



## Tratamento de água de produção de petróleo por processo $H_2O_2/UV$ visando redução de incrustações em membranas

### Oilfield produced water treatment by $H_2O_2/UV$ process to reduce membrane fouling

Carolina Moura Silva<sup>1</sup>

Fabiana Valeria Fonseca<sup>2</sup>

Juacyara Carbonelli Campos<sup>3</sup>

Deborah Regina Bispo Coelho<sup>4</sup>

Silvio Edegar Weschenfelder<sup>5</sup>

**Resumo:** A água de produção de petróleo é uma mistura complexa de compostos polares e apolares, íons e sólidos suspensos. As legislações para descarte desse efluente tendem a se tornar cada vez mais restritivas, tendo como intuito aumentar a preservação do ecossistema marítimo. Neste cenário, o desenvolvimento de tecnologias mais eficientes para o tratamento de água ganha bastante importância. Dentre os processos que vem sendo investigados para tal aplicação se destaca a tecnologia de separação por membranas, a qual apresenta como principal dificuldade a formação de incrustações nas membranas devido ao acúmulo dos rejeitos em sua superfície. Com isso, faz-se necessário um pré-tratamento da água de produção para diminuir a incrustação durante o processo de filtração. Dado o elevado teor de óleos e graxas e diversos aditivos químicos presentes no efluente, os Processos de Oxidação Avançado (POA) podem ser indicados, visto seu alto poder oxidativo. Este trabalho propõe o uso do peróxido de hidrogênio combinado com radiação UV como pré-tratamento de água de produção. A eficiência do tratamento e redução de incrustação foram avaliadas de forma comparativa pela filtração em membrana de 0,45  $\mu m$  e cálculo de *modified fouling index* (MFI) para a água antes e após o processo oxidativo. O uso de viscosificante e seus impactos nos processos de oxidação e filtração também foram investigados.

**Palavras-chave:** membrana, incrustação, POA, água produzida

<sup>1</sup> UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>2</sup> UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>3</sup> UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>4</sup> UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>5</sup> Petrobrás

**Abstract:**

Oilfield produced water is a complex mixture of polar and nonpolar compounds, ions and suspended solids. Legislation for disposal this effluent has been applied in order to maintain the life of the maritime ecosystem. The development of technologies for water treatment and disposal at sea or for reuse is necessary. In this scenario, the use of membranes is emphasized, providing a high quality treated water. However, fouling in the membrane may occur due to the accumulation of molecules on its surface. Thus, a pre-treatment of the produced water is required to prevent fouling during the filtration process. As water has a high content of oils and greases and various chemical additives, advanced oxidation process (AOP) are indicated, due to the high oxidative power. This work proposes the use of hydrogen peroxide combined with UV radiation as a pre-treatment of produced water. The treatment efficiency and fouling reduction were evaluated in a comparative manner by membrane filtration of 0.45  $\mu\text{m}$  and calculation of modified fouling index for water before and after the oxidative process. The use of viscosifier and its impacts on oxidation and filtration processes was also investigated.

**Keywords:** membrane, fouling, AOP, oilfield produced water

---

## 1 Introdução

O petróleo é a matéria-prima mais negociada mundialmente, por isso representa destaque no cenário econômico mundial. No Brasil, o mercado petrolífero, além de impulsionar o PIB nacional, promove a participação ativa do país no comércio internacional. As reservas brasileiras concentram-se principalmente na região sudeste, com destaque para o estado do Rio de Janeiro que, em 2016, contava com 81,2% dos barris de petróleo do país (ANP, 2016; OLIVEIRA et al, 2016, SANTOS E NASCIMENTO, 2016).

A água produzida ou água de produção de petróleo (AP) é formada pela água de injeção e pela água de formação, aprisionada nas formações subterrâneas. É trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de exploração desses fluidos (MOTTA, BORGES, *et al.* 2013). A atividade de extração gera grandes volumes desta água que tem composição variada e complexa de produtos químicos orgânicos e inorgânicos dissolvidos e em suspensão na água (LIMA, WILDHAGEN, *et al.* 2008). À medida que a taxa de produção de óleo diminui devido ao amadurecimento do poço, a produção de água também aumenta. Um campo novo produz, do total de volume de fluidos produzidos, cerca de 5 a 15% de água, enquanto que um campo maduro pode atingir uma faixa de 75 a 90% (FAKHRU'L-RAZIA, PENDASHTEHA, *et al.* 2009).

A água de produção é composta por óleo dissolvido e disperso, minerais, aditivos químicos, sólidos suspensos e gases dissolvidos como o CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S resultantes da atividade bacteriana e reações químicas. As concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos totais e de alquilfenóis de alta massa molar variam tipicamente entre 0,040 e 3 mg/L (HANSEN, DAVIES, 1994). Dependendo da composição química da água produzida, esta poderá favorecer a formação de precipitados salinos que poderão se depositar nas tubulações dos poços formando incrustações de difícil remoção, com impactos significativos nos custos e tempo da produção, com isso, faz-se necessário o uso de aditivos químicos (IGUNNU e CHEN, 2014). Dentre os aditivos químicos adicionados na água de injeção, destacam-se inibidores de corrosão, emulsificantes, inibidores de precipitação e viscosificante. (SHENG, 2011) (RIBEIRO, MANTOVANI, *et al.* 2013) (LEE, NEFF *et al.* 2011).

Em vigor desde 2007, a Resolução CONAMA nº 393 determina que o descarte de água produzida deve obedecer à concentração média mensal de total de óleos e graxas (TOG) de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Na Austrália, a descarga permitida de óleos e graxas na água produzida é de 30 mg/L e a China estabelece os limites médios mensais de TOG e DQO em 10 e 100 mg/L, respectivamente. Nos Estados Unidos, o limite é de 29 mg/L para os estados da região *Outer Continental Shelf* (OCS), que incluem, Golfo do México, Alasca, Pacífico e Atlântico (OSPAR, 2012).

Os diversos tratamentos para a água produzida podem variar entre físicos, químicos e biológicos. Em plataformas de petróleo, devido a área limitada para grandes instalações, são usados sistemas mais compactos, como hidrociclones e flotadores. O tipo de processo a ser adotado para o tratamento depende dos compostos que se deseja remover. Muitas vezes, mais de uma operação unitária é necessária para poder atingir aos padrões de tratamento e qualidade da água após o tratamento (FAKHRU'L-RAZIA, PENDASHEHA, *et al.*, 2009) (MOTTA, BORGES, *et al.* 2013) (JIMÉNEZ, MICÓ, *et al.* 2017).

Os processos de separação por membranas têm sido utilizado no tratamento de água produzida. Estes, geralmente, são operados em escoamento tangencial (fluxo cruzado), no qual a solução flui paralelamente à superfície da membrana enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma. Apesar da eficiência de remoção de partículas menores que 10 µm, as membranas são suscetíveis ao processo de incrustação, no qual há uma formação de camada em sua superfície devido ao acúmulo dos solutos rejeitados pela membrana (DICKHOUT, MORENO, *et al.* 2017). Como consequência, a camada na interface, composta pelo material acumulado, oferece uma resistência adicional à transferência de massa, fazendo com que o fluxo reduza e com que ocorra o aumento dos custos operacionais do tratamento (JUDD e JEFFERSON, 2003) (ZHAO, MINIER-MATAR, *et al.* 2017).

O processo de incrustação na superfície das membranas pode ocorrer de quatro formas e simultâneas, por meio dos seguintes mecanismos: bloqueio completo dos poros, bloqueio intermediário, bloqueio padrão e filtração na torta. No chamado bloqueio completo, uma partícula maior causa o bloqueio do poro, no caso de intermediário, uma camada de partículas ou gotículas de óleo se acumulam nos poros, limitando sua área de filtração. No bloqueio padrão, as partículas se depositam no interior dos poros e a filtração na torta, ocorre quando uma camada de compostos se deposita na superfície. Neste caso, não há um bloqueio completo dos poros, mas a capacidade de filtração fica limitada. (DICKHOUT, MORENO, *et al.* 2017). Há ainda a proposta de um quinto mecanismo, aplicado ao processo de filtração de água de produção, a chamada camada de óleo, caracterizado por uma camada contínua de óleo e a formação de uma fina camada na superfície do poro, reduzindo o seu diâmetro (ABBASI, SEBZARI, *et al.* 2012).

Fatores como pH e concentração de cátions bivalentes podem influenciar significativamente na incrustação de compostos orgânicos. Quanto menor o pH, a formação de incrustação aumenta devido a diminuição da repulsão eletrostática entre a matéria orgânica das moléculas e a superfície da membrana. A uma elevada concentração de cátions bivalentes, compostos com alta afinidade por grupos funcionais aniônicos da matéria orgânica, reagem entre si neutralizando-se e formando complexos, impactando severamente no fluxo de permeado na filtração (WESCHENFELDER, BORGES, *et al.*, 2015) (JU, HONG *et al.*, 2015).

O estudo de um índice de incrustação da água é necessário para prever como será o comportamento da filtração em membrana de determinado fluido e poder propor pre-tratamentos para mitigar os efeitos da incrustação. O *silt density index* (SDI) e *modified fouling index* (MFI) são mundialmente usados para estudar o potencial de incrustação da água a ser tratada por filtração. O ensaio de SDI é baseado na filtração em membrana de 0,45 µm a pressão constante de 207 kPa (30 psi) (BOERLAGE, KENNEDY, *et al.* 2002). O grau de bloqueio dos poros é expresso pelo percentual de diminuição do fluxo de permeado por minuto (ALHADIDI, BLANKERT, *et al.* 2011) (SALINAS-RODRIGUEZ, AMY, *et al.*, 2015).

De acordo com o estudo publicado (SCHIPPERS e VERDUN, 1980), o *modified fouling index* (MFI) trata-se de um método mais preciso que o SDI. O ensaio é similar, porém o MFI é obtido graficamente a partir da curva t/V versus V, onde t é o tempo necessário para obter o volume (V) de permeado. A equação (1) apresenta a forma de cálculo do MFI, demonstrando que este é proporcional a concentração de matéria suspensa no fluido. (CHOI, VIGNESWARA, *et al.* 2016).

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta R_f}{\Delta P A} + \frac{\eta V I}{2 \Delta P A^2} \quad (1)$$

Onde:

V – volume de filtrado

R<sub>f</sub> - Resistência da torta

t – tempo

A – área superficial da membrana

η - viscosidade do fluido

I – Índice de potencial de *fouling*

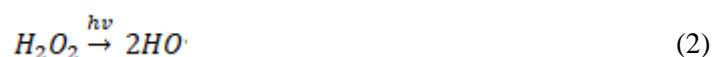
ΔP – pressão transmembrana

Como a incrustação ocorre durante o processo de filtração, opções de pré-tratamentos para a água de produção vem sendo estudados. Uma opção é o uso de membranas em série, uso de coagulantes, adsorção por carvão ativado ou processo oxidativo avançado (POA) (KOSE-MUTLU, ERSAHIN, *et al.* 2017) (OZGUN, ERSAHIM, *et al.* 2012).

Os POA's se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em CO<sub>2</sub>, água e ânions inorgânicos, por meio de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes, principalmente os radicais livres. O principal mecanismo é a geração de radicais hidroxila (HO•), um agente com alto potencial oxidante (E = 2,80 V) e altamente reativos. Esses radicais são eficazes na destruição de produtos químicos orgânicos. Os mesmos reagem de forma rápida e não seletiva com quase todos os compostos orgânicos (MARTINS, SILVA, *et al.* 2011) (ARAÚJO, ANTONELLI, *et al.*, 2016).

Vários processos são utilizados para a geração do radical hidroxila, tais como: ozonização em meio básico ( $O_3/OH^-$ ), fotocatalise heterogênea ( $TiO_2/UV$ ), reagente de Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/H^+$ ), foto-Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2/H^+/UV$ ) e peroxidação assistida com luz ultravioleta ( $H_2O_2/UV$ ). Dentre os POAs, a  $H_2O_2/UV$  oferece como vantagem a acessibilidade comercial do peróxido de hidrogênio, sua estabilidade térmica e armazenagem no próprio local de uso e a radiação UV ser eficiente em inativar micro-organismos como bactérias e vírus (GUIMARÃES, SANTOS, *et al.* 2015) (POYATOS, MUÑINO, *et al.* 2009) (ANDREOZZI, CAPRIO, *et al.* 1999) (TIBURTIUS, PERALTA-ZAMORA, *et al.*, 2005).

A fotólise do peróxido de hidrogênio por irradiação UV ( $H_2O_2/UV$ ) é um processo que pode ocorrer naturalmente, constituindo em uma alternativa para degradar compostos orgânicos tóxicos. O  $H_2O_2$  pode ser fotolisado por irradiação UV em comprimentos de onda de 200 a 300 nm, onde ocorre a quebra da ligação O-O gerando radicais hidroxila ( $HO^\bullet$ ), conforme equação 2 (HERNANDEZ, ZAPPI *et al.* , 2002).



Os radicais podem reagir com os compostos orgânicos por mecanismos distintos, dependendo da estrutura molecular do mesmo. Hidrocarbonetos alifáticos são susceptíveis a reações de abstração de hidrogênio, produzindo radicais orgânicos que rapidamente se ligam ao oxigênio molecular e geram radicais peróxido que, por sua vez, iniciam reações oxidativas em cadeia, levando o substrato orgânico a  $CO_2$ ,  $H_2O$  e sais inorgânicos. Representado como RH nas equações 3 e 4. Compostos orgânicos que contêm ligações  $\pi$  (insaturados e aromáticos) reagem preferencialmente por adição eletrofílica, formando radicais orgânicos. Para hidrocarbonetos halogenados ou que apresentam alto grau de impedimento estérico, os mecanismos de reação supracitados são desfavorecidos e predomina a transferência eletrônica (ANDREOZZI, CAPRIO, *et al.*, 1999) (MELO, TROVÓ, *et al.* 2009).



O objetivo geral deste trabalho é avaliar o uso do processo  $H_2O_2/UV$  no tratamento da água de produção de petróleo, visando à redução do grau de incrustação da água, para posterior tratamento com membranas. Como objetivo específico, destaca-se a avaliação dos impactos na filtração por membrana e no POA do uso de viscosificante, como descrito acima, um dos aditivos utilizados na água de injeção e, conseqüentemente presente na água de produção de petróleo.

## 2 Materiais e métodos

### 2.1 Água de produção de petróleo

A água de produção de petróleo utilizada para o presente estudo foi coletada em um campo de produção de petróleo localizado no Rio Grande do Norte, em março de 2016. A caracterização inicial desta água foi pH entre 6,5 – 7,0, concentração de cloretos superior a 30000 mg/L e concentração de óleos e graxas na faixa de 100 – 130 mg/L.

Devido as condições de armazenamento e instabilidade do fluido, foi feito ajuste de teor de óleos de graxas empregando petróleo cru, proveniente do mesmo campo, de modo a recompor a fração perdida por aderência no tambor de armazenamento. O óleo foi incorporado ao efluente com o auxílio de um Ultra Turrax IKA T25, após aquecimento da solução a 80 °C.

Em determinados testes, foi adicionado um viscosificante à base de poliacrilonitrila, nas concentrações pré-estabelecidas de 250, 500 e 1000 mg/L, de forma a avaliar a atuação do processo oxidativo avançado sobre este produto e seus impactos na filtração por membrana.

### 2.2 Processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV

Para os tratamentos com o processo oxidativo avançado foi utilizado um reator tubular de inox, com capacidade de 1 L e lâmpada UV de baixa pressão imersa no interior do reator. Os ensaios foram realizados em batelada, no sistema apresentado na Figura 1 e foram testadas diferentes doses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e de UV. À amostra de água de produção foi adicionado o volume desejado de peróxido de hidrogênio e, posteriormente, alimentou-se o reator e ligou-se a lâmpada de UV. Após o tempo estabelecido do ensaio, amostras foram retiradas e procederam-se as determinações analíticas.

Para o planejamento dos ensaios, foram fixadas as variáveis tempo irradiação em 2 horas, concentração de peróxido de hidrogênio na razão DQO:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 1,0 para primeiro ensaio e em 0,4 para os demais ensaios, visando um processo mais econômico, em função da menor demanda de peróxido de hidrogênio.



Figura 1 – Sistema para tratamento com luz UV. Fonte: Autora

### 2.3 Metodologias Analíticas

A análise do teor de óleos e graxas (TOG) realizadas antes e após o tratamento por POA foi realizada utilizando o equipamento Horiba, cuja metodologia compreende na extração por solventes da fase orgânica da fase aquosa utilizando o solvente politrícloroetileno. Uma vez realizada a etapa de extração, o teor de óleos e graxas (TOG) presentes na amostra foi calculado, utilizando o fator de diluição, modelo OCMA-350 (QUEIRÓS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D. ; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; TRAVALLONI, A M.L. ; LUCAS, E. F., 2005).

Para as medidas de DQO, as amostras foram preparadas com diluições para faixas em que a presença de cloretos não representasse interferência, conforme *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Os ensaios de absorvância nas amostras foram realizados em espectrofotômetro UV-1800 do fabricante Shimadzu. A leitura foi realizada diretamente no equipamento, não foi necessário preparo prévio da amostra. Para o branco utilizado foi água destilada (STANDARD METHODS, 2005).

Para avaliar o peróxido de hidrogênio residual pós tratamento com luz UV utilizou-se solução de vanadato de amônio e leitura em espectro DR-2800, comprimento de onda de 446 nm (STANDARD METHODS, 2005). O H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pode causar interferência na análise de DQO, com isso, a correlação proposta por (KANG, CHO e HWANG, 1998), foi utilizada.

### 2.4 MFI

Os experimentos de MFI (*Modified Fouling Index*) foram realizados no equipamento de microfiltração com escoamento tangencial, apresentado na figura 2. O volume de permeado foi quantificado em proveta graduada e o tempo de filtração contado com auxílio de um cronômetro. Para este ensaio, foi utilizada membrana de microfiltração de nitrocelulose do fornecedor Startorius Sledim Biotech e tamanho de poro de 0,45µm. A pressão utilizada nos testes foi de 20 psi.

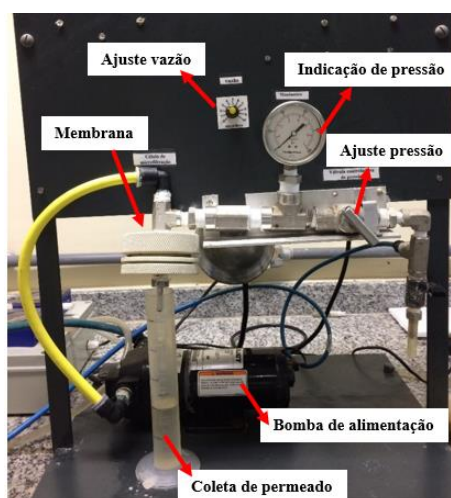


Figura 2 - Equipamento utilizado para filtração. Fonte: Autora



### 3 Resultados e discussão

#### 3.1 Água de produção bruta

A tabela 1 apresenta os resultados de TOG, DQO e MFI da água de produção bruta antes e após tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Pode-se observar que, após o tratamento com peróxido de hidrogênio, ocorreram reduções de 57% do TOG e de 58% de DQO.

Os compostos aromáticos, em sua maioria, absorvem luz em 254 nm, sendo assim, um valor de absorvância 37,8% menor na amostra final, após o tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, é um indicativo que o processo oxidativo aplicado também teve atuação nesses compostos orgânicos.

Tabela 1 - Resultados obtidos para óleos e graxas da água de produção. Condições da reação: sem ajuste de TOG; 1:1 DQO:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2 horas de tratamento UV

| RESULTADOS | TOG    | DQO    | Abs <sub>254</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual | MFI    |
|------------|--------|--------|--------------------|--|--------|
|            | (mg/L) | (mg/L) | nm                 | (mg/L)                                 |        |
| Inicial    | 51,3   | 207,4  | 0,330              | --                                     | 0,0054 |
| Final      | 21,7   | 86,5   | 0,205              | 120                                    | 0,0001 |

No gráfico da figura 3a, observa-se que, nos testes de filtração para a água bruta, ou seja, sem tratamento, apenas no início do procedimento a vazão de permeado se comporta de forma linear. Entretanto, após 70 mL de permeado coletado, ocorre uma pronunciada inclinação na curva, indicando a tendência de incrustação da membrana. Já para os ensaios de filtração com a água de produção tratada por POA, observa-se um perfil de filtração constante, ou seja, sem alteração na vazão de permeado durante o teste, indicando a remoção dos compostos incrustante.

Por meio de uma regressão linear, foram obtidos os coeficientes linear ( $R_m$ ) e angular (MFI), conforme equação 1 e apresentado na tabela 1. Observa-se que o valor de MFI reduz na amostra final, após o tratamento com POA, indicando uma menor disposição a incrustação na membrana. O  $R_m$  é o parâmetro relacionado à resistividade da membrana e o MFI relacionado à resistência da torta e, conseqüentemente, tendência à incrustação.

#### 3.2 Água de produção com ajuste de TOG sem aditivo

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos antes e após o tratamento com processo oxidativo avançado. Para este ensaio, inicialmente foi ajustada a concentração de TOG para valores próximos a 100 mg/L. Pode ser observado que o tratamento H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV resultou em uma redução de TOG de 62,9%. Para a DQO, a redução observada foi de 7,6 %. Os compostos de degradação do TOG presentes no meio contribuem para a DQO final da água tratada, porém

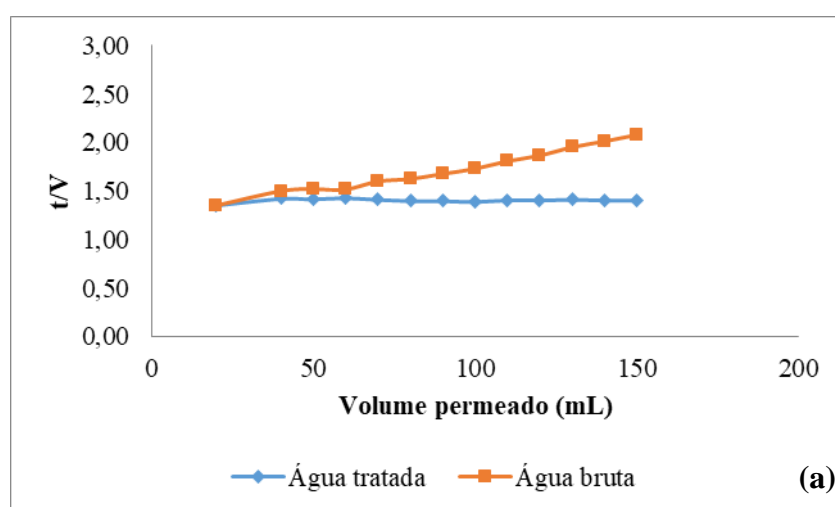
ficam retidos na membrana, visto que a DQO e TOG do permeado foram menores que 200 mg/L e 15 mg/L, respectivamente.

Tabela 2- Resultados obtidos para óleos e graxas para ensaio de água de produção com ajuste de TOG. Condições: 1:0,4 DQO:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2 horas de tratamento UV

| RESULTADOS | TOG    | DQO    | Abs <sub>254</sub> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual | MFI    |
|------------|--------|--------|--------------------|--|--------|
|            | (mg/L) | (mg/L) | nm                 | (mg/L)                                 |        |
| Inicial    | 130,0  | 606,9  | 0,742              | --                                     | 0,0091 |
| Final      | 48,2   | 545,6  | 0,472              | 48,2                                   | 0,0057 |

Com a adição de óleo, material rico em compostos aromáticos, para ajuste do TOG, percebe-se um aumento no resultado de absorvância em 254 nm. Comparando-se os resultados inicial e final na absorvância, observa-se uma redução de 36,3 %, valor similar ao obtido para os ensaios com a água produzida sem incremento na concentração de óleo.

Neste ensaio, a proporção DQO:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi de 1:0,4, diferentemente da proporção da condição anteriormente investigada. Desta maneira, dada a maior concentração de compostos orgânicos para serem degradados pelo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em presença de UV, foi observado um de menor teor de peróxido residual



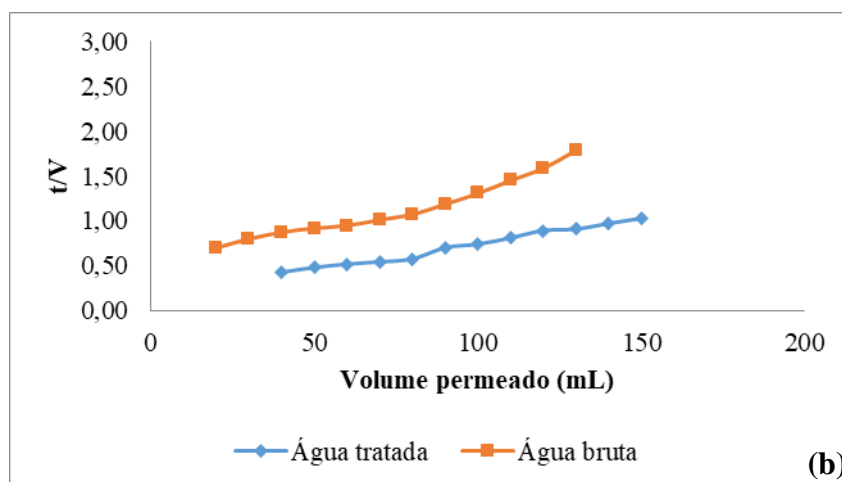


Figura 3- a Gráfico MFI água sem ajuste de TOG e 1,0 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO; 1-b, água com ajuste de TOG e 0,4 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO. Ambos com 2 horas de tratamento UV e análise de MFI nas mesmas condições.

Na figura 3b, água com ajuste de TOG, é percebida uma tendência de incrustação tanto na água bruta quanto tratada, porém é de forma mais acentuada na água que não foi submetida à oxidação com peróxido de hidrogênio e radiação UV tornando maior o ciclo de filtração até a colmatação e bloqueio dos poros da membrana.

### 3.3 Água de produção com ajuste de TOG e com adição de viscosificante

Uma vez que o viscosificante é um aditivo adicionado à água de injeção (este aditivo não é adicionado à água de produção e sim na água de injeção – isto deve ficar claro na introdução), estudou-se o seu efeito na filtração por membranas seletivas-

O presente trabalho testou o tratamento nas mesmas condições de tempo de contato com a lâmpada: 2 horas e razão H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:DQO de 0,4. Pode ser observado na Tabela 3 os resultados obtidos nestes ensaios.

Tabela 3 - Resultados obtidos para água com ajuste de TOG com óleo e com adição de viscosificante a diferentes concentrações. Condições de reação: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: DQO de 0,4 e 2h de exposição a luz UV

| Ensaio                      | TOG (mg/L) |       | DQO (mg/L) |       | Abs <sub>254</sub> nm |       | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual (mg/L) |
|-----------------------------|------------|-------|------------|-------|-----------------------|-------|---|
|                             | Inicial    | Final | Inicial    | Final | Inicial               | Final | Final   |
| Concentração poliacrilamida |            |       |            |       |                       |       |   |
| 250 mg/L                    | 102,8      | 36,2  | 641,7      | 304,8 | 1,797                 | 0,783 | 59,5  |
| 500 mg/L                    | 123,3      | 28,6  | 1052,2     | 866,2 | 0,943                 | 0,657 | 40,5  |
| 1000 mg/L                   | 121,2      | 39,5  | 1164,7     | 798,6 | 1,334                 | 0,906 | 48,5  |

As reduções percentuais em total de óleos e graxas para a água de produção com adição de 250, 500 e 1000 mg/L de poliacrilamida, foram, respectivamente, iguais a 64,8%, 76,8% e

67,4%. Comparando-se com os resultados apresentados em 3.2, nota-se que a adição de viscosificante não interferiu na redução de TOG.

Com relação à DQO, observa-se que o incremento do DQO não ocorre de maneira linear com o aumento da concentração de poliacrilamida. Quando submetida a oxidação com  $H_2O_2/UV$  a poliacrilamida se degrada em acrilamida e também nos compostos oxamida, ácido oxâmico, ácido fórmico e formaldeído (GIROTO, 2007)

Da mesma forma como visto no experimento anterior, os valores de absorvância foram reduzidos após o tratamento da água com POA, demonstrando a degradação dos compostos presentes na água e do viscosificante adicionado.

Para avaliação da filtrabilidade da água e seus impactos na membrana, foi realizada análise de MFI na água antes e após o tratamento. Os resultados dos coeficientes dos gráficos estão representados nas Figuras 4, 5 e 6, assim como na Tabela 4.

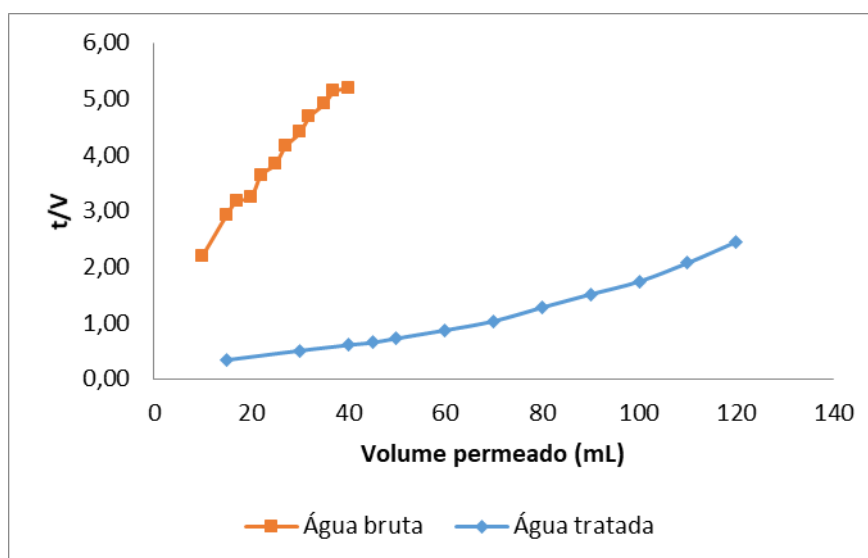


Figura 4 - Gráfico MFI para água bruta com adição de 250 mg/L de viscosificante e água tratada, após POA

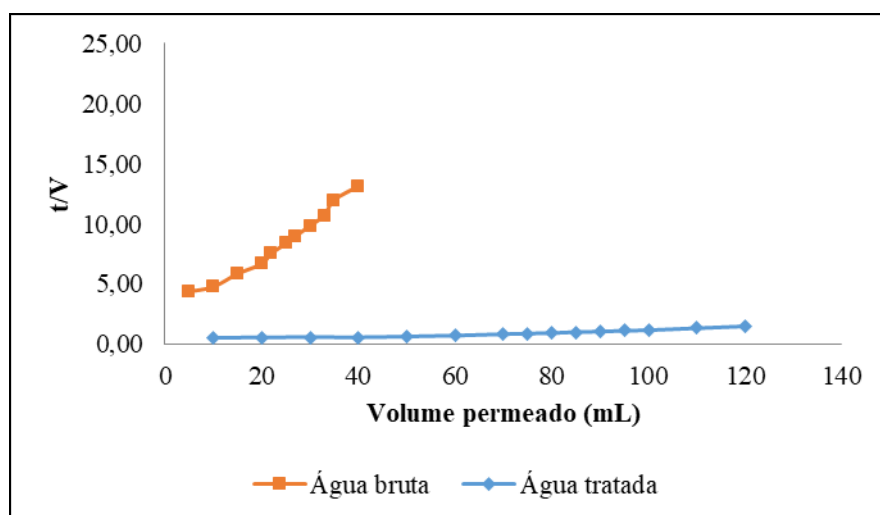


Figura 5 - Gráfico MFI para água bruta com adição de 500 mg/L de viscosificante e água tratada, após POA

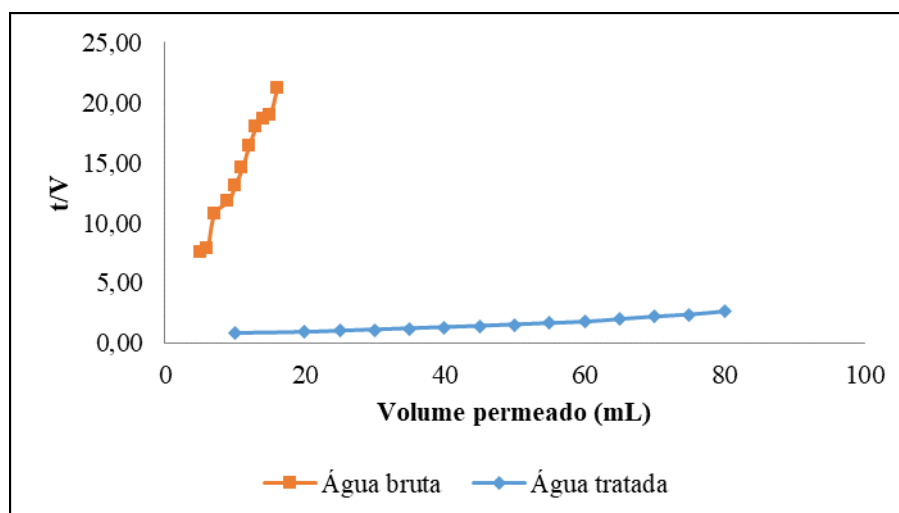


Figura 6 - Gráfico MFI para água bruta com adição de 1000 mg/L de viscosificante e água tratada, após POA

Tabela 4 - Coeficientes angulares (MFI) dos ensaios de filtração em membrana. Condições: 0,45 um e 20 psi.

| Ensaio                      | MFI     |        |
|-----------------------------|---------|--------|
|                             | Inicial | Final  |
| Concentração poliacrilamida |         |        |
| 250 mg/L                    | 0,1012  | 0,0198 |
| 500 mg/L                    | 0,2602  | 0,0087 |
| 1000 mg/L                   | 1,2457  | 0,0255 |

Quanto maior a viscosidade da solução, maior o MFI observado. Fluidos com maiores viscosidades (apresentado na figura 7) tendem a escoar mais lentamente sob mesma

temperatura, além disso, as moléculas da poliacrilamida em maior concentração se depositam na superfície da membrana, influenciando no fluxo de permeado. Para todos os ensaios, foi observado uma diminuição significativa no MFI, demonstrando que o POA é capaz de atuar em viscosidades mais elevadas.

Com isso, é possível afirmar que os tratamentos com UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram eficientes na degradação da poliacrilamida em outros compostos de natureza orgânica com estruturas moleculares menores, capazes de atravessarem os poros da membrana.

Como os coeficientes angulares apresentaram uma redução expressiva, tal fato corrobora com a efetividade do tratamento no que diz respeito à diminuição da incrustação na superfície da membrana e conseqüentemente, aumento dos volumes de filtração.

Com relação à concentração de óleos e graxas da corrente de água permeada pela membrana, foi observado que em todas as condições avaliadas foi possível obter valores inferiores a 29 mg/L. Estes resultados são satisfatórios pois atendem à legislação brasileira vigente.

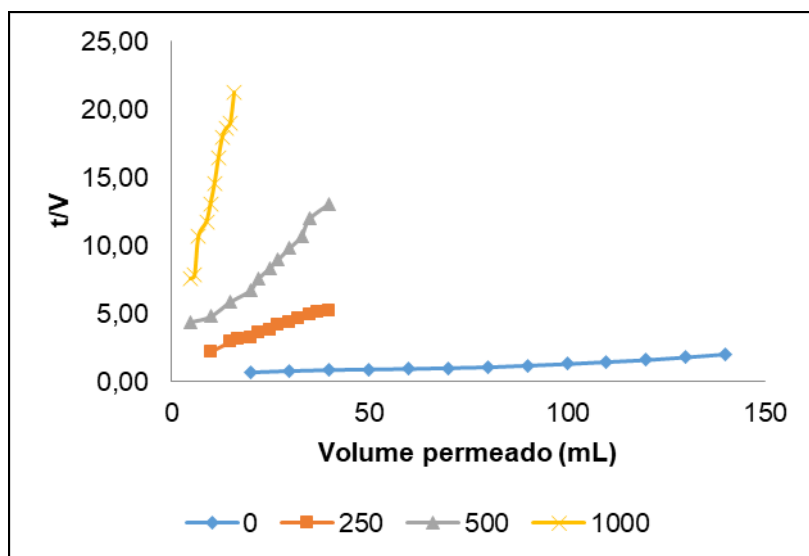


Figura 7 - Resultado comparativo para água bruta com diferentes concentrações de viscosificante.

#### 4 Conclusão

O uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante combinado com luz ultravioleta apresenta resultados satisfatórios no tratamento dos compostos presentes na água de produção e que causam incrustação em membrana, avaliado pelo teste de MFI. Esta efetividade do POA foi comprovada não apenas pelo ensaio de filtração, mas também pela redução da DQO, da absorvância em 254 nm e do TOG, com média de 60 % de redução nos ensaios.

Foi visto que o uso de viscosificante, afeta consideravelmente a taxa de filtração, porém o devido ao alto potencial oxidativo, o peróxido de hidrogênio também atua neste composto, melhorando a filtrabilidade da água de produção. Em todos os ensaios, o permeado apresentou-se límpido e com TOG inferior a 29 mg/L, atendendo à legislação brasileira vigente.

Ressalta-se ainda que, como os resultados de TOG no permeado foram abaixo de 29 mg/L, o uso de membrana combinado com POA para o tratamento de água de produção é capaz de atender legislações ainda mais restritivas.

#### 5 Agradecimentos

Ao Programa de Engenharia Ambiental (PEA / UFRJ), ao LABTARE laboratório onde a pesquisa foi desenvolvida, à PAM MEMBRANAS – COPPE / UFRJ, pelo apoio em análises e equipamentos.

#### 6 Referências

ABBASI, M.; SEBZARI, M. R.; SALAHI, A. & MIRZA, B. 2012. Modeling of membrane fouling and flux decline in microfiltration of oily wastewater using ceramic membranes. *Chemical engineering communications*, 78-93.

ALHADIDI, A.; BLANKERT, B.; KEMPERMEN, A. J. B.; SCHIPPERS, J.C.; WESSLING, M. & VAN DER MEER, W. G. J. 2011. Effect of testing conditions and filtration mechanism on SDI. *J. Membrane Science* 381, 142-151.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A. & MAROTTA, R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 53, 51-59.

ANP. Anuário Estatístico Brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2016. Agência Nacional de Petróleo, 265. 2016.

ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C. & MALPASS, G. R. P. 2016. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Rev. Ambient Água*. vol 11: n 2., 387-401.

BOERLAGE, S.; KENNEDY, M.; DICKSON, M.; EL-HODALI, D. & SCHIPPERS, J. 2002. The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation,

filtration mechanisms and proposed reference membrane. *Journal of Membrane Science*. 194,1-21.

CHOI, Y.; VIGNESWARAN, S. & LEE, S. 2016. Evaluation of fouling potencial and power density in pressure retarded osmosis (PRO) by fouling index. *Desalination* 389, 215-223.

CONAMA 393. 2007. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Brasil.

DICKHOUT, J.M.; MORENO, J.; BIESHEUVEL, P. M.; BOELS, L.; LAMMERTINK, R. G. H. & DE VOS, W. M. 2017 Produced water treatment by membranes: A review from colloidal perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, 523-534.

FAKHU'L-RAZIA, A.; PENDASHTENA, A.; ABDULLAHA, L.; BIAK, D.; MADAENIC, S. & ABIDINA, Z. 2009. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials* vol. 170, 530–551.

GIROTO, J. 2007. *Estudo da degradação fotoquímica de soluções aquosas de polietilenoglicol, poliacrilamida e polivinilpirrolidona*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. São Paulo.

GUIMARÃES, J. R.; SANTOS, L. U.; FRANCO, R. M. B. & GUADAGNINI, R. A. 2015. Inativação de cistos de *Giardia duodenalis* por peroxidação e peroxidação assistida por radiação ultravioleta. *Eng. Sanit. Ambient.* vol 20: n 2, 159-164.

HANSEN, B. R. & DAVIES, S. R. H. 1994. Review of potencial technologies for the removal of dissolved components from produced water. *Chem Eng Res.* 72, 176-188.

HERNANDEZ, R.; ZAPPI, M.; COLLUCI, F. & JONES, R. 2002. Comparing the performance of various advanced oxidation process for treatment of acetone contaminated water. *Journal Hazardous Materials.* v. 32, 33-50.

IGUNNU, E. T. & CHEN, G. Z. 2014. Produced water treatment technologies. *International Journal of low-carbon technologies*, 157-177.

JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M.; ARNALDOS, M.; FERRERO, E.; MALFEITO, J.; MEDINA, F. & CONTRETAS, S. 2017. Integrated processes for produced water polishing: Enhanced flotation/sedimentation combined with advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 309-317.

JU, Y.; HONG, I. & HONG, S. 2015. Multiple MFI measurements for the evaluation of organic fouling in SWRO desalination. *Desalination* 365, 136-143.

JUDD, S. & JEFFERSON, B. 2003. Membranes for industrial wastewater recovery and reuse, 14-169.

KANG, Y. W.; CHO, M.-J. & HWANG, K.-Y. 1998. Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand. *Water Resources* v, 33, n 5, 1247 -1251.

KOSE-MUTLU, B.; ERSAHIN, M. E.; OZGUN, H.; KAYA, R.; KINACI, C. & KOYUNCU, I. 2017. Influence of powdered and granular activated carbon system as a pre-treatment alternative for membrane filtration of produced water. *J Chem Technol Biotechnol* 92, 283-291.



LEE, K.; NEFF, J. & DEBLOIS, E. 2011. Produced Water - Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies. Evaluation of Produced Water from Brazilian Offshore Platforms. Springer, 89-113.

LIMA, R. M. G; WILDHAGEN, G. R. S.; CUNHA, J. W. S. D & AFONSO, J. C. 2008. Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita. Química Nova, vol 3, n 5, 1237-1242.

MARTINS, L. M.; SILVA, C. E.; NETO, J. M. M.; LIMA, A. S. & MOREIRA, R. F. P. M. 2011. Aplicação de Fenton, foto-Fenton e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. Eng. Sanit. Ambient. vol, 16: n 3, 261-270.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R. & NOGUEIRA, R. F. P. 2009. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. Química Nova. vol. 32, 188-197.

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; ARAUJO, K. P. & BRANCO, L. P. N. 2013. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. Engenharia Sanitária e Ambiental v 18, 15 - 26.

OLIVEIRA, F. C.; HECK, T.; STAGGEMEIER, R.; ANDRIGUETTI, N.; RITZEL, R. & ALMEIDA, S. 2016. Petróleo e gás natural - fonte de energia e renda, processos licitatórios da ética à prática. Revista Conhecimento Online a. 8, v.1, 1-9.

OSPAR. OSPAR Commission. Protecting and conserving the north-east atlantic and its resources, 2012. Disponível em: <<http://www.ospar.org/work-areas/oic/discharges>>. Acesso em: 12 Março 2017.

OZGUN, H.; ERSAHIM, M. E.; ERDEM, S.; ATAY, B.; KOSE, B.; KAYA, R.; ALTINBAS, M.; SAYILI, S.; HOSHAN, P.; ATAY, D.; EREN, E.; KINACI, C. & KOYUNCU, I. 2012. Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes. J Chem Technol Biotechnol 88, 1576 - 1583.

POYATOS, J.M.; MUÑO, M. M.; ALMECIJA, M. C.; TORRES, J. C.; HONTORIA, E. & OSORIO, F. 2009. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. Water Air and Soil Pollution. V. 205, 187-204.

QUEIRÓS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D. ; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; TRAVALLONI, A M.L. & LUCAS, E. F. Determinação e correlação do teor total de óleos e graxas por meio de diferentes técnicas espectroscópicas e gravimétrica. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. 2005 Salvador, Brasil. 1-6.

RIBEIRO, F. A. L.; MANTOVANI, G. A.; POPPI, R. J.; ROSÁRIO, F. F.; BEZERRA, M. C. M.; BASTOS, A. L. M. & MELO, V. L. A. 2013. PCA uma ferramenta para identificação de traçadores químicos para água de formação e água de injeção associadas à produção de petróleo. Quím. Nova vol.36 n.9, 1281-1287.

SALINAS-RODRIGUEZ, S. G.; AMY, G. L.; SCHIPPERS, J. C. & KENNEDY, M. D. 2005. The modified fouling index ultrafiltration constant flux assessing particule/colloidal fouling of RO systems. Desalination 365, 79-91.

SANTOS, A. P. & NASCIMENTO, N. 2016. Internacionalização do petróleo: o caso Petrobrás. Caderno Científico, 105 - 112.

SCHIPPERS, J. C. & VERDUN, J. 1980. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water. Desalination 32, 137 - 148.

SHENG, J. J. 2011. Modern chemical enhanced oil recovery: Theory and Practice, Burlington.

STANDARD METHODS. 2005. Standard Methods for the Examination of water and wastewater. 21<sup>a</sup>.

TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P.; EMMEL, A. & LEAL, E. S. 2005. Degradação de BTXs via processos oxidativos avançados. Química Nova. Vol. 28: n 1, 61-64.

WESCHENFELDER, S. E.; BORGES, C. P. & CAMPOS, J. C. 2015. Avaliação de membranas para o tratamento de água proveniente do processo de extração de petróleo. Rev. Ambient. Água vol. 10 n. 2, 376-385.

ZHAO, S.; MINIER-MATAR, J.; CHOU, S.; WANG, R.; FANE, A. G. & ADHAM, S. 2017. Gas field produced/process water treatment using osmosis hollow fiber membrane: Membrane fouling and chemical cleaning. Desalination, 143-151.