

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E DE PETRÓLEO

MARCOS VINICIUS FERNANDES REBELLO
MAYARA ANTUNES DA TRINDADE SILVA
MELIZA JENNIFER DA COSTA FONSECA

**“AVALIAÇÃO DO EFEITO DE TENSOATIVOS NO PROCESSO DE
TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA POR MEMBRANAS
CERÂMICAS”**

Niterói

1/2016

MARCOS VINICIUS FERNANDES REBELLO

MAYARA ANTUNES DA TRINDADE SILVA

MELIZA JENNIFER DA COSTA FONSECA

**“AVALIAÇÃO DO EFEITO DE TENSOATIVOS NO PROCESSO DE
TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA POR MEMBRANAS CERÂMICAS”**

Projeto Final apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química, oferecido pelo departamento de Engenharia Química e de Petróleo da Escola de Engenharia da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Grau de Engenheiro Químico.

ORIENTADORES

Prof^a. Dra. Luciane Pimentel Costa Monteiro

Silvio Edegar Weschenfelder

Niterói

1/2016

Ficha Catalográfica elaborada pela Biblioteca da Escola de Engenharia e Instituto de Computação da UFF

R291 Rebello, Marcos Vinicius Fernandes

Avaliação do efeito de tensoativos no processo de tratamento da água produzida por membranas cerâmicas / Marcos Vinicius Fernandes Rebello, Mayara Antunes da Trindade Silva, Meliza Jennifer da Costa Fonseca. – Niterói, RJ : [s.n.], 2016.
68 f.

Trabalho (Conclusão de Curso) – Departamento de Engenharia Química e de Petróleo – Universidade Federal Fluminense, 2016.
Orientadores: Luciane Pimentel Costa Monteiro, Silvio Edegar Weschenfelder .

1. Engenharia química. 2. Água produzida. 3. Método de recuperação avançada de petróleo. 4. Membrana cerâmica. 5. Tensoativo I. Silva, Mayara Antunes da Trindade. II. Fonseca, Meliza Jennifer da Costa. III. Título.

CDD 660.2

MARCOS VINICIUS FERNANDES REBELLO
MAYARA ANTUNES DA TRINDADE SILVA
MELIZA JENNIFER DA COSTA FONSECA

“AVALIAÇÃO DO EFEITO DE TENSOATIVOS NO PROCESSO DE
TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA POR MEMBRANAS CERÂMICAS”

Projeto Final apresentado ao Curso de Graduação
em Engenharia Química, oferecido pelo
departamento de Engenharia Química e de Petróleo,
da Escola de Engenharia, da Universidade Federal
Fluminense, como requisito parcial para obtenção do
Grau em Engenharia Química

Aprovado em 26 de julho de 2016.

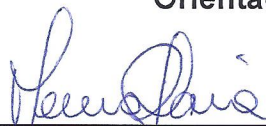
BANCA EXAMINADORA



Prof^a Luciane Pimentel Costa Monteiro, D.Sc.
Presidente da Banca - Orientadora



Silvio Edegar Weschenfelder, Eng.
Orientador



Prof^a Mônica Pinto Maia, D.Sc.



Profº Luis Eduardo Terra de Almeida, D.Sc.

AGRADECIMENTOS

No centro de minha vida está Deus a quem eu devo não só tudo que sou, mas também tudo o que eu tenho e que eu ainda vou ser. Agradeço por ter dados meus pais, Marco e Kátia Rebello, que sempre estão despendendo tudo o que possuem para suprir todas as minhas necessidades.

Agradeço também ao meu irmão Felipe Rebello por sempre estar ao meu lado nos bons e maus momentos, por ter tido paciência e sempre demonstrando apoio quando eu precisava.

Agradeço aos meus irmãos em Cristo que torceram e oraram por mim inúmeras vezes ao longo da minha jornada.

Agradeço a todos amigos que fiz na faculdade, Lucas, Victor, Allana, Sérgio, Walkiria, Isabella, e em especial às minhas amigas Mayara e Meliza, que por terem acreditado que juntos conseguiríamos realizar nosso trabalho mesmo quando prevíamos grandes dificuldades.

Também agradeço aos orientadores Luciane Pimentel e Sivio Weschenfelder, que proporcionaram os meios necessários para concluirmos o presente estudo e nos estenderam a mão quando precisávamos de uma direção.

Um obrigado especial a todos meus professores do curso, que de uma maneira ou de outra, me ensinaram a qualidades indispensáveis para desbravar o conhecimento e sobrepujar minhas limitações.

Para concluir, agradeço a todos que de alguma forma me deram suporte em qualquer parte desse trajeto para alcançar um sonho que inicialmente era intangível.

Marcos Vinicius Fernandes Rebello

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da minha vida e por seu meu amparo nos dias difíceis.

Ao meu marido, Stefan, que durante essa longa jornada passou de namorado a noivo e de noivo a esposo, sem nunca deixar de ser meu melhor amigo e companheiro, além de futuro colega de profissão.

À minha mãe, Izabel Cristina, por todo suporte. Por respeitar minhas decisões e ser minha principal incentivadora. Se eu cheguei até aqui, foi para você.

À minha família Trindade, minha vó Ilta, meus tios Marcus e Tina e meus primos Lê e Nana, por todo apoio e por nunca duvidarem da minha capacidade. Vocês foram meu conforto nos momentos mais complicados.

Aos amigos que fiz na UFF: Bruno, Pãmella, Andressa por mostrarem que se a química é forte, não tem engenharia que separe; Ana Carolina e Tamires, que transformaram meus dias em Niterói, dividindo as dores e as alegrias de morar longe de casa e me mostraram o quão gratificante é ter uma irmã. E por último, mas não menos importantes, aos dois que me acompanham nesse trabalho: Marcos, por toda a sua paciência e dedicação, não apenas na execução deste trabalho, mas ao longo da graduação; e Meliza, que me acompanha desde o meu primeiro dia na faculdade, por todo o companheirismo e amizade ao longo desses anos, por todas as matérias emprestadas, todas as dicas para as provas e por me esperar para nos formarmos juntas (mesmo não admitindo).

A todos os meus amigos da vida que entenderam minhas ausências e souberam comemorar as minhas vitórias.

Aos meus orientadores, por todo o auxílio e pela disponibilidade.

A todas as pessoas que mesmo de longe torceram para que esse dia chegasse.

O meu muito obrigada.

Conseguimos.

Mayara Antunes da Trindade Silva

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por me permitir chegar até aqui.

À toda a minha família que é minha base e estrutura, de modo especial:

- Aos meus pais, Ricardo e Sandra, por nunca medirem esforços em me oferecer o melhor que podiam. Obrigada por investirem tanto na minha educação, por acreditarem em mim e por me apoiarem em todos os momentos. Vocês foram fundamentais!

- À minha irmã querida, Priscilla, por ser minha melhor amiga e aos meus afilhados, Samuel e Isis, meus grudes, pelo amor incondicional.

- Ao meu noivo Junior pela paciência em todos os finais de semana que deixei de estar ao seu lado para estudar, por me acalmar nos momentos de desespero com a faculdade, por me ajudar sempre que possível e por amar tanto.

- Às minhas tias/madrinhas Rose e Ana por cuidarem de mim com tanto carinho.

À professora Dra. Luciane Pimentel, por aceitar ser nossa orientadora.

Ao Silvio pela orientação nesse trabalho, pela paciência e pela disponibilidade em ajudar. Obrigada por me incentivar, por enriquecer minha formação profissional e por exigir de mim sempre mais.

Ao CENPES/PETROBRAS por disponibilizar suas instalações para a execução dos experimentos.

Aos colegas de trabalho da TTRA/CENPES/PETROBRAS pelo auxílio nas atividades experimentais e por contribuírem com o meu aprendizado.

Aos companheiros de TCC Mayara e Marcos, obrigada por dividirem comigo essa experiência, pelo companheirismo, profissionalismo e, acima de tudo, pela amizade durante a realização do presente trabalho.

Aos amigos de faculdade Andressa, Pâmella, Bruno e Mayara, obrigada por estarem sempre presentes, pelos momentos de risadas e descontração e por mostrarem que o tempo só fortalece grandes amizades. Saibam que a caminhada na universidade não seria a mesma sem vocês!

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização desse trabalho.

Meliza Jennifer da Costa Fonseca

RESUMO

Durante o processo de produção do petróleo, o volume de água gerado pode ser até 10 vezes superior ao volume de óleo produzido. Esse problema na produção de óleo pode ser causado por diversos fatores, entre os quais se destacam: redução do volume de óleo, queda de pressão no reservatório e mudanças nas propriedades físico-químicas do óleo. Em virtude destas informações e da importância do petróleo a nível mundial, tornam-se necessários os empregos dos métodos de recuperação avançada (EOR), principalmente os métodos químicos, de modo a garantir uma recuperação suplementar do óleo contido nos reservatórios. Todavia, apesar da alta eficiência de recuperação dos métodos químicos, os quais incluem a injeção de soluções de tensoativos, estes apresentam a desvantagem de impactar a planta de tratamento de água em plataformas marítimas de produção de petróleo, tornando mais difícil o processo de separação água/óleo e dificultando o atendimento às legislações ambientais. Além disso, o descarte de resíduos de óleo e de tensoativos em leito marinho podem causar diversos impactos ambientais. Nesse trabalho foram verificadas as capacidades das membranas cerâmicas tratarem a água produzida contendo tensoativos. Para isso foi empregada uma unidade de permeação em escala de bancada, membranas cerâmicas tubulares de óxido de zircônia com tamanho de poros de 0,1 μm e quatro amostras sintéticas de água produzida, preparadas a partir de uma mesma concentração de óleo e de sais e de diferentes teores de um tensoativo catiônico T-X (0 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L e 1.000 mg/L), comumente utilizado em testes EOR. Os resultados após 77 minutos de permeação mostraram que o emprego de tensoativos em concentrações superiores a 200 mg/L acarretou em maiores valores de fluxos finais de permeado. A concentração de óleos e graxas da corrente de permeado apresentou valores inferiores a 5 mg/L para todas as amostras, indicando o bom desempenho do processo e a capacidade da membrana cerâmica adequar a água produzida ao reúso, por meio da reinjeção em reservatórios de petróleo.

Palavras-chave: água produzida, membrana cerâmica, recuperação avançada de petróleo, tensoativo, reinjeção.

ABSTRACT

During the petroleum production process, the volume of water generated can be tenfold greater the oil volume produced. This problem in oil production may be caused by various factors, of which are highlighted: oil volume reduction, reservoir pressure drop and changes on the physicochemical properties of the oil. In light of these information and on the importance of petroleum on a global scale, the use of Enhanced Oil Recovery (EOR) seems necessary, especially chemical methods, as a way to ensure a supplementary recovery of the oil contained at the reservoirs. Although the high efficiency of recovery by the chemical methods, of which includes the injection of surfactants, these have the disadvantage of impacting the water treatment plant on offshore oil production platforms, making it harder to separate the water/oil emulsion and hindering the appliance of environmental legislations. Even further, the release of oil and surfactant residues on the seabed can cause several harsh environmental impacts. On this work the capacity of ceramic membranes to treat produced water containing surfactants was evaluated. It was used a bench scale permeation unit, tubular zirconium oxide ceramic membrane with pore size of 0,1 μm and four samples of synthetic produced water, prepared by the same concentration of oil and salts and different amounts of a cationic surfactant T-X (0 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L and 1000 mg/L), ordinarily used at EOR tests. The results after 77 minutes of permeation showed that the use of surfactants on concentrations above 200 mg/L led to greater final flows of the permeate. The amount of oil and grease at the permeate flow featured values lower than 5 mg/L for all samples, implying a good performance on the process and the capacity of the ceramic membrane to comply the produced water containing surfactants to reuse, by reinjecting it in the oilfields.

Keywords: oilfield produced water, ceramic membrane, enhanced oil recovery, surfactant, reinjection.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Oferta Interna de Energia no Brasil em 2015.	20
Figura 2- Representação esquemática de um tensoativo.	24
Figura 3- Processo de formação de micela.	26
Figura 4- Volumes de óleo e água gerados na produção de petróleo em função do tempo.	27
Figura 5- Imagem representativa de um sistema de permeação com membrana composto por duas fases.	31
Figura 6- Espécies retidas nos PSM que empregam a diferença de pressão como força motriz.	32
Figura 7- Representação esquemática das diferentes morfologias de membranas.	33
Figura 8- Representação esquemática dos modos de operação.	34
Figura 9- Variação do fluxo de permeado com o tempo de operação aos fenômenos de polarização de concentração e incrustação.	37
Figura 10- Representação Esquemática da composição de uma membrana assimétrica.	38
Figura 11- Membrana cerâmica de configuração cilíndrica.	38
Figura 12- Imagem da unidade de permeação localizada no CENPES.	40
Figura 13- Representação esquemática da unidade de permeação.	41
Figura 14- Imagem da amostra de petróleo utilizada no preparo das amostras sintéticas de água produzida.	42
Figura 15- Imagem do equipamento Ultra-Turrax utilizado no preparo das emulsões.	44
Figura 16- Imagem do equipamento Malvern Master Sizer 3000 E – utilizado na determinação do tamanho das partículas.	45
Figura 17- Representação da técnica de difração a laser.	46
Figura 18- Imagem do espectrofotômetro HACH DR-2800 – utilizado para determinar a concentração de óleos e graxas.	46
Figura 19- Permeabilidades hidráulicas das membranas – (a) Membrana 1; (b) Membrana 2; (c) Membrana 3; (d) Membrana 4.	49
Figura 20- Distribuição do tamanho de partículas em função do volume das amostras contendo 100 mg/L de óleo e 100.000 mg/L de sal com distintas concentrações de tensoativos: (a) 0 mg/L; (b) 200 mg/L; (c) 500 mg/L; (d) 1.000 mg/L.	52
Figura 21- Fluxo de permeado normalizado em função do tempo de operação para diferentes concentrações de tensoativo - (a) 0 mg/L permeada na Membrana 1; (b) 200 mg/L permeada	

na Membrana 2; (c) 500 mg/L permeada na Membrana 3; (d) 1.000 mg/L permeada na Membrana 4. ($\Delta P = 1,0$ bar, $T = 50^{\circ}\text{C}$, $VEC = 2,0$ m/s).	54
Figura 22- Fluxo de permeado normalizado após 77 minutos de permeação em função da concentração de tensoativo.....	55
Figura 23- Aspecto visual da Amostra 1 antes e após permeação.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Frações típicas do petróleo	19
Tabela 2- Alguns exemplos da aplicação de surfactantes na indústria do petróleo	25
Tabela 3- Tecnologias de remoção de óleos e graxas baseadas no tamanho de partículas removidas	29
Tabela 4- Características genéricas dos PSM.....	32
Tabela 5- Característica da membrana utilizada.....	39
Tabela 6- Características das amostras sintéticas de água produzida empregadas neste estudo.	43
Tabela 7- Influência da pressão através da membrana na C_{OG} do permeado.....	48
Tabela 8- Permeabilidade hidráulica para cada membrana a 21°C.....	50
Tabela 9- Permeabilidade hidráulica corrigida pela viscosidade.....	51
Tabela 10- C_{OG} na corrente de alimentação contendo 100 mg/L de óleo, 100.000 mg/L de sal e diferentes concentrações de tensoativo.....	51
Tabela 11- Valores da C_{OG} para as correntes de alimentação, 100 mg/L de óleo, 100.000 mg/L de sal e diferentes concentrações de tensoativos e de permeado.....	57
Tabela 12- Membranas cerâmicas tubulares comerciais	65
Tabela 13- Propriedades do petróleo	66
Tabela 14- Viscosidade da água pura em diferentes temperaturas.....	68

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

API	American Petroleum Institute
A	Área
B-1	Bomba de Deslocamento Positivo
COT	Carbono Orgânico Total
CENPES	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
COG	Concentração de Óleos e Graxas
C _{SST}	Concentração de Sólidos Suspensos Totais
CMC	Concentração Micelar Crítica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
TI-1	Controle de Temperatura
ΔP	Diferencial de Pressão através da Membrana
D _{TP}	Distribuição do Tamanho das Partículas
J _P	Fluxo do Permeado
PI-1	Medidor de Pressão
PI-2	Medidor de Pressão
PI-3	Medidor de pressão
FI-1	Medidor de Vazão
Mtep	Mega Toneladas Equivalente de Petróleo
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
Re	Número de Reynolds
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OI	Osmose Inversa
L _P	Permeabilidade da Membrana
PM	Peso Molecular

PVC	Policloreto de Polivinila
PSM	Processos de Separação por Membrana
R _T	Resistência Total
UF	Ultrafiltração
HV-2	Válvula de Controle Manual
HV-3	Válvula de Controle Manual
V-2	Válvula Direcionadora de Fluxo
Q _P	Vazão de permeado
V _{EC}	Velocidade de Escoamento
μ	Viscosidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Petróleo e Rocha Reservatório	18
2.2. Métodos de Recuperação de Petróleo.....	20
2.2.1. Métodos Convencionais de Recuperação Secundária.....	21
2.2.2. Métodos Especiais de Recuperação Secundária	22
2.2.2.1. Métodos Térmicos.....	22
2.2.2.2. Métodos Miscíveis	23
2.2.2.3. Métodos Químicos	23
2.2.3. Eficiência da Recuperação	23
2.3. Tensoativos.....	24
2.3.1. Áreas de Aplicação	24
2.3.2. Classificação dos Tensoativos	25
2.3.3. Mecanismo de Ação do Tensoativo.....	26
2.4. Água Produzida	26
2.4.1. Composição da Água Produzida.....	27
2.4.2. Legislação Ambiental	28
2.4.3. Gerenciamento da Água Produzida	28
2.4.4. Requisitos para a Reinjeção da Água Produzida	29
2.5. Processos de Separação por Membranas	30
2.5.1. Força Motriz	31
2.5.2. Características da Membrana.....	33
2.5.3. Tipos de Operação	34
2.5.4. Avaliação do Desempenho dos PSM.....	35
2.5.4.1. Permeabilidade	35
2.5.4.2. Fluxo de Permeado.....	35

2.5.5.	Polarização de Concentração e Incrustação (<i>fouling</i>).....	36
2.5.6.	Membranas Cerâmicas.....	37
3.	METODOLOGIA	39
3.1.	Membrana Cerâmica.....	39
3.2.	Unidade de Permeação	40
3.3.	Medida da Permeabilidade Hidráulica	41
3.4.	Amostra de Óleo	42
3.5.	Preparo das Amostras Sintéticas de Água Produzida (Emulsões).....	43
3.6.	Métodos Analíticos.....	44
3.6.1.	Distribuição do Tamanho de Partículas	44
3.6.2.	Concentração de Óleos e Graxas	46
3.7.	Definição das Condições Operacionais	47
3.8.	Limpeza do Sistema de Permeação	47
4.	RESULTADOS	48
4.1.	Influência da Pressão Através da Membrana na Qualidade do Permeado	48
4.2.	Permeabilidades Hidráulicas das Membranas	49
4.3.	Preparo das Amostras de Água Produzida	51
4.4.	Tamanho de Partículas.....	52
4.5.	Fluxo de Permeado	53
4.6.	Qualidade do Permeado.....	56
4.7.	Concentração de Óleos e Graxas na Corrente de Permeado	56
5.	CONCLUSÕES.....	58
5.1.	Recomendações:.....	58
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
7.	APÊNDICE	65
7.1.	Membranas Cerâmicas Tubulares Comerciais	65
8.	ANEXOS.....	66

8.1.	Caracterização do Óleo.....	66
8.2.	Cálculo da C_{OG}	67
8.3.	Correção da Permeabilidade Hidráulica	68

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O petróleo, fonte de energia de origem fóssil, é considerado uma matéria-prima com alto valor agregado (NASCIMENTO e MORO, 2011). A sua importância reside no fato da humanidade, em sua maior parte, depender da utilização de seus derivados, principalmente como fonte de energia. Na natureza, quando encontrado, está presente nos poros das rochas, chamadas de rochas reservatório (CURBELO, 2006).

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo, a produção de óleo no reservatório diminui por fatores como redução do volume de óleo, queda da pressão e mudança gradual das propriedades físico-químicas do óleo, como a densidade e viscosidade (SANTOS, 2009). Por outro lado, há um aumento no volume de água produzida, sendo esta considerada o maior resíduo das operações de recuperação de petróleo e gás. Em campos maduros, o volume de água gerado pode ser até 10 vezes superior ao volume de óleo produzido (WESCHENFELDER, 2015).

Neste sentido, no intuito de aumentar a produção de óleo, e obter uma recuperação suplementar, ou até mesmo, garantir que a energia natural do reservatório não decline rapidamente, desenvolveram-se os métodos de recuperação de petróleo. Estes, são classificados em: métodos convencionais de recuperação e métodos especiais de recuperação.

Os métodos convencionais consistem na recuperação devido à energia primária do reservatório (recuperação primária) ou na injeção de fluidos, como água e gás natural, com o objetivo de fornecer pressões necessárias para deslocar o óleo da rocha reservatório, assim como ocupar o espaço deixado pelo fluido produzido, sem nenhuma interação de natureza química ou termodinâmica com a rocha (recuperação secundária) (BORGES, 2009; CURBELO, 2006). Por sua vez, os métodos especiais de recuperação ou métodos de recuperação avançada (recuperação terciária), que compreendem os métodos químicos, os métodos miscíveis e os métodos térmicos, são empregados quando os métodos convencionais resultam em baixas recuperações de petróleo, geralmente em campos maduros, devido a aspectos como a alta viscosidade do óleo contido no reservatório e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo (SHENG, 2011).

Os métodos químicos, como a injeção de soluções de tensoativos, são processos em que se pressupõe uma certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. Os tensoativos reduzem as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de

deslocamento e por consequência melhorando o fator de recuperação de petróleo (CURBELO, 2006). O crescimento do uso de surfactantes se dá pela natureza anfifílica, tendo sua aplicabilidade em diferentes áreas como sabões, detergentes, emulsificantes, espumantes, dispersantes, inibidores de corrosão, floculantes, germicidas, antiestáticos, cosméticos (ROSEN e KUNJAPPU, 2012).

Apesar das vantagens do emprego de tensoativos e da sua importância nos processos de recuperação avançada, a utilização desse produto químico dificulta o processo de separação água/óleo, impactando posteriormente na planta de tratamento de água em unidades marítimas. Na maioria das vezes, tais componentes permanecem presentes na corrente aquosa mesmo após os diversos processos de tratamentos empregados e, quando dispostos em quantidades significativas em ambiente marinho, podem acarretar sérios efeitos ao ecossistema (LIMA *et al.*, 2011).

Em virtude dos fatores mencionados, o gerenciamento mais adequado da água produzida é por meio da sua reinjeção, opção comumente adotada em unidades terrestres, de modo a aumentar a recuperação de petróleo e evitar a descarga desse resíduo no mar (WESCHENFELDER, 2015). No entanto, os processos de tratamentos convencionais, como hidrociclones e flotadores, não conseguem atingir as especificações necessárias para reinjeção - concentração de óleos e graxas (C_{OG}) inferior a 5 mg.L^{-1} (BENNION, *et al.*, 1998) e concentração de sólidos suspensos totais (C_{SST}) menor do que 1 mg.L^{-1} (LI e LEE, 2009), de modo que a rocha produtora não seja obstruída durante o processo de extração do petróleo (DAHER *et al.*, 2005).

Diante de tais limitações, os processos de separação por membranas cerâmicas, surgem como uma alternativa com grande potencial para tratar a água produzida em unidades marítimas (WESCHENFELDER *et al.*, 2015). Entre muitos benefícios se destacam a ausência da adição de produtos químicos na corrente oleosa a ser tratada, a estabilidade na qualidade do efluente gerado com quantidades desprezíveis de C_{SST} e C_{OG} , as resistências mecânica, química e térmica da membrana (SILALAH e LEIKNES, 2011; ABADI *et al.*, 2011).

Nesse contexto, tendo em vista a importância dos tensoativos para aumento na recuperação de petróleo, bem como o potencial de aplicação das membranas cerâmicas para tratamento da água produzida se confirma a necessidade do reuso dos efluentes nas plataformas de petróleo, de modo a reduzir os impactos ambientais. O objetivo desse trabalho é avaliar o processo de tratamento da água produzida contendo tensoativo por meio da utilização de membranas de micro e ultrafiltração, visando à reinjeção em reservatórios de petróleo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo faz um apanhado geral sobre os tópicos fundamentais além de fornecer a base conceitual. Apresentamos uma breve visão sobre petróleo e as adversidades inerentes a sua exploração, bem como os principais métodos de recuperação. Neste âmbito destaca-se o uso de tensoativos, seus mecanismos de ação e características da água produzida neste método. Por fim, aborda-se a aplicação de membranas cerâmicas para tratamento desta água.

2.1. Petróleo e Rocha Reservatório

A palavra petróleo é de origem latina em que, *petro* e *oleum* significam petróleo e óleo, respectivamente. Esta substância no estado líquido é inflamável, oleosa e menos densa que a água (THOMAS, 2001).

De maneira geral, o petróleo é constituído de uma mistura complexa de três tipos de hidrocarbonetos:

- a) Parafínicos, alcanos de cadeia linear ramificada ou não, sendo encontrados no estado gasoso, líquido ou sólido.
- b) Aromáticos, insaturados de cadeia fechada, no qual o benzeno é o mais simples.
- c) Compostos com alta massa molecular, como os asfaltenos, graxas e betumes, que também são ricos em nitrogênio, enxofre, oxigênio, entre outros (CARVALHO, 2008).

É comum classificá-lo por faixas de temperatura de ebulição, conforme a Tabela 1.

Tabela 1- Frações típicas do petróleo

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)	Composição Aproximada	Aplicações
Gás Residual	-	C ₁ – C ₂	Gás combustível;
Gás Liquefeito de petróleo - GLP	Até 40	C ₃ – C ₄	Gás combustível, engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 -175	C ₅ – C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175 - 235	C ₁₁ – C ₁₂	Iluminação, combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	235 – 305	C ₁₃ – C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 – 400	C ₁₈ – C ₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400 – 510	C ₂₆ – C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈₊	Asfalto, piche, impermeabilizantes.

Fonte: Adaptado de THOMAS (2001)

Existem duas correntes distintas a respeito da origem do petróleo: as inorgânicas e as orgânicas. As inorgânicas são aquelas que defendem que seu surgimento não foi ação de nenhum organismo vivo. Dentre estas destaca-se a teoria de Virlet, que notou que hidrocarbonetos são gerados em grandes quantidades em fontes termais, associando assim, a formação do petróleo a áreas vulcânicas (ROCHA, SOUZA e CÂMARA, 2002).

A outra vertente, são as teorias orgânicas, que dizem que o petróleo é formado a partir da deposição de matéria orgânica juntamente com sedimentos. Microorganismos e algas formadores do fitoplâncton, no geral, são os precursores da matéria orgânica marinha, um dos elementos para a formação de petróleo. A união de fatores como, matéria orgânica, sedimento e condições termoquímicas apropriadas, seria fundamental para os processos de produção de petróleo (THOMAS, 2001).

Independente da teoria, o petróleo gerado é armazenado em uma rocha denominada rocha-reservatório. Tal rocha pode ser de qualquer origem, no entanto, cabe ressaltar que um

reservatório é caracterizado pela presença de porosidade, isto é, espaços vazios em seu interior, e de permeabilidade, quando estes espaços estão interconectados. São exemplos de rocha-reservatório os arenitos e calcarenitos, e as rochas sedimentares em sua grande maioria. Algumas rochas mesmo que impermeáveis, podem caracterizar reservatório desde que sejam naturalmente fraturadas, é o caso dos carbonatos (THOMAS, 2001).

A importância do uso do petróleo na matriz energética brasileira está descrita na Figura 1, onde é possível notar que o petróleo é a fonte de energia mais utilizada em nosso país e que no contexto mundial a demanda energética por fonte não renováveis ainda é muito alta. Dessa forma, tornam-se necessários os estudos de métodos que visam otimizar a sua produção, tais como os métodos de recuperação avançada.

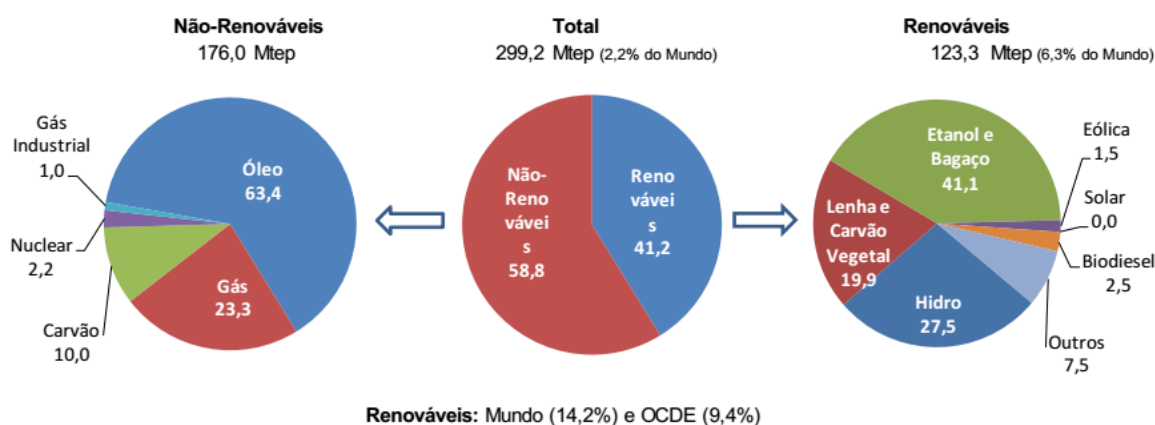


Figura 1- Oferta Interna de Energia no Brasil em 2015.

Fonte: Resenha Energética Brasileira – Resultados de 2015.

2.2. Métodos de Recuperação de Petróleo

O acúmulo de petróleo presente no reservatório possui uma quantidade de energia denominada energia primária. A decompressão dos fluidos e a subsequente resistência encontrada por eles para fluírem em direção aos poços, dissipam tal energia. As consequências deste consumo são a redução da pressão do reservatório e aliado a isto, a menor produtividade do poço (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006).

Desta maneira, alguns reservatórios possuem uma grande quantidade de hidrocarbonetos após a extinção de sua energia natural, sendo necessário a utilização de

métodos para uma recuperação adicional (CARVALHO, 2008). Estes, são conhecidos como métodos de recuperação e podem seguir duas linhas principais de atuação:

- Injeção de fluidos, visando suprir a energia necessária com uma fonte de energia secundária;
- Uso de métodos especiais cujo objetivo é diminuir as resistências viscosas e capilares do meio poroso (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006).

A classificação dos métodos de recuperação pode ser descrita da seguinte forma: os métodos com tecnologias conhecidas e amplamente difundidas, como a injeção de água e gás, são denominados convencionais; os métodos ainda em fase de estudo e cujo a eficiência ainda não é considerada unânime, são chamados especiais (CURBELO, 2006).

2.2.1. Métodos Convencionais de Recuperação Secundária

A injeção de um fluido em um reservatório objetivando deslocar óleo da rocha, em uma interação puramente mecânica, é característica de um método convencional de recuperação. (CURBELO, 2006).

O fluido injetado, denominado deslocante, deve impulsionar o óleo, denominado deslocado, para fora da rocha ao mesmo tempo que ocupa o espaço deixado por aquele. Na prática, nem todo óleo é deslocado com a injeção do novo fluido, por consequência do efeito de capilaridade é observado um óleo residual nos poros. (THOMAS, 2001)

Um momento decisivo no projeto de injeção é a definição do esquema de injeção, que deve ser baseado nas características físicas do meio e dos fluidos, além de garantir a maior recuperação no menor tempo e com menos volume de fluido injetado. É imprescindível que a produção seja atrativa economicamente (isto é, boa produtividade) e que a quantidade de novos poços seja mínima, tendo em vista o valor associado a perfuração (THOMAS, 2001).

A respeito dos fluidos injetados, pode-se utilizar água ou gás. A água de injeção tem quatro origens distintas: água subterrânea, água de superfície, água do mar e água produzida (por definição, esta é a água associada à produção de petróleo). O usual é que a água antes de

ser injetada passe por processos de tratamento tornando-se adequada para o reservatório em questão (CURBELO, 2006).

A priori, utiliza-se o método de injeção de água para a recuperação, tendo em vista seu baixo valor econômico e a facilidade para obter este fluido. Contudo, há uma recuperação máxima que é possível obter pelos métodos convencionais, de modo que alguns reservatórios chegam próximo ao limite econômico onde não é mais viável a produção e deveriam ser abandonados. Nesta situação, mostra-se necessário o uso dos métodos especiais em poços cujos equipamentos superficiais ainda estão utilizáveis (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006).

Uma das causas dos baixos rendimentos dos métodos convencionais é o fato da viscosidade do fluido injetado ser menor que a do óleo. Com isso, o primeiro escoamento é mais rápido, formando caminhos preferenciais. Dessa forma, o óleo fica retido porque não há um deslocamento adequado, tendo em vista que não ocorreu total cobertura do meio poroso pelo fluido injetado (CURBELO, 2006).

2.2.2. Métodos Especiais de Recuperação Secundária

Os diversos métodos especiais de recuperação secundária podem ser agrupados e classificados como: métodos térmicos, métodos miscíveis e métodos químicos, conforme descrito a seguir:

2.2.2.1. Métodos Térmicos

O precursor deste método foi a descoberta que a viscosidade do óleo diminuía com o aumento da temperatura. Com o passar dos anos, outros efeitos benéficos foram sendo notados e o método foi sofrendo alterações baseado nas novas descobertas (CURBELO, 2006).

Existem dois tipos de tratamento térmico que se diferem na forma do aquecimento. Na injeção de fluidos aquecidos, o calor gerado na superfície é levado para o interior do meio poroso por um fluido. A combustão *in situ*, por sua vez, caracteriza-se pela geração de calor no próprio reservatório através da combustão de parte do óleo (CURBELO, 2006).

2.2.2.2.Métodos Miscíveis

Devido as altas tensões superficiais, nem sempre o fluido injetado consegue deslocar todo o óleo, sendo necessário, nestes casos, a aplicação dos métodos miscíveis (THOMAS, 2001). O objetivo deste método é a injeção de um fluido miscível no óleo, diminuindo a tensão superficial e aumentando a produção de óleo (CURBELO, 2006).

2.2.2.3.Métodos Químicos

Esta divisão agrupa os métodos em que são esperados algum tipo de interação química entre o fluido injetado e o óleo. Podem ser citados como exemplos: injeção de tensoativos, injeção de polímeros, injeção de microemulsão (CURBELO, 2006).

No caso da injeção de tensoativos, particularmente, espera-se diminuir a tensão superficial entre a água e óleo aumentando a eficiência de recuperação.

2.2.3. Eficiência da Recuperação

A eficiência dos processos de recuperação primária é extremamente baixa, em alguns casos, devidos as características do reservatório e dos fluidos, pode até ser nula. A eficiência média dos processos de recuperação secundário é de 30-50% para os métodos convencionais, o que demonstra que a maior parte do óleo produzido nas rochas é inalcançável com as tecnologias atuais, que por outro lado, é um motivador para investimentos em novas técnicas de recuperação. (ROSA, CARVALHO e XAVIER, 2006)

2.3. Tensoativos

Os compostos conhecidos por tensoativos ou surfactantes são moléculas orgânicas que, quando dissolvidas em baixa concentração em um solvente, são capazes de se adsorver nas interfaces, alterando assim as propriedades físicas da interface adsorvida. Sua principal função é agir na redução da tensão interfacial entre os sistemas líquido/líquido, sólido/líquido e gás/líquido. Essa capacidade é atribuída ao caráter anfifílico onde na mesma molécula há presença de grupamentos polares e apolares (hidrofílicos e hidrofóbicos, respectivamente) (COSGROVE, 2010). Um esquema da disposição dos grupamentos em um tensoativo é mostrado na Figura 2.

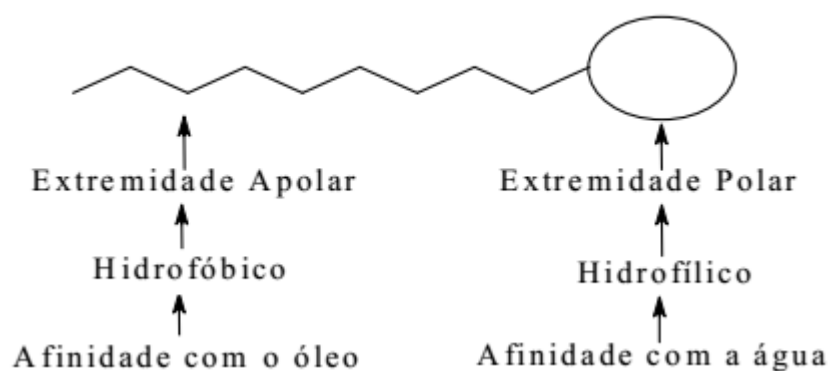


Figura 2- Representação esquemática de um tensoativo.

Fonte: Rossi et al, 2006

2.3.1. Áreas de Aplicação

Os tensoativos são amplamente utilizados tanto nas etapas de recuperação quanto de processamento do petróleo, de modo que sua aplicabilidade vai desde a perfuração do poço passando pelo tratamento até o transporte em oleodutos conforme mostrado na Tabela 2 (SCHRAMM, 2000).

Tabela 2- Alguns exemplos da aplicação de surfactantes na indústria do petróleo

Sistemas	Aplicação
Gás/Líquido	Produção óleo e espuma de cabeça de poço
	Espumante de processo de flotação de óleo
	Espumas em torres de destilação e fracionamento
	Espumas em tanques (caminhão) de óleo combustível e querosene de aviação
Líquido/Líquido	Fluído de perfuração a base de espuma
	Fluidos de fratura a base de espuma
	Fluídos de acidificação a base de espuma
	Espumas de bloqueio e desvio
	Espuma de controle da mobilidade do gás
	Emulsão de fluídos de perfuração
	Emulsões para recuperação avançada de petróleo <i>in situ</i>
	Flotação em espuma em areia betuminosa
	Emulsões da cabeça do poço
	Emulsões em dutos de óleo pesado
Emulsões de óleo combustíveis	
Emulsões asfálticas	
Emulsões em derramamento de petróleo	
Líquido/Sólido	Modificadores de molhabilidade de reservatórios
	Estabilizantes de reservatório
	Dispersante de lama para tanques/vasos
	Dispersantes de lama de perfuração

Fonte: Adaptado de Schramm (2000).

2.3.2. Classificação dos Tensioativos

Os tensioativos podem ser classificados segundo a natureza de sua parte polar, sendo divididos em iônicos (aniônico, catiônico, anfótero ou zwitteriônicos) ou não-iônicos. Tensioativos aniônicos são aqueles cuja carga polar dissociada está negativamente carregada (ex. Dodecil sulfato de sódio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$), os catiônicos ao se dissociarem possuem seu grupo polar positivamente carregado (ex. Brometo de cetiltrimetilamonio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$). Os zwitteriônicos são os que contêm grupos positivos e negativos carregados, já os anfóteros são os que as moléculas dependem do pH da solução, podendo se comportar como catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos (ex. Lauramidopropil betaína, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, é positivamente carregada em pH baixo mas é neutra

em pH intermediário). Os surfactantes não-iônicos são os que possuem seu grupamento polar não carregado, sua solubilidade em água se dá pela afinidade de seus grupamentos (ex. álcool polioxietileno, $C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_mOH$) (SCHRAMM, 2000; ATWOOD e FLORENCE, 1983).

2.3.3. Mecanismo de Ação do Tensoativo

A ação do tensoativo se dá pela orientação das suas moléculas, com a cauda hidrofóbica apontando para fora e a cabeça para dentro da fase aquosa criando assim uma monocamada. De acordo com o sistema, quando a interface está saturada, o surfactante pode se agregar de maneiras diferentes, seja por bicamadas, micelas, fases de cristal líquido entre outras. Para que ocorra a formação de micelas é necessário ultrapassar a concentração denominada com Concentração Micelar Crítica (CMC) como mostrado na Figura 3, processo denominado de micelização (COSGROVE, 2010).

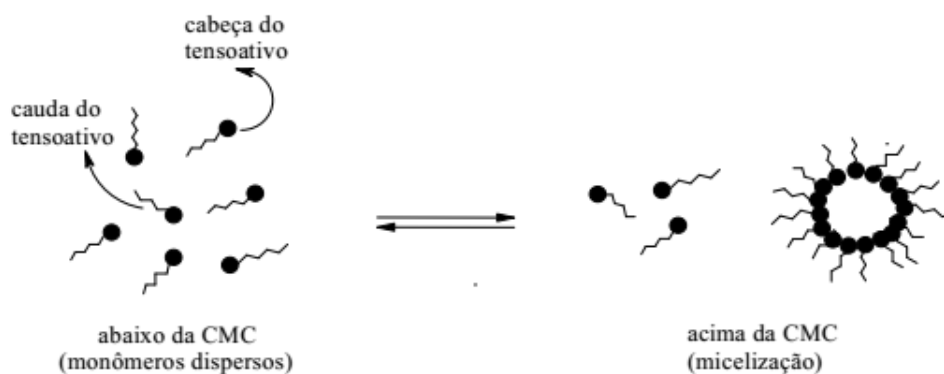


Figura 3- Processo de formação de micela.

Fonte: Rossi et al, 2006

2.4. Água Produzida

A água produzida é um subproduto gerado em grandes quantidades durante a produção de petróleo e consiste basicamente em uma emulsão de óleo disperso em água, compostos orgânicos dissolvidos e partículas inorgânicas (SILALAH e LEIKNES, 2011).

Sua origem se dá tanto a partir da água de formação, encontrada juntamente com o petróleo nos reservatórios, como a partir da água de injeção, utilizada para manter a pressão hidráulica dos poços e para aumentar a recuperação de petróleo (IGUNNU e CHEN, 2012). A necessidade do uso de água de injeção para recuperação do óleo resulta em um grande incremento do volume de água produzida no decorrer do tempo, em alguns casos, sua produção pode ser consideravelmente superior à de óleo, como mostrado na Figura 4.

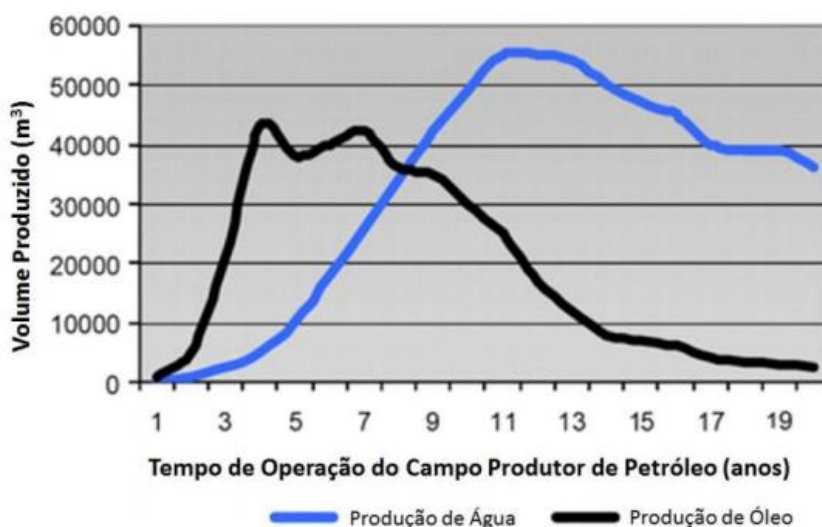


Figura 4- Volumes de óleo e água gerados na produção de petróleo em função do tempo.

Fonte: Adaptado de Igunnu e Chen, 2012

2.4.1. Composição da Água Produzida

Junto com a água produzida e o óleo retirado estão presentes uma mistura de hidrocarbonetos, compostos inorgânicos ou minerais, além de materiais radioativos e metais pesados, os constituintes em maiores ou menores proporções dependem do campo petrolífero e representam um elevado risco ao meio ambiente. Produtos químicos provenientes de inibidores de corrosão, surfactantes, solventes para favorecerem a separação do óleo e água, podem estar presentes em quantidade razoável. Sólidos suspensos como areia, bactérias e carbonatos podem ser problemas em determinadas plataformas. Gases como dióxido de carbono, oxigênio e sulfetos também são encontrados seja pela ação de bactérias quanto por reações com a água (IGUNNU e CHEN, 2012).

2.4.2. Legislação Ambiental

No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente regula o descarte de água produzida em plataformas marítimas através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) pela resolução 393/2007. A presente norma estabelece a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas permitida de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L, sendo o monitoramento determinado pelo método gravimétrico.

A presente resolução ainda obriga as empresas operadoras de plataformas realizarem monitoramento semestral da água produzida a ser descartada das plataformas. Tal fato visa a identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros: compostos inorgânicos, radioisótopos (rádio-226 e rádio-228), compostos orgânicos de toxicidade crônica da água produzida determinada através de método eco toxicológico padronizado com organismos marinhos e parâmetros complementares (carbono orgânico total - COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total).

Para mais, a água produzida além de obedecer às condições ainda precisa garantir ao mar, no entorno do ponto de lançamento, a manutenção das características da classe de enquadramento. Vale lembrar que, segundo a resolução, as águas salinas, na área em que se localizam as plataformas, enquanto não houver enquadramento específico, serão consideradas águas salinas de classe 1, conforme definição constante da Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, e que define que tais podem ser destinadas à recreação de contato primário, à proteção das comunidades aquáticas, à aquicultura e à atividade de pesca.

2.4.3. Gerenciamento da Água Produzida

A água produzida pode ser administrada de diferentes formas: por meio da injeção, do reuso na operação ou então por meio do descarte, dependendo da viabilidade. Em relação ao tratamento, deseja-se que ocorra a remoção de óleo e orgânicos dissolvidos, além da desinfecção, remoção de sólidos em suspensão e gases dissolvidos, dessalinização e desmineralização e abrandamento. Para se alcançar um padrão adequado é necessário então uma combinação de tratamentos físicos, biológicos e químicos (ARTHUR *et al.*, 2005). A

Tabela 3, mostrada a seguir, apresenta a capacidade de remoção das tecnologias mais utilizadas para remoção de óleos e graxas.

Tabela 3- Tecnologias de remoção de óleos e graxas baseadas no tamanho de partículas removidas

Tecnologia para Remoção de Óleo	Dimensão Mínima das Partículas Removidas (μm)
Separador gravitacional do tipo API	150
Separador de placas corrugadas	40
Flotação com gás induzido (sem floclantes)	25
Flotação com gás induzido (com floclantes)	3-5
Hidrociclone	10-15
Filtro Coalescedor	5
Filtro de leito misto ou casca de nozes	5
Centrífuga	2
Filtração por membranas	0,01

API: *American Petroleum Institute*

Fonte: adaptado de Arthur *et al.* (2005).

Como observado na Tabela 3, o método de separação por membranas possui uma capacidade maior para a remoção de partículas se comparado aos métodos mais comuns nas plantas de tratamento de água produzida, como hidrociclones e flotadores.

2.4.4. Requisitos para a Reinjeção da Água Produzida

Visando diminuir os impactos ambientais e atender as normas vigentes, anteriormente citadas, uma boa opção é a reinjeção da água produzida. Para tal decisão é necessário que a

presente água atinja uma concentração de óleos e graxas (C_{OG}) menor que 5 mg/L (LI e LEE, 2009) e uma concentração de sólidos suspensos totais (C_{SST}) menor que 1 mg/L (BENNION et al., 1998) para que não ocorra a obstrução dos poros das rochas-reservatório devido a precipitação.

2.5. Processos de Separação por Membranas

Os processos de separação por membranas (PSM), os quais incluem a osmose inversa, a nanofiltração, a ultrafiltração, a microfiltração, a diálise e a eletrodialise, são utilizados em diversos segmentos da indústria, tais como o biomédico, farmacêutico, alimentício e no tratamento de águas e efluentes.

Na indústria de petróleo, o seu emprego teve início desde o começo do século XX (HO e SIRKAR, 1992) e são utilizados atualmente na produção de nitrogênio, na recuperação de hidrogênio, na recuperação avançada de petróleo via CO_2 , na recuperação de monômero na produção de poliolefinas, nos processos de pervaporação, no tratamento da água de injeção para remoção de sulfato, entre outros (BERNARDO e DRIOLI, 2010).

Nesses processos, a membrana atua como uma barreira permeável e seletiva que separa duas fases, restringindo de forma total ou parcial o transporte de uma ou mais espécies químicas presentes nas fases (HABERT et al., 2006), conforme mostrado na Figura 5.

Desta forma, uma solução ou suspensão atravessa a membrana, sob o efeito de uma força motriz que proporcione o transporte de matéria, e seus componentes são separados seletivamente em duas correntes, denominadas de permeado e de concentrado. O permeado consiste na parcela que permeia a membrana enquanto que o concentrado é a parcela que fica enriquecida com solutos, ou sólidos retidos pela membrana (MULDER, 1996).

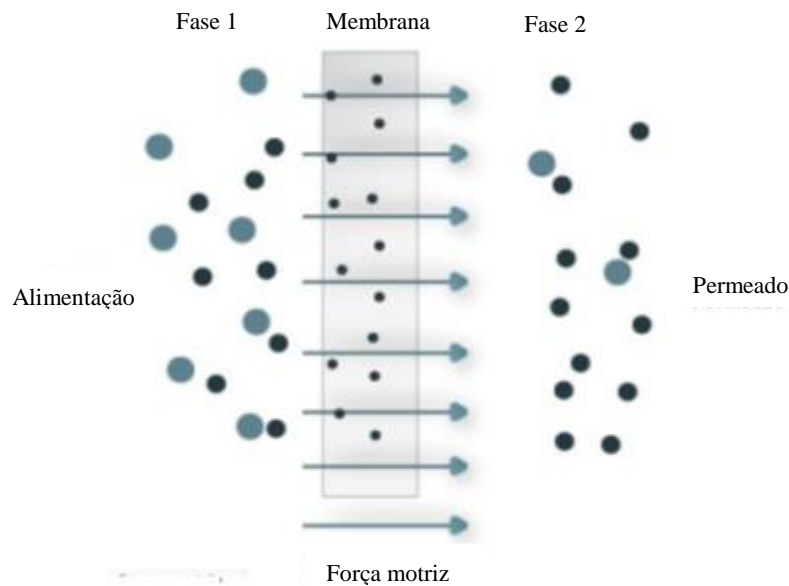


Figura 5- Imagem representativa de um sistema de permeação com membrana composto por duas fases.

Fonte: Adaptado de Mulder, 1996

Esses processos podem ser diferenciados em função da força motriz empregada, das características da membrana utilizada, bem como de acordo com o tipo de operação.

2.5.1. Força Motriz

A força motriz que proporciona o transporte do fluido através da membrana pode ser o gradiente de concentração, de potencial elétrico, de pressão de vapor e de pressão hidráulica (HABERT et al., 2006), sendo este último o mais empregado no tratamento de água. Os PSM, os quais empregam a diferença de pressão como força motriz, são a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI). Esses processos, de distinção relativamente arbitrária, diferenciam-se entre si de acordo com o tamanho de poros da membrana, e conseqüentemente, a diferença de pressão necessária para ocorrer à separação aumenta com a diminuição do tamanho de poros (GHIGGI, 2011). A Tabela 4 caracteriza os PSM de acordo com o tamanho de poros da membrana e a força motriz empregada.

Tabela 4- Características genéricas dos PSM.

Processo	Dimensão de poros	Força motriz (ΔP)
Microfiltração (MF)	100 a 10.000 nm	0,5 – 2 atm
Ultrafiltração (UF)	1 a 100 nm	1 – 7 atm
Nanofiltração (NF)	0,5 a 10 nm	5 – 25 atm
Osmose Inversa (OI)	0,1 a 1 nm (densa)	15 – 80 atm

* ΔP = diferença de pressão; Fonte: HABERT *et al.*,2006.

A microfiltração é o processo de filtração por membranas porosas capaz de remover sólidos suspensos, bactérias, pigmentos e outras partículas de tamanho na ordem de micrômetros (CHERYAN, 1998; CHEREMISINOFF, 1998). Embora não haja uma limitação exata da fronteira entre a microfiltração e ultrafiltração, a ultrafiltração, por sua vez, tem a capacidade de separar vírus, macromoléculas, sílica coloidal e algumas suspensões coloidais (LI, 2007; HABERT *et al.*, 2006), conforme pode ser observado na Figura 6.

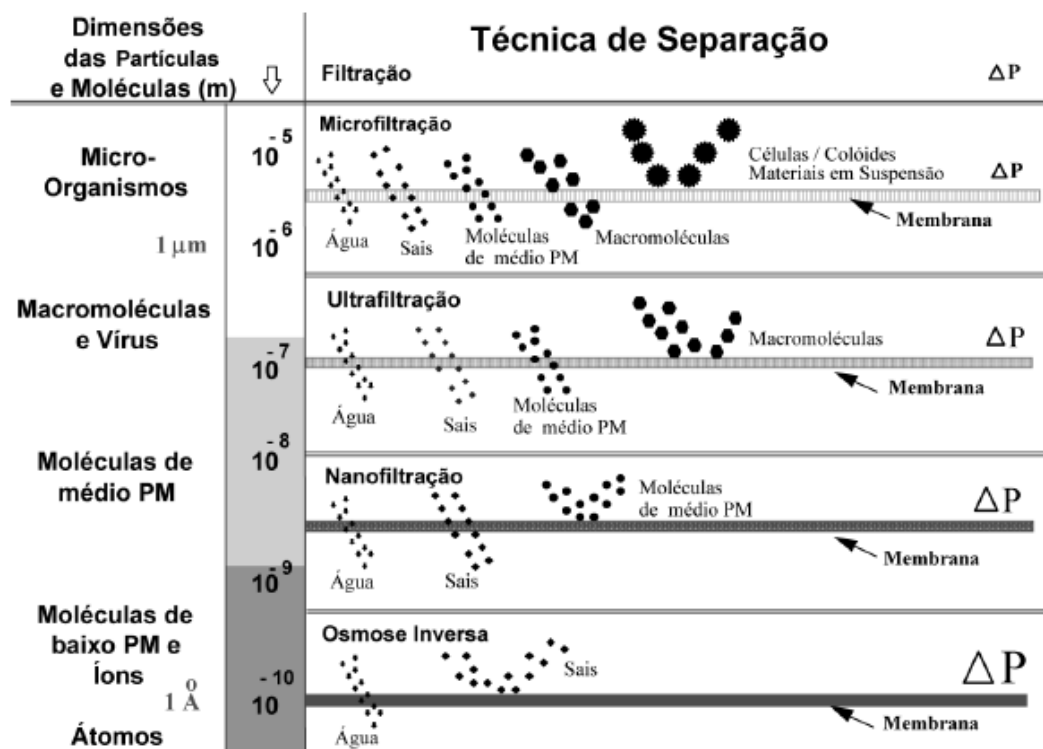


Figura 6- Espécies retidas nos PSM que empregam a diferença de pressão como força motriz.

Fonte: Habert *et al.*, 2006

2.5.2. Características da Membrana

As membranas sintéticas comerciais podem ser orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas (cerâmicas), dependendo do material usado na sua fabricação.

De um modo geral, as membranas são classificadas de acordo com a sua estrutura em densas e porosas. No caso das membranas densas, isto é, que não possuem poros na superfície em contato com a solução a ser processada, o transporte de moléculas envolve uma etapa de dissolução (sorção dos componentes na superfície da membrana), difusão através do material que constitui a membrana com posterior dessorção do componente. Já nas membranas porosas, o transporte é fundamentalmente convectivo e a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies a serem separadas e o tamanho dos poros da membrana (FLORIDO, 2011; HABERT et al., 2006).

Tanto as membranas densas como as porosas podem apresentar diferentes morfologias em função das aplicações a que se destinam; aquelas que apresentam a mesma morfologia ao longo de sua espessura são chamadas de simétricas ou isotrópicas, por sua vez, aquelas as quais a morfologia é diferente, são denominadas de assimétricas ou anisotrópicas (HABERT et al., 2006; BAKER, 2012). A Figura 7 ilustra uma representação dessas diferentes morfologias.

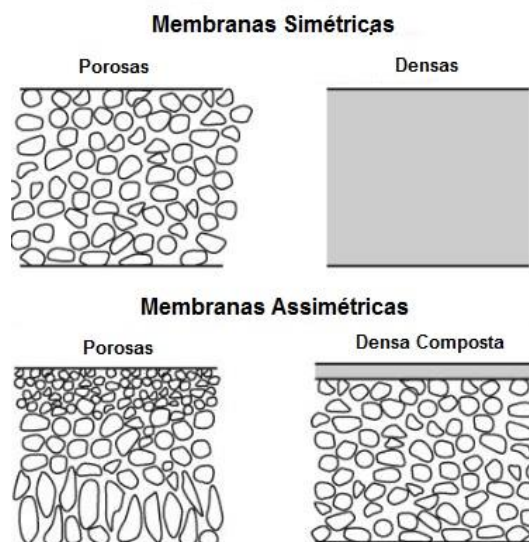


Figura 7- Representação esquemática das diferentes morfologias de membranas.

Fonte: adaptado de Baker, 2012.

2.5.3. Tipos de Operação

Existem dois tipos de operação na ultrafiltração e microfiltração: a filtração frontal (*dead-end*) e a filtração tangencial (*cross-flow*). Na filtração frontal, existem somente duas correntes, a de entrada no módulo de filtração (alimentação) e a de saída (permeado). Nesse modo, a corrente de alimentação é bombeada diretamente em direção à membrana, fazendo com que o soluto e os materiais em suspensão fiquem retidos e acumulados na interface membrana/solução, diminuindo o fluxo de permeado.

Por este motivo, este tipo de configuração costuma ficar restrito ao tratamento de correntes com poucos sólidos. Já na filtração tangencial, também conhecida como filtração com escoamento cruzado, a alimentação escoia paralelamente à superfície da membrana, gerando duas correntes: a do concentrado, também com fluxo paralelo à membrana, e a do permeado, com fluxo perpendicular. Nesse modo de operação, visto que as partículas ou solutos são carregadas juntamente com a corrente do concentrado, o acúmulo de sólidos na superfície da membrana é reduzido, e, conseqüentemente pode-se atingir fluxos de permeados constantes em operações contínuas, além da vida útil da membrana ser muito maior (BAKER, 2012; WESCHENFELDER, 2015; CHERYAN, 1998). A Figura 8 ilustra esses dois modos de operação.

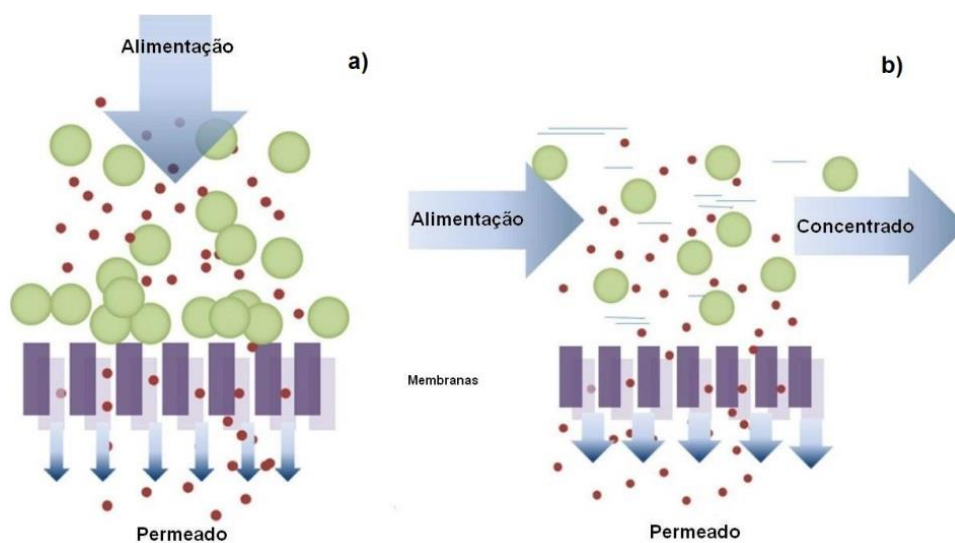


Figura 8- Representação esquemática dos modos de operação.

(a) operação frontal, (b) operação tangencial

Fonte: Weschenfelder, 2015

2.5.4. Avaliação do Desempenho dos PSM

Nos PSM, dentre os principais parâmetros de controle operacional para avaliação da eficiência estão a permeabilidade e o fluxo de permeado.

2.5.4.1. Permeabilidade

Segundo HABERT et al. (2006) a permeabilidade da membrana (L_p) pode ser definida como uma medida da maior ou menor facilidade que a membrana oferece a passagem de um dado solvente e pode ser expressa como a razão entre o fluxo de permeado (J_p) e a diferença de pressão aplicada através da membrana (ΔP), conforme apresentado na Equação 1 (BAKER, 2012).

$$L_p = \frac{J_p}{\Delta P} \quad (\text{Equação 1})$$

2.5.4.2. Fluxo de Permeado

O fluxo de permeado (J_P) determina a produtividade dos PSM e é expresso em termos de área de membrana, conforme mostrado na Equação 2.

$$J_P = \frac{Q_p}{A} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

Q_P = vazão de permeado;

A = área.

2.5.5. Polarização de Concentração e Incrustação (*fouling*)

Nos PSM, independentemente de a filtração ser do tipo frontal ou tangencial, ocorre inevitavelmente um aumento na concentração das espécies retidas próximo à superfície da membrana devido à sua seletividade. Dessa forma, a concentração de soluto na superfície é maior do que no seio da solução, e conseqüentemente, ocorre um movimento difusivo deste soluto no sentido de retornar ao seio da solução (HABERT et al., 2006).

No caso da filtração tangencial, é possível atingir um equilíbrio entre a quantidade de soluto transportado em direção à membrana e a quantidade de soluto que se difunde em direção ao seio da solução. Este equilíbrio resulta em um perfil de concentração de soluto próximo à superfície da membrana, em condições próximas do estado estacionário, isto é, fluxo de permeado constante. Este fenômeno, conhecido como polarização de concentração, provoca uma queda no fluxo de permeado de uma solução em relação ao fluxo de solvente puro (CHERYAN, 1998) e é afetado pelas condições de escoamento da corrente de alimentação, quantificadas pelo número de Reynolds (Re) e pelo diferencial de pressão através da membrana.

Assim, ocorre um aumento no fluxo de permeado à medida que aumenta-se a velocidade de escoamento cruzado da alimentação (aumento do número de Re), devido a diminuição da espessura da região polarizada. O aumento no diferencial de pressão, por sua vez, acarreta na intensificação do acúmulo de soluto na superfície da membrana, ocasionando um aumento da resistência ao transporte do solvente e a diminuição no fluxo de permeado (HABERT et al., 2006; WESCHENFELDER, 2015).

Nos PSM que empregam membranas porosas, ocorre uma queda contínua do fluxo de permeado com o tempo, mesmo com operação em escoamento tangencial, indicando que outros fenômenos estão presentes em adição à polarização. Esta variação continuada do fluxo de permeado com o tempo é atribuída à incrustação (*fouling*) da membrana e suas principais causas são listadas a seguir:

- Adsorção das moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou interior de seus poros devido a interações físico-químicas entre o material acumulado e a membrana;
- Entupimento dos poros da membrana por moléculas ou partículas em suspensão;

- Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma torta de filtração (HABERT et al., FIELD, 2010).

A Figura 9 apresenta uma representação esquemática dos fenômenos de polarização de concentração e incrustação para filtração com escoamento tangencial.

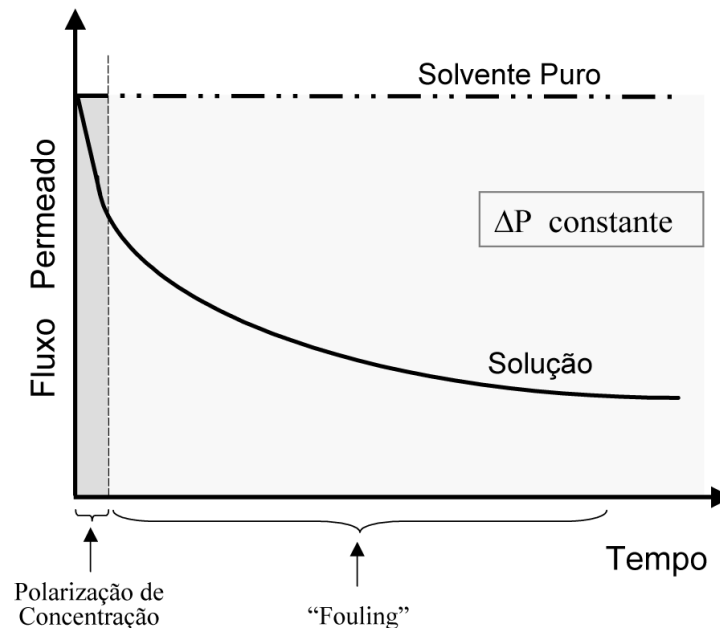


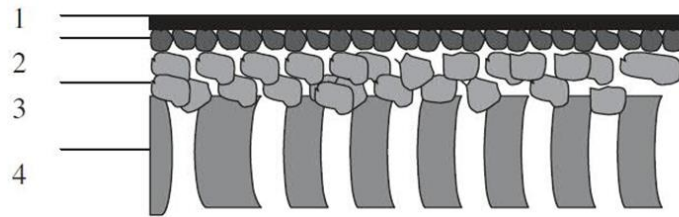
Figura 9- Variação do fluxo de permeado com o tempo de operação aos fenômenos de polarização de concentração e incrustação.

Operação em escoamento tangencial
Fonte: HABERT et al., 2006.

2.5.6. Membranas Cerâmicas

As membranas cerâmicas são compostas por um ou mais materiais cerâmicos diferentes, entre os quais se destacam Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 ou a combinação deles (LI, 2007). Esse tipo de membrana geralmente apresenta um suporte macroporoso, uma ou duas camadas intermediárias contendo mesoporos e uma camada ativa microporosa ou densa na superfície. A camada inferior tem a função de suporte mecânico, enquanto que as camadas intermediárias são responsáveis pela transição entre a diferença de tamanho de poros do suporte e da camada superficial na qual ocorre a separação (LI, 2007; GUIZARD *et al.* 2005).

A Figura 10 fornece uma representação esquemática da composição de uma membrana contendo as camadas supracitadas e o suporte (LI, 2007).



- 1- Camada de separação modificada (Densa ou <math><2\text{nm}</math>)
- 2- Camada de separação (2-50nm)
- 3- Camada intermediária (50-1000nm)
- 4- Suporte (1-15 μm)

- 1 + 2 + 3 + 4 nanofiltração ou membranas para separação a gás
- 2 + 3 + 4 membranas de ultrafiltração
- 3 + 4 membranas de microfiltração

Figura 10- Representação Esquemática da composição de uma membrana assimétrica.

Fonte: Adaptado de Li, 2007

Existe uma grande variedade de configurações de membranas cerâmicas disponíveis, que podem ser classificadas em dois tipos principais: plana, fabricada em formato de disco ou folha plana, e cilíndrica, como na Figura 11. A escolha do tipo de membrana depende da aplicação, bem como dos requisitos de operação e das condições da alimentação (LI, 2007).

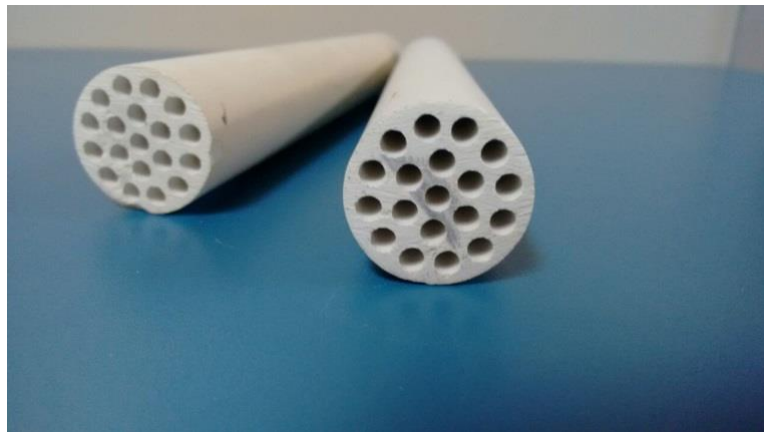


Figura 11- Membrana cerâmica de configuração cilíndrica.

3. METODOLOGIA

Neste tópico, serão abordadas as informações pertinentes à membrana utilizada, preparo das amostras e condições dos testes realizados, incluindo o sistema de permeação e equipamentos utilizados.

3.1. Membrana Cerâmica

Membranas cerâmicas de diferentes materiais, configurações e tamanho de poros estão disponíveis comercialmente. No Apêndice 7.1 são listados alguns dados sobre membranas tubulares, provenientes de catálogos de fabricantes.

Para o presente estudo, foi escolhida a membrana tubular de óxido de zircônia, com tamanho de poros de 0,1 μm com camada intermediária de TiO_2 , suporte de $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e de filtração tangencial. A Tabela 5 apresenta as principais características referentes à membrana utilizada.

Tabela 5- Característica da membrana utilizada

Parâmetro informado	
Diâmetro do canal (mm)	3,0
Número de canais por elemento (membrana)	1
Comprimento (m)	0,2
Área Total de Permeação, AT (m^2)	0,0019
Tamanho médio dos poros (μm)	0,1

Fonte: Catálogo do fabricante

Segundo informações do fabricante, esta membrana é inerte a solventes, oxidantes, cloro, peróxido e outros produtos químicos, apresenta estabilidade em toda a faixa de pH e pode resistir a temperaturas de até 100°C.

3.2. Unidade de Permeação

A unidade de permeação em escala de bancada, empregada para a realização do presente estudo (Figura 12) foi disponibilizada pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES).



Figura 12- Imagem da unidade de permeação localizada no CENPES.

A unidade é constituída de um módulo de Policloreto de Polivinila (PVC) capaz de alojar uma membrana tubular e um tanque agitado mecanicamente. Este tanque está inserido em um banho de aquecimento com água e possui um termômetro para a verificação da temperatura (TI-1). A linha da alimentação possui uma bomba de deslocamento positivo (B-1), um medidor de pressão (PI-1) e um medidor de vazão (FI-1).

Após a passagem pela membrana na corrente de concentrado ainda há um medidor de pressão (PI-3) e uma válvula de controle manual (HV-3). A linha de permeado possui um medidor de pressão (PI-2), uma válvula de controle manual (HV-2) e uma válvula direcionadora de fluxo (V-2). O tanque de permeado ainda conta com uma balança para medição do fluxo de permeado pela sua respectiva massa. Na Figura 13 está ilustrada uma representação dessa unidade de permeação.

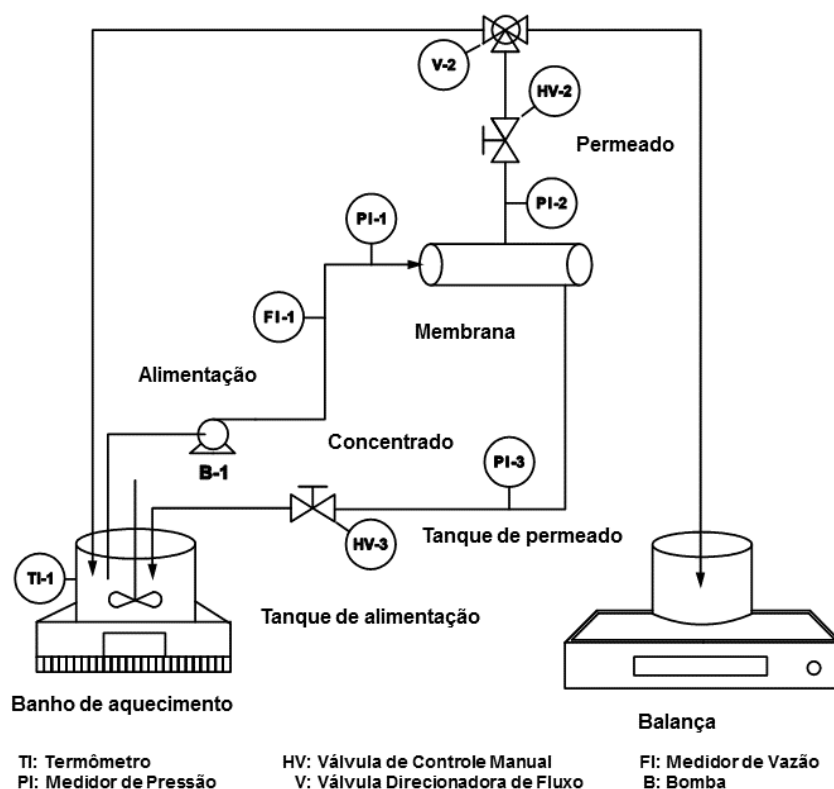


Figura 13- Representação esquemática da unidade de permeação

A vazão de alimentação é controlada por meio de um inversor de frequência instalado na bomba (B-1) e a temperatura do sistema é ajustada pelo banho de aquecimento. A pressão aplicada através da membrana (ΔP) é a diferença média da diferença de pressão de entrada e saída do módulo (PI-1 e PI-3) e a pressão na corrente de permeado (PI-2). O controle deste parâmetro é realizado por meio do ajuste da válvula HV-2.

3.3. Medida da Permeabilidade Hidráulica

Na literatura (LOBO et al., 2006; ZHANG et al., 2013; ABADI et al., 2011), comumente são encontrados trabalhos de separação água/óleo por membranas cerâmicas em que a mesma membrana é utilizada em diversos testes após o processo de limpeza química. Nesses testes, a permeabilidade hidráulica foi verificada antes da membrana ser utilizada e após o procedimento de limpeza, de modo a verificar a eficiência do processo de regeneração.

No entanto, neste estudo, devido ao uso de tensoativo nas amostras sintéticas de água produzida e considerando a sua possibilidade de adsorver na superfície da membrana, optou-se

por empregar membranas novas, para permeação de cada amostra, com o objetivo de, em testes posteriores, avaliar esse efeito da adsorção. Dessa forma, a permeabilidade das membranas só foi medida antes do início de cada um dos experimentos, pois não foi realizado o procedimento de limpeza química.

A permeabilidade hidráulica é aferida por meio do acompanhamento do fluxo de permeado em diferentes valores de pressão através da membrana utilizando água destilada. A corrente aquosa estava sob o regime turbulento de escoamento (V_{EC}) em 2,0 m/s, a 21 °C e variando a pressão através da membrana (ΔP) em 0,5, 1,0 e 1,5 bar.

Através da correlação linear dos resultados de fluxo de permeado ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$) em função da pressão através da membrana (bar) é possível obter a permeabilidade hidráulica, dada pelo coeficiente angular da Equação 1 e expressa em $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$.

3.4. Amostra de Óleo

O óleo utilizado para o preparo das amostras sintéticas, ilustrado na Figura 14, foi obtido diretamente de um campo produtor de petróleo. Esse óleo foi utilizado para o preparo das diferentes amostras sintéticas de água produzida (emulsões).



Figura 14- Imagem da amostra de petróleo utilizada no preparo das amostras sintéticas de água produzida.

A caracterização desse óleo foi realizada pelo Laboratório de Fluidos da Petrobras e os resultados dessa análise foram reportados por Weschenfelder et al. (2015). Segundo o autor, esse petróleo apresenta a densidade de 28,1 °API – equivale a uma densidade relativa de 0,8824 kg/L – e viscosidades de 75, 27 e 13,6 mPa.s nas temperaturas de 25, 50 e 75°C, respectivamente. Detalhes dessa caracterização são mostrados na Tabela 13 contida no Anexo 8.1.

3.5. Preparo das Amostras Sintéticas de Água Produzida (Emulsões)

Em virtude da dificuldade de obtenção e também devido à instabilidade química das amostras reais de água produzida, optou-se por realizar ensaios com amostras sintéticas uma vez que os resultados da literatura validam o uso destas por apresentarem variações menores que 10% no fluxo de permeado em comparação com amostras reais (WESCHENFELDER, 2015).

As amostras sintéticas de água produzida foram preparadas com água destilada, cloreto de sódio, diferentes teores do óleo desidratado e diferentes concentrações de um tensoativo catiônico, denominado de T-X, o qual é comumente utilizado em testes de recuperação avançada de petróleo.

As predefinições da composição de cada amostra, daqui por diante denominadas de Amostras 1, 2, 3 e 4, são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6- Características das amostras sintéticas de água produzida empregadas neste estudo.

Descrição	C _{OG} (mg.L ⁻¹)	C _{sal} (mg.L ⁻¹)	C _{tensoativo} (mg.L ⁻¹)
Amostra 1	100	100.000	0
Amostra 2	100	100.000	200
Amostra 3	100	100.000	500
Amostra 4	100	100.000	1.000

* C_{OG} = Concentração de óleo; C_{SAL} = Concentração de sal; C_{tensoativo} = Concentração de tensoativo

**Os valores da C_{OG} consistem em valores predefinidos, isto é, estão relacionados aos valores de massa de óleo que deveriam ser adicionados em cada amostra.

Inicialmente um volume de 1,2 L de água foi aquecido em um banho de aquecimento de modo a atingir a temperatura de preparo da emulsão ($50^{\circ}\text{C} \pm 1$). O sal e o T-X foram adicionados à água para formar a solução de salmoura com tensoativo. Em seguida, o óleo foi adicionado lentamente à solução por meio de uma seringa, sob agitação simultânea de um misturador/emulsionador Ultra-Turrax (Figura 15) na velocidade de 11.000 rpm durante 5 minutos.



Figura 15- Imagem do equipamento Ultra-Turrax utilizado no preparo das emulsões

Fonte: Weschenfelder, 2015

3.6. Métodos Analíticos

3.6.1. Distribuição do Tamanho de Partículas

Como nos processos de MF e UF a exclusão das partículas dispersas na água produzida ocorre por tamanho é importante determinar a distribuição do tamanho das partículas (D_{TP}).

O tamanho das partículas das amostras 1, 2, 3 e 4 foi verificado pelo analisador de partículas da Malvern Instruments, o MasterSizer 3000E, como mostrado na Figura 16.



Figura 16- Imagem do equipamento Malvern Master Sizer 3000 E – utilizado na determinação do tamanho das partículas.

O equipamento utiliza a técnica de espalhamento de luz, também conhecida como difração a laser, na qual consiste na medição dos ângulos de difração do raio laser, que são relacionados ao tamanho da partícula. As amostras ficam em um compartimento onde são atravessadas por um feixe de luz que quando em contato com sólidos ou gotas de óleo são difratados e o ângulo de difração é medido pelos detectores, conforme ilustrado na Figura 17. Segundo Sampaio et al. (2007) o diâmetro da partícula é inversamente proporcional ao ângulo de espalhamento.

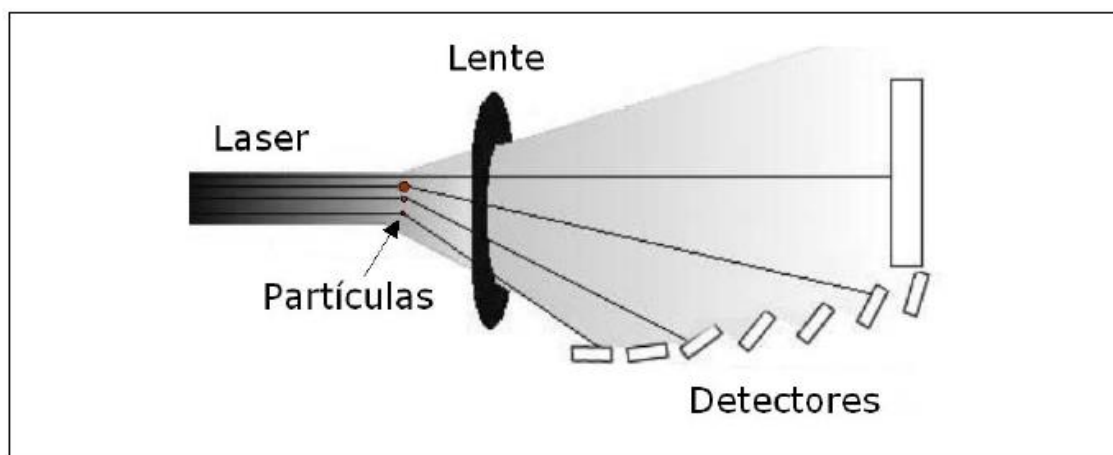


Figura 17- Representação da técnica de difração a laser.

Fonte: Sampaio et al., 2007

3.6.2. Concentração de Óleos e Graxas

A concentração de óleos e graxas foi determinada pelo método da extração com solvente (clorofórmio) e análise espectrofotométrica. O espectrofotômetro utilizado foi o HACH DR-2800 (Figura 18).



Figura 18- Imagem do espectrofotômetro HACH DR-2800 – utilizado para determinar a concentração de óleos e graxas.

No espectrofotômetro, a luz é fracionada pelo prisma ou rede de difração (monocromador) nos comprimentos de onda que a compõem (luzes monocromáticas). O comprimento de onda selecionado é dirigido para a solução contida em um recipiente transparente (cubeta). Parte da luz é absorvida e parte é transmitida. A intensidade desse espalhamento e a atenuação do feixe de luz incidente são correlacionados com a quantidade de óleo por meio das curvas de calibração previamente inseridas no equipamento.

O procedimento de análise da C_{OG} baseou-se na extração com clorofórmio dos hidrocarbonetos presentes em um volume conhecido de amostra, com posterior análise da fase orgânica, contida em uma cubeta, no espectrofotômetro. O valor lido no equipamento é então relacionado ao volume de amostra inicial e ao volume de solvente utilizado por meio da fórmula presente no Anexo 8.2 de modo a obter o valor da C_{OG} .

3.7. Definição das Condições Operacionais

Para definir o diferencial de pressão a ser empregado nos experimentos de permeação foram realizados testes de modo a avaliar o efeito da pressão na qualidade do permeado. Para esse propósito, uma emulsão contendo 100 mg/L de óleo e 100.000 mg/L de sal foi permeada em diferentes pressões (1, 3 e 5 bar) por cerca de 5 min. Para cada valor de pressão foram coletadas amostras para análise da C_{OG} .

As demais condições operacionais, tais como temperatura de preparo da emulsão bem como da permeação (50°C) e velocidade de escoamento cruzado (2,0 m/s) foram selecionadas com base em resultados reportados na literatura (ABADI et al., 2011; SRIJAROONRAT et al., 1999; ZHONG et al., 2003; WESCHENFELDER et al., 2015).

3.8. Limpeza do Sistema de Permeação

A limpeza do sistema foi realizada por meio de sucessivas lavagens com água destilada deionizada após o término de cada experimento, visando remover o óleo das tubulações e da superfície de cada membrana.

4. RESULTADOS

Na presente seção serão apresentados os resultados, os quais englobam: os efeitos da pressão no permeado, a determinação da permeabilidade hidráulica das membranas e os desvios constatados, a caracterização das amostras e a qualidade do permeado obtido.

4.1. Influência da Pressão Através da Membrana na Qualidade do Permeado

Inicialmente foi realizado um teste preliminar para determinar o diferencial de pressão através da membrana a ser empregado nos testes de permeação. Esse parâmetro de controle operacional é importante no caso da remoção de óleo, uma vez que, dependendo da pressão aplicada, as gotas de óleo podem ser forçadas através dos poros e passar pela membrana, contaminando o permeado (EBRAHIMI et al., 2010; WATANABE e KIMURA, 2011).

Para avaliar esse efeito da pressão através da membrana na qualidade do permeado, foram conduzidos testes de permeação empregando diferentes pressões e uma amostra sintética de água produzida contendo 100 mg/L de óleo e 100.000 mg/L de sal. Os resultados destes ensaios são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7- Influência da pressão através da membrana na C_{OG} do permeado.

Pressão através da membrana (bar)	C _{OG} do permeado (mg/L)
1,0	2,3
3,0	1,4
5,0	1,3

*Os valores correspondentes a C_{OG} do permeado foram calculados a partir do valor lido no equipamento HACH DR 2800, porém esse equipamento apresenta imprecisão para medidas inferiores a 5 mg/L.

Conforme observado na tabela, a C_{OG} da corrente de permeado apresentou valores inferiores a 5 mg/L para os valores de pressão investigados. Tendo em vista que, embora a qualidade do permeado tenha sido afetada, a C_{OG} permaneceu dentro das exigências ambientais e que informações da literatura apontam maior gasto energético em maiores pressões, optou-se

por empregar uma pressão através da membrana de 1 bar, valor operacional típico para membranas de MF e UF (CHERYAN, 1998).

4.2. Permeabilidades Hidráulicas das Membranas

Para a determinação da permeabilidade hidráulica de cada membrana com tamanho de poros de $0,1\mu\text{m}$, foram medidos os fluxos de permeado com água destilada a temperatura ambiente (21°C), em diferentes valores de ΔP (0,5, 1,0 e 1,5 bar). A partir desses dados foram gerados gráficos, os quais são apresentados na Figura 19.

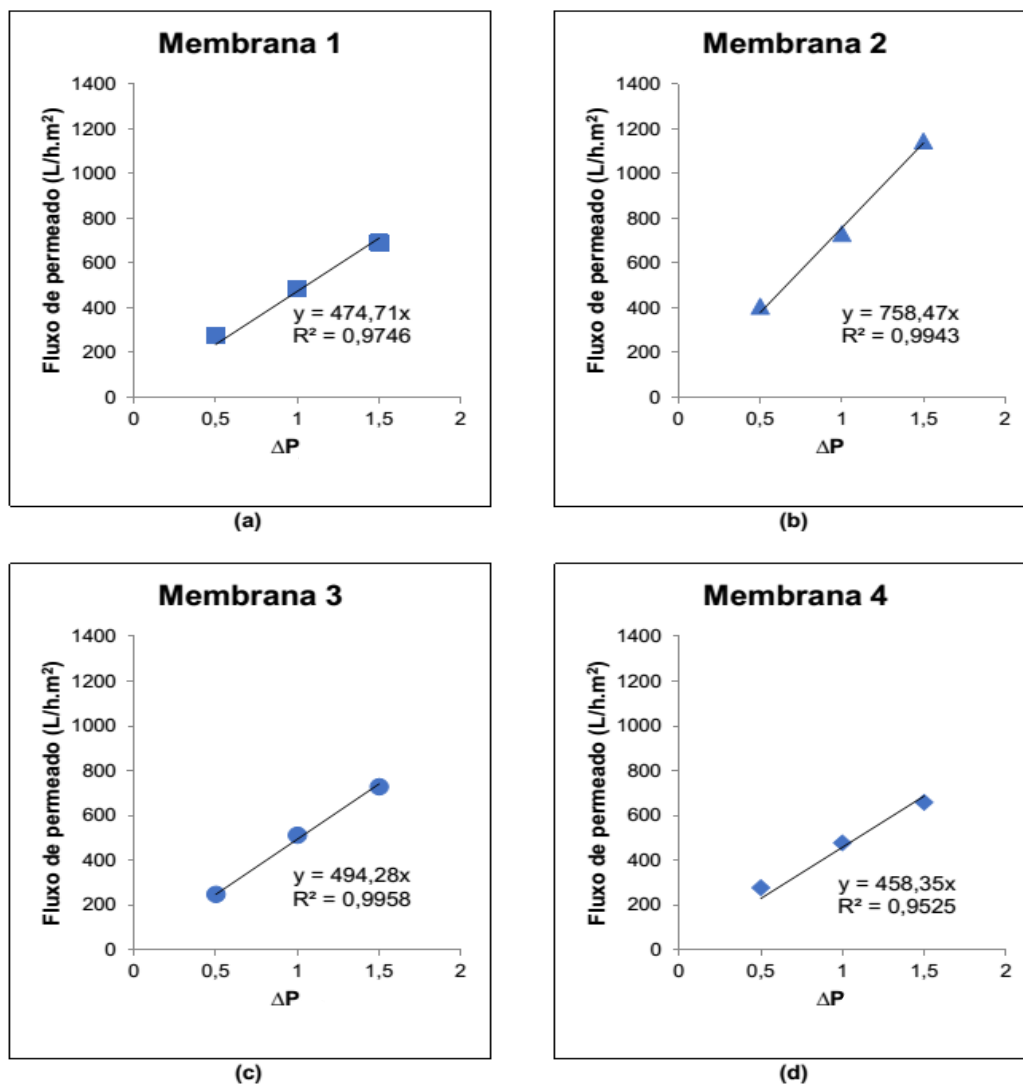


Figura 19- Permeabilidades hidráulicas das membranas – (a) Membrana 1; (b) Membrana 2; (c) Membrana 3; (d) Membrana 4.

Com base nos gráficos apresentados na Figura 19, observa-se a dependência linear do fluxo de permeado com a pressão; o coeficiente angular dessa reta corresponde ao valor da permeabilidade hidráulica de cada membrana (Equação 1) – esses valores, juntamente com os coeficientes de correlação (R^2), são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8- Permeabilidade hidráulica para cada membrana a 21°C.

Membrana	Permeabilidade hidráulica a 21°C (L/h.m ² .bar)	R ²
1	475	0,9746
2	758	0,9943
3	494	0,9958
4	458	0,9525

A partir dos valores obtidos na Tabela 8, foi necessário efetuar uma correção para as mesmas condições das amostras a serem permeadas posteriormente, isto é, temperatura de 50°C e 100.000 mg/L de sal. Esse procedimento teve que ser realizado, pois segundo Habert (2006) a permeabilidade depende das características tanto da membrana (porosidade, raio de poro, tortuosidade e espessura) como do fluido que a permeia (viscosidade). Dessa forma, salinidade e a temperatura influenciam a viscosidade da solução, provocando alterações no fluxo de permeado (Lei de Darcy – Equação 3) e, conseqüentemente, na permeabilidade (Equação 1).

$$J_p = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_T} \quad \text{(Equação 3)}$$

Em que:

ΔP corresponde à diferença de pressão através da membrana, μ à viscosidade do fluido permeado e R_T é a resistência total a permeação (BAKER, 2012; CHERYAN, 1998; MULDER, 1996).

Para a correção da permeabilidade devido à temperatura, utilizaram-se dados de viscosidade reportados na literatura (WEAST, 1978), enquanto que para a correção em virtude da salinidade empregou-se a fórmula descrita por Zhang et al. (2013). Esses valores e equação utilizados para obter a permeabilidade corrigida (L_{PC}) são mostrados no Anexo 8.3 e os resultados obtidos após a correção são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9- Permeabilidade hidráulica corrigida pela viscosidade.

Membrana	Permeabilidade hidráulica - 21°C (L/h.m ² .bar)	Permeabilidade corrigida – 50°C e salinidade de 100.000 mg/L (L/h.m ² .bar)
1	475	680
2	758	1086
3	494	708
4	458	656

Pelos resultados da Tabela 9 é possível constatar que apesar das membranas apresentarem o mesmo tamanho de poros e serem constituídas pelo mesmo material, podem apresentar permeabilidades hidráulicas diferentes. Esse fato pode ser atribuído ao processo de fabricação das membranas (CHERYAN, 1998).

4.3. Preparo das Amostras de Água Produzida

Para o preparo das amostras, teve-se cuidado de manter a temperatura constante (50 ±1°C) tanto no preparo da emulsão como ao longo da permeação, a fim de evitar variação na viscosidade das soluções.

Em uma das amostras preparadas (Amostra 2), a massa de óleo adicionada foi superior ao valor teórico que deveria ser acrescentado (100 ± 10 mg/L), devido à dificuldade em medir e adicionar uma massa pequena de óleo com a seringa. Os valores calculados para a concentração de óleos e graxas da corrente de alimentação são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10- C_{OG} na corrente de alimentação contendo 100 mg/L de óleo, 100.000 mg/L de sal e diferentes concentrações de tensoativo.

Amostra	C _{OG} da alimentação (mg/L)
0 mg/L de tensoativo ^(a)	109
200 mg/L de tensoativo ^(b)	194
500 mg/L de tensoativo ^(c)	107
1.000 mg/L de tensoativo ^(d)	110

(a) Amostra 1; (b) Amostra 2; (c) Amostra 3; (d) Amostra 4.

4.4. Tamanho de Partículas

Antes da etapa de permeação, realizou-se a determinação da distribuição do tamanho de partículas (D_{TP}) das amostras sintéticas de água produzida. Esse procedimento foi executado a fim de verificar a similaridade o perfil de D_{TP} das amostras sintéticas com o das amostras de água produzida real. Segundo Stewart e Arnold (2009), o óleo disperso na água produzida apresenta dimensões entre 0,5 a 200 μm .

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos para a distribuição do tamanho de partículas das amostras contendo diferentes concentrações de tensoativos: 0 mg/L (Figura 20-a), 200 mg/L (Figura 20-b), 500 mg/L (Figura 20-c) e 1.000 mg/L (Figura 20-d).

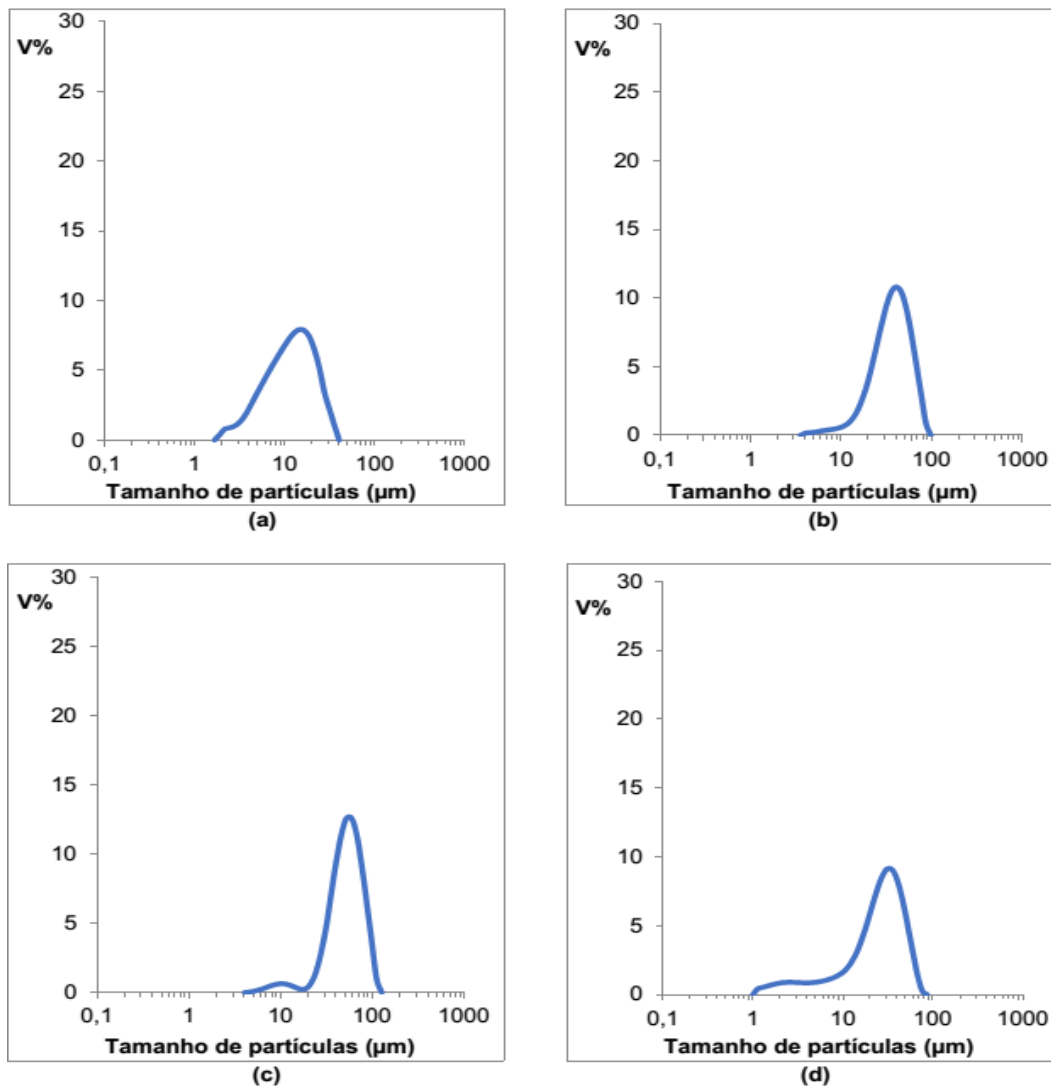


Figura 20- Distribuição do tamanho de partículas em função do volume das amostras contendo 100 mg/L de óleo e 100.000 mg/L de sal com distintas concentrações de tensoativos: (a) 0 mg/L; (b) 200 mg/L; (c) 500 mg/L; (d) 1.000 mg/L.

O tamanho de partículas geralmente é influenciado pela presença de tensoativos, porém esse fato não pode ser observado (Figura 20) em função da alta velocidade de rotação do Turrax, fazendo com que as partículas de óleo chegassem próximo ao seu limite de cisalhamento. Dessa forma, independente da concentração de tensoativo presente nas amostras, todos os perfis de distribuição de tamanho de partículas apresentaram certa similaridade, com diâmetros superiores a $1,0 \mu\text{m}$. Cabe ressaltar que caso as partículas possuíssem o mesmo tamanho de poros da membrana, isto é $0,1 \mu\text{m}$, estas poderiam provocar o seu entupimento, influenciando negativamente no desempenho do processo de permeação através do decréscimo no fluxo de permeado.

Os resultados obtidos também foram semelhantes aos perfis de D_{TP} das amostras de água produzida real (WESCHENFELDER, 2015).

4.5. Fluxo de Permeado

Os ensaios de permeação com as amostras de água produzida sintética foram realizados empregando ΔP igual a 1,0 bar, regime de escoamento turbulento ($Reynolds \cong 6.000$) e temperatura de 50°C .

Foram medidos os fluxos das membranas durante 77 min de permeação e, em virtude das diferentes resistências ao fluxo das membranas, optou-se por plotar o fluxo da água produzida em referência ao fluxo de água salina (J/J_0). Dessa forma, torna-se mais fácil comparar o desempenho do processo em termos de fluxo de permeado e a polarização de concentração nos diferentes testes.

Os resultados obtidos para o fluxo de permeado normalizado em função do tempo de operação para as amostras contendo diferentes concentrações de tensoativos (0 mg/L na Membrana 1, 200 mg/L na Membrana 2, 500 mg/L na Membrana 3, 1.000 mg/L na Membrana 4) são mostrados, respectivamente, na Figura 21.

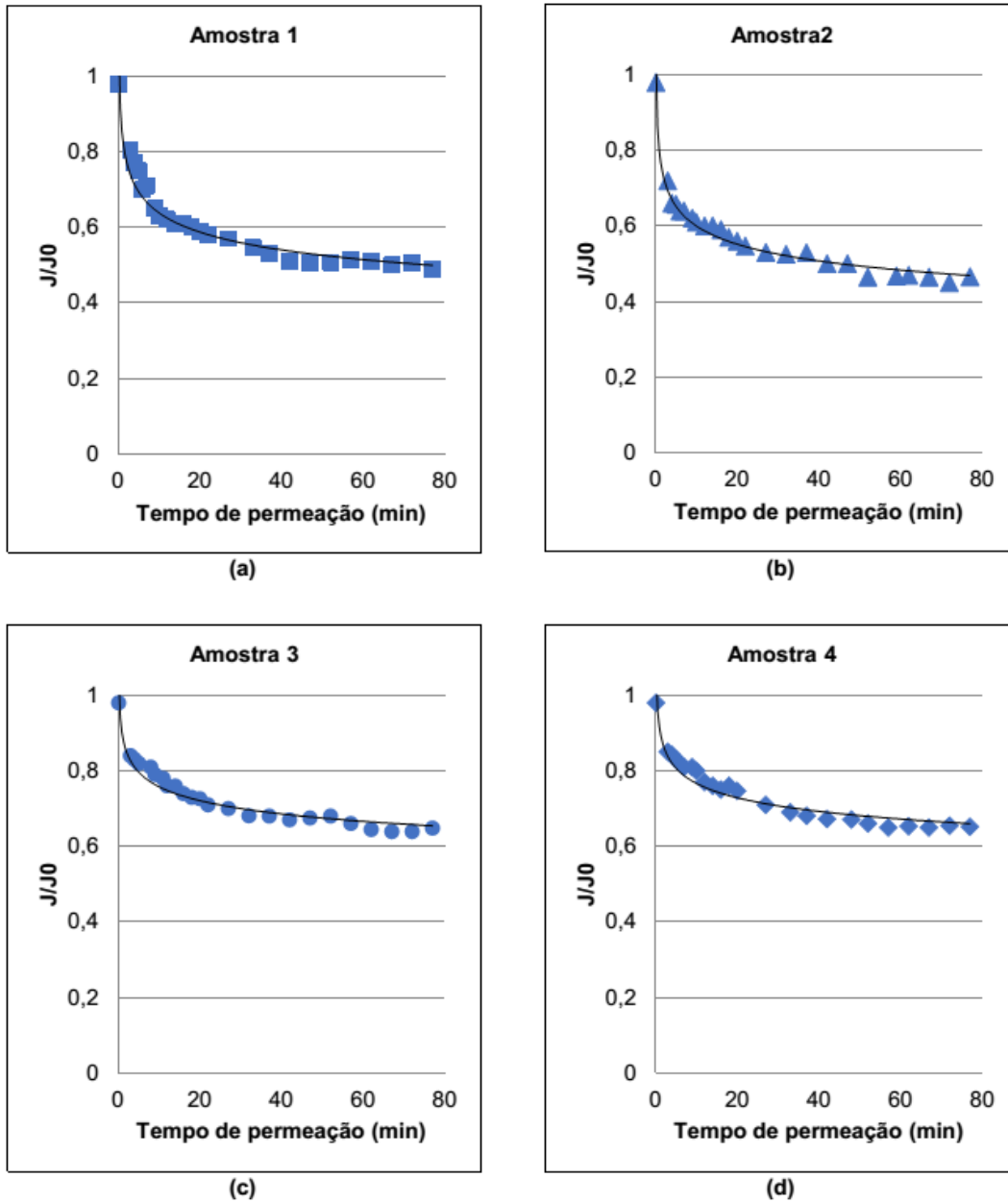


Figura 21- Fluxo de permeado normalizado em função do tempo de operação para diferentes concentrações de tensoativo - (a) 0 mg/L permeada na Membrana 1; (b) 200 mg/L permeada na Membrana 2; (c) 500 mg/L permeada na Membrana 3; (d) 1.000 mg/L permeada na Membrana 4. ($\Delta P = 1,0$ bar, $T = 50^\circ\text{C}$, $VEC = 2,0$ m/s).

A análise dos gráficos apresentados na Figura 21 permite observar o decréscimo no fluxo de permeado no início da permeação, fato que pode ser atribuído à polarização de concentração. Após aproximadamente 30 minutos, foi possível observar a aproximação ao estado estacionário, verificado pela estabilização do fluxo de permeado com o tempo.

No gráfico da Figura 22 foram plotados os valores de J/J0 após 77 minutos de permeação em função da concentração de tensoativo, com o objetivo de comparar a influência do tensoativo no processo de permeação.

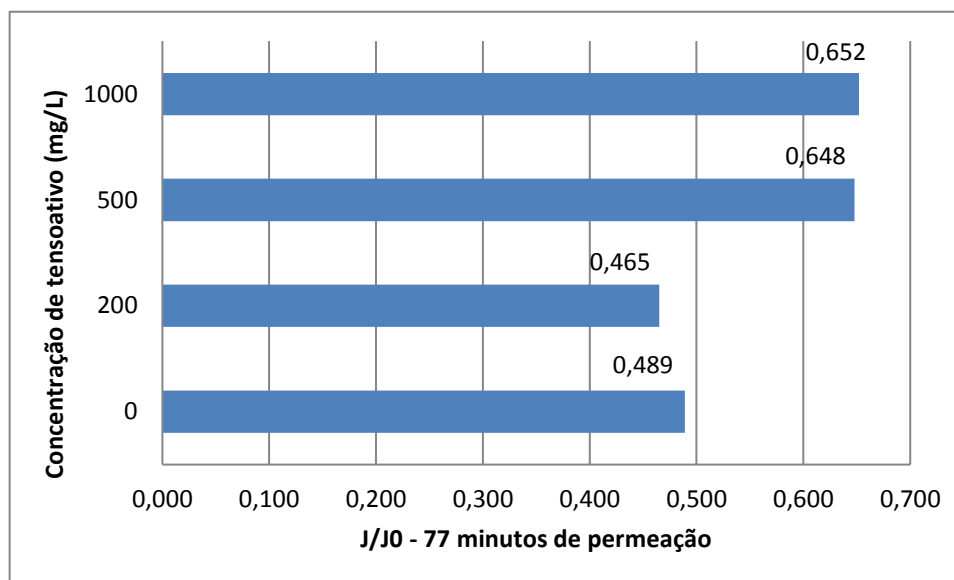


Figura 22- Fluxo de permeado normalizado após 77 minutos de permeação em função da concentração de tensoativo.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que a presença do tensoativo em concentrações maiores acarretou no aumento do fluxo de permeado. Esta tendência está de acordo com os testes realizados por Ducom et al. (2002) que observaram que a incrustação foi substancialmente mais alta para as emulsões não estabilizadas, isto é, sem a presença de tensoativo. Esses autores atribuíram essa diferença à influência dos surfactantes na carga da membrana e/ou hidrofobicidade e na carga da gota ou potencial zeta.

Já em concentrações mais baixas (200 mg/L de tensoativo), pode-se observar que o tensoativo praticamente não exerceu influência no processo, uma vez que a variação do fluxo de permeado normalizado da amostra contendo 200 mg/L de tensoativo foi apenas 0,027 inferior ao valor obtido para o fluxo da amostra sem tensoativo. Porém, esse resultado pode ser atribuído a maior concentração de óleo na corrente de alimentação, favorecendo o fenômeno de polarização de concentração próximo à membrana.

4.6. Qualidade do Permeado

A Figura 23 apresenta uma imagem da Amostra 1 antes e após a permeação. A nível de comparação visual pode-se observar o aspecto límpido e transparente do permeado, comprovando qualitativamente a eficiência do processo de separação por membranas cerâmicas. É importante destacar que esse mesmo aspecto foi observado para as outras amostras de água produzida sintética.



Figura 23- Aspecto visual da Amostra 1 antes e após permeação.

4.7. Concentração de Óleos e Graxas na Corrente de Permeado

A Tabela 11 apresenta os resultados da concentração de óleos e graxas na corrente de permeado para as amostras de água produzida contendo diferentes concentrações de tensoativo.

Tabela 11- Valores da C_{OG} para as correntes de alimentação, 100 mg/L de óleo, 100.000 mg/L de sal e diferentes concentrações de tensoativos e de permeado.

Amostras	C_{OG} alimentação (mg/L)	C_{OG} permeado (mg/L)
0 mg/L de tensoativo ^(a)	109	2,9
200 mg/L de tensoativo ^(b)	194	4,9
500 mg/L de tensoativo ^(c)	107	3,4
1.000 mg/L de tensoativo ^(d)	110	3,7

(a) Amostra 1; (b) Amostra 2; (c) Amostra 3; (d) Amostra 4.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 11, a C_{OG} do permeado apresentou valores inferiores a 5 mg/L para todas as amostras. Esses resultados indicaram que esse requisito de qualidade foi atendido satisfatoriamente tanto para descarte da água produzida contendo tensoativo como para reinjeção.

A concentração de sólidos suspensos não foi analisada nas amostras de água produzida sintética, pois estes foram negligenciados no seu preparo. Porém, resultados reportados na literatura (WESCHENFELDER, 2015) com a mesma membrana e com uma amostra real de água produzida comprovam a capacidade da membrana cerâmica atender aos requisitos referentes a concentração de sólidos suspensos para reinjeção.

5. CONCLUSÕES

Membranas cerâmicas de zircônia com tamanho de poros de 0,1 μm foram testadas no processo de separação água/óleo contendo diferentes concentrações de tensoativo, a fim de verificar a sua capacidade de tratar a água produzida proveniente de processos de recuperação avançada de petróleo.

Os experimentos de permeação das amostras sintéticas permitiram verificar a ocorrência do fenômeno de polarização de concentração, assim como a estabilização do fluxo de permeado, que foi atingida em aproximadamente 30 minutos. Os valores dos fluxos finais obtidos para cada amostra com diferentes concentrações de tensoativo foram comparados e pode-se concluir que nas condições avaliadas maiores fluxos de permeado foram obtidos com maiores concentrações de tensoativo.

Os resultados da análise da concentração de óleos e graxas da corrente de permeado mostraram que para todas as amostras avaliadas foram obtidas concentrações inferiores a 5 mg/L, demonstrando a capacidade da membrana cerâmica adequar a água produzida contendo tensoativo ao reúso, por meio da reinjeção em reservatórios de petróleo.

A partir das conclusões obtidas neste trabalho, apresentam-se algumas recomendações para trabalhos futuros:

5.1. Recomendações:

- Realizar análises para verificar a ocorrência de adsorção do tensoativo na membrana cerâmica;
- Realizar medidas de potencial zeta tanto da membrana quanto das amostras sintéticas de modo a avaliar a interação entre ambos;
- Avaliar a influência de outros produtos químicos comumente empregados nos processos de recuperação avançada de petróleo, tais como viscosificantes, no desempenho de permeação por membranas cerâmicas;
- Avaliar a influência de diferentes tensoativos;
- Testar membranas de diferentes materiais cerâmicos;
- Verificar a estabilidade da emulsão na presença do tensoativo.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADI, S. R. H.; SEBZARI, M. R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T. Ceramic Membrane Performance in Microfiltration of Oily Wastewater. *Desalination*, v. 265, p. 222-228, 2011.

ARTHUR, J. D.; LANGHUS, B. G.; PATEL, C. Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment Technologies. Preparado para o Departamento de Energia dos Estados Unidos. Tulsa, 2005.

ATTWOOD, D.; FLORENCE A. T. Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology. London: Chapman and Hall, 1983. 794 p.

BAKER, Richard W. Membrane Technology and Applications. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 588 p.

BENNION, D. B.; THOMASAND, F. B.; BIETZ, R.F. Underbalanced Drilling: Praises and Perils. *SPE Drilling and Completion*, dez. 1998.

BERNARDO, P.; DRIOLI, E. Membrane technology: latest applications in the refinery and petrochemical field, in: D. Enrico, G. Lidieta (Eds.) *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Elsevier, Oxford, pp. 211-239, 2010.

BORGES, Sarah M. Santana. Recuperação avançada de petróleo (EOR) com a utilização da glicerina bruta (GB) co-produto da produção de Biodiesel. Salvador, 2009. 92 f. Mestrado (Dissertação). Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

CARVALHO, J. F. D. Combustíveis Fósseis e Insustentabilidade. Ciência e Cultura, Campinas, p. 30-33, setembro 2008.

CHEREMISINOFF, N. Liquid Filtration. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. 320 p.

CHERYAN, M. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. 2. ed. Stranton: CRC Press, 1998. 527 p.

CONAMA. Resolução nº 357, de 17 março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicada no DOU nº 053, de 18 de março de 2005, p. 58-33.

CONAMA. Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, p. 72-73.

COSGROVE, T. Colloid science: principles, methods and applications. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2010.

CURBELO, Fabiola Dias da Silva – Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos. Natal, 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Áreas de concentração: Processos de separação e Tecnologia de tensoativos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

DAHER, J. S.; GOMES, J. A. T.; ROSÁRIO, F. F.; BEZERRA, M. C.; MACKAY, E. J.; SORBIE, K. S. Evaluation of inorganic scale deposition in unconsolidated reservoir by numerical simulation. In: International Symposium on Oilfield Scale, 7., Aberdeen, 2005.

DUCOM, G., MATAMOROS, H., CABASSUD, C. Air sparging for flux enhancement in nanofiltration membranes: application to O/W stabilised emulsions. *Journal of Membrane Science*, v. 204, pp. 221-236. 2002

EBRAHIMI, M.; WILLERSHAUSEN, D.; ASHAGHI, K. S.; ENGEL, L.; PLACIDO, L.; MUND, P.; BOLDUAN, P.; CZERMAK, P. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment. *Desalination*, v. 250, p. 991-996, 2010.

FLORIDO, Priscilla Lopes. Tratamento de Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas. Rio de Janeiro, 2011. 155 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

GHIGGI, Fernanda Formoso. Tratamento de águas para consumo doméstico com membranas de ultrafiltração. Porto Alegre, 2011. 33f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Curso de Engenharia Química - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GUIZARD, C.; JULBE, A.; LARBOT, A.; COT, L. *Chemical Processing of Ceramics*. 2. ed., Taylor and Francis, 2005.

HABERT, Alberto Cláudio; BORGES, Cristiano Piacsek; NOBREGA, Ronaldo. *Processos de Separação por Membranas*. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 180 p.

HO, W. S., SIRKAR, K. K. *Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.

IGUNNU, Ebenezer. T.; CHEN, George. Z. Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 2012.

LI, Kang. Ceramic Membranes for Separation and Reaction. Londres: John Wiley & Sons, 2007. 306 p.

LI, L.; LEE, R. Purification of Produced water by Ceramic Membranes: Material Screening, Process Design and Economics. Separation Science and Technology, v. 44, p. 3455-3484, 2009.

LIMA, Tânia M.S.; PROCÓPIO, Lorena C.; BRANDÃO, Felipe D.; LEÃO, Bruna A.; TÓTOLA, Marcos R.; BORGES, Arnaldo C. Evaluation of bacterial surfactant toxicity towards petroleum degrading microorganisms. Bioresource Technology, v. 102, n. 3, p. 2957-2964, fev. 2011.

LOBO, A.; CAMBIELLA, Á.; BENITO, J. M.; PAZOS, C.; COCA, J. Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes: Influence of pH and crossflow velocity. Journal of Membrane Science, v. 278, p. 328-334, 2006.

MULDER, M. Basic principles of membrane technology. 2 ed. Dordrecht: Kluwer Academic, 1996. 564 p.

NASCIMENTO, Claudio Augusto Oller; MORO, Lincoln Fernando Lautenschlager. Petróleo: energia do presente, matéria-prima do futuro? Rev. USP, São Paulo, n.89, p. 90-97, março/maio 2011.

RESENHA Energética Brasileira, Exercício de 2015. Brasil: Ministério de Minas e Energia, 2016. 31p.

ROCHA, P. S. D. M. V.; SOUZA, A. O. D. A. B. D.; CÂMARA, R. J. B. O futuro da Bacia do Recôncavo, a mais antiga província petrolífera brasileira. Bahia Análise e Dados, p. 32-44, março 2002.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. D. S.; XAVIER, J. A. D. Engenharia de Reservatórios de Petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 808 p.

ROSEN, Milton J.; KUNJAPPU, Joy T. Surfactants and interfacial phenomena. 4 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. 600 p.

ROSSI, Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira; DANTAS, Tereza Neuma de Castro; NETO, Afonso Avelino Dantas; MACIEL, Maria Aparecida Medeiros . Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. Revista Universitária Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 25, n. 1-2, p. 59-71, 2006.

SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. Tratamento de minérios: práticas laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. 570 p.

SANTOS, Francisco Klebson Gomes dos. Avaliação do comportamento de fluidos micelares na recuperação avançada de petróleo. Natal, 2009. 135 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SCHRAMM, Laurier L. Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry. Cambridge: Cambridge University Press, 2000. 630 p.

SHENG, James J., Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice. Burlington: Elsevier, 2011. 648 p.

SILALAH, S. H.; LEIKNES, T. High frequency back-pulsing for fouling development control in ceramic microfiltration for treatment of produced water. Desalination and Water Treatment, v. 28, p. 137-152, 2011.

SRIJAROONRAT, P.; JULIEN, E.; AURELLE, Y. Unstable Secondary oil/water Emulsion Treatment Using Ultrafiltration: Fouling Control by Back Flushing. *Journal of Membrane Science*, v. 159, p. 11-20, 1999.

STEWART, M.; ARNOLD, K. *Emulsions and oil treating equipment: Selection, sizing and troubleshooting*. Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 2009. 304 p.

THOMAS, José Eduardo. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência. Petrobrás, 2001. 271 p.

WATANABE, Y.; KIMURA, K. Membrane filtration in water and wastewater treatment. *Desalination*, v.225, p.113 – 122, 2011.

WEAST, Robert C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics; 58th Edition*, CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio, 1978.

WESCHENFELDER, Silvio Edegar. *Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo*. Rio de Janeiro, 2015. 247 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

ZHANG, H., ZHONG, Z., AND XING, W. Application of ceramic membranes in the treatment of oilfield-produced water: Effects of polyacrylamide and inorganic salts. *Desalination*, v. 309, p. 84-90, 2013.

ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Separation and Purification Technology*, v. 32, p. 93-98, 2003.

7. APÊNDICE

7.1. Membranas Cerâmicas Tubulares Comerciais

Tabela 12- Membranas cerâmicas tubulares comerciais

Geometria	Fabricante	Produto	Tamanho de poros para MF(μm)
Tubular	Tami Industries	¹ Inside céram TM ² Isoflux TM	0,14 - 1,4
Tubular	Metawater	³ Ceramic membrane	0,1
Tubular	Veolia Water,Ltd	⁴ CERAMEM®	0,1 - 0,5
Tubular	Inopor	⁵ Microfiltration inopor®	0,07 - 0,8
Tubular Multicanal	Atech Innovations GmbH	⁶ Atech A12 O3 - membranes	0,1- 1,2
Tubular Multicanal	Pall Corporation	⁷ Membralox®	0,1 - 5

Fontes:

1- <http://www.tami-industries.com/INSIDE-CeRAM-TM.109.0.html>

2-<http://www.tami-industries.com/Isoflux-TM.111.0.html>

3-<http://usa.metawater.com/product/ceramic/pdf/CeramicMembraneFiltrationSystem.pdf>

4-<http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/ceramem/en/test-modules-ceramem.htm>

5-<http://www.inopor.com/de/produkte/membranen.html>

6-<http://www.atech-innovations.com/en/products/membranes.html>

7-<https://www.pall.com/main/food-and-beverage/product.page?id=41052>

8. ANEXOS

8.1. Caracterização do Óleo

A Tabela 13 apresenta uma caracterização detalhada do óleo empregado no preparo das amostras sintéticas de água produzida. Essa análise foi realizada pelo Laboratório de Fluidos da Petrobras e os resultados foram reportados por Weschenfelder et al. (2015).

Tabela 13- Propriedades do petróleo

Parâmetro	Unidade	Valor
Densidade ^(a)	°API	28,1
Densidade Relativa	kg/L	0,8824
Ponto de fluidez	°C	-26
Viscosidade a 25°C	mPa.s	75,0
Viscosidade a 50°C	mPa.s	27,0
Viscosidade a 75°C	mPa.s	13,6
Teor de Água	%	2,9
Resíduo de carbono ^(b)	% m/m	4,6
Asfaltenos	% m/m	1,6
Teor de Água por Karl Fisher	%	0,26
Resinas	% m/m	16,0
Saturados	% m/m	55,4
Aromáticos	% m/m	27,0
Enxofre	% m/m	0,58
Nitrogênio Total	% m/m	0,30
Acidez total	mg KOH/g	0,09
Metais	mg/kg	
Ni		9,0
V		16,0

(a) Classificação do petróleo segundo o grau API (*American Petroleum Institute*): superior a 30 indica um petróleo leve, entre 22 e 30 indica um petróleo médio e um valor inferior a 22 indica um petróleo pesado.

(b) Parâmetro empregado para indicação de constituintes com alto ponto de ebulição.

* Métodos empregados para essa caracterização: ASTM D7042 e ASTM D4052.

Fonte: (WESCHENFELDER et al., 2015).

8.2. Cálculo da C_{OG}

Para cálculo da C_{OG} da corrente de permeado foi utilizada a seguinte fórmula:

$$COG = \frac{\forall \cdot V_{\text{balão}}}{V_{\text{amostra}}} \cdot f_{\text{diluição}}$$

Em que:

C_{OG} = concentração de óleos e graxas (mg/L)

\forall = valor de concentração lido no equipamento HACH DR – 2800 (mg/L)

V_{balão} = volume do balão utilizado na extração (mL)

V_{amostra} = volume de amostra (mL)

f_{diluição} = fator de diluição

8.3. Correção da Permeabilidade Hidráulica

A permeabilidade hidráulica medida com água destilada a 21°C foi corrigida de acordo com a viscosidade referente à salinidade (100.000 mg/L) e à temperatura (50°C). A seguir é apresentada tanto a equação empregada para ajuste da salinidade (ZHANG et al., 2013) como a Tabela 14 contendo os valores da viscosidade da água em diferentes temperaturas (WEAST, 1978).

$$\frac{\mu_{sal}}{\mu_0} = 1 + 0,0062 \cdot \sqrt{C} + 0,0793 \cdot C + 0,008 \cdot C^2$$

Em que:

C = concentração molar da solução salina (mol/L);

μ_{sal} = viscosidade da solução de NaCl a 25°C;

μ_0 = viscosidade da água pura a 25°C.

Tabela 14- Viscosidade da água pura em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Viscosidade (kg/(m.s))
21	0,000975
25	0,000891
50	0,000547

Fonte: (WEAST, 1978).