

Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão

Produced water treatment for oil removal by membrane separation process: review

Albérico Ricardo Passos da Motta

Engenheiro Civil, Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Mestre em Engenharia Ambiental pela *Newcastle University* – Newcastle upon Tyne, Reino Unido. Doutorando em Engenharia Industrial na UFBA – Salvador (BA), Brasil. Engenheiro de Meio Ambiente da Petrobras, Salvador (BA), Brasil.

Cristiano Piacsek Borges

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Mestre e Doutor em Engenharia Química pela UFRJ. Professor do Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luiz Coimbra da UFRJ – Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

Asher Kiperstok

Engenheiro Civil pelo Instituto Tecnológico de Israel (TECHNION) – Haifa, Israel. Mestre e Doutor em Engenharia Química/Tecnologias Ambientais pela *University of Manchester* – Manchester, Reino Unido. Coordenador da Rede de Tecnologias Limpas (TECLIM). Professor do Programa de Engenharia Industrial da Escola Politécnica da UFBA – Salvador (BA), Brasil.

Karla Patricia Esquerre

Engenheira Química pela Universidade Federal de Alagoas (UFAL) – Maceió (AL), Brasil. Mestre e Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – Campinas (SP), Brasil. Pós-doutora em Engenharia Socioambiental pela *Hokkaido University* – Hokudai, Japão. Professora do Departamento de Engenharia Química e do Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial da Escola Politécnica da UFBA – Salvador (BA), Brasil.

Pedro Maia Araujo

Acadêmico de Engenharia Química na UFRJ – Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

Lucas da Paz Nogueira Branco

Acadêmico de Engenharia Química na UFRJ – Rio de Janeiro (RJ), Brasil.

Resumo

O gerenciamento da água produzida (AP) de petróleo se constitui em um enorme desafio para as empresas petrolíferas. As alternativas usualmente adotadas para o seu destino são o descarte, injeção e o reúso. Em todos os casos é necessário tratamento da AP, a fim de evitar danos ao meio ambiente e às instalações de produção ou a fim de permitir o seu reúso sem causar prejuízos aos processos nos quais a AP será utilizada. Os processos de separação por membranas (PSM) têm se mostrado capazes de tratar efluentes que apresentam elevados teores de óleo em emulsão e de partículas com tamanhos médios e pequenos, competindo, assim, com tecnologias de tratamento mais complexas, tais como flotação. O objetivo deste artigo foi apresentar uma revisão sobre o tratamento de AP utilizando os PSM discutindo os principais aspectos da AP e os aspectos conceituais dos PSM, com ênfase para sua aplicação para remoção de óleo da AP.

Palavras-chave: água produzida; petróleo; membranas; óleo.

Abstract

The management of oil produced water (PW) constitutes a major challenge to oil companies. The options usually adopted for PW are disposal, injection and reuse. In all cases, a PW treatment is required in order to avoid damages to the environment and to production facilities or to allow its reuse without causing damage to processes in which the PW is used. The membrane separation processes (MSP) has been shown to be capable of treating effluent with high content of emulsified oil and with medium and small sizes particle, competing well with more complex treatment technologies such as flotation. The aim of this paper was to present a review of the PW treatment by MSP, discussing the main aspects of the PW and the conceptual aspects of the MSP, with emphasis on their application for removal of oil from the PW.

Keywords: produced water; petroleum; membranes; oil.

Introdução

A água produzida (AP) é a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos. Entre os aspectos da AP que merecem atenção estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. Esses aspectos fazem com que o gerenciamento da AP requiera cuidados específicos, não apenas relacionados com aspectos técnicos e operacionais, mas, também, os ambientais. Como consequência, o gerenciamento da AP resulta em custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de produção (AMINI *et al.*, 2012).

A AP é gerada como subproduto da produção de petróleo e gás, durante o processo de separação por que esses fluidos passam (processamento primário) para que possam se transformar em produtos comerciais. As alternativas usualmente adotadas para o seu destino são o descarte, a injeção e o reúso. Em todos os casos, há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo. Um dos objetivos do tratamento é a remoção de óleo, que pode estar presente na água sob as formas livre, em emulsão (ou emulsionada) e dissolvido. Dessas três, o óleo sob a forma emulsionada é a que mais preocupa, devido ao elevado grau de dificuldade encontrado para a sua remoção.

Emulsões são misturas homogêneas que consistem em uma fase dispersa, finamente dividida e uniformemente distribuída em uma fase contínua. No caso da emulsão do tipo óleo-em-água (O/A), gotículas de óleo finamente divididas estão uniformemente dispersas em água (HONG; FANE; BURFORD, 2003).

Os métodos usualmente utilizados para remoção dessas gotículas são flotação a ar (HONG; FANE; BURFORD, 2003), hidrociclones (SAIDI *et al.*, 2012), coalescedores de leito (SOKOLOVIĆ; SOKOLOVIĆ; SEVIC, 2009) e separadores gravitacionais (STEWART & ARNOLD, 2011). Entretanto, esses processos apresentam algumas desvantagens, que serão vistas mais adiante.

A busca por novos processos de tratamento de AP é particularmente importante quando se verifica que a produção de petróleo tem aumentado consideravelmente ao longo dos anos. 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 detêm, aproximadamente, 74 e 15% do total, respectivamente (ANP, 2012).

Nessas circunstâncias, o tratamento da AP através dos processos de separação por membranas (PSM) se constitui em uma tecnologia bastante atrativa a ser utilizada, se apresentando como uma potencial solução para o problema de gotas com diâmetros na faixa de micrômetros ou submicrômetros (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008).

O objetivo deste artigo foi apresentar uma discussão detalhada sobre os principais aspectos a serem considerados no tratamento de AP através dos PSM.

Água Produzida

Caracterização e impactos

A AP representa a corrente de efluentes líquidos de maior volume das atividades de produção de petróleo (AMINI *et al.*, 2012). Estima-se um volume de AP produzido no mundo, em 2011, em 260 milhões de barris por dia, considerando-se a citada produção mundial de 2011 — 83,58 milhões de barris por dia, conforme BP (2012), e a relação entre os volumes de AP e petróleo de 3,12 citada por Dal Ferro e Smith (2007). No Brasil, a produção aproximada de AP é de 3,8 milhões de barris por dia (NUNES, 2010).

Além do volume de AP, sua composição, ou qualidade, também pode variar consideravelmente. Dois fatores influenciam de forma significativa as características físicas, químicas e biológicas da AP: a formação geológica e a localização geográfica do reservatório (STEWART & ARNOLD, 2011).

A qualidade da AP está intimamente ligada à composição do petróleo. Os principais compostos constituintes da AP (modificado de FAKHRU'RAZI *et al.*, 2009) são óleo, minerais dissolvidos da formação, compostos químicos residuais da produção, sólidos da produção, gases dissolvidos e microrganismos.

Óleo

Formado por uma mistura de vários compostos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos

(NFD), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e fenóis. Os hidrocarbonetos são altamente insolúveis na água, de modo que a maior parte do óleo presente na AP está sob a forma dispersa (EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007). O óleo pode estar presente na água sob as seguintes formas (BADER, 2007):

- Óleo livre – óleo disperso sob a forma de gotas de grandes diâmetros, acima de 100 μm . É formado por hidrocarbonetos praticamente insolúveis, tais como aromáticos, polinucleares, policiclo-parafinas e parafinas pesadas. O óleo livre pode ser facilmente removido da água, através de separadores gravitacionais.
- Óleo em emulsão – óleo disperso presente sob a forma de gotas de pequenos diâmetros, variando entre 100 e 20 μm . É também formado por hidrocarbonetos praticamente insolúveis. Essa forma de óleo é mais difícil de ser separada da água. De fato, os diâmetros das gotas de emulsão podem atingir valores bem pequenos, na faixa de micrômetros ou submicrômetros (SPIELMAN & SU, 1977; HONG; FANE; BURFORD, 2003).
- Óleo solúvel – composto pelos hidrocarbonetos menos insolúveis na água, como BTEX e por fenóis.

Minerais dissolvidos da formação

Inclui os seguintes compostos:

- Sólidos dissolvidos totais (SDT) – são constituintes inorgânicos compostos por cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+}) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-). Desses, predominam o Na^+ e o Cl^- . A concentração de STD na AP varia de valores menores que 100 até 300.000 mg.L^{-1} , dependendo da localização geográfica e da idade e tipo do reservatório de petróleo (STEWART & ARNOLD, 2011). A salinidade da AP, portanto, pode variar de valores abaixo dos usualmente requeridos para a água potável (250 mg.L^{-1} para cloretos) até muito maiores do que o da água do mar (35.000 mg.L^{-1}).
- Metais pesados – a AP pode conter traços de vários metais, como cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco (UTVIK, 2003).
- Materiais radioativos de ocorrência natural (MRON) – a fonte de radioatividade nas incrustações são os íons radioativos, principalmente o rádio, que é coprecipitado da AP juntamente com outros tipos de incrustações.

Compostos químicos residuais da produção

São originados dos compostos usados para tratar ou para prevenir problemas operacionais durante a produção de petróleo, como inibidores de incrustação e de corrosão, desemulsificantes, dispersantes e biocidas (BADER, 2007).

Sólidos da produção

Esses compostos são constituídos por uma alta variedade de compostos como sólidos da formação (areia, silte, argila, carbonatos), produtos de corrosão e incrustação, bactérias, ceras e asfaltenos.

Gases dissolvidos

Os gases mais comumente encontrados na AP são gás natural (metano, etano, propano e butano), CO_2 e H_2S . O H_2S pode estar presente naturalmente ou ser produzido por bactérias redutoras de sulfato (BRS). Pode causar incrustação por sulfeto de ferro e ser tóxico, se inalado. O O_2 não é encontrado naturalmente na AP. Quando a AP é trazida à superfície, esse gás é, então, incorporado a sua composição, o que pode causar problemas como torná-la corrosiva e produzir sólidos insolúveis, devido a reações de oxidação. O CO_2 pode estar presente naturalmente e pode ser corrosivo ou se precipitar como CaCO_3 . A remoção de CO_2 e H_2S gera um aumento no pH, podendo gerar precipitados (STEWART & ARNOLD, 2011).

Microorganismos

Devido à elevada presença de tóxicos na AP, poucos microorganismos podem sobreviver (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009). Ainda assim, podem ocorrer BRS e bactérias anaeróbias, de modo geral.

Os valores típicos de alguns parâmetros da AP são teor de óleo total entre 2 e 565 mg.L^{-1} ; carbono orgânico total (COT) entre 0 a 1.500 mg.L^{-1} ; demanda química de oxigênio (DQO) em torno de 1.220 mg.L^{-1} ; sólidos em suspensão totais (SST) entre 1,2 e 1.000 mg.L^{-1} ; pH entre 4,3 e 10; cloretos entre 80 e 200.000 mg.L^{-1} ; bicarbonatos entre 77 e 3.990 mg.L^{-1} ; sulfatos entre um valor menor que 2 e 1.650 mg.L^{-1} ; nitrogênio amoniacal entre 10 e 300 mg.L^{-1} e fenóis entre 0,009 e 23 (TIBBETTS *et al.*, 1992).

Teor de óleos e graxas (TOG) é um dos parâmetros que merecem maior atenção para instalações *onshore* e *offshore*. No caso das primeiras, o descarte de AP em cursos de água superficiais é geralmente proibido, exceto para casos em que a sua salinidade é baixa. O descarte da AP com salinidade elevada nos cursos d'água pode matar peixes de água doce e vegetação (STEWART & ARNOLD, 2011).

Gerenciamento e 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.

O descarte deve ser realizado de modo a atender a legislação. No caso de plataformas marítimas no Brasil, o descarte deve atender à Resolução Conama nº 393 (BRASIL, 2007). O principal parâmetro monitorado é o TOG, cujo valor permitido deve ser de 29 mg.L^{-1} , para a média aritmética simples mensal, e 42 mg.L^{-1} , para o valor máximo diário.

Com relação à análise para determinações de TOG, destaca-se que o método requerido pelo CONAMA é o gravimétrico (BRASIL, 2007). Outros métodos usuais são por COT ou por turbidez (HONG; FANE; BURFORD, 2003), fluorescência com raios UV (EBRAHIMI *et al.*, 2010) e espectrometria com raios infravermelhos (SOKOLOVIĆ; SOKOLOVIĆ; SEVIC, 2009). O método gravimétrico tem a vantagem de dispensar as trabalhosas etapas de extração prévia do óleo da

emulsão com solventes orgânicos, como o n-hexano (EBRAHIMI *et al.*, 2010) e o tetracloreto de carbono (SOKOLOVIĆ; SOKOLOVIĆ; SEVIC, 2009), usadas por alguns métodos.

Outra forma de descarte possível é a injeção da AP em reservatórios subterrâneos de água (armazenamento geológico). No Brasil, essa prática deve atender à Resolução CONAMA nº 396 (BRASIL, 2008), que trata da classificação das águas subterrâneas.

Em termos internacionais, os limites máximos de óleos e graxas totais estabelecidos pelos padrões para descarte da AP no mar estão entre 15 mg.L⁻¹ (Venezuela e Argentina) e 50 mg.L⁻¹ (Nigéria, Angola, Camarões e Costa do Marfim). Destacam-se, ainda Malásia, países do Oriente Médio, Austrália e países do Mar do Norte, todos com limite de 30 mg.L⁻¹, e Estados Unidos, com 29 mg.L⁻¹ (STEWART & ARNOLD, 2011).

A injeção visa compensar a perda gradual de pressão no interior do reservatório de petróleo, à medida que esse fluido vai sendo retirado, visando aumentar o percentual de recuperação de óleo. O tratamento da AP para injeção é necessário porque a água tem as suas características alteradas ao chegar à superfície (BADER, 2007). Trata-se da forma de destino mais adequado para a AP, uma vez que elimina, total ou parcialmente, o resíduo gerado (a AP), transformando-o em matéria-prima para o próprio processo. Esse procedimento está de acordo com os princípios dos programas de “produção mais limpa”, que resultam em ganhos econômicos e ambientais para a atividade produtiva.

As especificações gerais de qualidade de AP para reinjeção ou para descarte e águas superficiais são de menos de 10 mg.L⁻¹ de SDT e menos que 42 mg.L⁻¹ de TOG (BADER, 2007). As limitações devem-se ao fato de que tanto o óleo quanto os STD podem obstruir os poros da rocha-reservatório de petróleo, esses últimos ao se precipitarem quimicamente.

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 (FIGUEIREDO *et al.*, 2004; VEIL *et al.*, 2004). Outra tecnologia em fase de desenvolvimento são os separadores de óleo em água de fundo de poço (*down-hole oil/water separators* – DOWS). Esses equipamentos separam o óleo e gás da AP na parte inferior do poço e reinjetam uma parte dessa água numa outra formação ou outro local dentro da mesma formação, enquanto que o petróleo e gás são bombeados para a superfície. Um dos equipamentos que podem ser adaptados para esse fim são os hidrociclonas em função da vantagem de não ter partes móveis (SAIDI *et al.*, 2012).

O reúso é outra alternativa para o destino da AP. As modalidades para o reúso de água são classificadas como potável e não potável. No Brasil, a Resolução CNRH nº 54 (BRASIL, 2006) define as modalidades de reúso

de água não potável, além de fornecer critérios gerais para essa prática. A resolução considera apenas a forma de reúso direto, não citando, portanto, a recarga de aquíferos, que é uma forma de reúso indireta. Essa última consiste em se injetar a água em determinado ponto do aquífero e coletá-la em outro ponto, localizado mais a jusante do primeiro, de modo a se tirar vantagem da capacidade de filtração do solo para remoção de determinados contaminantes.

No caso da AP, em função da sua natureza e dos riscos que ela pode oferecer às atividades antrópicas, o reúso é feito basicamente para fins industriais. Entre esses riscos estão os ligados à saúde humana e à vida das espécies dos ecossistemas que entrem em contato com a água. Apesar disso, são relatados casos para outros usos, como dessedentação de animais (pecuária e animais silvestres), aquicultura e irrigação de sementes (VEIL *et al.*, 2004).

Na literatura são reportadas aplicações de reúso em várias atividades industriais. Entre essas estão as próprias atividades de exploração e produção (E&P) de petróleo, como em processos de perfuração (PEACOCK, 2002) e fraturamento hidráulico (RAILROAD COMMISSION OF TEXAS, 2011; USGS, 2011). Na perfuração, a AP tratada foi usada para preparo de fluido de perfuração, enquanto que, no fraturamento hidráulico, a água foi usada para fraturar a rocha-reservatório e, assim, aumentar a sua permeabilidade pelo petróleo e, conseqüentemente, a produção desse fluido. Outros usos reportados são como água de reposição de torres de resfriamento (DI FILLIPPO, 2004; NETL, [200-?]), controle da geração de poeira e combate a incêndio (NETL, [200-?]), geração de vapor (JACINTO JUNIOR *et al.*, 2008) e irrigação (MELO *et al.*, 2010).

Tecnologias de tratamento disponíveis

O tipo de processo a ser adotado para o tratamento da AP depende dos compostos que se deseja remover. Os compostos a serem removidos, por sua vez, dependem do destino final a ser adotado para a AP tratada que, conforme citado anteriormente, pode ser descarte, injeção ou reúso.

Dessa forma, o tratamento da AP pode ser feito com os seguintes objetivos: remoção de óleo sob as forma dispersas; remoção de compostos orgânicos solúveis; desinfecção, para remoção de bactérias e algas; remoção de SS, turbidez e areia; remoção de gases dissolvidos, como gases de hidrocarbonetos leves, CO₂ e H₂S; dessalinização, para remoção de sais dissolvidos, sulfatos, nitratos e agentes de incrustação; abrandamento, para remoção de dureza em excesso; remoção de compostos diversos, como os MRON, e ajuste da razão de adsorção de sódio (RAS). Nesse último caso, é adicionado cálcio ou magnésio e o objetivo é o reúso da água na irrigação (ARTHUR; LANGHUS; PATEL, 2005). Para remoção dos compostos citados, são usados vários processos físicos, químicos e biológicos (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009).

No caso da remoção de óleo, normalmente, o destino final da AP tratada é o descarte ou a injeção. Um dos processos mais utilizados é a flotação a ar precedida de adição de produtos químicos desmulsificantes (HONG; FANE; BURFORD, 2003). Outros processos usados são

hidrociclones (SAIDI *et al.*, 2012), coalescedores de leite (SOKOLOVIĆ; SOKOLOVIĆ; SEVIC, 2009) e separadores gravitacionais (STEWART & ARNOLD, 2011). Entretanto, esses processos apresentam desvantagens, como o elevado tempo de residência requerido, a utilização de produtos químicos especiais e caros, a geração de resíduos sólidos e baixas eficiências, principalmente no caso de gotas com diâmetros na faixa de micrômetros ou submicrômetros (HONG; FANE; BURFORD, 2002, 2003). O problema é ainda mais agravado quando estão presentes agentes tensoativos, muito comum em emulsões O/A da AP. Esses compostos fixam-se às superfícies das gotículas de óleo, aumentando as forças de repulsão entre elas (HONG; FANE; BURFORD, 2003). O Quadro 1 apresenta os principais processos de tratamento de AP, para remoção de óleo, com algumas características comparativas entre eles.

Tratamento de Efluentes por Processos de Separação por Membranas

Aspectos conceituais dos processos de separação por membranas

Os PSM são usados em diversas aplicações como: produção de água potável a partir da água do mar, filtração de efluentes para recuperação de compostos valiosos, para concentrar, purificar ou fracionar soluções sensíveis a temperatura (MADAENI, 1999; BAKER, 2004).

Membranas podem ser definidas como “uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases” (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

O fluido é transportado através da membrana pela ação de uma força motriz, que pode ser provocada por vários tipos de gradientes: de concentração, de potencial elétrico, de pressão de vapor e de

pressão hidráulica. Esse último é o mais utilizado no tratamento de água (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Os principais parâmetros de controle operacional são o fluxo de permeado (J_p), o fator de recuperação (Rec), a rejeição percentual de solutos ou da fase dispersa (%R) e a permeabilidade (L_p). J_p é a razão entre a vazão de permeado (Q_p) e a área de membranas (A_m); Rec é a razão entre Q_p e a vazão de alimentação (Q_a); %R é a razão percentual entre a concentração do soluto nas correntes de concentrado (C_c) e de alimentação (C_a); e L_p a razão entre J_p e a diferença de pressão aplicada através da membrana (Δp) (BAKER, 2004).

Outro parâmetro importante é o declínio de fluxo (DF%), definido por $(J_{p_i} - J_{p_t})/J_{p_i}$; sendo J_{p_i} o fluxo inicial e J_{p_t} o fluxo em um determinado tempo (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008).

Os PSM para tratamento de água e efluentes empregando gradiente de pressão como força motriz são divididos em microfiltração (MF), que é usado para separação de sólidos suspensos (SS), ultrafiltração (UF), para macromoléculas, e osmose inversa (OI), para separação de componentes dissolvidos e iônicos (MADAENI, 1999). Nanofiltração (NF) é usualmente utilizado para separar de forma seletiva íons multivalentes de íons univalentes (JUDD & JEFFERSON, 2003). O Quadro 2 apresenta características dos PSM.

A remoção de partículas e solutos de correntes fluidas pelas membranas ocorre por dois mecanismos principais: retenção por tamanho ou por sorção e difusão no material da membrana (BAKER, 2004). No primeiro, a membrana atua como uma barreira para a permeação das partículas, enquanto que no segundo as espécies interagem com o material da membrana, ocorrendo a solubilização por afinidade físico-química, e difundem-se através da matriz que forma a membrana.

O fluxo de permeado é afetado principalmente pelos fenômenos de polarização de concentração e *fouling* (AL-OBEIDANI *et al.*, 2008). A polarização de concentração consiste na formação de um gradiente de concentração na camada de solução imediatamente adjacente à

Quadro 1 – Comparação entre procesos de tratamento da água produzida para remoção de óleo.

	Membranas	Hidrociclones	Flotadores	Coalescedores de leite	Separadores gravitacionais convencionais	Separadores gravitacionais de placas
Princípio operacional	Filtração	Separação gravitacional aprimorada	Flotação a gás natural	Coalescência + separação gravitacional	Separação gravitacional	Coalescência + separação gravitacional
Capacidade de remoção, em diâmetro de gota (μm)	1	10 a 30	10 a 20	10 a 15	100 a 150	30 a 50
Requerimento de área superficial	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Elevado	Elevado
Requerimento por produtos químicos	Não	Não	Sim	Não	Não	Não
Aplicação em instalações de tratamento da AP	<i>Onshore e offshore</i>	<i>Offshore</i>	<i>Onshore e offshore</i>	<i>Onshore e offshore</i>	<i>Onshore</i>	<i>Onshore</i>
Principais desvantagens	<i>Fouling e necessidade por limpeza química</i>	Bloqueio da porta de rejeito por areia ou incrustação e erosão por areia	Pouco efeito em gotas entre 2 e 5 μm ; uso de químicos e geração de lodo	Bloqueio dos poros e necessidade por retrolavagem	Tamanho e peso muito elevados; baixa eficiência para diâmetro de gotas menores	Tamanho e peso elevados

Fonte: modificado de Stewart e Arnold (2011).

superfície da membrana. No lado da alimentação apresenta um aumento na concentração do componente retido e a situação oposta ocorre no lado do permeado. Esse fenômeno é intrínseco ao processo e representa um aumento na resistência a permeação através da membrana que, dessa forma, reduz o fluxo e a seletividade da membrana (BAKER, 2004). Com a polarização de concentração, o fluxo, em um tempo finito, tem sempre um valor menor que o seu valor original. Contudo, quando o estado estacionário é atingido, não se observa uma queda de fluxo adicional; o fluxo permanece constante com o tempo. Sob determinadas condições operacionais, contudo, o fluxo pode continuar a cair, o que caracteriza o *fouling*, definido como a deposição, reversível ou irreversível, de partículas retidas, colóides, emulsões, suspensões, macromoléculas e sais dentro ou sobre a superfície da membrana (MULDER, 1996).

Polarização de concentração é um fenômeno considerado reversível e pode ser controlado através de várias formas, como aumento da velocidade de escoamento da alimentação ou borbulhamento de ar. *Fouling*, por outro lado, é um fenômeno mais complexo, uma vez que envolve processos físicos, químicos e biológicos e que pode causar perda irreversível da permeabilidade da membrana (SABLANI et al., 2001).

Alguns compostos formadores de *fouling* podem ser removidos por meios físicos, como retrolavagem e agitação a ar. A maioria desses compostos, contudo, só pode ser removida por limpeza química. A limpeza química é uma parte integrante do processo operacional de um sistema de membranas, apresentando um impacto elevado na eficiência e aspectos econômicos do processo.

Aspectos conceituais da remoção de óleo da água produzida

O óleo é o maior poluente da AP, representando um risco para seu descarte ou reinjeção. A concentração de óleo total na AP pode variar desde valores relativamente baixos, como 50 a 600 mg.L⁻¹ (QIAO et al., 2008; TIBBETTS et al., 1992), até mais elevados, superiores a 1.000 mg.L⁻¹ (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008). Entre os fatores que influenciam nesses teores estão a eficiência de desemulsificação (no processo de tratamento primário), o tipo de óleo (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008) e o processo utilizado na extração do petróleo (QIAO et al., 2008).

O óleo, sob a sua forma livre e sob a forma de emulsão instável, é facilmente removido da AP nas unidades de tratamento primário das

instalações *onshore* e *offshore*. Nas primeiras, os processos mais utilizados são os separadores gravitacionais, enquanto que nas instalações *offshore*, em função da escassez de espaço, são usados os hidrociclones. Esses últimos trabalham utilizando a força centrífuga. Nesses equipamentos, a AP é introduzida tangencialmente na sua porção inicial, que possui um formato cônico, de modo que a água, mais densa que o óleo, gira no interior do hidrociclone e próxima as suas paredes à medida que é encaminhada para uma das suas duas saídas, a inferior. Por outro lado, os fluidos menos densos, como óleo e gás, giram pelo centro do hidrociclone à medida que são encaminhados para a sua saída superior (SAIDI et al., 2012; AMINI et al., 2012).

Apesar de sua boa eficiência na remoção de óleo livre, os separadores gravitacionais não são muito eficientes no processo de separação de suspensões finamente dispersas líquido-líquido, com gotas de óleo de pequenos diâmetros. Spielman e Su (1977) destacam que gotículas de óleo com diâmetros menores que 10 µm flutam de forma mais lenta do que as maiores. Além disso, quando essas gotas estão presentes em suspensões com concentrações muito baixas, a colisão delas entre si se torna mais difícil de ocorrer, o que faz com que o processo de coalescência não tenha a intensidade desejada. A importância do diâmetro das gotas no processo de separação de fase de uma mistura pode ser destacada e ilustrada pela Lei de Stokes. De acordo com essa lei, a taxa de separação gravitacional depende da velocidade de subida das gotas de óleo, que é proporcional ao quadrado do diâmetro das mesmas (HONG; FANE; BURFORD, 2003).

Adicionalmente o processo de coalescência pode sofrer interferência por alguns compostos presentes na suspensão, como os surfactantes que, no caso da água produzida, estão naturalmente presentes. Os principais surfactantes naturais do petróleo são os asfaltenos e as resinas (THOMAS, 2001).

Para esses tipos de emulsão, o processo mais comumente adotado na prática é a adição de produtos químicos desemulsificantes seguido de flotação a ar. Apesar da boa eficiência, contudo, esse processo apresenta algumas desvantagens como a utilização de produtos químicos, que podem ser caros, e a geração de lodo, que deve ser tratado e descartado de forma adequada (STEWART & ARNOLD, 2011).

Um método alternativo que visa superar a ação dos surfactantes é a quebra da emulsão através da sua acidificação. Esse método consiste em baixar o pH da emulsão para dois com ácido sulfúrico ou clorídrico. Essa queda de pH modificará a carga do surfactante de modo que ele perderá a sua capacidade de atuar como um agente emulsificante (WILKS ENTERPRISE, [2012?]). Contudo, esse processo não tem aplicação disseminada em larga escala na indústria do petróleo.

Nessas condições, os PSM representam uma solução potencial para o problema do efluente oleoso com gotas de óleo em micro dimensões. O óleo emulsionado pode ser retido pela membrana por exclusão de tamanho, aumentando sua concentração na corrente de alimentação e facilitando a coalescência de gotas de óleo de dimensões micron e sub-microns em gotas maiores a fim de que essas possam ser facilmente separadas por gravidade (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008).

Quadro 2 – Características dos processos de separação por membranas em termos de dimensões de poros e força motriz.

Processo	Dimensões dos poros	Força motriz (¹ ΔP)
Microfiltração (MF)	0,1 a 1,0 µm	0,5–2 atm
Ultrafiltração (UF)	0,001 a 0,1µm	1–7 atm
Nanofiltração (NF)	5 a 10 Å	5–25 atm
Osmose inversa (OI)	Membrana densa	15–80 atm

Fonte: Habert, Borges e Nobrega (2006). ¹ΔP: diferença de pressão.

As principais vantagens dos processos de membranas são: retenção de gotas de óleo com dimensões abaixo de 10 µm; baixos custos operacionais quando comparado com os processos usuais; dispensar a utilização de produtos químicos; e a capacidade de gerar permeados com qualidade aceitável (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008).

Remoção de óleo através de processos de separação por membranas

As membranas usadas para remoção de óleo devem ser feitas de material com grupos hidrofílicos, como oxigenados e nitrogenados, e de elevada resistência a solventes (GALLAGHER, 1992; BHAVE; GUIBAUD; RUMEAU, 1991; KOLTUNIEWICZ; FIELD; ARNOT, 1995). Os principais aspectos dessas membranas estão descritos a seguir.

Ocorrência de *fouling*

Nos PSM, os principais fatores que influenciam no *fouling*, em função da capacidade de separação da membrana, são a adsorção no material da membrana de componentes presentes na corrente de alimentação, o bloqueio dos poros, a deposição de sólidos suspensos e a precipitação de sais na superfície da membrana, assim como a formação de biofilmes através do crescimento microbiano (SABLANI *et al.*, 2001). Além do aumento da resistência à permeação e do declínio do fluxo, o *fouling* causa outros problemas, tais como: alteração da rejeição, redução da eficiência da planta, redução da vida das membranas, aumento da pressão de operação e aumento da frequência de limpeza (MADAENI, 1999).

De acordo com Dunham e Kronmiller (1995), existem quatro agentes causadores de *fouling*: sólidos dissolvidos, sólidos suspensos, sólidos biológicos e compostos orgânicos não biológicos. Entre os sólidos biológicos estão bactérias, fungos, algas e os resíduos metabólicos que eles geram. Compostos orgânicos não biológicos são substâncias que contêm estruturas químicas com base em carbono, mas que não são organismos vivos. Entre elas estão partes ou restos de plantas, agentes tensoativos catiônicos, os hidrocarbonetos, o óleo e petróleo. Este último, sob a forma de gotículas presentes na AP, se constitui no principal composto incrustante alvo deste trabalho.

Técnicas de minimização do *fouling*

O controle do *fouling* é fundamental para que o processo opere de forma adequada. Várias técnicas têm sido estudadas e aplicadas para esse fim. Madaeni (1999) adotou uma classificação das técnicas de minimização do *fouling* de acordo com a estratégia utilizada. O Quadro 3 apresenta essa classificação.

O pré-tratamento pode ser aplicado para remoção de altos valores de TOG, SS, microrganismos e substâncias redutoras, como sulfetos, ferro e manganês. Elevadas concentrações desses parâmetros provocam um rápido declínio de fluxo em membranas de ultrafiltração e microfiltração, causando *fouling* irreversíveis (QIAO *et al.*, 2008). As espécies reduzidas podem ser oxidadas pelo oxigênio dissolvido da água, causando a sua precipitação. Assim, podem ocorrer problemas de bloqueio dos poros das membranas e aumento de SS no efluente (QIAO *et al.*, 2008).

O segundo tipo de estratégia a ser aplicada são as alterações das condições operacionais. As técnicas utilizadas visam alterar a dinâmica operacional, de modo a reduzir a queda de fluxo pelo aumento da agitação à montante da superfície da membrana. Entre essas técnicas estão: aumento da velocidade de escoamento da corrente de alimentação, operar com vazões de alimentação intermitente ou pulsante, retrolavagem e operação com inversão periódica da vazão de alimentação (HONG; FANE; BURFORD, 2002).

O borbulhamento de ar na base dos módulos das membranas é comumente usado para membranas submersas. O processo visa induzir forças de cisalhamento na superfície das membranas de modo a atenuar as incrustações (FULTON *et al.*, 2011). Nesse trabalho, os autores mediram as forças de cisalhamento das bolhas de ar e observaram que as mesmas variavam consideravelmente, em intensidade, em função do tempo, e apresentavam uma distribuição altamente heterogênea dentro do sistema.

Essas técnicas de alteração das condições operacionais atenuam consideravelmente a ocorrência de *fouling*. São também chamadas de métodos de limpeza físicos. As incrustações que não podem ser controladas por limpeza física são chamadas de incrustações fisicamente irreversíveis e essas só podem ser removidas através de processos de limpeza química (WATANABE & KIMURA, 2011). Nesse trabalho, os autores sumarizaram os seus trabalhos de pesquisa com o uso de membranas para tratamento de água, com o foco nos mecanismos de causa do *fouling* e as suas formas de controle.

Quadro 3 – Técnicas utilizadas para minimização do *fouling*.

Estratégia utilizada	Técnica utilizada
Pré-tratamento da corrente de alimentação	Remoção de compostos diversos (óleo suspenso, sólidos, microrganismos, compostos oxidados, etc); ajuste do pH ou da concentração iônica.
Alteração das condições operacionais	Redução de pressão; relaxamento; fluxo intermitente; fluxo pulsante; inversão periódica do fluxo permeado (retrolavagem); aplicação de escoamento tangencial à superfície da membrana; borbulhamento de ar; retrolavagem com ar.
Limpeza química das membranas	Uso de hidróxido de sódio; detergentes; desinfetantes.
Modificação nas membranas	Alteração da superfície da membrana; alteração da morfologia da membrana (porosidade e hidrofiliabilidade).

Fonte: Madaeni (1999), com adaptações.

Para reduzir tanto o bloqueio interno da membrana quanto a formação de *fouling* na sua superfície, um dos métodos mais usuais é a retrolavagem da membrana, que deve ser executada de forma periódica. A retrolavagem consiste na inversão do fluxo de permeado, de modo que o material causador do *fouling* possa ser removido da superfície da membrana e arrastado para fora da mesma pelo escoamento da corrente de alimentação (KUBERKAR; CZEKAJ; DAVIS, 1998), por bolhas de ar, ou técnicas similares. Entretanto, a recuperação do fluxo de permeado não ocorre totalmente porque uma parte do *fouling* da membrana tem característica irreversível e não pode, assim, ser removida por métodos físicos, conforme trabalho de Watanabe e Kimura (2011), citado previamente.

Um aspecto importante a ser considerado na retrolavagem, contudo, é o valor e a duração da inversão do fluxo permeado, uma vez que essa operação consome o volume de permeado produzido, reduzindo, assim, a produtividade do processo (HWANG; CHAN; TUNG, 2009). O consumo de energia também é outro fator a ser considerado.

Por outro lado, mantendo-se as mesmas condições operacionais, se a frequência de retrolavagem é baixa, a camada de torta sobre a membrana se compacta, tornando-se mais difícil de ser removida. Se o intervalo de filtração é demasiadamente longo, o aumento do *fouling* sob a sua forma irreversível faz com que haja interrupções para limpeza física ou química das membranas (SMITH *et al.*, 2006). Entendendo que a frequência de retrolavagem é um parâmetro vital para a operação bem sucedida a longo prazo de um sistema de membrana, Smith *et al.*, (2006) estudaram um sistema automatizado que operava com a pressão cumulativamente crescente, conseguindo minimizar a ocorrência de incrustações e de maximizar a produção de água tratada pelo sistema de membranas.

O terceiro tipo de estratégia a ser empregada é a regeneração da membrana, processo realizado através de limpeza química. A limpeza química é parte integrante do processo operacional de um sistema de membranas, apresentando um impacto considerável na eficiência e nos custos operacionais do processo (AL-OBEIDANI *et al.*, 2008). Estudando a influência da limpeza química na eficiência de remoção de óleo de membranas de microfiltração, Al-Obeidani *et al.* (2008) verificaram que alguns agentes não são efetivos para a limpeza, em termos de recuperação de fluxo, mas são, em termos de ciclo operacional. Por outro lado, alguns agentes são muito efetivos em termos de recuperação de fluxo, mas não são em termos de ciclo operacional. Os produtos utilizados foram soda cáustica e ácido oxálico.

A frequência de limpeza é um parâmetro de controle operacional importante, devendo ser minimizada, sob pena de se reduzir a vida útil das membranas, além dos custos e cuidados adicionais resultantes do tratamento e disposição dos efluentes gerados nesse processo (WATANABE & KIMURA, 2011). Dependendo do material da membrana, produtos químicos diversos, como hidróxido de sódio, detergentes e desinfetantes, podem ser utilizados (JACANGELO, 1990).

A modificação das membranas é a quarta estratégia para minimização do *fouling*. Atualmente, tem-se investido muito esforço para aprimorar a eficiência operacional das membranas existentes, em termos de propriedades anti-incrustantes, maior resistência mecânica e de boa resistência

química (LIU *et al.*, 2011). As propriedades anti-incrustantes, podem ser aumentadas com base na alteração da superfície da membrana ou alteração da morfologia da membrana (porosidade e hidrofiliçidade). Esses aspectos serão detalhados um pouco mais adiante, no item “Futuros avanços”.

Fatores que afetam a eficiência do processo

A redução da eficiência do processo de permeação está principalmente relacionada ao declínio do fluxo de permeado. Geralmente, o declínio de fluxo com o tempo ocorre em dois estágios. No primeiro, o fluxo cai de forma acentuada, enquanto no segundo, decresce de forma mais branda, tornando-se, gradualmente, quase constante com o tempo. Uma possível razão para o declínio rápido do fluxo é o bloqueio dos poros e a polarização de concentração (OHYA *et al.*, 1998; KOLTUNIEWIZ & FIELD, 1996), sendo que o bloqueio dos poros pelas gotas de óleo é considerado o principal fator (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008). Nesse último trabalho, os autores estudaram membranas de polisulfonas (PSF), modificadas para maior porosidade e hidrofiliçidade através de aditivos químicos, usadas para remoção de óleo, avaliando diversos parâmetros de controle operacional, como a diferença de pressão através da membrana e a concentração de óleo na alimentação.

Vários parâmetros afetam a permeação e separação das membranas, como a diferença de pressão através da membrana (PTM), a velocidade tangencial de escoamento da corrente de alimentação, a concentração de óleo na alimentação e os métodos de limpeza das membranas (EBRAHIMI *et al.*, 2010).

A PTM é um parâmetro de controle operacional particularmente importante, no caso da remoção de óleo. A grande maioria dos estudos de remoção de óleo utiliza membranas de MF e UF e tem o foco na retenção completa das gotas de óleo pelas membranas, enquanto que a fase contínua é permeada, com obtenção de bons resultados, em termos de eficiência de remoção de óleo (EBRAHIMI *et al.*, 2010; WATANABE & KIMURA, 2011). Entretanto, como as gotas são deformáveis, dependendo da pressão aplicada, elas podem ser espremidas através dos poros e passar através da membrana, contaminando o permeado (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008). Nesse último trabalho, Chakrabarty, Ghoshal e Purkait (2008) trabalharam com quatro tipos de membranas, com diferentes porosidades e hidrofiliçidade e, testando pressões de 68,9, 103,4, 137,9 e 172,4 kPa verificaram que a elevação da pressão aumenta o fluxo de permeado, já que a força motriz para o processo aumenta. No entanto, para esse caso, o aumento de fluxo com a pressão não é exatamente linear, o que indica a existência de resistências adicionais, como a resistência devido a polarização de concentração e a deposição de material na superfície da membrana. De fato, quando a pressão é aumentada, o fluxo também aumenta. Contudo, após determinado valor de pressão, uma elevação adicional desse parâmetro não resulta em elevação adicional de fluxo. Esse fluxo máximo é chamado de fluxo limite (J_{∞}) (MULDER, 1996).

Para a maioria das suspensões, o fluxo aumenta com a pressão até atingir um fluxo limite (ELMALEH *et al.*, 1994; ELMALEH & GHAFFOR, 1996; STROHWALD & ROSS, 1992). Considera-se também a condição

de pressão em que o fluxo permeado da suspensão começa a apresentar valores menores que o fluxo de solvente puro, sendo denominada como condição crítica. Para valores além da pressão crítica, o aumento do fluxo com a pressão não é mais linear, em função do aumento da polarização de concentração o que, em situações extremas pode levar a formação de uma camada gelificada sobre a superfície da membrana (PORTER & CHENOWETH, 1986).

A elevação da PTM aumenta ainda o declínio de fluxo (%DF). Esse aumento pode ser devido ao acúmulo de material na superfície da membrana e os mecanismos de bloqueio dos poros (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008). Nesse trabalho, Chakrabarty, Ghoshal e Purkait, (2008) observaram que a elevação da PTM acelera o processo de coalescência das gotas de óleo, já que o número de colisões entre as selas é ampliado. Como consequência, uma camada contendo gotas de óleo de tamanhos maiores é formada logo acima da superfície da membrana. A compressão dessa camada contra a superfície da membrana com uma maior intensidade conduz a uma taxa de *fouling* maior.

Outro parâmetro importante é TOG na alimentação das membranas (TOGam). O número de Peclet representa a relação entre o fluxo de permeado e as condições de transferência de massa na região próxima a superfície da membrana, possibilitando determinar a intensidade do efeito da polarização de concentração. A concentração do componente retido na proximidade da superfície da membrana é diretamente afetada por esta relação, assim como pela concentração presente no seio da fase fluida. Desta forma, a elevação do TOGam também influencia no fluxo de permeado, causando sua redução (BAKER, 2004). Chakrabarty, Ghoshal e Purkait (2008) constataram esse fato trabalhando com TOGam de 75, 100 e 200 mg.L^{-1} e pressão de 103,4 kPa. Os autores consideraram que esse fato podia ser atribuído ao aumento da resistência à permeação do fluxo, devido à formação de uma camada de óleo mais espessa sobre a superfície da membrana. Habert, Borges e Nobrega (2006) também chegaram a uma conclusão similar trabalhando com concentrações de 10 e 20 mg.L^{-1} .

A salinidade também influencia no fluxo de permeado. Investigando esse parâmetro, Schultz (2005) verificou que a elevação o teor de NaCl de 0 para 10.000 mg.L^{-1} altera a distribuição das gotas, reduzindo a quantidade de gotas menores que 10 μm e levando a formação de gotas maiores que 100 μm . A elevação da concentração para 50.000 mg.L^{-1} intensifica ainda mais esse efeito. Esse efeito é atribuído ao aumento da tensão interfacial da fase aquosa pela presença de um eletrólito, que atua dificultando a formação de uma fase dispersa. O aumento no fluxo de permeado ocorre porque com o aumento no tamanho das gotas da fase dispersa, a camada polarizada formada possuirá uma maior permeabilidade, ou seja, menor resistência ao transporte da água.

O pH também influencia no fluxo de permeado, principalmente no segundo estágio, citado anteriormente, em que o fluxo tende a um valor constante com o tempo (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008). Os valores de pH testados nesse trabalho foram de 5, 6 e 8. Ainda com relação ao pH, os autores destacaram que é sabido que o fluxo de permeado é altamente dependente da quantidade de partículas de óleo adsorvidas

na superfície e nos poros da membrana e a intensidade dessa adsorção depende do tipo de interações que ocorrem entre as gotas de óleo e o material da membrana. Entre essas interações estão as hidrofóbicas e hidrofílicas, as ligações de hidrogênio, as forças de Van der Waals e os efeitos eletrostáticos (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008). Dessa forma, com a variação do pH, os surfactantes naturais presentes na emulsão (e que são originários do petróleo bruto) podem ter um importante papel no processo, aumentando ou diminuindo o fluxo de permeado, por causa das suas interações adsorptivas com a superfície das membranas, devido a forças eletrostáticas ou aos efeitos hidrofóbicos (BYHLIN & JONSSON, 2002). Conforme citado previamente, a redução do pH da emulsão para dois, com ácido sulfúrico ou clorídrico, modifica a carga do surfactante de modo que ele perderá a sua capacidade de atuar como um agente emulsificante (WILKS ENTERPRISE, [2012?]).

A velocidade de escoamento da corrente de alimentação, quando aplicada no sentido tangencial à superfície da membrana, é também um parâmetro que influencia no fluxo de permeado. As forças de cisalhamento na superfície da membrana, provocadas pelo escoamento da solução de alimentação, possibilitam a redução do gradiente de concentração e a remoção parcial de partículas sólidas depositadas (SABLANI *et al.*, 2001), aumentando, assim, o fluxo de permeado.

Como pode ser visto, portanto, o fluxo de permeado é um importante parâmetro de avaliação da eficiência das membranas. De fato, a maioria dos fatores econômicos usados no projeto e controle operacional de um sistema de membranas é baseado no fluxo de permeado. Os custos de implantação são baseados em área de membrana, enquanto os custos operacionais, como eletricidade, reposição e limpeza das membranas, mão de obra e manutenção, também baseiam-se na área das membranas e, conseqüentemente, do fluxo de permeado (CHERYAN, 1986). Dessa forma, os valores de fluxo de permeado devem ser cuidadosamente analisados durante o projeto (KOLTUNIEWICZ & NOWORYTA, 1994).

O último parâmetro, citado previamente que afeta a permeabilidade da membrana, é o método de limpeza. Verifica-se que a eficiência da limpeza das membranas influencia na permeabilidade da membrana, influenciando o seu desempenho, que pode ser medido através do fluxo de permeado. A intensidade dessa influência depende muito do agente de limpeza utilizado. Alguns agentes não são efetivos para a limpeza, em termos de recuperação de fluxo, mas são em termos de ciclo operacional. Por outro lado, alguns agentes são muito efetivos em termos de recuperação de fluxo, mas não são, em termos de ciclo operacional, conforme citado previamente, no trabalho de Al-Obeidani *et al.* (2008).

O tamanho dos poros também influencia no fluxo de permeado. Ebrahimi *et al.* (2009) investigaram a eficiência de várias membranas cerâmicas, incluindo duas de microfiltração com poros de 0,1 e 0,2 μm , ambas operando com TMP de 1 bar e concentração de óleo na alimentação variando entre 113 e 179 mg.L^{-1} ; eles concluíram que a influência dos poros no fluxo de permeado ocorre de forma significativa no primeiro estágio de declínio de fluxo. Nesse estágio, a queda de fluxo para a membrana com poros menores (0,1 μm) ocorre de forma mais acentuada que a de 0,2 μm .

Futuros avanços

Entre as medidas esperadas para os futuros avanços na área de PSM está o aprimoramento das membranas cerâmicas de modo a torná-la mais competitivas com as poliméricas. A tecnologia de membranas já vem sendo utilizada para tratamento de águas oleosas. Entre as vantagens dessas membranas estão a elevada resistência a altas temperaturas, resistência ao *fouling*, mesmo a altas concentrações de óleo e resistência a agentes de limpeza mais agressivos (BADER, 2007; EBRAHIMI et al., 2010). Entretanto, as membranas cerâmicas atualmente utilizadas são a base de alumina e, por essa razão, possuem um processo de produção com custos elevados, limitando a sua aplicação industrial. Por essa razão, novas tecnologias estão sendo pesquisadas, como a membrana cerâmica a base de argilas de baixo custo, como caolim e outras (VASANTH; PUGAZHENTHI; UPPALURI, 2011).

Um dos avanços mais esperados é o de membranas modificadas visando aumentar a sua eficiência operacional. Conforme citado previamente, o *fouling* ocorre com menor intensidade em membranas com características hidrofílicas. Cientes desse fato, vários pesquisadores tem se dedicado a investigar alterações nas membranas de modo a torná-las mais hidrofílicas. Em um desses trabalhos, Zhao et al. (2013) revisam os métodos de modificação de membranas de polietersulfona, um material que, apesar das suas marcantes estabilidades oxidativas, térmica e hidrolítica e boas propriedades mecânicas, apresenta características relativamente hidrofóbicas.

Outra linha de investigação, em termos de modificação da membrana, visa aumentar a sua permeabilidade. Trabalhando nessa linha, Meng et al. (2013) construíram membranas com depósito de nanopartículas de SiO₂ nos seus poros, a fim de aumentar a molhabilidade da sua superfície. As membranas foram utilizadas para remoção de óleo de uma emulsão óleo. Os resultados obtidos foram considerados muito

bons, em termos de remoção de óleo. Com esse aumento da molhabilidade (tendência de um determinado fluido se espalhar ou aderir sobre uma superfície sólida), a permeabilidade da membrana, portanto, pode ser também aumentada.

Conclusão

O crescimento da geração de AP no mundo está associado ao da produção de petróleo. Ambos vêm se elevando gradativamente. Os sistemas de tratamento de AP para remoção de óleo, usualmente utilizados, apresentam desvantagens, como o elevado tempo de residência requerido, a utilização de produtos químicos especiais e caros, a geração de resíduos sólidos e baixas eficiências operacionais, principalmente no caso de gotas com diâmetros na faixa de micrômetros ou submicrômetros

Nesse contexto, a aplicação de PSM se apresenta como uma alternativa bastante robusta na substituição ou, mesmo, em conjugação com os sistemas tradicionais. As principais vantagens são baixos custos operacionais, o fato de prescindir de produtos químicos como insumos e a elevada qualidade do permeado. Apesar disso, o processo ainda carece de pesquisas para o seu melhor entendimento, o que possibilitará uma maior aplicação, em termos de tratamento da AP. Os principais desafios são superar os problemas operacionais, principalmente os decorrentes dos fenômenos de polarização e de *fouling*. Nesse sentido, várias estratégias e técnicas vêm sendo utilizadas e investigadas com o objetivo de atenuar o *fouling* e, conseqüentemente, a queda de fluxo de permeado. Entre essas estão a retrolavagem, a aplicação de velocidade tangencial, o borbulhamento de ar. O processo ainda carece de estudos visando o aprimoramento do processo de limpeza e a redução do volume de água perdido no processo.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). (2012) *Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=36407>>. Acesso em: 15 fev. 2013.

AL-OBEIDANI, S.K.S.; AL-HINAI, H.; GOOSEN, M.F.A.; SABLANI, S.; TANIGUCHI, Y.; OKAMURA, H. (2008) Chemical cleaning of oil contaminated polyethylene hollow fiber microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 307, n. 2, p. 299-308.

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. (2012) Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 2186-2195.

ARTHUR, J.D.; LANGHUS, B.D.; PATEL, C. (2005) *Technical summary of oil & gas produced water treatment technologies*. ALL Consulting, LLC. 53 p.

BADER, M.S.H. (2007) Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. *Desalination*, v. 208, n. 1-2, p. 159-168.

BAKER, R.W. *Membrane technology and applications: e-papers*. 2 ed. London: John Wiley & Sons, 2004.

BHAVE, R.R.; GUIBAUD, J.; RUMEAU, R. (1991) Inorganic membranes for the filtration of water, wastewater treatment and process industry filtration applications. In: BHAVE, R.R. (ed.). *Inorganic Membranes*. New York: Van Nostrand Reinhold. p. 275-299.

BP. (2012) *BP Statistical Review of World Energy*. Disponível em: <<http://www.bp.com/statisticalreview>>. Acesso em: 18 dez. 2012.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2007) Resolução nº 393 de 8 de agosto 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 9 de agosto de 2007.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2008) Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 7 de abril de 2008.

- BRASIL. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. (2006) Resolução nº54 de 28 de novembro de 2005. Estabelece modalidades, diretrizes para a prática do reúso direto não potável de água e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 9 de março de 2006.
- BYHLIN, H. & JONSSON, A.S. (2002) Influence of adsorption and concentration polarisation on membrane performance during ultrafiltration of a non-ionic surfactant. *Desalination*, v. 151, p. 21-31.
- CHAKRABARTY, B.; GHOSHALAND A.K.; PURKAIT, M.K. (2008) Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 325, n. 1, p. 427-437.
- CHERYAN, M. (1986) *Ultrafiltration Handbook*. Lancaster: Technomic Publishing Co., Inc. 369 p.
- DAL FERRO, B. & SMITH, B. (2007) Onshore and Offshore Water Production. *Exploration & Production: Oil & Gas review*. Disponível em: <<http://www.touchoilandgas.com/global-onshore-offshore-water-a7137-1.html>>. Acesso em: 29 jul. 2011.
- DI FILIPPO, M.N. (2011) Use of produced water in recirculating cooling systems at power generating facilities. In: SEMI-ANNUAL TECHNICAL PROGRESS REPORT, 2004, Palo Alto, USA. Proceedings... Palo Alto: EPRI, 2004. DOE Award 41906. Disponível em: <<http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/ewr/water/pp-mgmt/epri.html>>. Acesso em: 16 mai. 2013.
- DUNHAM, S.R. & KRONMILLER, D.L. (1995) *Membrane cleaning under the microscope: successful cleaning means knowing the foulant*. Disponível em: <<http://www.pwtchemicals.com/science.shtml>>. Acesso em: 16 abr. 2013.
- EBRAHIMI, M.; SHAMS ASHAGHI, K.; ENGEL, L.; WILLERSHAUSEN, D.; MUND, P.; BOLDUAN, P.; CZEMARK, P. (2009) Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. *Desalination*, v. 245, n. 1-3, p. 533-540.
- EBRAHIMI, M.; WILLERSHAUSEN, D.; SHAMS-ASHAGHI, K.; ENGEL, L.; PLACIDO, L.; MUND, P.; BOLDUAN, P.; CZEMARK, P. (2010) Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment. *Desalination*, v. 250, n. 1-2, p. 991-996.
- EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. (2007) Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. *Journal of Cleaner Production*, v. 15, p. 1302-1315.
- ELMALEH, S. & GHAFFOR, N. (1996) Cross-flow ultrafiltration of hydrocarbon and biological solid mixed suspensions. *Journal of Membrane Science*, v. 118, p. 111-118.
- ELMALEH, S.; JAAFARIA, K.; JULBE, A.; RANDON, J.; COT, L. (1994) Microfiltration through an infiltrated and a noninfiltrated composite membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 97, p. 127-135.
- FAKHRU'L-RAZIA, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.A.; MADAENI, S.S.; ABIDIN, Z.Z. (2009) Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 1-2, p. 530-551.
- FIGUEIREDO, M.W.; RAMALHO, J.B.V.S.; SOUZA, A.L.S.; GOMES, J.A.T.; BURMANN, C.P. (2004) Desenvolvimento de sistema submarino de separação de água produzida. In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, 2004, Rio de Janeiro, RJ. Proceedings... Rio de Janeiro [s.n.].
- FULTON, B.G.; REDWOOD, J.; TOURAI, M.; BÉRUBÉA, P.R. (2011) Distribution of surface shear forces and bubble characteristics in full-scale gas sparged submerged hollow fiber membrane modules. *Desalination*, v. 281, p. 128-141.
- GALLAGHER, P. (1992) Membrane removal processes for oil-water emulsion treatment. *Water Waste Treat*, p. 42-43.
- HABERT, C.A.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. (2006) *Processos de separação por membranas*. Rio de Janeiro: E-papers.
- HONG, A.; FANE, A.G.; BURFORD, R. (2002) The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of oil-in-water emulsions. *Desalination*, v. 144, n. 1-2, p. 185-191.
- HONG, A.; FANE, A.G.; BURFORD, R. (2003) Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions. *Journal of Membrane Science*, v. 222, p. 19-39.
- HWANG, K.; CHAN, C.; TUNG, K. (2009) Effect of backwash on the performance of submerged membrane filtration. *Journal of Membrane Science*, v. 330, p. 349-356.
- JACINTO JUNIOR, A.; SAMPAIO, A.C.; SILVA, A.F.; CHRISTIANO, F.P.; FREIRE, N.O. PEREIRA JUNIOR, O.A. (2008) Tratamento da água produzida do campo de fazenda belém (PETROBRAS, UN/RNCE) para remoção de sílica. In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, 2008, Rio de Janeiro, RJ. Proceedings... Rio de Janeiro [s.n.].
- JACOBS, R.P.M.W.; GRANT, R.O.H.; KWANT, J.; MARQUENIE, J.M.; MENTZER, E. (1992) The composition of produced water from Shell operated oil and gas production in the North Sea. In: Ray, J.P.; Engelhardt, F.R. (ed.). *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*. New York: Plenum Publishing Corp. p. 13-22.
- JUDD, S. & JEFFERSON, B. (2003) *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*. Oxford: Elsevier.
- KOLTUNIEWICZ, A. & NOWORYTA, A. (1994) Dynamic properties of ultrafiltration systems in light of the surface renewal theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, p. 1771-1779.
- KOLTUNIEWICZ, A.B.; FIELD, R.W.; ARNOT, T.C. (1995) Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part 1: Experimental study and analysis of flux decline. *Journal of Membrane Science*, v. 102, p. 193-207.
- KOLTUNIEWICZ, A.B. & FIELD, R.W. (1996) Process factors during removal of oil-in-water emulsions with cross-flow microfiltration. *Desalination*, v. 105, p. 79-89.
- KUBERKAR, V.; CZEKAJ, P.; DAVIS, R. (1998) Flux enhancement for membrane filtration of bacterial suspensions using high-frequency backpulsing. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 60, p. 77-87.
- LEE, S.; AURELLE, Y.; ROQUES, H. (1984) Concentration polarization, membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil. *Journal of Membrane Science*, v. 19, p. 23-38.

- LIU, F.; HASHIM, N.A.; LIU, Y.; ABED, M.R.M.; LI, K. (2011) Progress in the production and modification of PVDF membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 375, p. 1-27.
- MADAENI, S.S. (1999) The application of membrane technology for water disinfection. *Journal of Water Research*, v. 33, n. 2, p. 301-308.
- MELO, M.; SCHLUTER, H.; FERREIRA, J.; MAGDA, R.; JÚNIOR, A.; AQUINO, O. (2010) Advanced performance evaluation of a reverse osmosis treatment for oilfield produced water aiming reuse. *Desalination*, v. 250, n. 3, p. 1016-1018.
- MENG, T.; XIE, R.; JU, X.J.; CHENG, C.J.; WANG, S.; LI, P.F.; LI, P.F.; LIANG, B.; CHU, L.Y. (2013) Nano-structure construction of porous membranes by depositing nanoparticles for enhanced surface wettability. *Journal of Membrane Science*, v. 427, p. 63-72.
- MULDER, M. (1996) Basic principles of membrane technology. 2 ed. Dordrecht: Kluwer Academic. 564 p.
- NUNES, G.C. (2010) Water treatment in brown fields. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON OILFIELD WATER MANAGEMENT, 3., 2010, Rio de Janeiro. Apresentações... Rio de Janeiro: IBP SPE, 2010.
- OHYA, H.; KIMB, J.J.; CHINENA, A.; AIHARAA, M.; SEMENOVAA, S.I.; NEGISHIA, Y.; MORIC, O.; YASUDAC, M. (1998) Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 145, n. 1, p. 1-14.
- PEACOCK, P. (2002) Beneficial use of produced water in the Indian basin field: Eddy County, NM. Midland: Marathin Oil Company. Presented at the Ground Water Protection Council Produced Water Conference, Colorado Springs, CO, Oct. 16-17.
- PORTER, M.C. (1986) Microfiltration. In: BUNGAY, P.M.; LONSDALE, H.K.; PINHO, M.N. (eds.) Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications. NATO ASI Series, v. 181, p. 225-247.
- QIAO, X.; ZHANG, Z.; YU, J.; YE, X. (2008) Performance characteristics of a hybrid membrane pilot-scale plant for oilfield-produced wastewater. *Desalination*, v. 225, p. 113-122.
- RAILROAD COMMISSION OF TEXAS. (2011) *Water use in the barnett shale*, Texas. Disponível em: <http://www.rrc.state.tx.us/barnettshale/wateruse_barnettshale.php>. Acesso em: 28 jun. 2011.
- SABLANI, S.S.; GOOSENA, M.F.A.; AL-BELUSHIA, R.; WILFB, M. (2001) Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis. *Desalination*, v. 141, n. 3, p. 269-289.
- SAIDI, M.; MADDAHIAN, R.; FARHANIEH, B.; AFSHIN, H. (2012) Modeling of flow field and separation efficiency of a deoiling hydrocyclone using large eddy simulation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 112-113, p. 84-93.
- SCHULZ, C.K. (2005) *Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas*. 2005. 146 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) -Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SMITH, P.J.; VIGNESWARAN, S.; NGO, H.H.; BEN-AIM, R.; NGUYEN, H. (2006) A new approach to backwash initiation in membrane systems. *Journal of Membrane Science*, v. 278, n. 1-2, p. 381-389.
- SOKOLOVI, R.M.S.; SOKOLOVI, S.M.; SEVIC, S. (2009) Oily water treatment using a new steady-state fiber-bed coalescer. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 1, p. 410-415.
- SPIELMAN, L.A. & SU, Y.P. (1977) Coalescence of oil-in-water suspensions by flow through porous media, Industrial. *Engineering & Chemical Fundamentals*, v. 16, n. 2, p. 272-282.
- STEWART, M. & ARNOLD, K. (2011) Produced Water Treatment Field Manual. Part 1 - Produced Water Treating Systems, p. 1-134.
- STROHWALD, N.K.H. & ROSS, W.R. (1992) Application of the ADUF process to brewery effluent on a laboratory scale. *Water Science and Technology*, v. 25, p. 95-104.
- THE NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY (NETL). ([200?]) *Produced water management technology descriptions*. [S.l.]. Disponível em: <<http://www.netl.doe.gov/technologies/pwmis/techdesc/induse/>>. Acesso em: 01 jul. 2011.
- THOMAS, J.E. (org.). (2001) *Fundamentos da engenharia de petróleo*. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciencia.
- TIBBETTS, P.J.C.; BUCHANAN, I.T.; GAWEL, L.J.; LARGE, R. (1992) A comprehensive determination of produced water composition. In: RAY, J.P. & ENGELHARDT, F.R. (ed.). *Produced water: technological/environmental issues and solutions*. New York: Plenum Publishing Corp. p. 97-113.
- USGS studying water resources of Fayetteville Shale. (2011) *TheSunTimes.com*, 13 Mar. 2011. Disponível em: <<http://www.thesuntimes.com/news/x13268520/USGS-studying-water-resources-of-Fayetteville-Shale>>. Acesso em: 28 jun. 2011.
- UTVIK, T.I.R. (2003) Composition and characteristics of produced water in the North Sea. Produced Water Workshop Aberdeen, Scotland, 26-27 March.
- VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. (2011) Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. *Journal of Membrane Science*, v. 379, p. 154-163.
- VEIL, J.A.; PUDER, M.G.; ELCOCK, D.; REDWEIK, R.J.J. (2004) A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane. Argonne: Argonne National Laboratory. Disponível em: <http://www.netl.doe.gov/technologies/oil-gas/publications/oil_pubs/prodwaterpaper.pdf>. Acesso em: 16 abr. 2013.
- WATANABE, Y. & KIMURA, K. (2011) Membrane filtration in water and wastewater treatment. *Desalination*, v. 225, p. 113-122.
- WILKS ENTERPRISE, INC. ([2012?]) *Emulsion breaking techniques for oil in water solvent extractions*. East Norwalk, USA. Disponível em: <<http://www.thomasnet.com/white-papers/abstract/101778/emulsionbreaking-techniques-for-oil-in-water-solvent-extractions.html>>. Acesso em: 7 fev. 2013.
- ZHAO, C.; XUE, J.; RAN, F.; SUN, S. (2013) Modification of polyethersulfone membranes – A review of methods. *Journal of Membrane Science*, v. 58, p. 76-150.