ, 2006). Neste contexto, o processo Foto-Fenton, tem sido aplicado a sistemas aquosos e tem se mostrado capaz de mineralizar toda a matéria orgânica presente no meio, resultando em gás carbônico e água (SILVA, 2002b).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo utilizar a técnica de tratamento POA Foto-Fenton para degradação de hidrocarbonetos presente em efluentes sintético visando a aplicar em água produzida em campos de petróleo.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Preparar efluentes sintéticos utilizando o diesel via processo Foto-Fenton;
- Utilizar processo oxidativo avançado (POA) no tratamento do fluido sintético, visto que esse método apresenta grande potencial aplicado no tratamento de águas e efluentes devido à sua alta eficiência na oxidação de contaminantes orgânicos.
- Tratar o fluido sintético através de um reator fotoquímico, analisar amostras coletadas durante os ensaios experimentais em um analisador de carbono orgânico total (COT), com o propósito de verificar o processo de degradação da matéria orgânica, comparar e discutir acerca dos resultados.

1.2.3 Organização do Trabalho

O presente trabalho foi desenvolvido com base em uma pesquisa bibliográfica sobre a temática abordada, baseada em literaturas específicas da área, e na realização de experimentos

de tratamento em água produzida sintético. A organização deste trabalho foi elaborada de acordo com o seguinte:

- O capítulo 1 contém a introdução e objetivos desse estudo.
- No capítulo 2, a fundamentação teórica que dará suporte ao método estudado, no qual serão usados para o tratamento do efluente, os métodos oxidativos avançados e estudos já analisados por alguns pesquisadores, enfatizando o método Fenton e Foto-Fenton, que é o método usado neste trabalho.
- No capítulo 3, são apresentados os materiais e métodos usados no tratamento da água.
- No capítulo 4, serão apresentados os resultados e discussões.
- No capítulo 5, serão apresentadas as considerações finais deste trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Na indústria de petróleo, a geração de efluentes é inevitável, destacando a quantidade de águas residuais gerada em todas as etapas do processo de produção: extração, transporte e refino. Na extração, uma quantidade considerável de água é injetada nos poços visando aumentar a pressão, além de que em alguns casos já existem uma grande quantidade de água misturada ao próprio óleo.

A proporção água/óleo (A/O) aumenta com a idade do poço atingindo em alguns casos a proporção de mais 90% de água, no caso do Rio Grande do Norte os poços que estão em produção se encontram no fim da sua vida produtiva, tendo conseqüentemente uma grande produção de água.

Para Chagas *et al.* (2012) o crescente volume resultante constitui-se em um perigo potencial para o meio ambiente. Os riscos ambientais associados à AP podem variar em função da composição da água, das características do local em que ela ocorre e da sua disposição final. Podendo ocorrer poluição em rios, mar, lagos, contaminação em aquíferos e do solo, danos à flora e à fauna.

Estimava-se um volume de AP produzido no mundo, em 2011, em 260 milhões de barris por dia. No Brasil, a produção aproximada de AP é de 3,8 milhões de barris por dia (NUNES, 2010 *apud* MOTTA *et al.*, 2013).

2.1 ÁGUA PRODUZIDA

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

AP é o efluente resultante dos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento na produção de petróleo. De acordo a Resolução CONAMA 393/07 água de processo ou de produção ou água produzida: é a água normalmente produzida junto com o petróleo.

As águas produzidas são consideradas como um subproduto da produção de petróleo. Entretanto, pelas características são um efluente da indústria do petróleo e como tal devem ser tratadas e descartadas.

Segundo Ahmadun *et al.* (2009) a água produzida é considerada um desperdício nos campos petrolíferos, um resíduo ou mercadoria e seu tratamento tem um custo. Para gerenciar este efluente deve-se seguir uma hierarquia de três níveis de prevenção da poluição:

1. Empregando tecnologias para minimizar a produção de água produzida,
2. Reutilização e reciclagem,
3. Se nenhuma dessas opções é prática, a eliminação/descarte é a opção final.

Existem várias opções disponíveis para a utilização das AP, que podem ser utilizados pelas empresas do setor de petróleo e gás (GOMES, 2014a):

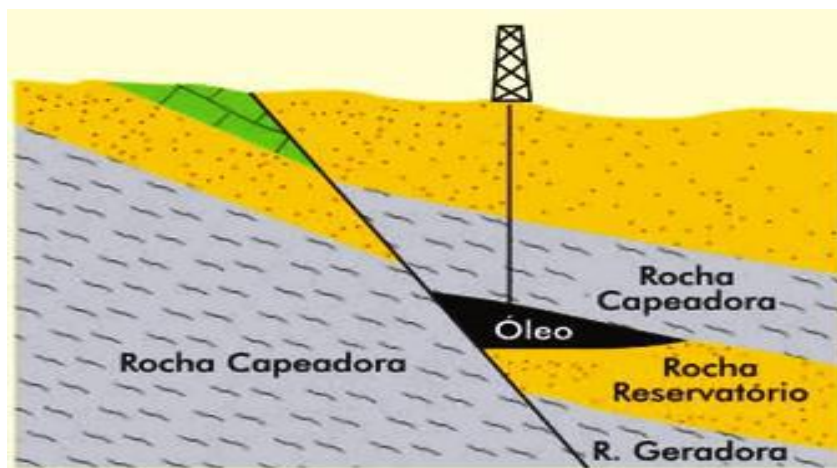
- Injeção: Injeção de água produzida na mesma formação a partir da qual o óleo é produzido ou tratar a formação de outro poço com essa água;
- A quitação: tratamento de água produzida para atender *onshore* ou *offshore* regulamentados para descarte;
- Reutilização na exploração de petróleo e gás: tratar a água produzida para atender as qualidades exigidas para usá-lo em operações habituais de campos;
- Consumo em uso benéfico: tratamento de água produzida para atender a qualidade necessária para o uso benéfico, usando para irrigação, pastagens restauração, gado e animais para consumo.

2.2 ORIGEM/ EXTRAÇÃO DE ÁGUA PRODUZIDA

A origem básica da AP juntamente com o petróleo está relacionada às condições ambientais existentes durante a gênese deste óleo. Um ambiente geológico marinho ou lacustre, em que tenha havido intensa deposição de matéria orgânica, associada com posterior soterramento, e condições físico-químicas apropriadas tende a reunir os condicionantes necessários para o aparecimento do petróleo nas rochas matrizes (SOARES, 2013).

O petróleo gerado migra para rochas permeáveis adjacentes que, trapeadas estruturalmente por rochas impermeáveis, resultam em acumulações nas rochas reservatório (Figura 1). Durante milhares de anos o petróleo se concentra, segregando-se da água, mas, mantendo muitas vezes, contato com o aquífero. A produção de petróleo e de água ocorre quando a rocha reservatório portadora do óleo é colocada em contato com a superfície, por meio de poços de petróleo (SILVA *et al*, 2005).

Figura 1: Esquema de migração do petróleo.

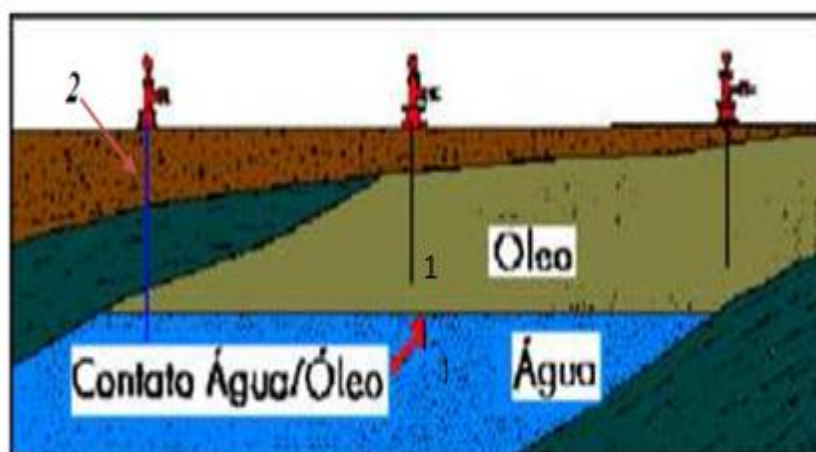


Fonte: *PetroGasNews* – Geologia do Petróleo (2011).

Os poços são perfurados com base em estudos da estrutura geológica, de modo que a quantidade de água produzida a princípio seja pequena. Em virtude da produção, pode ocorrer o movimento do contato óleo/água (O/A) inicialmente existente no reservatório. A água começa a alcançar os poços produtores (SILVA *et al*, 2005).

Rosa *et al.* (2006 *apud* CARVALHO, 2011) relatam outro fator complicador para formação da água produzida: o mecanismo de influxo de água. Quando a formação armazenadora do óleo ou gás está conectada diretamente com um grande aquífero, poderá ocorrer a elevação do contato água/óleo (A/O) (cone de água) e, conseqüentemente, um aumento na razão (A/O). Inicialmente a razão A/O cresce de forma contínua, inicialmente pelos poços situados nas partes mais baixas da formação rochosa (Figura 2).

Figura 2: Esquema do contato óleo/água em formação armazenadora, onde: 1 representa a água de formação presente no reservatório de óleo (água conata) e 2 representa a água injetada nos poços para viabilizar os métodos convencionais de recuperação de petróleo.



Fonte: adaptado de Carvalho (2011).

2.2.1 Características de volumes produzidos

Entre 2001 e 2011, a produção mundial de petróleo aumentou em 12%, passando de 74,77 milhões para 83,58 milhões de barris por dia. No Brasil nesse mesmo período, o aumento foi ainda mais significativo: ultrapassou 60%, passando de 1,34 milhões para 2,19 milhões de barris por dia (BP, 2012). A produção brasileira está mais concentrada nos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo que detém, aproximadamente, 74% e 15% do total, respectivamente (ANP, 2012).

Só no ano de 1998 foram produzidos $9,3 \times 10^6 \text{ m}^3$ de água de produção na bacia de campos, maior produtor nacional de petróleo. Estimava-se um volume de AP produzido no mundo, em 2011, em 260 milhões de barris por dia, considerando-se a produção mundial de óleo em 83,58 milhões de barris de por dia, conforme BP (2012). Só na China são produzidos 50 milhões de toneladas de água produzida por ano.

Segundo dados da *International Association of Oil & Gas Producers* – OGP (2002) o volume de água produzida é crescente e com o tempo, podendo chegar a 10 (dez) vezes o volume de óleo produzido. A Tabela 1 ilustra a quantidade de água produzida nas diferentes regiões produtoras no mundo.

Tabela 1: Quantidade de água produzida em diferentes regiões produtoras.

Pais	Quantidade de água de produção	Fonte Produtora
Estados Unidos (Campos, Nóbregas e Sant'anna Jr, 2001)	330 mil m ³ /dia	Campos petrolíferos <i>onshore</i>
Omã – Emirados Árabes Unidos (Mansour e Mushataque, 2007)	330 mil m ³ /dia	Campos petrolíferos <i>onshore</i>
Brasil – Bacia Potiguar (Ramalho, 2008)	80 mil m ³ /dia	Campos petrolíferos <i>onshore</i>

Fonte: OGP (2002).

Um campo novo pode produzir de 5% a 15% em volume de água, à medida que os poços se esgotam, essa água pode atingir uma faixa de 75% a 90% em volume. Isto ocorre devido à maior injeção de água (vapor e líquida), para recuperação dos poços maduros (ROSA *et al.*, 2006).

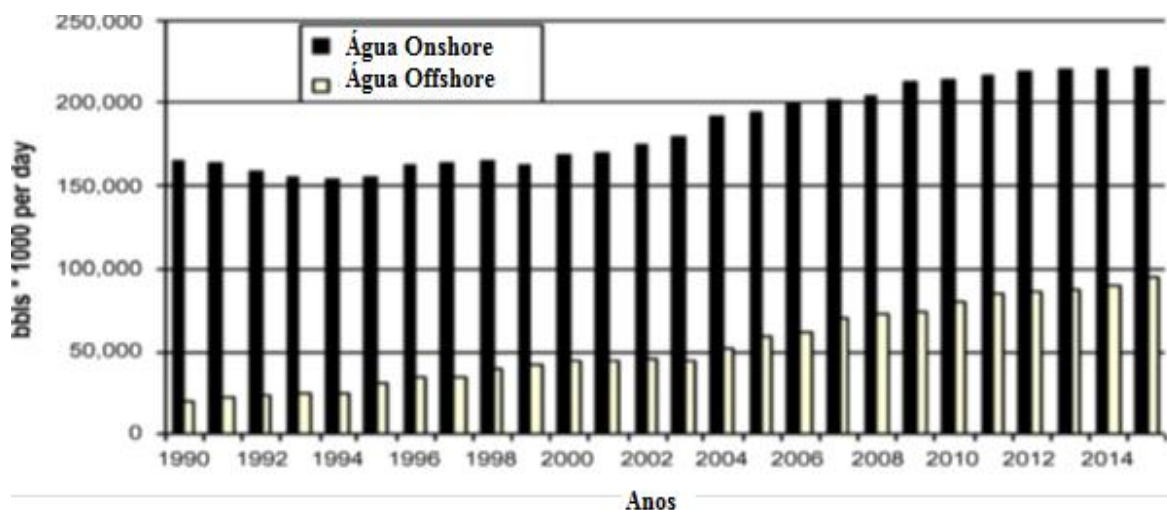
Segundo Siqueira (2005 *apud* CARVALHO, 2011) uma parcela significativa dos campos produtores de hidrocarbonetos no Brasil é considerada como campos maduros, ou seja, em fase de declínio (maior produção de água). Neste contexto, encontram-se as bacias exploradoras principalmente nos estados da Bahia, Rio Grande do Norte, Sergipe e Espírito Santo.

A Figura 3 mostra a produção de água *onshore* e *offshore* desde 1990, e estimativa entre 2009 e 2015. No Brasil, a produção aproximada de AP é de 3,8 milhões de barris por dia (MENDES, 2012).

Segundo Gomes (2014a), os maiores quantitativos de geração de água produzida nas bacias sedimentares brasileiras são observados nas Bacias de Campos, no litoral do estado do Rio de Janeiro, Espírito Santo, no estado de mesmo nome, e Potiguar, no Rio Grande do Norte.

Destaca-se, no entanto, que o volume de água de produção verificado na Bacia de Campos está associado ao elevado número de campos de produção de óleo e gás presentes nesta região (46 em 2013).

Figura 3: Produção de água global *Onshore* e *Offshore*.



Fonte: Ahmadun *et al.* (2009).

A Tabela 2 contém dados de produção de petróleo e água dos campos da Bacia Potiguar no ano de 2013.

Tabela 2: Produção de petróleo e água produzida para os campos da Bacia Potiguar, no ano de 2013.

Bacia	Campo	Início da produção	Produção de Petróleo (m³)	Produção de Água (m³)
Potiguar	Agulha	30/06/1979	16.865,19	66.706,91
	Arabaiana	06/08/2002	8.639,11	4.337,59
	Aratum	31/03/1987	12.601,07	258.901,39
	Cioba	16/03/2007	31.715,40	310,32
	Oeste de Ubarana	01/05/1999	5.755,11	8,3
	Pescada	01/05/1999	16.896,54	692,58
	Serra	28/02/1997	226.210,92	782.625,21
	Ubarana	30/06/1976	111.892,56	23.934,15
Total			417.974,83	1.137.516,45

Fonte: adaptado de Gomes (2014a).

No Brasil, no ano de 2013, foi descartado no mar cerca de 123 milhões de m³ de água de produção, volume superior ao de óleo produzido (aproximadamente 107 milhões de m³). Os empreendimentos localizados na Bacia de Campos foram responsáveis pelo descarte de 97% deste quantitativo e 87% da produção total de petróleo para o mesmo ano (GOMES, 2014a).

2.2.2 Contaminantes

A qualidade da AP esta intimamente ligada à composição do petróleo. Os contaminantes podem ser influenciados pelos seguintes fatores de forma significativa: as características físicas, químicas e biológicas da água, a formação geológica e a localização geográfica do reservatório (MOTTA *et al.*, 2013). Além do volume, sua composição, ou qualidade, também pode variar consideravelmente. A Tabela 3 mostra os principais compostos constituintes da AP.

A composição da AP é dependente do óleo cru ou gás natural que estão sendo produzidas e inclui geralmente uma mistura de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos, água, sólidos dissolvidos ou suspensos, tais como a areia ou de sedimentos finos, e aditivos injetados na formação em consequência das atividades da exploração e da produção (GOMES, 2009b).

Tabela 3: Os principais compostos constituintes da Água produzida.

Compostos:	
Óleos	Micro-organismos
Minerais dissolvidos da formação	Metais pesados
Alta salinidade	Sólidos da produção
Partículas de óleo em suspensão;	Gases dissolvidos
Produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção	E algumas vezes radioatividade.

Fonte: adaptado de Motta (2013).

Os teores de sais dissolvidos encontrados nessas águas são extremamente variáveis, três a quatro vezes, superiores aos normalmente existentes na água do mar. As AP são, também, mais ricas em cálcio do que em magnésio e geralmente têm pH menor que 7.

Essa variação da composição/qualidade da AP pode afetar diretamente no tratamento empregado, necessitando constantes ajustes. Um bom exemplo é a AP na UM- RN/CE, uma única Estação de tratamento de Efluente (ETE) desta unidade recebe efluentes de 48 poços (*Onshore e Offshore*) o que leva a grandes variações na qualidade da água resultando em um complicador aos futuros processos de tratamento (CARVALHO, 2011).

Além da contaminação da água, o petróleo e seus derivados podem contaminar o solo requerendo um processo efetivo de remediação. A remediação do solo é um dos maiores desafios encontrados por técnicos e pesquisadores (MOTA, 2010a).

2.3 LESGILAÇÃO VIGENTE

Diversas variáveis determinam os impactos que a água produzida irá causar no meio ambiente. Dentre estas, incluem-se, principalmente, as propriedades físicas e químicas dos seus constituintes, temperatura de descarte, bem como seu teor de matéria orgânica dissolvida.

Sobre o gerenciamento, tratamento e padronização da água produzida e seu descartes no ambiente, não existem muitas regulamentações específicas aplicáveis, apesar dos grandes volumes gerados deste efluente e do seu potencial de danos ao meio ambiente. A Lei 9.478/97, conhecida como Lei do Petróleo, dispõe sobre a Política Energética Nacional, as atividades relativas ao monopólio de petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética, órgão de assessoria e consulta da Presidência da República, com atribuição de

propor políticas para o setor petrolífero, e a Agência Nacional do Petróleo (ANP), atualmente denominada Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (GOMES, 2014a).

A ANP como órgão regulador da indústria do petróleo tem o papel de promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas integrantes do setor, podendo ainda atuar e aplicar sanções administrativas em decorrência do seu poder de polícia administrativa.

Á 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, específica o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. É a única resolução voltada especificamente para a regulamentação dos padrões e práticas relacionadas à água produzida.

Entretanto, a mesma dispõe exclusivamente sobre o descarte contínuo deste efluente em plataformas marítimas de óleo e gás natural, não sendo aplicável a outros empreendimentos da mesma natureza, porém realizados *onshore*. Esta resolução estabelece que o descarte deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas (TOG) de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (MOTA, 2010a).

Caso haja descarte de água produzida com valores de TOG acima do limite máximo diário estabelecido, deverá haver comunicação imediata ao órgão ambiental. Já para situações onde a média mensal fique acima de 29 mg/L, deverá ser elaborado um relatório de não conformidade para encaminhamento ao órgão ambiental com a identificação e justificativa do ocorrido (CONAMA, 2007).

Ao entrar em contato com o ambiente marinho a água produzida passa por diversos processos químicos, físicos e biológicos, conhecidos como intemperismo que isolados ou conjuntamente contribuem para redução dos efeitos desta, bem como diminuem seu potencial de toxicidade para os organismos. Dentre os principais processos, destacam-se a diluição, dispersão, volatilização de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, reações físico-químicas, adsorção sobre material particulado, sedimentação e biodegradação (NIU *et al.*, 2011 *apud* CARVALHO, 2011).

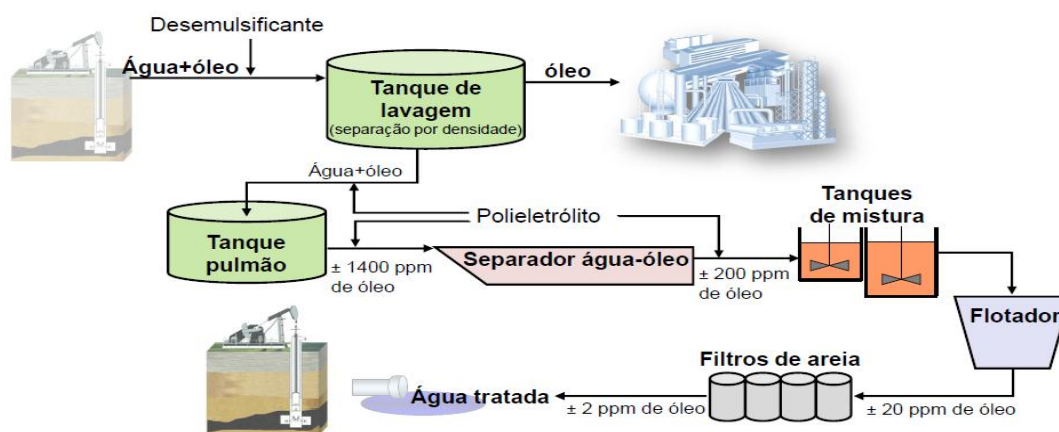
Neffet *et al.* (2006 *apud* CARVALHO, 2011) relatam que apenas as frações mais leves de constituintes orgânicos aparecem na água de produção, visto que as frações mais pesadas são retidas durante o processo de separação do óleo.

2.4 TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

A alternativa a ser adotada para tratamento e destino da AP depende de vários fatores, tais como: localização da base de produção, legislação, viabilidade técnica, custos e disponibilidade de infraestrutura e de equipamentos.

As estações de tratamento de águas residuárias (ETAR), que no Brasil são frequentemente designadas por Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), consistem em locais destinados ao tratamento de águas tanto de origem doméstica quanto de origem industrial. Em uma ETE, as águas residuárias passam por vários processos de tratamento com o objetivo de separar e diminuir a quantidade de materiais poluentes presentes (Figura 4). Muitas vezes, são necessários vários processos de tratamento de um efluente para o seu enquadramento nos padrões estabelecidos pela legislação ambiental.

Figura 4: Fluxograma de estação de tratamento de água produzida de campos de produção.



Fonte: Notas de Aulas, Mota (2013).

O tratamento da água de produção antes do descarte remove sólidos e líquidos não-aquosos dispersos, incluindo óleo disperso, sólidos suspensos e partículas bacterianas, assim

como a maior parte de hidrocarbonetos voláteis e gases corrosivos, como o gás carbônico (CO₂) e o ácido sulfídrico (H₂S) (GOMES, 2014a).

Algumas tecnologias vêm sendo desenvolvidas buscando um gerenciamento mais adequado da AP. No caso da produção *offshore*, uma alternativa a ser disseminada, em futuro próximo, são os sistemas submarinos de separação de AP. Nessa tecnologia, a água é separada do óleo no fundo do mar, logo na saída do poço. Em seguida, a AP é reinjetada em outro poço, não chegando, portanto, à superfície.

Entre as suas vantagens está a de evitar com que o sistema de tratamento de água seja feito no convés da plataforma, o que elimina, assim, a instalação de vasos de grande volume e de peso em uma área em que a disponibilidade de espaço é um aspecto extremamente importante para a operação do empreendimento (VEIL *et al.*, 2004 *apud.* MOTTA *et al.*, 2013).

A escolha do tratamento que será usado depende dos compostos que deseja retirar, que por sua vez depende da finalidade escolhida para água produzida. Os objetivos para realizar os tratamentos na água produzida podem ser:

- Remoção de óleo sob as formas dispersas;
- Remoção de compostos orgânicos solúveis;
- Desinfecção para remoção de bactérias e algas;
- Remoção de sólidos, turbidez e areia;
- Remoção de gases dissolvidos;
- Sulfatos, nitratos e agentes de incrustação;
- Abrandamento, para remoção de dureza em excesso;
- Remoção de compostos diversos e ajuste de adsorção de sódio (MOTTA *et al.*, 2013).

Esses processos de tratamento podem ser por meio:

- **Físicos:** É o método de separação pelas forças físicas. Foram os primeiros métodos a serem utilizados, conhecidos por processos físicos. Exemplos: floculação, sedimentação, flotação, filtração etc.
- **Químicos:** Métodos de tratamento no qual a remoção ou conversão dos contaminantes é provocada pela adição de reagentes químicos, conhecidos por processos químicos. Exemplos: Precipitação, adsorção, desinfecção, coagulação etc.

- **Biológicos:** Métodos de tratamento no qual a remoção dos contaminantes é feita pela atividade biológica, conhecidos por processos biológicos. O tratamento biológico é usado para remover as substâncias orgânicas biodegradáveis.

As etapas dos tratamentos podem ser primárias, com uso de separadores gravitacionais; secundária, engloba os processos de neutralização, coagulação química seguida por sedimentação, e processos de filtração e flotação; terciárias podendo ser de origem biológica ou física, incluído uso de lodos ativados, lagoas areadas, filtros biológicos, lagoas de estabilização, torres de oxidação, filtração, adsorção em carvão ativo e osmose reversa (MORAIS, 2015a).

Os hidrociclones e a flotação são os processos de separação O/A mais utilizados pela indústria do petróleo. A flotação procura recuperar o resíduo de óleo através de separação gravitacional, enquanto que os hidrociclones aceleram esse processo através da força centrífuga (THOMAS, 2004).

Os separadores gravitacionais são frequentemente utilizados para separação do óleo livre e dispersos da água, mas à medida que o tamanho das gotas diminui, esta técnica de separação se torna muito ineficiente. Normalmente, para remoção do óleo emulsificado é utilizada a técnica da flotação auxiliada pela quebra da emulsão com adição de coagulantes e/ou polímeros floculantes (ELLIS e FISCHER, 1973 *apud* GOMES, 2007c).

Nas etapas ditas como primárias os fluidos produzidos (óleo, gás e água) irão passar por um separador gravitacional podendo ser bifásico ou trifásico, atuando em série ou paralelo, conforme Thomas (2001). Nos separadores bifásicos ocorrerá a separação líquido/gás e no trifásico ocorre também a separação gás/óleo/água, com as separações ocorrendo devido à ação da gravidade, separação inercial, aglutinação das partículas e forças centrífugas. Ao sair do separador a água é enviada para um vaso desgaseificador que irá remover o gás ainda presente no líquido, em seguida será enviada para um separador água/óleo, sendo os flotadores e hidrociclones os mais utilizados na indústria do petróleo.

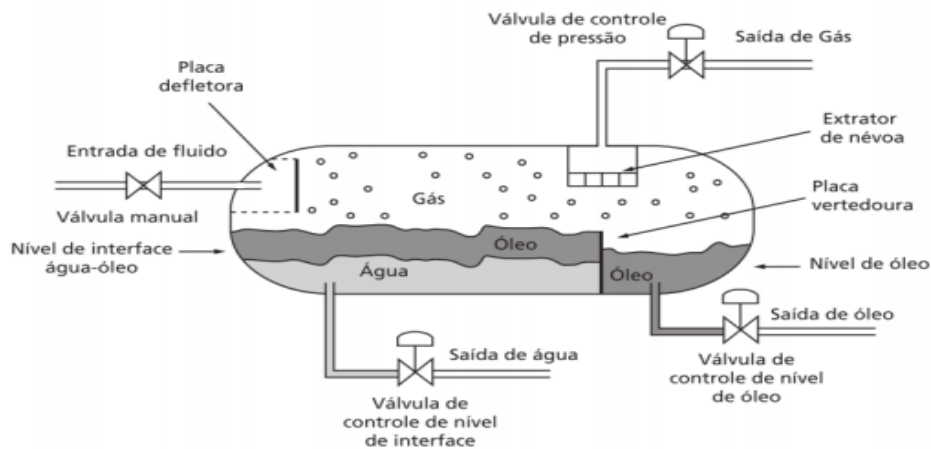
Na flotação ocorre a recuperação do resíduo de óleo através de separação gravitacional em tanques, a partir de ar dissolvido ou disperso injetados no tanque que causam a redução da densidade das partículas de óleo fazendo-as flutuar. Nos hidrociclones este processo é mais acelerado, a água oleosa é introduzida sob pressão tangencialmente no trecho de maior diâmetro, sendo direcionada em fluxo espiral para o trecho de menor diâmetro forçando os componentes mais pesados (água e sólidos) contra as paredes (THOMAS, 2001).

2.4.1 Tratamento físico

É o método de tratamento de efluentes mais utilizados em refinarias. Os separadores gravitacionais consistem no tratamento primário característico para os efluentes de processos e para o sistema de esgoto das águas oleosas, os separadores são projetados de acordo com os critérios do API (*American Petroleum Institute*). Nesse tipo de separador, o óleo se acumula na superfície e os sólidos pesados seguem para o fundo, sendo a remoção do óleo sobrenadante e da lama de fundo removidos periodicamente (Figura 5) (TEIXEIRA, 2004).

Os separadores gravitacionais, baseado nos princípios de sedimentação, não têm a capacidade de separar os óleos emulsionados presentes nos efluentes. Para remoção do óleo emulsionado é preciso quebrar a emulsão formada para, então, permitir a coalescência das gotas de óleo. Após a coalescência, o óleo poderá ser separado por métodos gravitacionais. Para quebrar as emulsões são empregados reagentes químicos desestabilizantes (tensoativos ou surfactantes) (PEREIRA, 2011).

Figura 5: Separador trifásico Horizontal.



Fonte: Thomas, (2001).

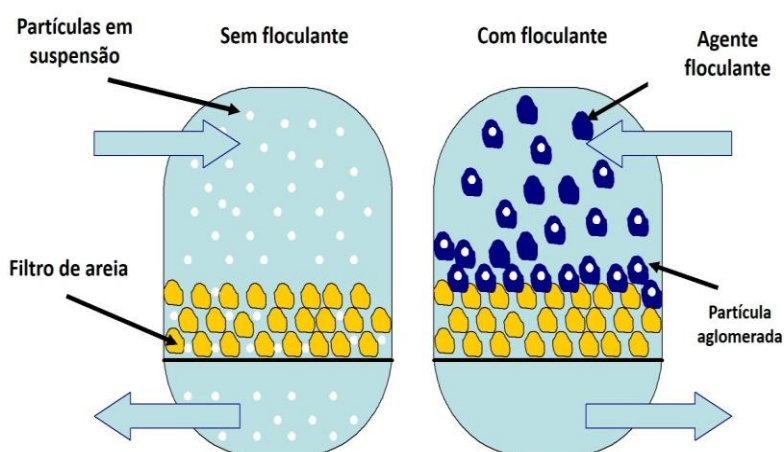
2.4.2 Tratamento químico

Na Coagulação e Floculação Química consiste a adição de um reagente químico (agente coagulante/floculante) ao efluente de forma a promover a precipitação das partículas de sujeira. Os agentes floculantes mais usados são: sulfato de alumínio, cloreto férrico e cloreto de alumínio (Figura 6) (PEREIRA, 2011).

Em alguns casos, substâncias naturalmente presentes nos efluentes (como bicarbonato de cálcio e carbonato de magnésio), podem formar precipitados, agindo como promotores de floculação. É feita um controle do pH do efluente numa faixa apropriada, ocorrendo a reação de floculação, cujos produtos (insolúveis) se aglomeram na forma de flocos (MORAIS, 2015a).

Durante o processo de aglomeração, essas partículas se associam a outros materiais em suspensão ou coloidais. O floco aumenta de tamanho, sua densidade se eleva e eles precipitam, levando consigo qualquer material insolúvel que tenha sido “aprisionado” durante a etapa de crescimento.

Figura 6: Esquema de floculação.



Fonte: NaturalTec – Tratamento de Água e meio Ambiente (2014).

Polietetrólitos podem ser usados para apressar o processo de floculação. A floculação é efetiva na redução da quantidade de material em suspensão presentes nos efluentes (reduz a turbidez). O conteúdo de óleo pode ter seu grau de solubilidade reduzido.

2.4.3 Tratamento Biológico

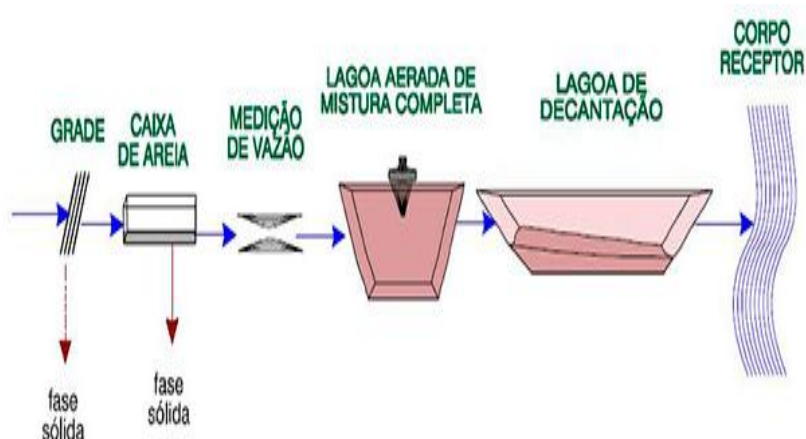
Os compostos fenólicos são considerados os principais contaminantes deste tipo de efluente, assim como os hidrocarbonetos. Contudo, se a toxicidade for muito elevada, pode prejudicar o tratamento biológico. Segundo Carvalho (2011) normalmente, o tratamento biológico é feito por três processos distintos:

- Lagoa de oxidação: requerem grandes áreas para sua construção, mas constituem um processo de baixo custo. Possuem um longo tempo de residência (de até 180 dias) e requer a

remoção periodicamente das algas mortas. No entanto, já existem lagoas com tempo de residência de três dias e que produzem efluentes de alta qualidade;

- **Lodos Ativados:** é basicamente o mesmo processo das lagoas de aeração forçada, porém com maior concentração de microrganismos, o que acelera a decomposição da matéria orgânica, e possui mais equipamentos. O processo consiste de um tanque aerado (tanque onde ocorrem as reações e os processos de (bio) degradação ou depuração da matéria orgânica presente) que contém microrganismos numa mistura esgoto-lodo ativado, seguido por um tanque de decantação. O efluente líquido passa por clarificador, onde serão removidos os sólidos (Figura 7).
- **Filtração Biológica:** Nesse processo, microrganismos ativos, previamente selecionados, são concentrados e formam uma camada de limo sobre superfície de pedras ou plástico, em um tanque aberto que tem o fundo perfurado.

Figura 7: Esquema de tratamento por Lodos ativos, com Tanques/Lagoas Areada.



Fonte: NaturalTec – Tratamento de Água e meio Ambiente (2014).

2.5 MÉTODOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A poluição ambiental pode, sem dúvida nenhuma, ser hoje em dia apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Isso é decorrente, não apenas de um, mas de uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais, a ineficiência da legislação e a falta de consciência ambiental.

Felizmente, nos últimos anos tem sido observada uma tendência de mudança. Uma série de estudos científicos e o próprio histórico dos passivos existentes são utilizados como uma importante ferramenta no desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento e mesmo na implantação de processos/ações ambientalmente corretas (TEIXEIRA, 2004).

O tratamento de efluentes é um assunto de extremo interesse devido à magnitude dos impactos que são causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos. Assim, tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas petrolíferas em buscar alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino da água produzida.

Muitos são os métodos de tratamento de águas, mas a maioria, como a flotação, filtração e adsorção com carvão ativo são métodos físicos e químicos de separação não destrutivos, ou seja, eles apenas retiram os poluentes e o transferem para outros lugares, gerando com isso, depósitos concentrados.

De acordo com Mota (2003c) em águas contaminadas com altas concentrações de substâncias orgânicas não biodegradáveis, onde um tratamento biológico de água não é possível, os processos oxidativos avançados (POA) surgem como alternativa para o tratamento, pois são capazes de gerar radicais hidroxilas altamente oxidantes, os quais podem reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, degradando-os e resultando em sua completa mineralização, obtendo com produto CO_2 e H_2O ou resultando em produto mais biodegradáveis.

Os Processos Oxidativos Avançados são tecnologias caracterizadas pela geração de radicais hidroxila, substâncias altamente reativas e não-seletivas, empregada na degradação de compostos orgânicos tóxicos presentes em um meio (como efluentes e solos). A destruição os poluentes e a não geração de resíduos tóxicos é uma das grandes vantagens dos POA.

Os radicais hidroxila possuem um elevado poder de oxidação e são capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, podendo levar a uma completa mineralização destes compostos, ou seja, a formação de dióxido de carbono, água e sais inorgânicos, ou à conversão em produtos menos agressivos.

Esses radicais hidroxila podem ser gerados a partir de diversos POA, possibilitando dessa forma, aplicar um processo mais indicado para cada condição específica de tratamento. Esses radicais podem ser formados por processos que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma

sólida, além de poderem estar ou não sob irradiação, a Tabela 4 mostra quais são esses processos (TEIXEIRA, 2004).

Os Processos Oxidativos Avançados têm merecido destaque devido à sua alta eficiência na degradação de inúmeros compostos orgânicos e custo operacional baixo. Têm se mostrado como uma alternativa no tratamento de águas superficiais e subterrâneas, bem como de águas residuais e solos contaminados.

Tabela 4: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS	COM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /UV
	H ₂ O ₂ /UV
	FEIXE DE ELÉTRONS
	US
	H ₂ O ₂ /US
	UV/US
	SEM IRRADIAÇÃO
	O ₃ /H ₂ O ₂
	O ₃ /OH ⁻
SISTEMAS HETEROGÊNEOS	H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)
	COM IRRADIAÇÃO
	TiO ₂ /O ₃ /UV
	TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
	SEM IRRADIAÇÃO
	ELETRO-FENTON

Fonte: adaptado de Teixeira (2004).

Segundo Teixeira (2004) os POA apresentam um série de vantagens, podendo-se citar:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-se de fase;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam de um pós-tratamento ou disposição final;
- Tendo sido usado oxidante suficiente, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos;
- Geralmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;

- Possibilitam tratamento *in situ*.

Uma outra vantagem do POA é que esse tipo de processo também pode ser aplicado no tratamento de água contaminada com micro poluentes para obtenção de água potável.

Os POA são processos caros devido aos custos com reagentes, como (H_2O_2) e ozônio (O_3), e energia elétrica, caso seja aplicada radiação UV. Por isto, eles são considerados como tratamento alternativo de efluentes aos quais não possa ser aplicado o tratamento biológico. Uma forma de reduzir os custos dos POA é utilizá-lo como um tratamento preliminar para reduzir a toxicidade seguida de um tratamento biológico.

2.5.1 Processos homogêneos

Mediante o presente trabalho utilizar apenas o processo Foto-Fenton, que é um processo homogêneo, portanto não se faz necessário apresentar os outros processos homogêneo e heterogêneo.

Os processos homogêneos caracterizam-se pela ocorrência de geração de radicais hidroxila em uma única fase. São exemplos desse tipo de processo: a utilização do ozônio (O_3), do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e do reagente de Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), na presença ou não de luz ultravioleta (UV).

A radiação ultravioleta Trata-se de um tipo de radiação eletromagnética com comprimento de onda de 200 a 400 nm e de frequência maior que a luz visível (MOTA, 2003c).

O peróxido de hidrogênio é um reagente redox único, por ser produzido a partir do ar e após uso em síntese, em processos industriais e em tratamento de efluentes, não deixam resíduos (SILVA, 2005a). Daí, sua geração eletroquímica e uso em degradação ou mineralização de produtos tóxicos revela-se de extrema importância. Segundo Silva (2005a) o H_2O_2 em si não é um agente transferidor de oxigênio forte, mas a oxidação de compostos orgânicos pode ser melhorada em presença de Ferro ($Fe(II)$), devido à formação de radicais hidroxila.

No processo utilizando luz ultravioleta-UV ($h\nu$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a luz UV tem a função de dissociar o peróxido de hidrogênio em dois radicais hidroxila (Equação 1) (MOTA, 2005b).



As vantagens de se utilizar o processo H_2O_2 /UV podem ser atribuídas ao reagente (H_2O_2) ser totalmente solúvel em água, não havendo nenhuma limitação de transferência de massa, ser uma fonte efetiva de $HO^\bullet$, além de não necessitar de um processo de separação posterior ao tratamento (GOGATE & PANDIT, 2004b *apud* MOTA, 2010a).

2.5.1.1 Processo Fenton H_2O_2/Fe^{2+}

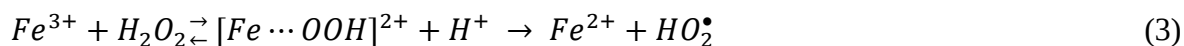
Métodos convencionais são frequentemente pouco eficientes para o tratamento da água produzida. Qualquer processo que requer filtração, floculação ou adsorção, produz mais resíduos oleosos concentrados, o que dificulta sua disposição. Nesse contexto, processos como os oxidativos avançados apresentam-se como uma alternativa bastante atrativa para tratamento ou pré-tratamento de efluentes oleosos (MORAES *et al.*, 2004 *apud* GOMES, 2009b).

Os radicais hidroxila são fortes oxidantes, que reagem com a maioria dos contaminantes orgânicos, em taxas de difusão controlada, próximas de 10^9 a $10^{10} m^{-1} s^{-1}$. O mecanismo mais comum para a oxidação pelos radicais hidroxila é a adição eletrofílica em compostos insaturados ou aromáticos, enquanto que a abstração de hidrogênio frequentemente ocorre em compostos saturados (MORAES, 2004).

A reação catalítica de Fenton é propagada através da regeneração de Fe^{2+} , o que ocorre via redução de Fe^{3+} no cátodo, através do peróxido de hidrogênio, de radicais orgânicos ou radicais $HO_2^\bullet$. Esta reação de radicais é feita por decomposição de H_2O_2 catalisada por Fe^{2+} em meio ácido e pode ser vista na Equação (2) (TEIXEIRA, 2004).



O Fe^{3+} formado na Equação (2) pode reagir com o H_2O_2 presente no meio, sendo reduzido novamente a Fe^{2+} e formando o radical hidroperoxila $2HO_2^\bullet$ conforme a Equação (3).



O reagente de Fenton pode ter diferentes funções de tratamento, dependendo da relação H_2O_2/Fe^{2+} . Quando a quantidade de Fe^{2+} excede a de peróxido de hidrogênio o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Já com a relação H_2O_2/Fe^{2+} contrária, o tratamento tem o efeito de oxidação química (NEYENS e BAYENES, 2003 *apud* GOMES, 2009b).

O pH ideal da reação de Fenton é 3, sendo este, portanto, considerado o pH de operação. Portanto, faz-se necessário um ajuste do pH do efluente a ser tratado antes de adicionar os reagentes de Fenton.

A reação de Fenton é considerada entre os mais promissores métodos de oxidação para remediação de efluentes, degradando compostos orgânicos (MACHULEK *et al.*, 2007 *apud* GOMES, 2009b).

Na maioria dos casos, a reação de Fenton isolada não é capaz de degradar os compostos orgânicos de forma eficaz mineralizando-os. A reação de Fenton é efetiva até o momento em que todo Fe^{2+} presente no meio é oxidado a Fe^{3+} , interrompendo assim a geração de radicais hidroxila e, conseqüentemente, a degradação dos compostos orgânicos (MOTA, 2010a).

2.5.1.2 Processo Foto-Fenton $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$

O processo que combina a aplicação de radiação ultravioleta a uma reação de Fenton é chamado de Foto-Fenton e pode produzir uma maior eficiência de degradação, pois a fotólise de peróxido de hidrogênio contribui para a aceleração na produção de $\bullet OH$ (TEIXEIRA, 2004).

O Fe^{3+} gerado na equação (2) sofre fotólise (4), pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o H_2O_2 , conforme a equação (2), promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila (HENLE; LUO LINN, 1996 *apud* MOTA, 2005b).



Kiwi *et al.* (2000) apresentou estudos que mostram que o ferro III forma complexos com a água (Equações 5 e 6), uma vez que o mesmo em estado natural não sofre fotólise. Estes complexos por sua vez sofrem fotólise resultando em ferro II. A espécie dominante no

processo foto-Fenton é o complexo férrico $Fe(OH)^{2+}$, sendo a fotólise deste complexo com liberação de um radical hidroxila (Equação 7), a maior fonte de radicais hidroxila (FAUST & HOIGNÉ, 1990).



O Fe^{2+} gerado durante irradiação, quando na presença de peróxido de hidrogênio, reage com este dando sequência à reação de Foto-Fenton. Neste contexto, a reação é catalítica e é estabelecido um ciclo em que Fe^{2+} é regenerado.

Cabe acrescentar que, nos casos em que se utiliza o peróxido de hidrogênio, seja sozinho ou combinado com UV ou sais de ferro, o oxidante deve ser usado em quantidade adequada para que não tenha resíduo, pois isso representaria um gasto desnecessário.

É importante ressaltar que muitas reações fotoquímicas podem ocorrer no sistema Foto-Fenton dependendo do espectro de emissão da fonte de irradiação e da absorbância das espécies presentes. Sendo os processos Fenton e Foto-Fenton catalisados por íons Fe^{2+}/Fe^{3+} e considerando que estes íons são hidrolisados formando hidróxidos insolúveis, o pH do meio tem um papel muito importante nas reações envolvidas, o que consequentemente afeta a velocidade de degradação de compostos orgânicos (NOGUEIRA, 2007).

Segundo Mota (2010a) a principal vantagem do processo Foto-Fenton é que, apresenta uma maior sensibilidade à luz de um comprimento de onda de até 600 nm (35% da irradiação solar). A profundidade de penetração da luz é alta e o contato entre poluente e o agente oxidante é bastante intenso, devido à fase homogênea da solução e por se tratar de um processo homogêneo.

As desvantagens do processo Foto-Fenton estão associadas aos baixos valores de pH requeridos (normalmente abaixo de 4) e a necessidade de remoção de ferro após a reação. Porém, a remoção do ferro pode não ser necessária caso o mesmo seja utilizado em concentrações abaixo do limite de descarte estabelecidas pelas leis regulamentadoras (MOTA, 2005b). Com o emprego da radiação, reduz-se bastante a concentração de íons ferrosos necessária, comparado à reação de Fenton (na ausência de luz).

A aplicação do processo Foto-Fenton, no entanto, requer a utilização de reatores que utilizam alguma fonte de emissão de radiação UV. Estes reatores são denominados reatores fotoquímicos.

2.5.2 Reatores Fotoquímicos

Para aplicação dos POA que utilizam a radiação UV no mecanismo reacional, é necessária a utilização de reatores fotoquímicos. Há diversos tipos de reatores fotoquímicos, que podem variar seu formato de acordo com a fonte de luz utilizada e configuração desejada. Os reatores fotoquímicos podem ser classificados quanto à fonte de emissão da radiação UV, que pode ser emitidas pelo sol (reatores solares) ou por lâmpadas (reatores de lâmpada) (MOTA, 2010a).

A eficiência de degradação de diferentes classes de compostos orgânicos tóxicos tem tornado o processo Foto-Fenton ativado por luz solar bastante atrativo. Os estudos vão desde a utilização de diferentes complexos de ferro, até a construção de reatores que permitem um melhor aproveitamento da irradiação solar incidente. Um exemplo destes reatores são os conhecidos como *Parabolic-TroughCollectors– PTC* (NOGUEIRA, 2007), conforme Figura 8.

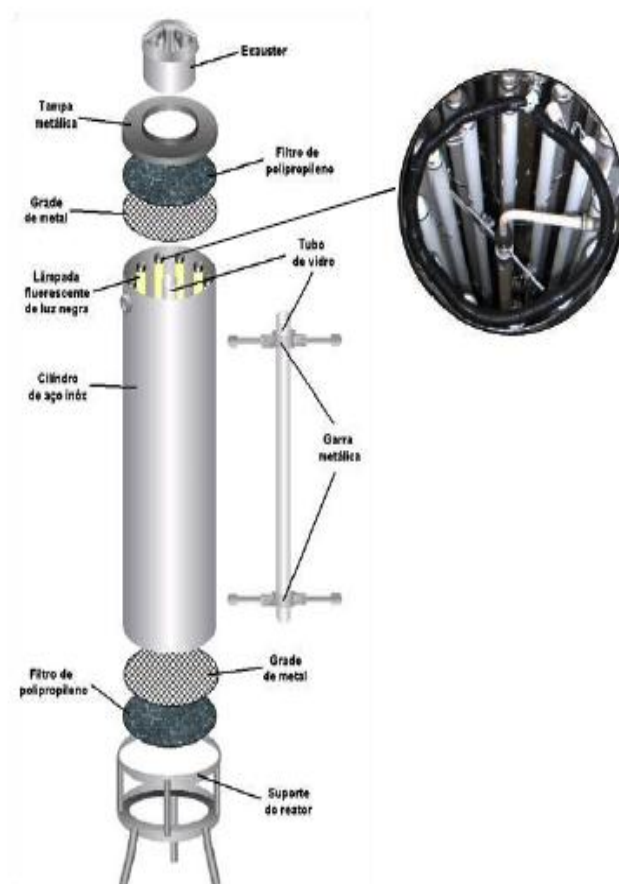
Figura 8: Representação esquemática do reator parabólico concentrador de energia solar (PTC).



Fonte: Nogueira (2007).

Uma grande variedade de reatores fotoquímicos tem sido empregada nos estudos de fotodegradação. A maioria dos experimentos em laboratórios são com reatores tipo batelada, podendo existir reatores tubulares envolto por fontes luminosas (Figura 9), reatores cilíndricos empacotados, reatores de leito fixo entre outros.

Figura 9: Reator Fotoquímico multi-lâmpadas.



Fonte: Mota, (2005b).

Os tipos de fontes de luz encontradas são: lâmpadas de arco (gera luz através de um arco elétrico, contendo um gás, entre dois eletrodos de carbono), lâmpada incandescente (a luz é gerada pela produção de calor proveniente do aquecimento de um filamento), lâmpada fluorescente (uma descarga elétrica na fase gasosa contida na lâmpada fornece a energia necessária para gerar luz) e laser (o feixe de luz é gerado pela emissão estimulada de radiação) (MOTA, 2010a).

De acordo com Mota (2005b) as fontes artificiais de radiação mais comuns para estes reatores fotoquímicos são as lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa, média ou alta pressão, todas com emissão de luz UV. Estas lâmpadas usualmente são dispostas de forma que o

efluente a ser tratado receba a maior concentração de fótons possível, para isso muitos reatores utilizam placas espelhadas refletoras, ou mesmo são construídos de forma cilíndrica e de paredes internas de material refletor.

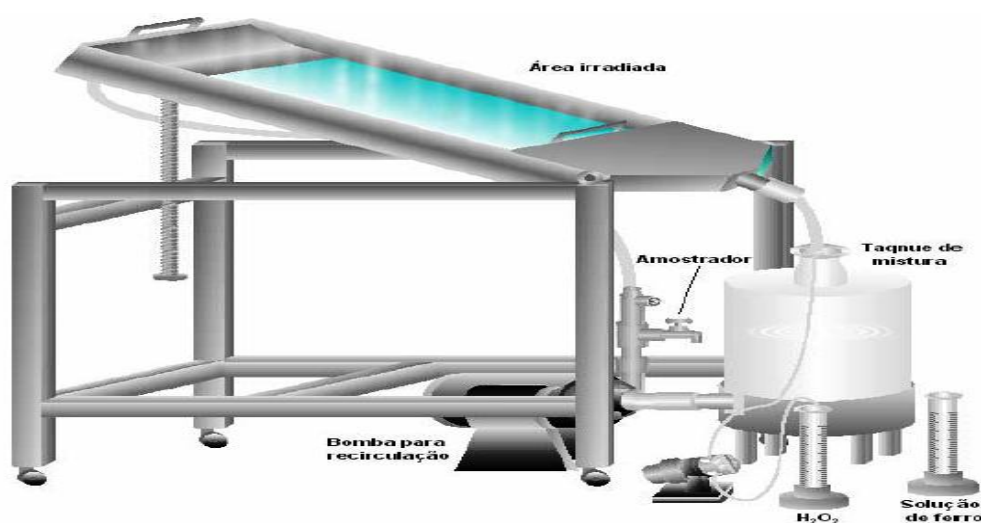
Os reatores tipo filme fino sobre leito fixo são muito utilizados quando a fonte luminosa é o sol, eles são chamados reatores solares e têm a vantagem de que o sol, sendo uma fonte de energia livre, reduz o custo do processo, além do que esses sistemas são fáceis de serem construídos, mantidos e operados (ACHER, 1985 *apud* TEIXEIRA, 2004).

Outro exemplo de reator solar do tipo filme é o que foi construído e montado na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, sendo acoplado a um tanque de mistura, e, este, a uma bomba de recirculação. Na utilização do reator para o processo Foto-Fenton, uma bomba peristáltica garante a dosagem do peróxido de hidrogênio para o tanque de mistura, enquanto que a solução de ferro é adicionada no início do processo. Uma torneira de amostragem permite a retirada de amostras, e um mecanismo de ajuste permite a adaptação do ângulo de inclinação do reator conforme a necessidade. O esquema deste reator é mostrado na Figura 10.

Comparado com os reatores com luz artificial, os reatores solares apresentam vantagem econômica por usar a energia do próprio sol, mas tem a desvantagem de não poder funcionar continuamente durante todo o dia, funcionando apenas no período de irradiação solar.

Embora os reatores solares sejam simples e robustos, seu desígnio não é trivial, pois eles devem ser construídos de tal forma que resistam à exposição ambiente e ao sol, além de terem que ser quimicamente inertes e UV-trasmissíveis (MOTA, 2003c).

Figura 10: Esquema de Reator solar do tipo filme descendente.



Fonte: Mota, (2010a)

3 MATERIAS E METÓDOS

3.1 DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA

3.1.1 Reagentes

Para a realização dos experimentos de degradação fotoquímica pelo processo Foto-Fenton foram utilizados os seguintes reagentes (Figura 11):

- sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);
- peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30 %);
- ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4);
- Fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$).

Foi utilizada também uma solução inibidora da reação Foto-Fenton, consistindo em uma mistura de:

- iodeto de potássio (KI; 0,1 M);
- sulfito de sódio (Na_2SO_3 ; 0,1 M);
- hidróxido de sódio (NaOH; 0,1 M).

Figura 11: Reagentes utilizados nos experimentos em reator Fotoquímico.



Fonte: Autoria própria.

Os efluentes sintéticos utilizados nos experimentos foram preparados utilizando diesel.

A concentração de peróxido de hidrogênio utilizada no processo Foto-Fenton foi baseada em estudos anteriores e a partir dos valores estequiométricos da quantidade de

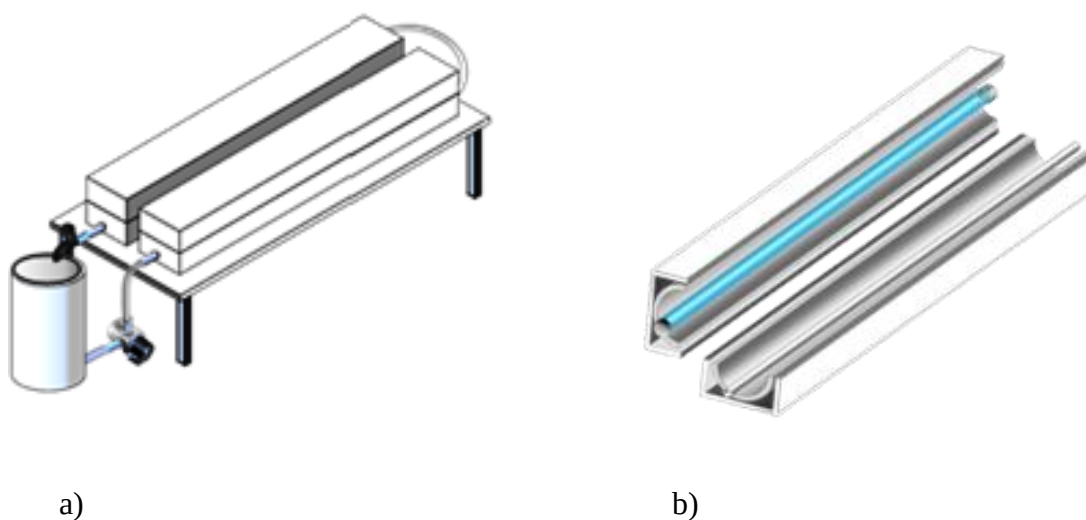
peróxido de hidrogênio em relação à quantidade de carbono presente no meio, dado pela Equação (8).



3.1.2 Reator Fotoquímico

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico tubular composto por dois módulos, cada um contendo um tubo de quartzo (área irradiada igual a $0,05 \text{ m}^2$) disposto no eixo central de um refletor parabólico de alumínio. Este módulo foi ligado em série e conectados a um tanque de mistura. Uma eletro-bomba (34 W) promove a circulação do efluente no sistema. Dentro do reator existe uma lâmpada fluorescente de luz negra (radiação UVA, 320 – 400 nm) de 40 W disposta no eixo central de outro refletor parabólico que foi colocado sobre o sistema tubo-refletor para operar com radiação UV, conforme a Figura 12.

Figura 12: Visão geral (a) e interna (b) do reator tubular parabólico com lâmpadas fluorescentes de luz negra (adaptado de Mota, 2010a).



Fonte: Adaptado de Mota (2010a).

Os refletores parabólicos (também chamados de calha parabólica) possuem um comprimento de 1220 mm, com uma abertura (d) de 160 mm, uma altura h de 68 mm. Baseado em estudos preliminar feito pro Mota (2010a), usou-se como referência as concentrações de reagentes e quantidade de água que seriam usado neste trabalho.

3.2 PREPARO DOS EFLUENTES SINTÉTICO

Para a realização dos experimentos foram preparados 2 (dois) tipos de efluentes sintéticos, ambos com diesel, visando mimetizar a água produzida em campos de petróleo. Os efluentes foram sintetizados no Laboratório de Fluidos de Perfuração e Completação da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. A diferença entre os efluentes sintéticos preparados com o mesmo derivado de petróleo (diesel), deu-se na forma de preparo, obtendo dois efluentes bem distintos em termos de forma em que os compostos orgânicos estão dispostos no meio aquoso.

No efluente A, a matéria orgânica (hidrocarbonetos) está presente na forma de compostos orgânicos dissolvidos, enquanto que no efluente B, a matéria orgânica também se faz presente na fase dispersa (e/ou emulsionada), além de compostos dissolvidos. Na forma como o óleo está presente no efluente, ele representa bem o efluente da água produzida real, que apresenta grandes flutuações de composição, o que impossibilitava o estudo isolado dos efeitos dos parâmetros envolvidos no processo de tratamento.

3.2.1 Efluente A

Para produzir o efluente A, utilizou-se uma proveta de 1L, onde se mediu 1400ml de água destilada que foi transferida para 2 (dois) Beckeres cada um de 2L. Em seguida foi adicionado 140ml de diesel comum em cada Becker, sendo agitados em um agitador magnético, com temperatura de 28°C-29°C e rotação de 870 rpm (Figura 13).

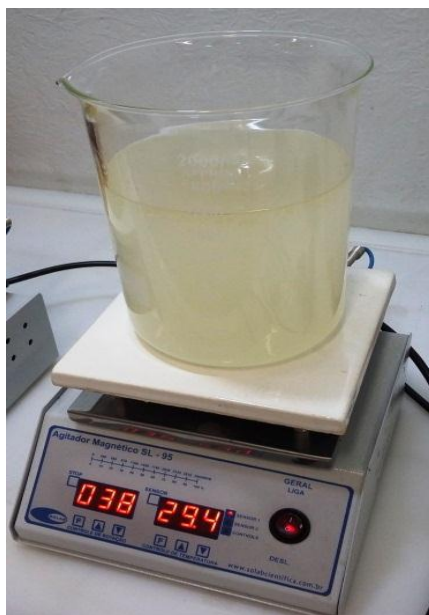
Posteriormente o fluido foi colocado em 3 (três) balões volumétricos de 1L e esperou por 1(uma) hora para decantar (Figura 14), aparecendo duas fase no fluído. Apenas a fase mais densa (porção inferior do fluído) foi coletada, sendo a fase concentrada na parte superior descartada (Figura 15).

Em seguida o efluente foi filtrado em um funil de Büchner (Figura 16) utilizando o papel de filtro (Figura 17), a parte filtrada do efluente 2200ml foi adicionado no recipiente do reator que suportava até 2500ml.

3.2.2 Efluente B

O efluente B foi preparado da mesma forma que o efluente A, havendo apenas diferença na forma de agitar a solução, que neste caso, foi feita uma agitação vigorosa (agitado a mão) dentro de uma balão volumétrico, durante 5 minutos.

Figura 13: Agitador Magnético com água destilada e diesel.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 14: Balão Volumétrico para decantação.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 15: Fase para descarte.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 15: Funil de Büchner.



Fonte: Autoria Própria.

Figura 16: Papel de filtro.



Fonte: Autoria Própria.

3.3 REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS NO REATOR

3.3.1 Metodologia operacional

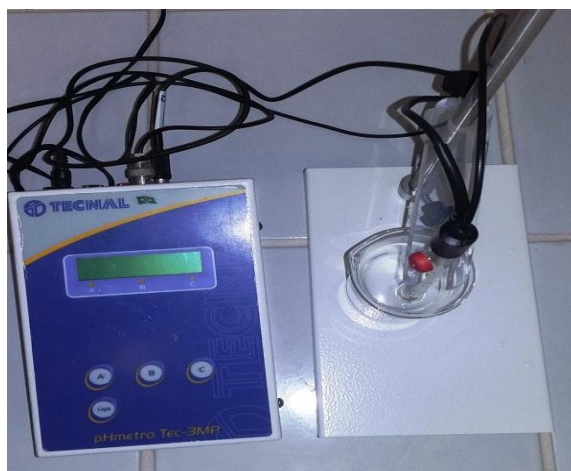
A metodologia utilizada nos ensaios experimentais consistiu na adição do efluente a ser tratada no tanque de mistura, seguido do acionamento da eletro-bomba (Figura 18) para circulação. O pH foi ajustado para 3 utilizando um PhmetroTec – 3MP (Figura 19) (pH ótimo para a reação de Foto-Fenton) com a adição de H_2SO_4 e, em seguida, foi adicionado uma solução contendo $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, preparada previamente em um Becker e pesado em uma balança analítica (Figura 20). O H_2O_2 foi adicionado em 4 (quatro) partes iguais (Figura 21) (no início e a cada 15 minutos de reação). O tempo de reação foi iniciado com a adição da primeira parte do H_2O_2 , simultaneamente ao acionamento das lâmpadas (caso sejam utilizadas) e ao cronometro. Foram coletadas amostras para análise ao longo cada ensaio experimental, sendo colhidas seis amostras (0; 15; 30; 45; 60 e 90 minutos).

Figura 18: Eletro Bomba.



Fonte: Autoria própria.

Figura 17: PhmetroTec – 3MP.

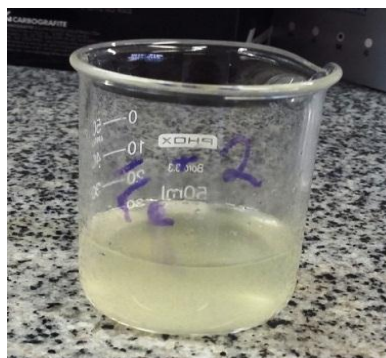


Fonte: Autoria própria.

Figura 18: Pesagem: (a) balança analítica (b) ferro II pesado e diluído em água sintética.



a)



b)

Fonte: Autoria própria.

Figura 19: Peróxido de Hidrogênio H_2O_2 em 4 partes iguais.



Fonte: Autoria própria.

Observou-se que no efluente A e B (Figura 20) ocorreu mudança na coloração devido a adição do Peróxido de hidrogênio, sendo adicionado em 4 (quatro) partes iguais, no tempo (0; 15; 30 e 45 minutos), reagindo com o ferro. Como não há mudança de coloração no efluente a partir do tempo 60 e 90 minutos, não se faz necessário registrar a reação do efluente.

Figura 20: Recipiente com efluente a base de Diesel, depois da adição do peróxido de hidrogênio, no tempo a) 0 min. b) 15 min. c) 30 min. d) 45 min. e) 60 min. e f) 90 min.



a)



b)



c)



d)



e)



f)

Fonte: Autoria própria.

3.3.2 Preparo das amostras – COT

Foram coletados 7ml de cada amostra e colocado em um becker, onde foi adicionada 3ml uma solução inibidora (uma mistura de KI, Na_2SO_3 e NaOH) para precipitação do ferro na forma de hidróxido e eliminação do peróxido de hidrogênio residual (Figura 21). As amostras foram filtradas com um filtro (0,45 μm) acoplado a uma seringa (Figura 22) para remoção do ferro para, em seguida, serem armazenadas em recipientes, que continha 20ml de água destilada e uma gota de H_2SO_4 (Figura 23).

As amostras coletadas durante os ensaios experimentais (Figura 24) foram analisadas em um 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.

Figura 21: Visão geral (a) 3 ml de solução inibidora antes de adicionar a amostra (b) 7 ml de amostra de água sintética juntamente com a solução inibidora.



a)



b)

Fonte: Autoria própria.

Figura 22: Filtro (0,45 μm).



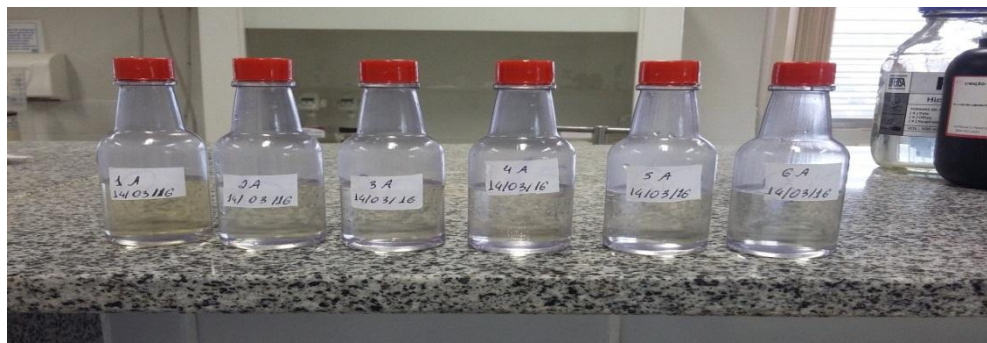
Fonte: Autoria Própria

Figura 23: Seringa para filtragem da amostra.



Fonte: Autoria própria

Figura 24: Amostras coletadas durante os ensaios experimentais.



Fonte: Autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com o capítulo 3 os resultados de degradação fotoquímica estão apresentados em termos de carbono orgânico total (COT) e de percentual do carbono orgânico total degradado (% COT degradado), este, dado pela Equação (6), para nivelar todos os resultados, uma vez que a concentração inicial de cada experimento varia.

$$\%COT \text{ degradado} = 100 - \left(\frac{COT_i}{COT_0} \times 100 \right) \quad (6)$$

Onde: COT_i = carbono orgânico total i.

COT_0 = carbono orgânico total inicial

A Tabela 5 apresenta os resultados de degradação fotoquímica do efluente sintético a base de diesel. Os experimentos foram realizados nas mesmas condições experimentais $[Fe^{2+}] = 0,80 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 55 \text{ Mm}$, $A_{Irradiada} = 0,2m^2$, com radiação UV proveniente de 2 (duas) lâmpadas de luz negra (Processo Foto-Fenton) e sem, com as luzes desligadas (Processos Fenton).

Tabela 5: Resultado da degradação da carga orgânica presente nos efluentes de água produzida sintética a base de diesel

POA	FOTO-FENTON			
Experimento	1		2	
Efluente	A		B	
Tipo de Radiação [Fe ²⁺]; [H ₂ O ₂]	UV 0,80 Mm; 55mM		UV 0,80 Mm; 55mM	
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado	COT (mgC/L)	%COT degradado
0	28,2	0	24,2	0
15	*	*	14,0	42,0
30	20,2	28,4	19,8	17,8
45	12,0	57,5	19,0	21,3
60	8,5	69,5	22,0	9,1
90	0	100	16,3	32,3
POA	FENTON			
Experimento	3			
Efluente	B			
Tipo de Radiação [Fe ²⁺]; [H ₂ O ₂]	Sem UV 0,80 Mm; 55mM			
t (min)	COT (mgC/L)	%COT degradado		
0	21,3	0		
15	22,0	-3,3		
30	12,1	43,0		
45	16,7	21,5		
60	20,7	2,7		
90	21,7	-2,1		

* Ocorreu um erro experimental.

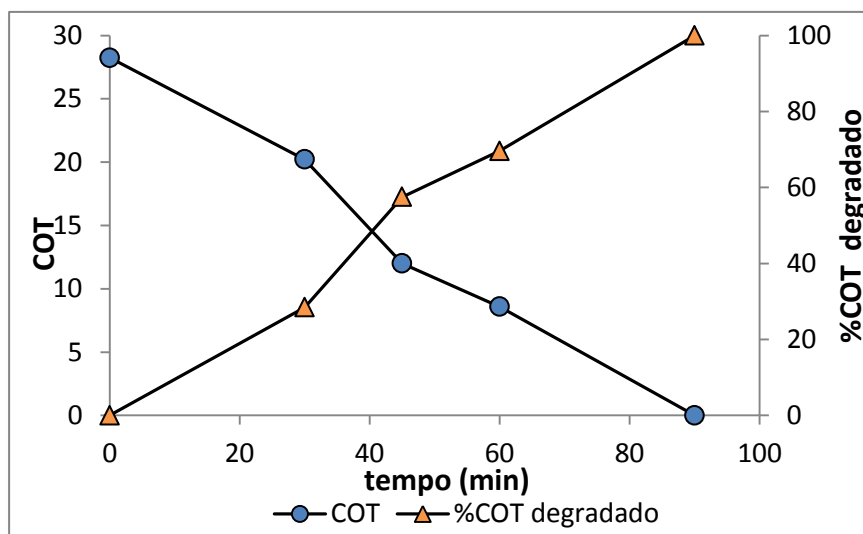
Fonte: Autoria Própria.

4.1 DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DO EFLUENTE A

O método oxidativo avançado usado na degradação deste efluente foi o Foto-Fenton. O gráfico 1 mostra a degradação fotoquímica da água produzida, utilizando o reator fotoquímico tubular, neles estão representados os valores de COT (carbono orgânico total) e %COT

degradado (no eixo secundário). Em termos de percentual de COT 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.



Fonte: Autoria Própria.

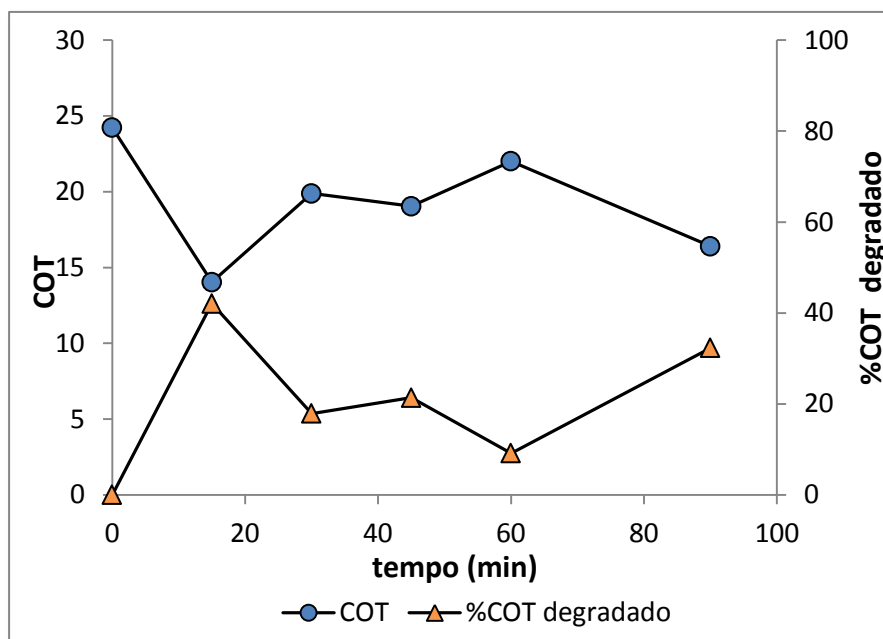
4.2 DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DO EFLUENTE B

Devido à agitação vigorosa feita no preparo deste efluente, o mesmo após o período de 1(uma) hora decantando (repouso para separação das fases) e filtrando a fase aquosa (vide método de preparo), o efluente preparado apresentou hidrocarbonetos em fase dispersas (contendo moléculas maiores), que foi constatado posteriormente no procedimento de amostragem (algumas apresentando uma fina segunda fase líquida) e nos resultados de análise do COT mostrados a seguir. Também foi usado neste efluente o Foto-Fenton como método oxidativo avançado para degradação da carga orgânica.

No gráfico 2 pode ser observado 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 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.



Fonte: Autoria Própria.

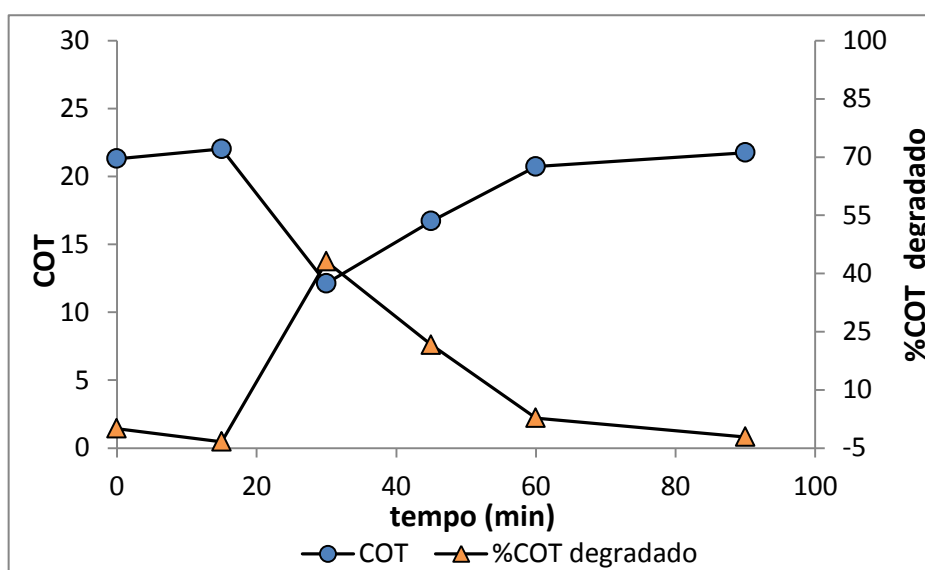
Assim, à medida que ocorre a degradação dos compostos orgânicos dissolvidos, parte dos compostos que estão dispersos passa para a fase dissolvida. Isso se deve, possivelmente, à degradação dos compostos da parte aquosa, estando esta, supostamente, inicialmente saturada, permitindo que compostos antes na fase dispersa passe para a aquosa ou, então, com a ocorrência do processo de degradação da fração dispersa, que estariam formando intermediários solúveis, aumentando assim o valor de COT. Esse mesmo comportamento foi verificado por Mota (2010a) e Moraes (2003b) pela degradação fotoquímica (via processo foto-Fenton) da água produzida real.

4.3 DEGRADAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS DO EFLUENTE B

O processo oxidativo avançado usado na degradação neste caso foi o processo Fenton, ou seja, sem a utilização da radiação UV. O comportamento da degradação da carga orgânica nesse ensaio experimental, conforme mostrado no gráfico 3, foi semelhante ao experimento anteriormente descrito no item 4.2, 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.

No resultado mostrado no gráfico 3, podemos observar 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, semelhante o que ocorre no gráfico 2. Assim, a partir do tempo de 30 minutos houve uma interrupção do processo degradativo devido á 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.

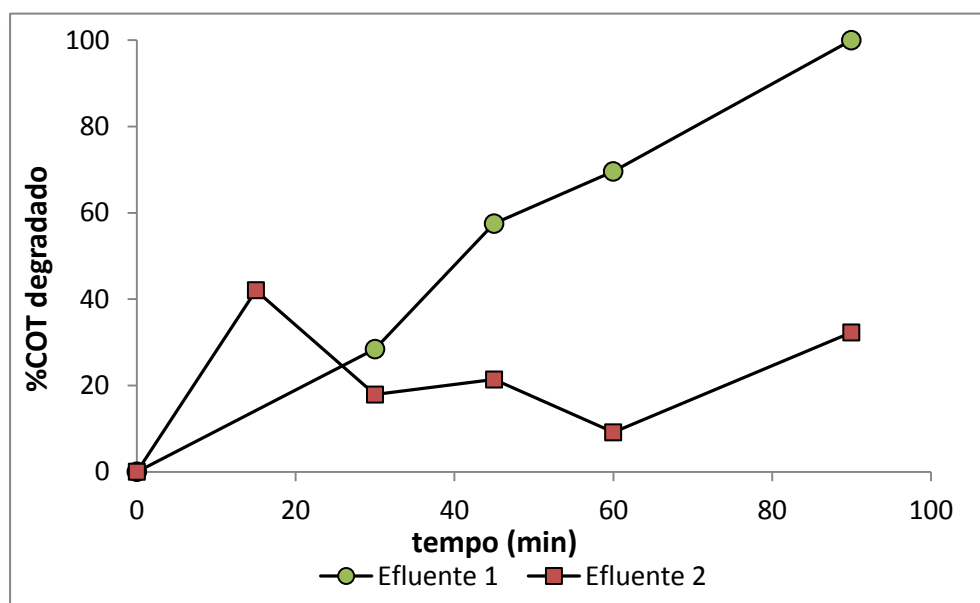


Fonte: Autoria Própria.

4.4 COMPARATIVO DA INFLUÊNCIA DO TIPO DE EFLUENTE NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES

No 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 período 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. Ocasionado 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 degradado.

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



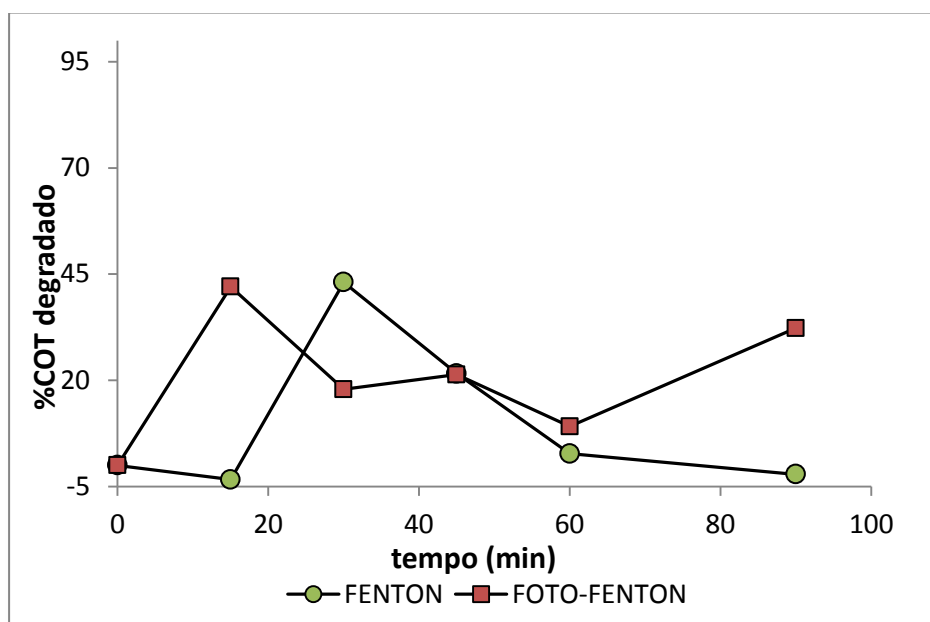
Fonte: Autoria Própria.

4.5 COMPARATIVO ENTRE O PROCESSO FOTO-FENTON E A REAÇÃO DE FENTON

O gráfico 5, demonstra um comparativo entre os métodos oxidativos avançados utilizados em um mesmo tipo de efluente, o Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$) vs Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Pode-se observar que no processo Foto-Fenton ocorre a oscilação da quantidade de COT, verificado nos período 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, conforme explicado no item 4.2.

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 2). Já no caso do processo Foto-Fenton, há a regeneração do Fe III a Fe II (equação 7), 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 5: Comparativo de percentual de degradação entre o efluente A (Foto-Fenton) e o efluente B (Fenton).



Fonte: Autoria Própria.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos nos experimentos mostraram que os efluentes sintéticos que foram preparados representaram bem o comportamento do efluente real da água produzida, apresentando duas situações que ocorrem com a água produzida, que pode ser gerado contendo em sua maioria compostos dissolvidos ou, em outras condições de formação, também compostos dispersos. O tipo de compostos apresentado na água produzida real vai depender da composição e do tratamento que a água produzida recebeu.

O processo Foto-Fenton foi bastante eficiente para a degradação de compostos orgânicos dissolvidos (efluente A). Obtendo resultado de 100% carbônico orgânico total degradado ao tempo final de reação 90 minutos.

As vantagens de se utilizar o processo $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ podem ser atribuídas ao reagente (H_2O_2) ser totalmente solúvel em água, não haver nenhuma limitação de transferência de massa, ser uma fonte efetiva de $HO\cdot$; além de não necessitar de um processo de separação posterior ao tratamento.

As desvantagens do processo Foto-Fenton estão associados aos baixos valores de pH requerido (normalmente abaixo de 4) e a necessidade de remoção de ferro após a reação. Porém, a remoção do ferro pode ser necessária caso o mesmo seja utilizado em concentrações abaixo do limite de descarte estabelecidas pelas leis regulamentadoras.

No caso de haver compostos dispersos, a eficiência do processo é reduzida, o que pode concluir que este tipo de processo deve ser empregado em etapa final de tratamento. Recomendando fazer um tratamento prévio para remoção do óleo livre/disperso presente no efluente.

Referências

AHMADUN, F., Pendashteha A., Abdullaha L. C., Radiah D., Biaka A., Madaenic, S. S., Abidina, Z. Z. **A Review of technologies for oil and gas produced water treatment.** JournalofHazardousMaterials: v. 170, p. 530–551, 2009.

AISSLABIE, 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.

_____.AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. 2012 Disponível em: < <http://www.anp.gov.br>>. Acesso em 17 de mar de 2015.

_____.Norma Técnica Standard Terminology Relatingto Petroleum Products, and Lubricants – D 4175 09, a American Society for testingand Materials (ASTM). Disponível em: < <http://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D4175-09A.htm> >. Acesso em 27 de Maio de 2016.

_____.BP ENERGY. **As estimativas das reservas provadas do Brasil.** 2012. Disponível em: < http://www.bp.com/pt_br/brazil/>. Acesso em 17 de mar de 2015.

CARVALHO, P. C. A. P. **Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte do processo de separação óleo/água.** 2011. 112f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CHAGAS, R. R. A., MATOS, D. B., LOPES, D. R. C., SANT’ANNA, M. C. S., SILVA, G. R. **Monitoramento tecnológico das técnicas de tratamento de água produzida.** Revista GEINTEC: V. 2/n 3, p. 214-220. Sergipe, 2012.

COSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA.**Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005.

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

_____.COMPANHIA POTIGUAR DE GÁS – **POTIGAS**. 2014; Disponível em: < <http://www.potigas.com.br>>. Acesso em 17 de mar de 2015.

FAUST, B. C., HOIGNÉ, J. **Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain**. *Atmospheric Enviroment*, v. 24A, n. 1, p. 79-89, 1990.

GOMES, E. A. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton**. 2009b. 95f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes, Aracaju.

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.

GOMES, D. A. A. **Estudo das condições de equilíbrio para o sistema gás natural água microemulsão**. 2007c. 93f. Monografia. Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás – NUPEG do Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

_____.International Association of Oil & Gas Producers – **OGP**. 2012. Disponível em: <<http://www.iogp.org/>>. Acesso em 12 de Fevereiro de 2016.

LOPES, A.; PIEDADE, M. T. F. **O período da contaminação com petróleo influencia a rebrota de Echinochloa polystachya(H.B.K.) Hitchcock em solo de várzea da Amazônia Central**. *Biota Neotropica*, Campinas, v. 10, n. 4, p. 143-148, 2010.

KIWI, J., LOPEZ, A., NADTOCHENKO, V. **Mechanism and Kinetics of the OH⁻ Radical Intervention During Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻)**. *Environ. Sci. Technol.*, v.34, p.2162-2168, 2000.

MELO, T. F. **Utilização dos tensoativos na Indústria de Petróleo**. 2013. 49f. Monografia. Departamento de Ciências Exatas, Tecnológicas e Humanas, Bacharelado em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos.

MENDES, D. C. P. **Metodologias estatísticas aplicadas a dados de análise químicas da água produzida em um campo maduro de petróleo**. 2012. 76f. Dissertação de Mestrado. Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

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.

MORAIS, D. R. P. **Utilização de turfa e vermiculita hidrofobizadas como adsorventes de hidrocarbonetos em água produzida sintética.** 2015a. 56f. Monografia. Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas – DCAT, Programa de Recursos Humanos – PRN 56/ANP, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró.

MORAIS, S. C. G. de. **Avaliação do Tratamento de efluentes de uma unidade de refino de petróleo por processos oxidativos avançados utilizando redes neurais artificiais.** 2012b. 94f. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

MORAES, J.E.F.; QUINA, F.H; NASCIMENTO, C. A. O.; SILVA, D. N.; FILHO, O. C. **Treatment os saline waste water contaminated with hydro carbonsby the photo-fenton process.** Environmental Science & Technology, 38, p. 1183-1187, 2004.

MORAES, J. E. F. **Aplicação do processo foto-fenton na degradação de efluentes industriais contendo poluentes orgânicos.** 2003b. 139f. Tese de doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo.

_____.MOTTA, A. R. P., Borges, C. P., Kiperstok, A., Esquerre, K. P., Araujo, P. M., Branco, L. da P. N.; **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão.** 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1413-41522013000100005&lng=pt&nrm=iso&tlng=pt>. Acesso em 10 de out de 2014. Organizar sobrenomes maiúsculos.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D.; OLIVEIRA, M. C. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton.** Química Nova. Sociedade Brasileira de Química, vol. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

PEREIRA, D. F. **Potencialidades da moringa oleífera Lam na produção de biodiesel e no tratamento de água produzida na extração de petróleo.** 2011. 151f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão.

_____.PETRÓLEO BRASILEIRO S. A. – PETROBRAS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em 17 de mar de 2015.

ROSA, A. J; CARVALHO, R. S; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatório de petróleo.** Rio de Janeiro. Ed. Interciência: PETROBRAS, 2006.

SILVA, S. R., TONHOLO, J, ZANTA, C. L. P. S. **Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de água produzida de petróleo.** In: 3º congresso brasileiro de p&d em petróleo e gás – PDPETRO. Salvador, Universidade Salvador - Unifacs, 2005a.

SILVA, D. N. **Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos**. 2002b. 117f. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande Norte, Natal.

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.

SOARES, L. L. **Projeto conceitual de um sistema de tratamento e reaproveitamento da água produzida de petróleo disposta em um aterro industrial real**. 2013. 55F. Monografia. Departamento de Engenharia de Petróleo, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

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.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 271 f. 2ª ed; Rio de Janeiro: Interciência; Petrobrás, 2004.

_____.UCHOA, P. **Matriz energética é desafio para reduzir emissões**. BBC Brasil. 14/11/2008. Disponível em: http://www.bbc.com/portuguese/reporterbbc/story/2007/11/071108_energia_pu.shtml. Acesso em 25 de Maio de 2016.

YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. **Electrochemical oxidation of phenol in a parallel plate reactor using ruthenium mixed metal oxide electrode**. Journal of Hazardous Materials, v. 136, p.296-302, 2006.