

Processo foto-fenton aplicado ao tratamento de águas produzidas em campos de petróleo

RESUMO

Na indústria do petróleo, as águas de produção representam 98% de todos os efluentes gerados. Este trabalho estuda a utilização do processo foto-Fenton para reduzir a toxicidade destes efluentes através da oxidação dos compostos orgânicos presentes. Este processo apresenta como grandes vantagens a baixa carga residual gerada e o baixo custo quando se utilizam reatores solares. Os resultados mostram a viabilidade de estudar a aplicação deste processo para o tratamento de águas de produção em campos de petróleo. A análise da água tratada revela que a mesma apresenta níveis aceitáveis para a utilização em agricultura (irrigação).

PALAVRAS-CHAVE: Águas produzidas em Campos de Petróleo, Processo foto-Fenton, Hidrocarbonetos, Reatores Solares.

ABSTRACT

In the petroleum industry, the oilfield produced water represents 98% of the wastewater generated. This article studies the utilization of photo-Fenton process to reduce the toxicity of these effluents through the oxidizing of organic compounds. This process has as great advantage a low residual charge generated and the low costs through the use of solar reactors. The results show the viability of study the application of this process for the treatment of the oilfield produced waters. The analysis of the water treated reveals that this water presents acceptable levels for the use in the agriculture (irrigation).

KEYWORDS: Oilfield Produced Water, Photo-Fenton Process, Hydrocarbons, Solar Reactors.

Douglas do Nascimento Silva

Professor Adjunto do Departamento de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal de São Paulo e Pesquisador do Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente da Universidade de São Paulo (CEPEMA - USP). Doutor em Engenharia Química pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Atua em pesquisas na área de Tratamento de Efluentes e Remediação de Solos - douglas.nascimento@unifesp.br

Alcivan Almeida Evangelista Neto

Mestrando vinculado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Gabriela Miranda de Assis Cunha

Engenheira Química formada pela UFRN, atuando como profissional na FORTEKS Engenharia.

Oswaldo Chiavone Filho

Professor Associado da UFRN. PhD. pela Technical University (Dinamarca)

Cláudio Augusto Oller Nascimento

Professor Titular da EPUSP e Coordenador do CEPEMA - USP e do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Estudos do Meio Ambiente. Doutor em Engenharia Química pela University of Salford (Inglaterra) e Pós-Doutor pela Ecole Polytechnique Federale de Lausanne (França)

INTRODUÇÃO

O meio ambiente tem sido constantemente agredido por atividades desenvolvidas pelo homem (antrópicas). A busca pela melhoria na qualidade dos processos, materiais e técnicas envolvidos nas atividades humanas resultam prioritariamente da necessidade de se adaptar a exigências legais explicitadas através de resoluções, como por exemplo, a Resolução CONAMA 357 (BRASIL, 2005) e a lei de crimes ambientais (BRASIL, 1998). Estas agressões causam impacto sobre a sociedade, uma vez que os seres humanos retiram da natureza matérias-primas essenciais para o desenvolvimento de suas atividades

A água é um recurso fundamental para a sobrevivência humana, pois, além de sua ingestão, é usada em uma grande variedade de atividades, incluindo higiene pessoal, uso residencial geral e diversas aplicações industriais. A negligência com o meio ambiente e o uso irracional deste recurso, nas últimas décadas, combinados a demanda crescente, tem forçado a sociedade à utilização racional da água e cuidado permanente com os efluentes gerados, principalmente porque estes efluentes podem contaminar fontes de água limpa e potável. Assim, o tratamento de efluentes industriais representa uma necessidade vital.

Na indústria do petróleo vários segmentos podem agredir o meio ambiente. No segmento representado pela exploração do petróleo, o poluente mais relevante, particularmente pelo volume envolvido, é a água produzida juntamente com o petróleo. Diversos fatores devem ser levados em conta para se estabelecer e manter um gerenciamento cuidadoso deste efluente. Entre estes fatores encontra-se o volume de água produzido, que é sempre crescente, em virtude da maturação das jazidas e da utilização de processos de recuperação e separação secundários.

A água produzida é o efluente resultante dos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento de óleo, durante a produção do petróleo. Os riscos ambientais associados à água produzida podem variar em função da composição da água, das características do

local onde ela ocorre e de sua disposição final. Este efluente contém, geralmente, alta salinidade, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados e, por vezes, alguma radioatividade. Isto o torna um poluente de difícil descarte, principalmente devido ao expressivo volume envolvido. O descarte inadequado destes efluentes implica em efeitos nocivos ao meio ambiente, repercussão negativa perante a sociedade, penalidades diversas e um custo elevado com ações corretivas e mitigadoras.

Segundo KAI (2005), o descarte no mar tem sido feito até o momento, de acordo com critérios locais e, muitas vezes, não claramente definidos por órgãos governamentais. No mundo, companhias petrolíferas adotam suas próprias normas, as quais nem sempre são embasadas cientificamente. Tais procedimentos visam basicamente evitar possíveis efeitos visuais decorrentes do descarte.

De acordo com ALLEN e ROBINSON (1993) a porcentagem global de poluição é pequena, porém, as quantidades localizadas são enormes, e podem causar danos ambientais próximo aos locais de lançamento.

Na Unidade de Tratamento e Processando de Fluidos (UTPF) de Guimarães no Rio Grande do Norte (Brasil) são produzidos em torno de 100.000 m³ desta água por dia (SILVA, 2002), que seria suficiente para suprir uma cidade com meio milhão de habitantes (PROCON, 2010). A disposição da água produzida tem um custo significativo e as tecnologias para seu tratamento devem respeitar a legislação vigente (BRASIL, 2005).

O desenvolvimento de métodos adequados ao tratamento destes efluentes consiste no principal entrave tecnológico para o reuso destas águas, ou sua utilização em outros fins, evitando a disposição das mesmas. Uma tecnologia que tem se mostrado promissora é o processo foto-Fenton, que será descrito adiante, tendo como empecilho para sua utilização os custos envolvidos e/ou o tempo de residência nos reatores (MORAES ET AL., 2004). Este trabalho consiste no estudo da viabilidade da aplicação de um Processo Oxidativo Avançado (POA), o Processo Foto-

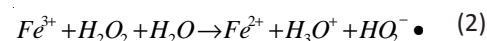
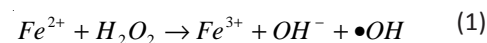
Fenton, para degradação da carga orgânica contaminante em efluente modelo que simule as águas de produção.

Águas Produzidas

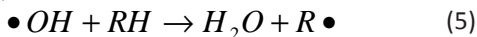
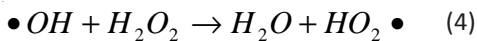
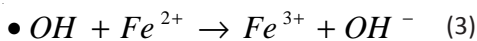
Segundo FAKSNESS ET AL. (2004), a água de produção é a maior corrente na produção de petróleo. Este volume depende do local de exploração, assim como da idade do poço. Água do mar pode ser injetada na bacia para manter a pressão interna, facilitando a extração do petróleo. Portanto, a água produzida em campos de petróleo consiste de um efluente com composição complexa, apresentando como característica a alta concentração de sais, tais como cloreto de sódio (NaCl), sulfatos (principalmente BaSO₄ e SrSO₄) e carbonatos (principalmente CaCO₃), presença de óleos dispersos, metais dissolvidos, radionuclídeos, hidrocarbonetos semi-solúveis como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, naftalenos, fenantrolina e dibenzotiofenos, ácidos orgânicos, fenol, etc. A salinidade da água expressa como íons cloreto (Cl⁻), pode chegar a 120 g/L de Cl⁻, como pode ser visto no trabalho de CAMPOS ET AL. (2002), ou mesmo a valores em torno de 300 g/L de Cl⁻ nos poços de petróleo da camada pré-sal.

Processo foto-Fenton

Segundo BOSSMANN ET AL. (1998), o reagente de Fenton (FENTON, 1894) consiste de uma mistura oxidante que contém íons ferrosos e peróxido de hidrogênio. O mecanismo exato da reação térmica de Fenton ainda é motivo de discussão, mas a tese mais aceita relata que, em uma primeira etapa ocorre a reação de oxidação do Fe²⁺ para Fe³⁺, conhecida como reação de Fenton (Equação 1), produzindo radicais hidroxila em quantidade estequiométrica, os quais são oxidantes (E⁰=2,8V) extremamente reativos e não seletivos.



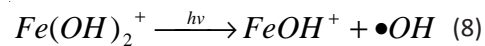
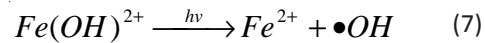
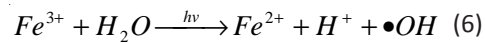
Na ausência de luz, o íon Fe^{3+} produzido é reduzido para Fe^{2+} conforme a equação 2. Esta redução térmica é a etapa limitante da cinética global do processo Fenton. É provável que os complexos de Fe^{3+} sejam os responsáveis pela interrupção do processo de mineralização, uma vez que estes complexos, estáveis na ausência de luz UV-visível, dificultam a regeneração do Fe^{2+} . Assim, a reação Fenton estabiliza após a conversão de Fe^{2+} a Fe^{3+} . LU ET AL. (1997) mostraram que os radicais $\cdot OH$ podem ser consumidos conforme as equações 3, 4 e 5, onde RH representa uma molécula orgânica qualquer.



Radicais hidropoxila ($HO_2\cdot$), em geral, não apresentam papel de importância nestes processos de oxidação, pois são menos reativos que os radicais $\cdot OH$ (NADTOCHENKO e KIWI, 1998 e MORAES ET AL., 2004). Um ponto importante a ser considerado é a quantidade de H_2O_2 requerida para obter a melhor eficiência do tratamento, já que uma quantidade excessiva de H_2O_2 pode consumir o $\cdot OH$, competindo com os compostos orgânicos e diminuindo a eficiência do tratamento.

Por outro lado, na reação foto-Fenton, radicais $\cdot OH$ são gerados pela reação

de Fe^{2+} com H_2O_2 , e pela fotorredução do Fe^{3+} , na faixa de radiação entre 280 e 550 nm. Uma vez que a fotorredução se processa muito rapidamente, e permite o reciclo do Fe^{2+} , a eficiência e a velocidade de degradação dos poluentes orgânicos aumenta significativamente (MORAES ET AL. 2004). A reação de fotorredução do Fe^{3+} para Fe^{2+} ocorre segundo a Equação 6.



Esta equação pode ser mais rigorosamente representada considerando a formação de complexos aquosos de Fe^{3+} , que além de regenerarem o íon Fe^{2+} também produzem radicais $\cdot OH$, de acordo com as Equações 7 e 8. Estas reações favorecem a manutenção da concentração de íons Fe^{2+} em solução, produzindo mais radicais $\cdot OH$ que o processo Fenton ou o processo UV/peróxido.

Segundo SUN e PIGNATELLO (1993) e OLIVEROS ET AL. (1997), a faixa de pH neste sistema tem um efeito significativo na taxa de degradação, pois os íons de ferro precipitam na forma de hidróxido, quando o pH do meio é aumentado. Por outro lado, se o pH estiver muito baixo a concentração das espécies fotoativas é baixa. O pH ótimo da reação foto-Fenton situa-se entre 2,8 e 3,5.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do tratamento fotoquímico através do processo foto-Fenton foram utilizados peróxido de hidrogênio (H_2O_2 , 30% m/m, Synthe®), sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Reatec®), além de uma solução sintética de água de produção (com concentrações de 50, 100, 150 e 200ppm). Todos os reagentes eram de grau analítico, com exceção da solução sintética que foi preparada a partir da mistura vigorosa de petróleo, cedido pela PETROBRAS S.A., com água destilada. Em seguida, a mistura era mantida em repouso por um período de 3 horas, separando-se o sobrenadante e filtrando-se a solução resultante com o intuito de remover partículas em suspensão ou emulsionadas. A solução resultante continha as substâncias solúveis (orgânicas e inorgânicas) oriundas do petróleo.

Para os experimentos em reator lâmpada, utilizou-se um reator fotoquímico de geometria anular com um volume útil de 1,0L, colocado em uma caixa de madeira fechada, com a finalidade de evitar a saída de radiação luminosa do seu interior. Este reator foi conectado a um tanque de recirculação, com um volume útil de 3,0L, de acordo com o esquema da Figura 1, sendo a temperatura do mesmo controlada por meio de um banho termostático (TE-1842, TECNAL®) e monitorada por um termômetro digital (SP - G21C *, IOPE®).

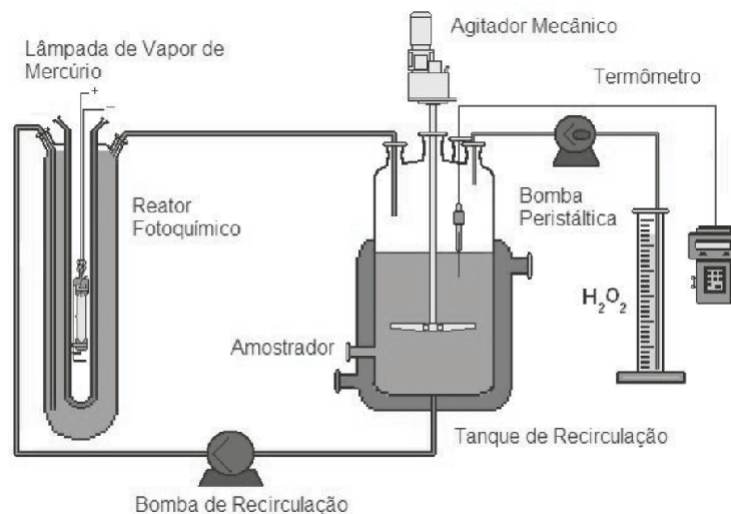


Figura 1 - Diagrama esquemático do reator com fonte artificial de radiação (lâmpada).

Uma bomba dosadora (IPC-4, Ismatec®) foi utilizada para a adição contínua do peróxido de hidrogênio com uma vazão de alimentação de 0,2 L.h-1. O pH foi monitorado e controlado por um pHmetro digital (TEC-3MP, TECNAL®). A fonte de

radiação usada foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (Phillips®) com potência de 120 W, a qual foi posicionada no eixo longitudinal do reator, no interior de uma camisa constituída de borossilicato, em que circulava água com a

finalidade de resfriar a lâmpada.

Para os experimentos realizados com radiação solar foi utilizado um reator solar parabólico, um tanque de mistura com um volume de 8,0L e como fonte de radiação a própria luz solar (Figura 2).



Figura 2 - Reator Solar parabólico.

O procedimento experimental consistiu no preenchimento do tanque de mistura com 2,8 L de solução sintética de água de produção (no caso do reator com fonte artificial de radiação). Em seguida, a bomba de recirculação e a lâmpada foram acionadas. A contagem do tempo de reação era iniciada, executando-se, simultaneamente, as adições das soluções de sulfato ferroso (100 mL, de forma a se obter uma concentração de ferro em solução igual a 1,0 mmol.L-1) e peróxido de hidrogênio (100 mL, tendo como concentração final em solução 100,0 mmol.L-1).

Para o experimento no reator solar ocorre uma modificação no volume de água de produção para 7,8L, visto que o tanque de recirculação do reator solar apresenta um volume útil maior (8,0 L). Coletaram-se amostras nos seguintes tempos: 0, 5, 10, 15, 30, 60 e 120 minutos, no caso do reator lâmpada e 0, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos para o reator solar. Extraiu-se com clorofórmio na proporção de 2 mL de amostra para 10 mL de clorofórmio.

O extrato obtido foi levado ao cromatógrafo gasoso (Star 3400 CX, Varian®) equipado com uma coluna DB-WAX (15m x 0,53 mm x 1 µm) e detector de chama (FID).

A temperatura do injetor foi 180oC; a temperatura do detector foi 195oC e a programação na coluna iniciando a 40oC, até 60oC (razão de 2,5oC por minuto), seguido de elevação até 190oC (razão de 7,5oC por minuto), sendo mantida nesta temperatura por 15 minutos.

Os cromatogramas obtidos eram compostos de uma série de picos. Estes picos representam uma série de compostos originários do petróleo usado no estudo. Sua identificação requeriria uma combinação de técnicas analíticas (Espectrometria de Massas, Ressonância Magnética Nuclear, Ultravioleta e Infravermelho) das quais não se dispunha na ocasião. Assim utilizou-se a técnica de integrar a área dos picos e compará-las com as áreas das amostras de tempo subsequente, para verificar se houve redução destas áreas, o que representaria que a concentração daquele contaminante teria diminuído.

Para facilitar a visualização foi elaborada uma curva de calibração com massas conhecidas de petróleo dissolvidas em clorofórmio e analisadas no cromatógrafo gasoso, usando a mesma metodologia. Assim, conhecida a massa de petróleo, somava-se as áreas de todos os

picos, e esta somatória representa a massa total de hidrocarbonetos presentes.

As análises de parâmetros inorgânicos e físico-químicos foram realizadas utilizando as seguintes metodologias:

- Nitrogênio amoniacal: Determinado por destilação (Standard Methods 4500-NH3 B) seguido pelo método titrimétrico (Standard Methods 4500-NH3 C) (Eaton ET AL., 2005);
- Nitrito: Determinado pelo método colorimétrico (Standard Methods 4500-NO2-) (Eaton ET AL., 2005);
- Nitrito: Método Spectrofotométrico no ultravioleta (Standard Methods 4500-NO3-B) (Eaton ET AL., 2005);
- Sulfato: Método turbidimétrico (Standard Methods 4500-SO42- E) (Eaton ET AL., 2005);
- pH: Determinado pelo método potenciométrico através de medida direta utilizando um pHmetro Tec-3MP (Tecnal®);
- Sólidos Totais dissolvidos: Determinado através da secagem de um volume fixo de solução (20 mL) em uma estufa Nova Ética 400/4WD, seguida da pesagem do material sólido na placa de Petri, resultante da secagem. A diferença entre o peso obtido e o peso da placa de Petri vazia é multiplicada pelo fator 50, resultando na massa de sólidos totais por litro de solução. Esta análise foi

feita em triplicata.

• Turbidez: Determinado através de leitura direta em um turbidímetro TB-1000 (Tecnal®).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 mostra a eficiência de degradação dos hidrocarbonetos presentes na solução

modelo de água de produção utilizando o reator com radiação artificial (lâmpada).

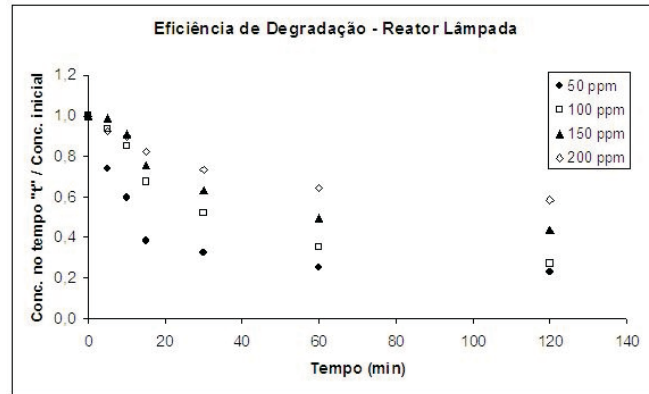


Figura 3 - Resultados experimentais de fotodegradação (variação da concentração) dos hidrocarbonetos presentes na solução modelo. Experimentos realizados no reator com fonte artificial de radiação (lâmpada). $[Fe^{2+}] = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 100,0 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Pode-se observar que as taxas iniciais de reação são maiores, isto porque, neste momento ocorre a combinação da reação térmica de Fenton (Equação 1) com a redução do ferro (catalisada pela luz), que permite a decomposição do peróxido de hidrogênio adicionado gradativamente. GALVÃO ET AL. (2006) trabalharam com óleo diesel como poluente modelo e obtiveram resultados de degradação em reator lâmpada muito similares aos obtidos neste trabalho, confirmando a eficácia do processo foto-Fenton, principalmente quando catalisado por uma fonte artificial de radiação.

Os resultados mostrados na figura 3 mostram que com o aumento da carga orgânica inicial, a concentração de compostos orgânicos ao final do processo é

sempre maior. Os radicais hidroxila gerados promovem a oxidação de parte dos contaminantes até atingir a estabilização da carga contaminante. Apesar de tratar-se de uma reação radicalar, o excesso de contaminantes faz com que a reação atinja a fase terminal antes mesmo de oxidar toda a carga orgânica presente. Como as condições de radiação e concentrações de ferro e peróxido são mantidas constantes, podemos observar uma relação direta entre a carga orgânica total a ser degradada e a concentração de peróxido de hidrogênio, que foi identificado como principal fator limitante no processo.

Tendo em vista esta observação, poderíamos então sugerir o uso de soluções concentradas de peróxido, porém, altas concentrações de peróxido de hidrogênio

podem consumir parte dos radicais hidroxila gerados e também gerar um efluente de alta toxicidade, devido ao H_2O_2 remanescente. Além disso, o uso de concentrações elevadas deste reagente acarretaria um aumento considerável nos custos.

A figura 4 mostra as curvas normalizadas (concentração no tempo t dividida pela concentração inicial) de degradação dos contaminantes na solução modelo de água de produção em reator solar a concentrações iniciais de 30, 55 e 250 ppm. Foram escolhidas estas concentrações para serem avaliadas em virtude de ser possível visualizar a influência do método tanto em baixas concentrações quanto em altas concentrações de carga orgânica.

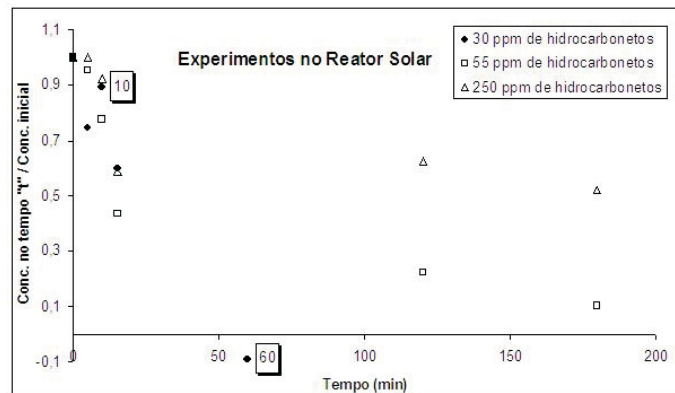


Figura 3 - Resultados experimentais de fotodegradação (variação da concentração) dos hidrocarbonetos presentes na solução modelo. Experimentos realizados no reator com fonte artificial de radiação (lâmpada). $[Fe^{2+}] = 1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ e $[H_2O_2] = 100,0 \text{ mmol.L}^{-1}$.

Nesta figura observa-se a curva de degradação dos contaminantes na solução modelo de água de produção utilizando o reator solar a uma concentração inicial de 30 ppm de hidrocarbonetos (?). Observa-se no ponto identificado com o tempo "10" uma inconsistência na curva de degradação em relação ao ponto anterior, indicando possibilidade de formação de carga orgânica. Este fato pode ser explicado devido ao erro (oscilação entre as medidas) inerente ao equipamento e a metodologia de análise. Além disso, apesar de se tratar do mesmo petróleo, a heterogeneidade do mesmo pode provocar desvios nas áreas dos picos obtidos pelos cromatogramas. Verificou-se uma degradação nesta faixa de concentração de 30ppm de aproximadamente 100%. O ponto final do experimento (ponto identificado com o tempo "60") também sofre o efeito da variação na leitura do equipamento, por isso apresenta resultado negativo, sendo necessário levar em conta que a possibilidade de erro pode criar situações como a que se apresenta aqui. É importante observar que, apesar das limitações analíticas, pode-se ver claramente uma substancial redução da carga orgânica. O experimento com concentração inicial de 55 ppm de hidrocarbonetos (?) apresenta perfil similar ao apresentado pelo experimento com concentração inicial de 30

ppm de hidrocarbonetos (?).

No experimento com concentração inicial de 250 ppm de hidrocarbonetos (?) observa-se uma degradação (redução da carga orgânica) rápida nos primeiros trinta minutos de reação e posteriormente a degradação torna-se mais lenta, estabilizando ao final da reação em uma concentração constante em torno de 130 ppm de hidrocarbonetos. A degradação rápida ocorre devido a alta concentração de radicais hidroxila presentes na solução, que são responsáveis pela degradação efetiva da carga orgânica. Passados os trinta minutos iniciais da reação e cessada a adição de peróxido, a eficiência da degradação diminui, não mais ocorrendo a degradação da carga orgânica restante. A ausência de novos radicais gerados pelo processo foto-Fenton é o principal motivo da estagnação do processo de degradação, pois as reações radiculares entram em sua fase terminal.

Estes experimentos quando comparados ao trabalho de MORAES ET AL. (2004b) apresentam a mesma tendência de degradação dos hidrocarbonetos em solução aquosa, porém, os resultados deste artigo não apresentam variações tão consideráveis, o que pode representar que o efluente real (usado naquele trabalho) apresenta interferentes, como a presença de microemulsões ou de hidrocarbonetos em

fase livre. TONY ET AL. (2009) realizaram experimentos com emulsões contendo óleo em água e obtiveram perfis de degradação similares aos apresentados neste artigo. Pelo perfil apresentado nos resultados obtidos por aquele trabalho, deve-se imaginar que os mesmos não trabalharam com fase livre, e podemos relatar também que em seus experimentos TONY ET AL. (2009) trabalharam com concentrações de peróxido de hidrogênio 4 vezes maior que as concentrações usadas neste trabalho. Assim, pode-se afirmar que é necessário realizar alguns experimentos com o intuito de otimizar as concentrações de reagentes de Fenton.

Os compostos orgânicos são oxidados a álcool, aldeídos e ácidos orgânicos. Os ácidos orgânicos, em geral, podem servir de substrato para os microorganismos em um processo biológico. A Figura 5 apresenta o aspecto da água de produção antes, durante e após o tratamento com o processo Foto-Fenton. O ferro sedimentado pode ser retirado através de um processo como floculação, sendo desnecessário aguardar um tempo considerável de decantação. Este ferro pode ser reutilizado no processo de fotodegradação.

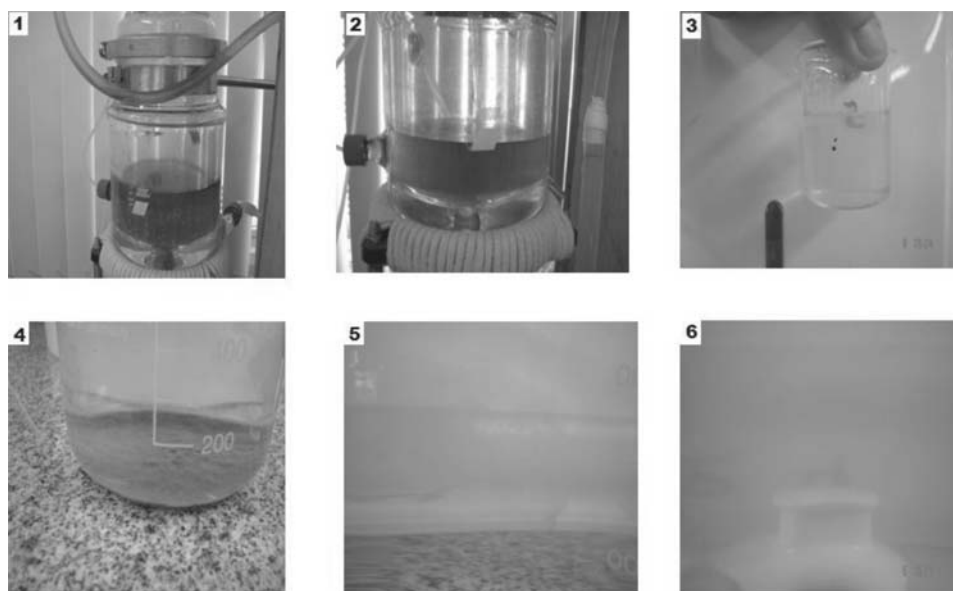


Figura 5. Aspectos da água de produção antes, durante e após o tratamento com o processo sugerido. (1) - Início do processo; (2) - Durante o processo; (3) - Aspecto da água após o tratamento; (4) - Sedimentação do Ferro após o processo; (5) e (6) - Aspecto da água após o tratamento (observar limpidez e transparência).

Foram realizadas análises físico-químicas da água tratada no reator fotoquímico e os resultados (Tabela 1) mostram que as mesmas se encontram dentro dos padrões de uso em irrigação,

necessitando uma correção do pH. É importante frisar que o pH final é decorrente do pH ótimo do processo e da formação de ácidos carboxílicos como resultado da oxidação dos hidrocarbonetos presentes. A

correção do pH acarretará também a precipitação do ferro, facilitando sua retirada e posterior reutilização no processo. (ada).

Tabela 1 - Comparação da análise da água após tratamento pelo processo foto-Fenton com os limites de emissão estabelecidos pela legislação vigente (BRASIL, 2005).

Análise físico-química	Valor máximo (água potável)	Valor máximo (irrigação)	Valor obtido neste trabalho
Nitrito (mg/L)	1,0	1,0	0,1
Nitrato (mg/L)	10,0	20,0	14,3
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	3,7 (pH<7,5)	13,3 (pH< 7,5)	2,52
pH	6 a 9	6 a 9	2,57
Sólidos Totais (mg/L)	500	500	206
Sulfato (mg/L)	250	250	71,82
Turbidez (NTU)	40	100	19,2

A análise mostra ainda, que esta água encontra-se fora do padrão de potabilidade apenas no teor de nitrogênio (nitrato). Um tratamento em reator biológico poderia garantir a correção deste parâmetro, permitindo sua classificação como uma água Classe I (BRASIL, 2005), que pode ser empregada para consumo humano após tratamento simplificado.

O processo foto-Fenton pode ser aplicado como um pré-tratamento para oxidar os contaminantes orgânicos recalcitrantes e tóxicos aos microorganismos. Uma vez degradados estes compostos, pode-se utilizar um tratamento biológico convencional para realizar o polimento deste efluente.

O uso de radiação solar como fonte de fótons e a combinação do processo foto-Fenton com um processo biológico pode tornar esta alternativa tecnológica, economicamente competitiva com a atual solução de envio destes efluentes a um emissário submarino, após algum tratamento (envolvendo polieletrólitos).

CONCLUSÕES

Os experimentos realizados

confirmam a eficácia do processo foto-Fenton na fotodegradação de hidrocarbonetos em solução aquosa, obtendo-se, neste estudo com soluções modelo de águas produzidas, remoções significativas de hidrocarbonetos (entre 65% e 99%). Os resultados e discussões aqui apresentados sugerem estudar a fotodegradação dos compostos orgânicos em amostras reais deste efluente, pois além dos hidrocarbonetos, é necessário estudar a influência de outros fatores como alta salinidade, concentração ótima dos reagentes de Fenton e presença de inorgânicos. Experimentos com o efluente real poderão permitir um dimensionamento e avaliação econômica prévia da aplicação deste processo para definir sua viabilidade no tratamento deste tipo de efluente.

O processo empregado atualmente para o tratamento de águas de produção resulta em um efluente que não apresenta níveis de emissão para rios, assim sendo, a aplicação de uma nova tecnologia (combinação de tratamento fotoquímico e tratamento biológico) apresenta uma série de benefícios. Entre estes benefícios, incluem-se a redução de custos com bombeamento até os emissários, a

possibilidade do reuso da água no processo ou para suprir a carência de água na região, além do ganho ambiental, pois a água tratada por este método não apresenta riscos ao meio ambiente, evitando que o efluente gerado se torne um potencial contaminante.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho tem o suporte financeiro da FAPESP, CNPq, CAPES e do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH-ANP-14). Os autores agradecem ainda ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Estudos em Meio Ambiente (INCT-EMA), ao Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente da Universidade de São Paulo (CEPEMA-USP), e ao Laboratório de Engenharia Ambiental e Controle de Qualidade da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (LEACQ-UFRN) pelas análises, além da Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos de Guamaré (PETROBRAS S.A.) pela cessão do petróleo utilizado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PROCON (Fundação de Proteção e Defesa do Consumidor). **ÁGUA: Consumo, Economia e Direitos do Consumidor**. São Paulo, 2009. Acesso em 28 de janeiro de 2009. Disponível em: <http://www.procon.sp.gov.br/texto.asp?id=835>
- ALLEN, R.; ROBINSON, K. Environmental Aspects of Produced Water Disposal. **SPE 25549**, Houston. 1993.
- BOSSMANN, S.H.; OLIVEROS, E.; GÖB, S.; SIEGWART, S.; DAHLEN, E.P.; PAYAWAN, L.; STRAUB, M.; WÖRNER, M.; BRAUN, A.M. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton Reactions. **Journal Physical Chemistry A**, Washington, n. 102, p. 5542-5550. 1998.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução 357** de 17 de março de 2005.
- EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; RICE, E. W.; GREENBERG, A. E.; **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 21st Edition. Baltimore: APHA, 2005.
- FAKSNES, L.G; GRINI, P.G.; DALING, P.S., Partitioning of semi soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water, **Marine Pollution Bulletin**, Amsterdam, n. 48, p. 731-742. 2004.
- FENTON, H. J. H. Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron. **Journal of Chemical Society**, London, n. 65, p. 899. 1894.
- GALVAO, S. A. O.; MOTA, A. L. N.; SILVA, D. N.; MORAES, J. E. F.; NASCIMENTO, C. A. O.; CHIAVONE-FILHO, O. Application of the PhotoFenton process to the treatment of wastewaters contaminated with diesel. **Science of the Total Environment**. Amsterdam, n. 367, p. 42-49. 2006.
- KAI, Y. F. **Estudo para destinação de água de produção de petróleo**. 2005. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- BRASIL. Lei Ordinária Nº 9605 (Lei de Crimes Ambientais) de 12 de fevereiro de 1988. Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências. **Diário Oficial {da} República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 13 de Fevereiro de 1998.
- LU M. C.; CHEN J. N.; CHANG C. P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichloros insecticide with Fenton's reagent. **Chemosphere**, Amsterdam, n. 35(10), p. 2285-2293. 1997.
- MORAES J. E. F.; QUINA F. H.; NASCIMENTO C. A. O.; SILVA D. N.; CHIAVONE-FILHO O. Utilization of Solar Energy in the Photodegradation of Gasoline in Water and of Oil-Field-Produced Water. **Environmental Science and Technology**, Washington, n. 38, p. 3746-3751. 2004b.
- MORAES, J. E. F.; QUINA, F. H.; NASCIMENTO, C. A. O.; SILVA, D. N.; CHIAVONE-FILHO, O. Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process. **Environmental Science and Technology**, Washington, n. 38(4), p. 1183-1187. 2004.
- NADTOCHENKO, V.; KIWI, J. Photoinduced Mineralization of Xylidine by the Fenton Reagent. 2. Implications of the Precursors Formed in the Dark. **Environmental Science and Technology**. Washington, n. 32, p. 3282-3285. 1998.
- OLIVEROS, E.; LEGRINI, O.; HOHL, M.; MÜLLER, T.; BRAUN, A.M. Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction. **Chemical Engineering and Processing**, Amsterdam, n. 36, p. 397-405. 1997.
- SILVA, D. N. **Degradação fotoquímica de hidrocarbonetos da gasolina em efluentes aquosos**. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- SUN Y.; PIGNATELLO, J.J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. **Environmental Science and Technology**, Washington, n. 27, p. 304-310. 1993.
- TONY M. A.; PURCELL, P. J.; ZHAO, Y. Q.; TAYEB, A. M.; EL-SHERBINY, F. Photo-catalytic degradation of an oil-water emulsion using the photo-fenton treatment process: Effects and statistical optimization, Part A. **Journal of Environmental Science and Health**, London, n. 44(2), p. 179-187. 2009.