

DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS DECORADAS COM COMPLEXO DE COBRE (II) PARA TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Felipe P. Silva¹; Larissa C. Souza²; Annelise Casellato³; Cristiano P. Borges⁴; Fabiana V. Fonseca⁵

^{1,2,5}Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 – Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil.

³Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 – Instituto de Química, Rio de Janeiro, Brasil.

⁴Universidade Federal do Rio de Janeiro, Av. Horácio Macedo, 2030 – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras-Chave: PVDF, Microfiltração, Fenton-like.

Introdução

O petróleo é a principal fonte de energia e receita em todo o mundo (BP, 2022). Em campo, sua ocorrência se dá de forma associada a gás e água. Durante a produção, a esta água é adicionada a água de injeção para melhorar a recuperação de hidrocarbonetos, resultando na formação de um efluente complexo chamado água de produção (AP), que corresponde ao maior volume de resíduos gerados (AL-GHOUTI et al., 2019). Aliado ao aumento de sua produção, a geração de grandes volumes deste efluente complexo torna-se um grande desafio para a indústria (SIMÕES et al., 2021) que, por possuir composição complexa, possui gerenciamento difícil. Sua destinação final pode ocorrer por descarte, reúso ou por reinjeção.

A alta concentração de óleos e graxas (O&G) e de compostos orgânicos que aumentam a Demanda Química de Oxigênio (DQO) são características comuns à AP. Para adequação dela ao requerido, vários tipos de tratamentos podem ser empregados, a depender do objetivo. Convencionalmente, em plataformas *offshore*, utiliza-se uma combinação de separadores trifásicos, hidrociclones e flotores (WESCHENFELDER et al., 2015), que nem sempre garantem a conformidade com os padrões exigidos, impulsionando a busca por alternativas mais eficazes.

Os processos de separação por membranas (PSM) despertam interesse, especialmente a microfiltração (MF). Altas remoções de óleo e de fluxo após limpeza podem ser alcançadas (YU et al., 2023; ZOUBEIK et al., 2022, OLIVEIRA et al., 2021; AHMAD et al., 2022). Contudo, a diminuição do fluxo e conseqüente diminuição da vida útil da membrana devido à formação de incrustações (*fouling*) representam um desafio recorrente. O uso de metais ou nanopartículas para modificar a superfície de membranas é emergente e pode ser uma estratégia interessante para diminuir problemas deste tipo.

A associação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a metais como ferro, cobre ou cobalto, por exemplo, pode promover a geração de radicais hidroxila (•OH) em pH ácido. No entanto, compostos de coordenação (CC) possuem atividade em ampla faixa de pH para esta aplicação (LI et al., 2020). Assim, membranas contendo CC podem ativar o H₂O₂, gerando •OH que podem destruir orgânicos em adição à separação do óleo pela membrana em pH menos crítico

para a degradação do material, representando uma solução atraente por também aumentar a vida útil da membrana, já que os radicais gerados podem auxiliar na redução do *fouling*.

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é a obtenção de membranas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) decoradas com CC de cobre (II) (CuL) para aplicação no tratamento de AP em pH natural do efluente (~6,0).

Material e Métodos

O CuL foi sintetizado sob agitação magnética por 2h, adicionando uma solução metanólica de acetato de cobre (II) monohidratado (1:2) ao ligante obtido pela condensação de salicilaldeído com etanolamina (1:1) (SILVA et al., 2023), conforme esquema de síntese mostrado na Figura 1. A solução foi filtrada através de um papel de filtro qualitativo e mantida em repouso, e o precipitado foi seco à temperatura ambiente e então condicionado.

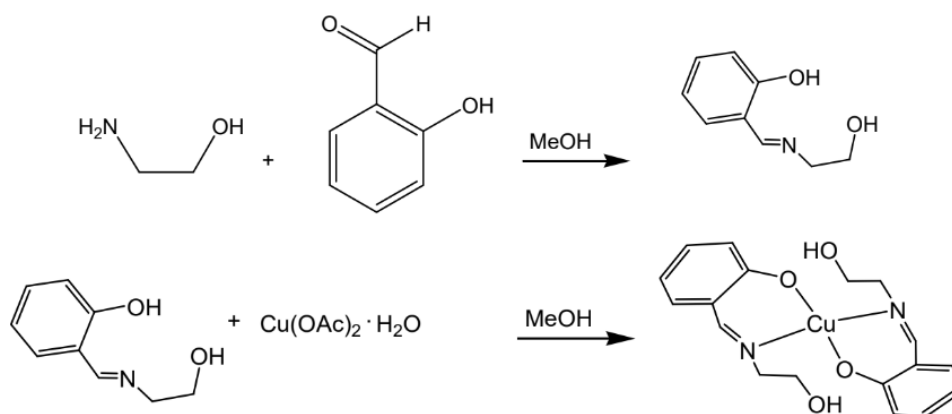


Figura 1. Esquema de síntese do CuL.

As membranas foram obtidas usando a metodologia descrita por Sun et al. (2022), com algumas modificações. Membranas comerciais de PVDF foram imersas em etanol por 1h para remover impurezas superficiais e então lavadas com água destilada para uso posterior. Uma solução tampão Tris-HCl (40 mmol/L, pH 8,5) foi preparada e então 0,2 g de dopamina foi adicionado e dissolvido em 40 mL desta solução em tubos Falcon. A polidopamina (PDA) foi reticulada a 160 rpm por 1h. A membrana foi então imersa em PDA reticulado por 3h. Finalmente, a massa de catalisador foi adicionada ao PDA reticulado e filtrada sob vácuo por sucção de membrana. As membranas decoradas foram secas à temperatura ambiente e caracterizadas usando permeância hidráulica (PH), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) e Espectroscopia no Infravermelho (IR).

O processo foi avaliado com as membranas obtidas usando equipamento de filtração recirculante, mantendo a diferença de pressão através da membrana constante em 1,0 bar. O volume de AP sintético, obtido com o auxílio do equipamento Ultraturrax, foi de 1,0 L, e a concentração de H₂O₂ foi de 5,85 x 10⁻³ mol/L, com base em experimentos realizados com CuL em solução. O efluente apresentou concentrações de 100.000 mg/L, 100±5 mg/L, 267,72±0,53

mg/L e $124,48 \pm 0,58$ mg/L de concentração de cloreto de sódio (NaCl), O&G, DQO e DQO solúvel, respectivamente. Com base na quantidade de CuL utilizada para obtenção da membrana, foram denominadas M1 ($2,89 \text{ g/m}^2$) e M5 ($14,46 \text{ g/m}^2$).

Resultados e Discussão

A caracterização do CuL consta na literatura, em trabalhos do Grupo de Pesquisa (DIONÍZIO et al., 2021; SILVA et al., 2023). M1 foi caracterizada em termos de permeância hidráulica e, posteriormente, MEV, EDS e IV. As Figuras 2, 3, 4 e 5 mostram tais resultados.

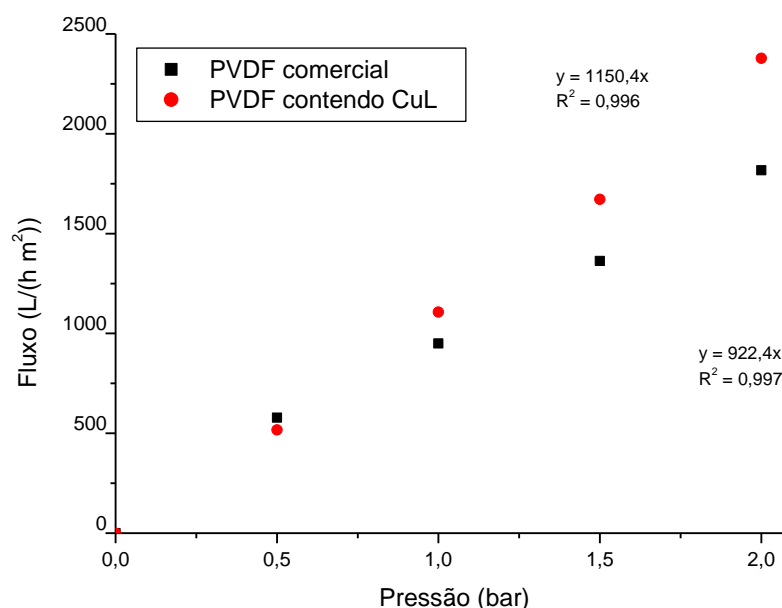


Figura 2. Permeância hidráulica da membrana comercial e modificada com CuL.

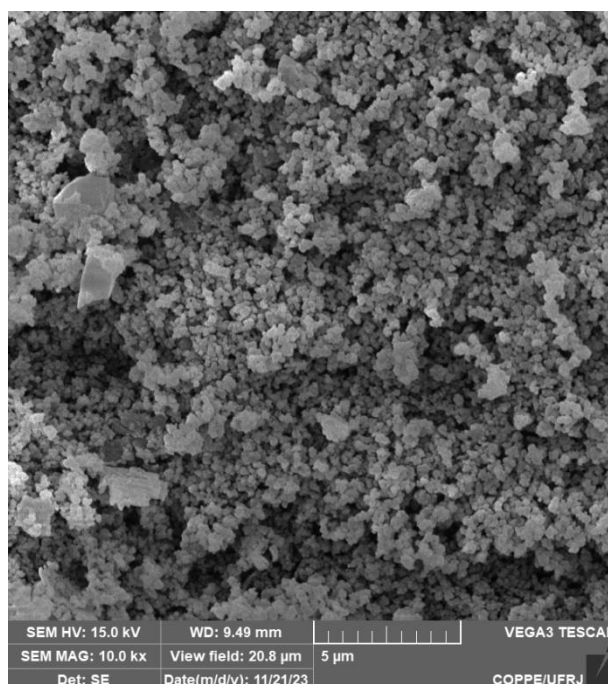


Figura 2. MEV da membrana modificada.

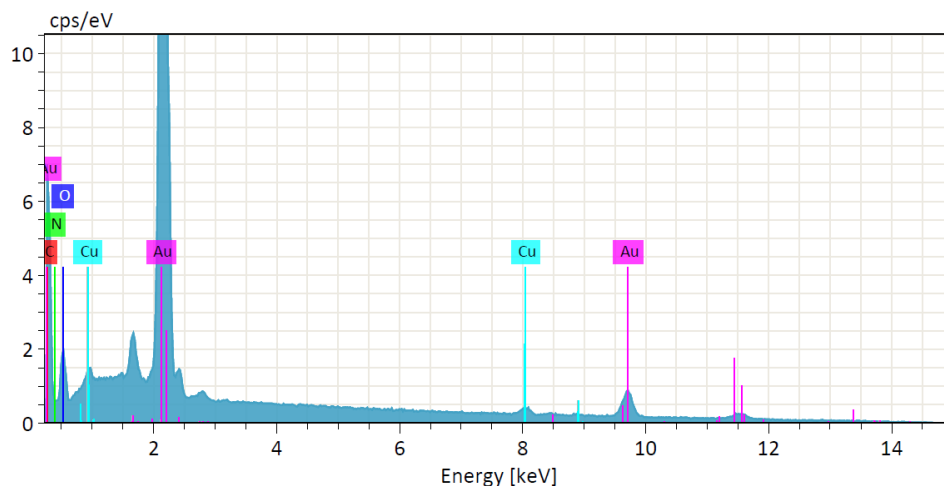


Figura 3. EDS da membrana modificada.

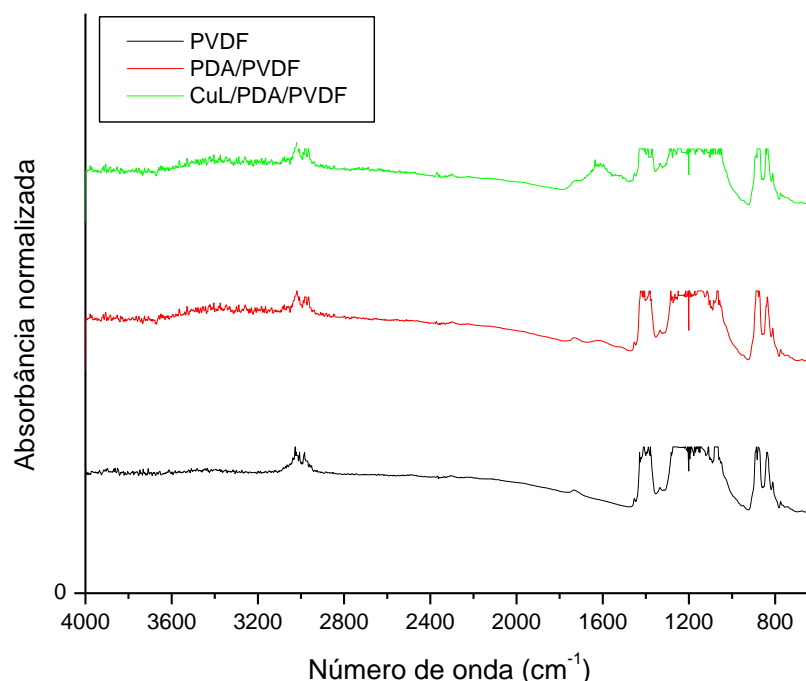


Figura 4. Espectros no IV da membrana comercial e modificada com CuL.

Uma análise da Figura 2 mostrou um aumento em torno de 25% da PH da membrana com CuL depositado. O MEV (Figura 3) revela CuL aglomerado na superfície da membrana, já o EDS (Figura 4) confirma a presença de cobre. O espectro no IV da membrana base (Figura 4) apresentou picos em ~ 3030 e 2985 cm^{-1} , na faixa de $1400\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 885 \text{ cm}^{-1}$ atribuídos, respectivamente, às frequências de estiramento das ligações C-C, ao alongamento da ligação $-\text{CF}_2-$ e $-\text{C-H}$, respectivamente (ANARI et al., 2019; KAMAZ et al., 2019; SILVA et al., 2019). A modificação com PDA levou a um leve deslocamento de tais bandas, com o surgimento de outra em $\sim 1730 \text{ cm}^{-1}$ atribuída ao grupo carbonila ($-\text{C}=\text{O}$). O depósito de CuL resultou no aparecimento de uma banda em $\sim 1633 \text{ cm}^{-1}$, correspondente ao estiramento $-\text{C}=\text{N}$ (imina) característico deste complexo (SILVA et al., 2023; DIONÍZIO et al., 2021).

As membranas foram testadas quanto à remoção de DQO, O&G e turbidez. Tais ensaios foram feitos tanto com as membranas M1 e M5m na ausência e na presença de H_2O_2 , nos

tempos de 30 (M1-30 e M5-30), 60 (M1-60 e M5-60) e 90 (M1-90 e M5-90) min. A Figura 5 apresenta os resultados obtidos nesses ensaios.

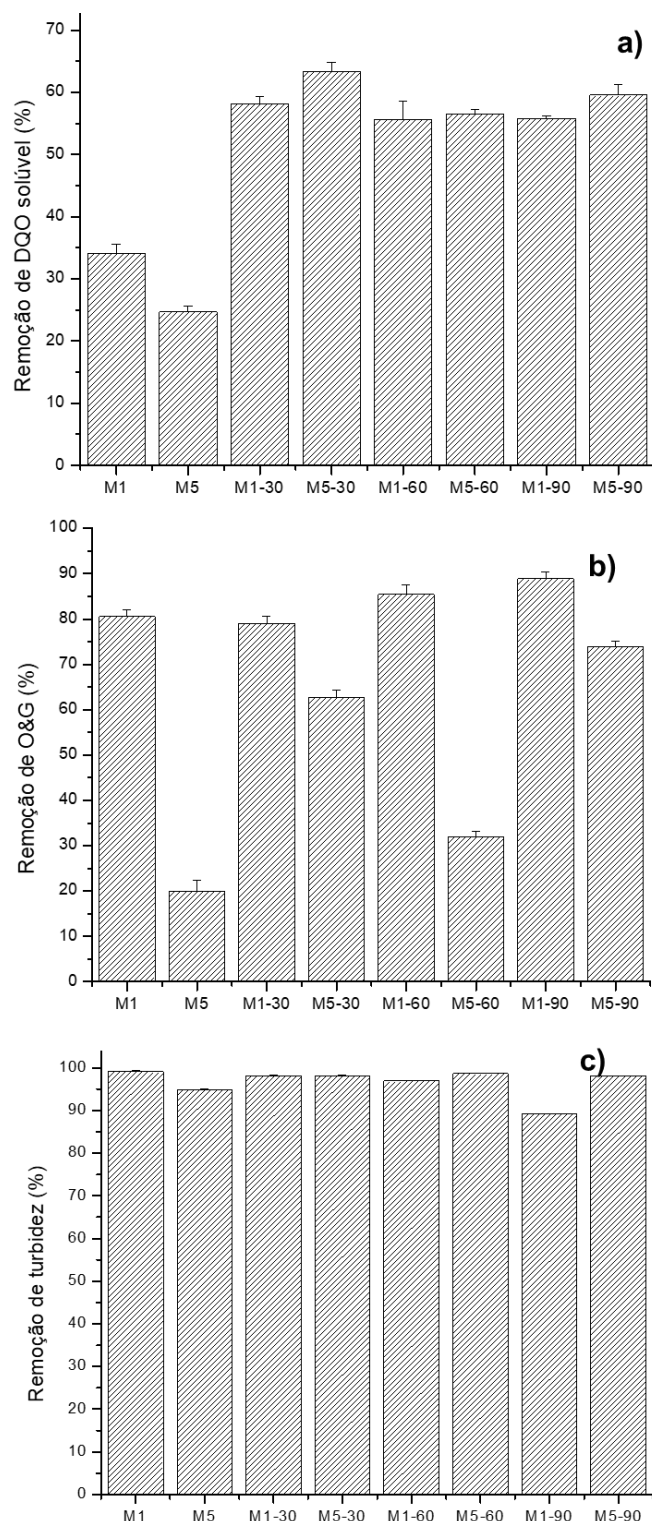


Figura 5. Desempenho das membranas em função da remoção de DQO (a), O&G (b) e turbidez (c).

Conforme é possível observar na Figura 5, as membranas obtidas apresentaram eficiência de remoção por volta dos 100 % da turbidez, tanto na ausência, quanto em condições em que H_2O_2 foi ativado (Figura 5c), praticamente sem mudanças.

No que se refere à remoção de DQO (Figura 5a)), verificou-se que o carregamento com CuL aumentou a eficiência das membranas, porém sem mudanças significativas nos diferentes tempos de reação. Além disso, a comparação entre M1 e M5 deixa claro que depositar massa superior de catalisador não acarreta na melhora dos resultados.

A adição de quantidades maiores de CuL prejudicou também as remoções de O&G (Figura 5b)). Apesar disso, ficou evidente um aumento nas remoções conforme o tempo de reação, com a maior delas tendo sido obtida por M1 na presença de H₂O₂, aos 90 min de reação (89 ± 2 %).

De modo geral, a melhor condição experimentada foi usando M1 ativando o H₂O₂, aos 60 min de reação, com remoções de DQO, O&G e turbidez de 56 ± 3 %, 85 ± 2 % e $96,9 \pm 0,1$ %, respectivamente. Novos ensaios indicarão a possibilidade de reúso e estabilidade do material obtido, bem como informações sobre a lixiviação de CuL para o permeado.

Conclusões

Membranas de fluoreto de polivinilideno (PVDF) decoradas com CuL foram obtidas, caracterizadas e utilizadas para a remoção de DQO, O&G e turbidez da AP. As membranas suportadas com CuL apresentaram um aumento de aproximadamente 25% na PH. A análise por MEV e EDS revelaram CuL na superfície da membrana e confirmaram a presença de cobre, respectivamente. Observaram-se modificações nas vibrações no espectro de IV conforme o preparo.

Quanto aos ensaios com catalisador suportado em membranas de PVDF, a melhor condição foi observada aos 60 min de reação, com remoções de 56 ± 3 % para DQO, 85 ± 2 % para O&G e $96,9 \pm 0,1$ % para turbidez, utilizando membranas com menor massa de CuL na presença de H₂O₂. Tais resultados demonstram que as membranas são promissoras no tratamento de AP. Novos ensaios indicarão a possibilidade de reutilização e estabilidade do material obtido, bem como informações sobre a lixiviação de CuL para o permeado.

Agradecimentos

Ao Núcleo de Microscopia Eletrônica da COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil, pelo apoio com o uso dos seus equipamentos. Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP)

Referências

- AHMAD, T. et al. Effects of inorganic salts in the casting solution on morphology of poly (vinyl chloride) /bentonite ultrafiltration membranes. *Materials Chemistry and Physics*, 280, 125805, 2022.
- AL-GHOUTI, M.A. et al. Produced water characteristics, treatment, and reuse: A review. *Journal of Water Process Engineering*. 28, 222–239, 2019.
- ANARI, Z. et al. Surface modification of PVDF membranes for treating produced waters by direct contact membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 224, 388-396, 2019.
- BP GLOBAL. BP Statistical Review of World Energy. 71.st. London: BP Global, 2022.
- DIONÍZIO, T.P. et al. Copper(II) Schiff Base Complex with Electrocatalytic Activity Towards the Oxygen Reduction Reaction and Its Catalase Activity. *Electrocatalysis*, 12, 137-145, 2021.
- KAMAZ, M. et al. Surface Modification of PVDF Membranes for Treating Produced Waters by Direct Contact Membrane Distillation. *Environmental Research and Public Health*, 16, 685, 2019.
- LI, J.; PHAM, A.N.; DAI, R.; WANG, Z.; WAITE, T.D. Recent advances in Cu-Fenton systems for the treatment of industrial wastewaters: Role of Cu complexes and Cu composites. *Journal of Hazardous Materials*, 392, 122261-122279, 2020.
- OLIVEIRA, S.S.L. et al. Preparation and characterization of alumina hollow fiber membrane for oilfield produced water treatment. *Desalination and Water Treatment*, 217, 101-110, 2021.
- SILVA, F.P.; CASELLATO, A.; FONSECA, F.V. Organic compounds removal aided by a copper(II) complex: kinetic investigation, mechanism evaluation, and catalyst reuse and stability. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 1-14, 2023.
- SILVA, L.L.S.; CALDARA, J.A.; ROCCO, A.M.; BORGES, C.P.; FONSECA, F.V. Evaluation of Nano Zero-Valent Iron (Nzvi) Activity in Solution and Immobilized in Hydrophilic PVDF Membrane for Drimaren Red X-6BN and Bisphenol-a Removal in Water. *Processes*, 7, 904- 922, 2019.
- SIMÕES, A.J.A.; MACÊDO-JÚNIOR, R.O.; SANTOS, B.L.P.; SILVA, D.P.; RUZENE, D.S. A Bibliometric Study on the Application of Advanced Oxidation Processes for Produced Water Treatment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 232, 297, 2021.
- SUN, X. et al. Fabrication of FeOCl/MoS₂ catalytic membranes for pollutant degradation and alleviating membrane fouling with peroxymonosulfate activation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10, 107717, 2022.
- WESCHENFELDER, S.E. et al. Evaluation of ceramic membranes for oilfield produced water treatment aiming reinjection in offshore units. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 131, 51-57, 2015.
- YU, Q. et al. Efficient preparation of ultrathin ceramic wafer membranes for the high-effective treatment of the oilfield produced water. *Separation and Purification Technology*, 308, 122720, 2023.
- ZOUBEIK, M. et al. Taguchi Optimization of Operating Conditions of a Microfiltration Alumina Ceramic Membrane and Artificial Neural-Network Modeling. *Journal of Environmental Engineering*, 148, 2022.