

TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO UTILIZANDO MICROFILTRAÇÃO

TREATMENT OF OIL PRODUCED WATER BY MEANS OF MICROFILTRATION

Stephanie do Carmo¹; Thiago Luiz Alves Neto²; Graziela Neves Oliveira³; Vitorio Delogo de Castro⁴; Kátia Cecília de Souza Figueiredo⁵

- 1 Graduada em Engenharia Química. UNIBH, 2017. Belo Horizonte, MG. docarmo.stephanie@yahoo.com.br.
- 2 Graduado em Engenharia Química. UNIBH, 2017. Belo Horizonte, MG. alvesneto_18@yahoo.com.br.
- 3 Graduada em Engenharia Química. UNIPAC, 2015. Ipatinga, MG. graziela.nevesoliveira@gmail.com.
- 4 Doutor em Ciências em Química Inorgânica. UFMG, 2004. Professor do Centro Universitário de Belo Horizonte - UniBH. Belo Horizonte, MG. vitorio.castro@prof.unibh.br.
- 5 Doutora em Engenharia Química. UFRJ, 2008. Professora da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG. katia@deq.ufmg.br.

Recebido em: 05/04/2017 - Aprovado em: 05/11/2017 - Disponibilizado em: 30/11/2017

RESUMO: A água produzida é um efluente inerente ao processamento do petróleo e estima-se que no mundo são produzidos diariamente cerca de 40 milhões de metros cúbicos deste efluente. Como o óleo se encontra emulsificado, a ampla faixa de tamanho de gotas dispersas dificulta a separação por métodos convencionais. Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade do tratamento da água produzida empregando uma membrana de microfiltração de acetato de celulose e com uma emulsão simulando o efluente real com concentração de óleo de 200 mg.L⁻¹. Foi obtido permeado com concentração de óleos e graxas de 9,63 mg.L⁻¹, dentro do limite máximo mensal para descarte, operando com uma diferença de pressão de 0,14 bar. O resultado obtido indicou a eficácia da microfiltração para remoção do óleo presente na água produzida.

PALAVRAS-CHAVE: Água produzida. Microfiltração. Separação por membrana.

ABSTRACT: Produced water is an effluent inherent in the processing of petroleum, and it is estimated that around 40 million cubic meters of water is produced daily in the world. Because the oil is emulsified, conventional separation processes have fail in removing the broad range of drop size. This work aimed the evaluation of treating water produced using cellulose acetate microfiltration membrane with an emulsion simulating the actual effluent with oil concentration of 200 mg.L⁻¹. Oil and grease content in permeate was 9.63 mg.L⁻¹, within the limit for disposal, with pressure difference of 0.14 bar. The results showed that the use of microfiltration was effective for removal of the oil present in the produced water.

KEYWORDS: Produced water. Microfiltration. Membrane separation.

1 INTRODUÇÃO

Durante a exploração de petróleo, existe a geração, além do óleo, da chamada água produzida, a qual representa a maior corrente de resíduo na produção

do óleo cru (LIMA; WILDHAGEN; CUNHA, 2008). A água produzida é considerada o resíduo mais abundante gerado durante a extração de petróleo e gás (WESCHENFELDER; BORGES; CAMPOS, 2015). Segundo Lima, Wildhagen e Cunha (2008), a

produção de água em um campo novo de petróleo varia entre 5 e 15% em volume. À medida que o poço se esgota, esse volume pode variar de 75 a 90% em volume. No mundo, são gerados cerca de 40 milhões de metros cúbicos de água produzida diariamente (RAMALHO, 2008). Estima-se que a razão mundial água:óleo seja de 3:1 (GOMES, 2014).

Em 2013, no Brasil, as operações de produção *offshore* geraram cerca de 95 milhões de m³ de água produzida para uma produção de 107 milhões de m³ de petróleo, correspondente a uma razão água:óleo de 0,89:1. Para Gomes (2014), essa diferença entre as razões nacional e mundial, reside no fato de a idade da maioria dos campos brasileiros ser menor e de que o início das atividades de produção ser mais recente do que em diversos países.

Os principais constituintes de água produzida são óleo, minerais dissolvidos da formação rochosa, micro-organismos, sólidos da produção, gases dissolvidos e compostos químicos residuais, formando uma emulsão bastante estável (MOTTA *et al.*, 2013). A disposição final da água produzida dependerá do tipo de tratamento ao qual ela foi submetida, dos custos e da qualidade do produto obtido (CARVALHO, 2011). Segundo Gomes (2014), em 2013, no Brasil, o descarte de água produzida no mar foi de aproximadamente 123 milhões de m³, volume este superior ao de óleo produzido no mesmo ano, cerca de 107 milhões de m³, sendo que a Bacia de Campos é responsável por 97% do volume total dessa água descartada.

As diretrizes para o descarte da água produzida são estabelecidas pela resolução CONAMA nº 393/2007 (BRASIL, 2007), que indica que a água produzida poderá ser lançada no mar desde que atenda a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg.L⁻¹, com um valor máximo diário de 42 mg.L⁻¹, medido por gravimetria.

O reúso também é uma alternativa para a utilização da água produzida. No Brasil, a Resolução CNRH nº 54 estabelece as modalidades, diretrizes e critérios de reúso direto de água não potável (BRASIL, 2005). No Brasil, a água produzida tratada é utilizada, em sistemas *onshore*, de forma pioneira, para irrigação de plantação de mamona empregada na produção de biodiesel. Há relatos também do aproveitamento da água produzida para geração de vapor para a recuperação terciária do petróleo no campo de Fazenda Belém, no Ceará (GABARDO, 2007).

Segundo Gabardo (2007), a reinjeção é muito utilizada em operações *onshore*, devido à possibilidade de se haver um maior tratamento da água produzida, evitando o descarte que pode causar problemas ambientais e reduzindo o consumo de água doce de qualidade para este fim. No mar, a reinjeção diminui o descarte da água produzida, para esse tipo de operação, a água deve ser tratada, a fim de diminuir o teor de óleo presente na emulsão, remover sólidos em suspensão (que tendem a causar tamponamento do reservatório), agentes corrosivos (como o CO₂ e H₂S) e bactérias que induzem a corrosão.

Segundo Ramalho (2008), os métodos mais utilizados para tratamento da água produzida são os hidrociclones, flotores, coalescedores de leito e separadores gravitacionais. No entanto, esses métodos mostram-se ineficientes em remover partículas com diâmetro inferior a 20 µm em sistemas diluídos.

Os processos de separação por membranas (PSM) apresentam grande eficiência em partículas com diâmetro inferior a 20 µm, sendo assim, as membranas são alternativas promissoras para o tratamento da água produzida.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade do tratamento da água produzida utilizando membranas comerciais de microfiltração de acetato de celulose. Foram preparadas emulsões sintéticas para

simular o efluente real, que, em seguida foram permeadas em um módulo de membranas com escoamento tangencial, em que foram avaliados os efeitos da vazão de alimentação e diferença de pressão no fluxo permeado e na seletividade. Tentativas de correlacionar os dados de permeação com os mecanismos de incrustação também foram efetuadas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O processo de microfiltração (MF) é um dos PSM mais antigos e com técnica mais consolidada, apresentando diversas utilizações na indústria (SILVA, 2009). Esse processo utiliza membranas porosas com diâmetro dos poros na faixa de 0,1 a 10 μm , sendo seu uso indicado para retenção de materiais em suspensão e emulsões (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Segundo Kaster (2009), nessas membranas a diferença de pressão é a força motriz que permite com que a água e outras moléculas de soluto de tamanho inferior ao tamanho do poro sejam permeadas através da membrana, ao mesmo tempo em que outras de tamanho superior ficam retidas. Nas membranas de MF, tanto o solvente como o material solúvel permeiam a membrana, mas apenas o material em suspensão é retido e a pressão nesses processos geralmente não ultrapassa 3 bar (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

No entanto, uma das principais desvantagens desse processo está ligada ao declínio do fluxo do permeado durante a filtração, ocasionado pelo acúmulo de algumas substâncias na superfície ou no interior dos poros da membrana, causados pela polarização de concentração e a incrustação (KASTER, 2009).

As propriedades que determinam o desempenho da membrana são o fluxo permeado e a seletividade (STRATHMANN, 2001). O fluxo permeado, J , [$\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$] nos processos de separação por membranas é determinado pela razão entre o volume

do permeado, v , [L], e o produto da área de permeação, A , [m^2], pelo tempo, t , [h], conforme Equação 1.

$$J = \frac{v}{At} \quad (1)$$

O fluxo de permeado está diretamente ligado à permeabilidade da membrana, L_p , [$\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{bar}$], que é uma medida que representa a maior ou a menor facilidade que um solvente tem em passar pela membrana, conforme apresentado na Equação 2.

$$L_p = \frac{J}{\Delta p} \quad (2)$$

Na Equação 2, Δp , [bar], representa a diferença de pressão através da membrana, que é a força motriz para o processo.

Já a seletividade de uma membrana porosa é expressa pelo coeficiente de rejeição, R , adimensional, conforme a Equação 3.

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_A} \quad (3)$$

em que C_A é a concentrações da alimentação e C_P é a concentração do permeado (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006).

Segundo Silva (2009), uma das principais características dos processos de separação por membranas é que eles podem ser operados em procedimentos similares à filtração, denominada frontal ou convencional, mas também em modo tangencial, em que a corrente de alimentação flui paralelamente à superfície da membrana, enquanto o permeado flui transversalmente a mesma. Esse tipo de escoamento reduz o acúmulo de material retido sobre a membrana, sendo possível estabelecer um regime de escoamento para a transferência de massa

(MULDER, 1996). Nesse tipo de escoamento, ainda ocorre o acúmulo das espécies retidas na superfície da membrana, no entanto, pode-se minimizar este acúmulo com alterações na hidrodinâmica do escoamento na corrente de alimentação.

Além do tipo de escoamento, outros fatores, como a polarização de concentração, podem afetar os processos de separação por membranas. A polarização de concentração consiste na formação da camada limite de concentração adjacente à superfície da membrana. No lado em que é realizada a alimentação, ocorre um aumento na concentração do soluto e este fenômeno acarreta um aumento na resistência à permeação através da membrana e, conseqüentemente, uma redução do fluxo da membrana (DICKHOUT *et al.*, 2017). A diminuição do fluxo ocorre até que seja atingido um estado estacionário, onde o fluxo permanece constante no decorrer do tempo (MOTTA *et al.*, 2013).

Quando o fluxo continua a cair, ocorre a incrustação, definida como sendo um conjunto de fenômenos com a capacidade de provocar uma queda irreversível no fluxo permeado (SCHULZ, 2005). A ocorrência da incrustação pode causar, além da queda do fluxo do permeado, a redução da eficiência do processo, a redução da vida útil das membranas, o aumento da necessidade de limpeza e um aumento da pressão de operação do processo (MOTTA *et al.*, 2013, ATALLAH; TREMBLAY; MORTAZAVI, 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizadas membranas planas de policarbonato (PC), fornecedor Sigma Aldrich, acetato de celulose (AC) e poli(tetrafluoretileno) (PTFE), ambas fornecidas pela Millipore, polissulfona, (PSf) preparada pelo grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia Química da UFMG. As emulsões foram preparadas a partir da mistura de óleo diesel comercial - Petrobras,

dodecil sulfato de sódio e cloreto de sódio, fornecidos pela Synth, cloretos de cálcio e magnésio, fornecidos pela Vetec.

3.1 EFLUENTE SINTÉTICO

Os efluentes sintéticos (emulsões) foram preparados com diferentes concentrações de sais. O teor do surfactante dodecil sulfato de sódio foi fixado (6 mM), conforme literatura (SCHULZ, 2005). A diferença entre as amostras consistiu na adição ou não de sais, conforme Tabela 1, em concentrações semelhantes às encontradas na água do mar, conforme descrito por Weschenfelder, Borges e Campos (2015). A composição dos efluentes é apresentada na Tabela 1. As emulsões foram preparadas com água deionizada.

Tabela 1 - Composição química e concentrações respectivas das emulsões preparadas

| Espécie | Concentração (g.L ⁻¹) | |
|--------------------------|-----------------------------------|----------|
| | Com sais | Sem sais |
| Óleo Diesel | 0,200 | 0,200 |
| Dodecil sulfato de sódio | 1,800 | 1,800 |
| NaCl | 40,0 | - |
| CaCl ₂ | 2,0 | - |
| MgCl ₂ | 1,0 | - |

Fonte - Próprio autor.

Após a mistura preliminar dos componentes, o sistema foi emulsionado utilizando um agitador (tipo mixer, Hand Blender, modelo HB-301), por 10 minutos, com velocidade média de 1000 rotações por minuto.

Posteriormente, foi retirada uma amostra de cada uma das emulsões preparadas para realização do teste de turbidez da alimentação, conforme descrito no item 3.4. A estabilidade das emulsões foi determinada por

meio da observação visual das amostras durante determinados intervalos de tempo (0, 24, 48, 144 horas).

A distribuição do tamanho das partículas foi realizada em um granulômetro, Mastersize 3000. As amostras foram injetadas no equipamento sem pré-tratamento.

3.2 SELEÇÃO DA MEMBRANA

Foram utilizadas para realização dos experimentos quatro tipos de membranas planas de microfiltração, conforme Tabela 2. As membranas foram imersas em água destilada por 48 horas antes da realização da filtração para que fosse removida a camada superficial de glicerina que protege as membranas, conforme instrução dos fabricantes.

Tabela 2 - Características das membranas utilizadas nos testes

| Membranas | Tamanho do Poro (μm) | Ângulo de Contato com a água*($^{\circ}$) |
|-----------|-----------------------------------|---|
| 1 PC | 0,40 | 82 |
| 2 PTFE | 0,45 | 105 |
| 3 AC | 0,45 | 55 |
| 4 PSf | 0,80 | 55 |

*Sigma-Aldrich (2016)

Fonte - Próprio autor.

Para a seleção da membrana que foi empregada nos testes seguintes, foi utilizado um sistema padrão de filtração, com escoamento frontal, composto por uma bomba de vácuo, um frasco kitasato e um copo de 200 mL de capacidade.

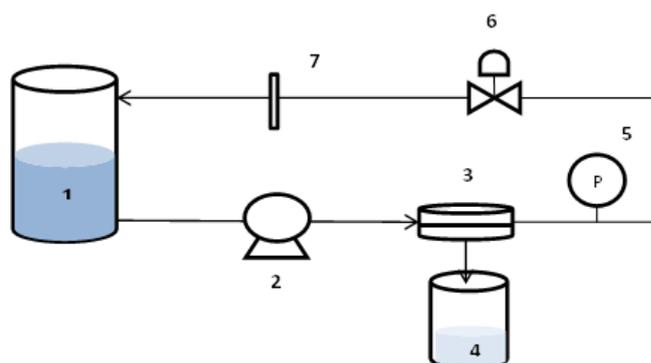
Foram medidos 50 mL da emulsão escolhida em função de sua estabilidade, em uma proveta de 100 mL, e transferidos para o sistema de permeação. Posteriormente, foi retirada uma amostra para que se

fosse avaliada a turbidez do permeado. Esse processo foi realizado para cada uma das quatro membranas. Após avaliar os resultados dos testes de turbidez para o permeado, uma das membranas foi escolhida para ser utilizada nos testes posteriores com base na menor turbidez apresentada pelo permeado obtido.

3.3 TESTES CONTÍNUOS

O sistema de permeação em testes contínuos com escoamento tangencial é apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Sistema de permeação, 1 – tanque de alimentação, 2 – bomba, 3 – módulo contendo membrana de acetato de celulose, 4 – tanque de permeado, 5 – manômetro, 6 – válvula e 7 – rotâmetro



Fonte - Próprio autor.

A alimentação do sistema com a água produzida foi realizada através de uma bomba centrífuga, a pressão através da membrana e a vazão de escoamento da alimentação foram ajustadas por meio de válvulas e medidas com o auxílio de manômetro e rotâmetro. O módulo da membrana utilizado possui uma área de 26 cm². Foram utilizados 400 mL da amostra através da membrana escolhida. O volume permeado foi medido a cada 30 segundos, por meio de uma proveta, durante aproximadamente 7 minutos após a estabilização do fluxo, que foi calculado por meio da Equação 1. O permeado referente a cada experimento foi recolhido para caracterização físico-química, conforme descrito no item 3.4. Nos intervalos entre as

permeações, realizou-se a circulação de água destilada no sistema durante aproximadamente 10 minutos para promover a limpeza do mesmo e determinar a permeabilidade hidráulica da membrana, conforme Equação 2.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO PERMEADO

A caracterização físico-química do permeado foi realizada conforme metodologia padrão (APHA, 2012). Foram determinados os seguintes parâmetros: condutividade (método 2510 B), pH (método 4500 B), carbono orgânico total (5310 B) e turbidez (2130 B).

A análise do teor de óleo presente nos permeados obtidos foi realizada por meio da medida da absorbância em espectrofotômetro UV-Visível (CELM, E225 D), a 400 nm, com auxílio de uma curva de calibração.

Inicialmente foi feita uma curva de calibração de absorbância *versus* concentração, utilizando seis concentrações diferentes e conhecidas (15, 25, 30, 50, 100 e 200 mg.L⁻¹) obtidas a partir da diluição de uma solução padrão de 200 mg.L⁻¹.

As amostras de permeado foram submetidas a uma etapa de extração utilizando clorofórmio como solvente. Em um funil de decantação, 100 mL da amostra foram misturados com 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de clorofórmio. A mistura foi agitada por 2 minutos. Após a separação, a fase contendo o solvente foi recolhida em um béquer e analisada no espectrofotômetro (MORAES, 2005; CURBELO, 2002; SCHULZ, 2005).

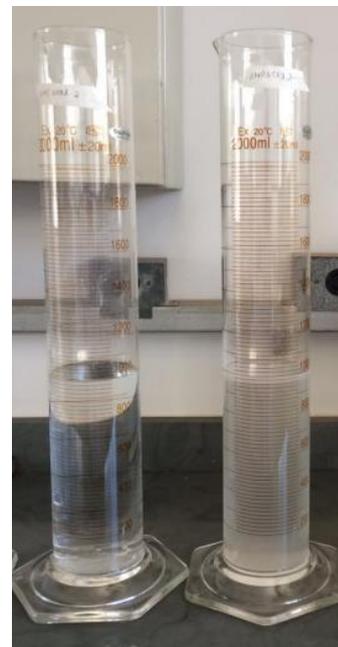
A partir das concentrações de óleo da alimentação e dos permeados obtidas com a leitura da absorbância, foi calculada a rejeição utilizando a Equação 3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES SINTÉTICAS

A estabilidade das amostras foi observada dentro um período de 144 horas. Observou-se que a amostra contendo sais apresentou gotas menores, como comprovado também pela turbidez das amostras (Figura 2).

Figura 2 - Aspecto visual das amostras com 144 horas. Com sais (esquerda) e sem sais (direita)



Fonte - Próprio autor.

Observou-se que o menor valor de turbidez, 2,9 NTU, foi observado na amostra que continha sais, assim como na água do mar, provavelmente pelo fato de os sais terem sido adsorvidos na superfície das gotas de óleo, Tabela 3, comprimindo a camada elétrica dupla e aumentando a repulsão entre as gotas adjacentes. Isso diminui significativamente a taxa de coalescência das gotas, favorecendo a estabilidade da emulsão, conforme descrito na literatura (SCHULZ, 2005).

Tabela 3 - Caracterização físico-química da água produzida sintética na presença e ausência de sais

| Parâmetro | Com sais | Sem sais |
|--------------------------------------|-----------|-----------|
| Turbidez (NTU) | 2,9 ± 0,1 | 35 ± 2 |
| pH (-) | 6,5 ± 0,2 | 6,3 ± 0,2 |
| Condutividade (mS.cm ⁻¹) | 146 ± 2 | 377 ± 3 |
| Óleos e graxas (mg.L ⁻¹) | 909 ± 5 | - |
| COT (mg.L ⁻¹) | 200 ± 1 | - |
| Tamanho de gota (cm) | 1,7 ± 0,8 | - |

Fonte - Próprio autor.

Esse menor valor de turbidez (2,9 em relação a 35 NTU) é um indício que essa amostra possui gotas com menor diâmetro, sendo estas mais difíceis de serem removidas pela filtração usual ou outra técnica como hidrociclonagem, flotação e separadores gravitacionais. Isso justifica a utilização de microfiltração, em virtude do tamanho do poro ser da ordem de micrômetros. Além disso, apesar de o valor baixo de turbidez ser, em princípio, vantajoso, a reinjeção dessa água em diversos ciclos pode aumentar este parâmetro significativamente.

A determinação do tamanho de gotas da emulsão contendo sais com tempos de preparo diferentes, a saber, 30 e 40 dias, não revelou alterações significativas na distribuição com relação à média e aos desvios encontrados (Tabela 4). A amostra com sal apresentou diâmetro médio de gotas igual a 1700 µm, muito embora uma parte da amostra tenha revelado que havia também gotas com diâmetro de 0,1 µm, indicando elevada heterogeneidade do sistema. Essas gotas menores passariam pelo poro da membrana que tem diâmetro de 0,45 µm.

Tabela 4 - Tamanho médio de gotas das emulsões contendo sais com tempo de preparo igual a 30 e 40 h

| Tempo de preparo da amostra (h) | Tamanho médio (cm) |
|---------------------------------|--------------------|
| 30 | 1,7 ± 0,8 |
| 40 | 1,7 ± 0,8 |

Fonte - Próprio autor.

Experimentos realizados por Schulz (2005), utilizando um efluente sintético com concentração de óleo diesel de 250 mg.L⁻¹ obtiveram gotas com diâmetro máximo de 100 µm, essa diferença de valores pode ser explicada pelo que a emulsão foi preparada sem a presença de sais e pela utilização de uma rotação de 24000 rpm por um minuto, enquanto que a desenvolvida neste trabalho foi submetida a rotação de 1000 rpm por 10 minutos.

A caracterização físico-química das amostras é apresentada na Tabela 3, sendo mais completa para a amostra com sal, por representar melhor a amostra real. Os parâmetros encontrados neste trabalho, como pH de 6,5 e condutividade de 146 mS.cm⁻¹ foram semelhantes aos obtidos por Weschenfelder, Borges e Campos (2015) que obtiveram pH igual a 6,6 e 100 mS.cm⁻¹ para a condutividade em um efluente real.

Cumpramos ressaltar o maior valor de condutividade iônica obtido para a amostra sem adição de sal, em comparação com a amostra salina. Isso pode ser explicado pela maior tendência de os íons estarem adsorvidos na interface óleo/água, ao invés de solvatados pelo solvente, o que justificaria o decréscimo do valor de condutividade, o que é corroborado pelo menor valor de turbidez para esta amostra.

4.2 SELEÇÃO DA MEMBRANA

Durante os processos de permeação, observou-se que as membranas de PC (1) e a de AC (3), apresentaram um tempo de permeação semelhante. Já na membrana de PTFE, houve uma demora em se iniciar a filtração, o que pode ser explicado pelo fato desta ser uma membrana com característica hidrofóbica (ângulo de contato com a água, $\theta > 90^\circ$). Após certo tempo, a filtração ocorreu de forma semelhante às anteriores. Em outras palavras, o tempo maior decorreu da dificuldade em “molhar” a membrana e permitir a permeação da solução aquosa. Na membrana de PSf (4), a filtração ocorreu de forma lenta, e o permeado obtido apresentou-se em forma de espuma, provavelmente devido à elevada concentração de dodecil sulfato de sódio, surfactante presente na emulsão sintética preparada.

Os resultados dos testes de turbidez dos permeados obtidos após permeação da solução com sal através de cada uma das 4 membranas são apresentados na Tabela 5. Todas as membranas mostraram eficácia na remoção de turbidez da amostra, cuja alimentação foi de 2,9 NTU. Os dados de rejeição, considerando relação proporcional direta entre o teor de óleo e a turbidez também são mostrados na Tabela 5.

As membranas de policarbonato (1) e acetato de celulose (3) apresentaram os menores valores de turbidez, 0,1 NTU, enquanto que as demais membranas apresentaram permeado com 0,2 NTU. Entretanto, os valores estão muito próximos do desvio do equipamento. A maior turbidez das membranas de PSf e PTFE, apesar destas apresentarem permeação mais lenta, evidencia que elas possuem um maior tamanho de poro em comparação as outras membranas utilizadas e a permeação de forma lenta pode ser atribuída a uma menor porosidade da membrana, para a PSf, ou maior ângulo de contato, no caso do PTFE. O valor de turbidez obtido para a

amostra de água deionizada pura foi de 0,1 NTU, utilizado como desvio das medidas.

Tabela 5 - Avaliação da turbidez dos permeados obtidos no modo de operação descontínua com escoamento frontal

| Membranas | Turbidez (NTU) | Rejeição (%) |
|-----------|----------------|--------------|
| 1 PC | 0,1 ± 0,1 | 95,2 |
| 2 PTFE | 0,2 ± 0,1 | 94,3 |
| 3 AC | 0,1 ± 0,1 | 95,9 |
| 4 PSf | 0,2 ± 0,1 | 93,7 |

PC: policarbonato; PTFE: poli(tetrafluoretileno); AC: acetato de celulose; PSf: polisulfona.

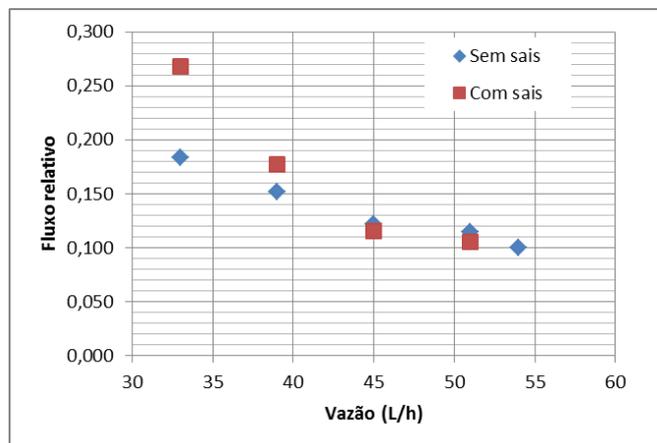
Fonte - Próprio autor.

Optou-se por utilizar a membrana de acetato de celulose (3) nos testes seguintes, pois esta apresentou menor valor de turbidez do permeado e maior valor de rejeição, 0,118 NTU e 95,9% respectivamente, sendo a membrana mais eficiente na remoção do óleo diesel presente na emulsão.

4.3 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NO DESEMPENHO DA MEMBRANA

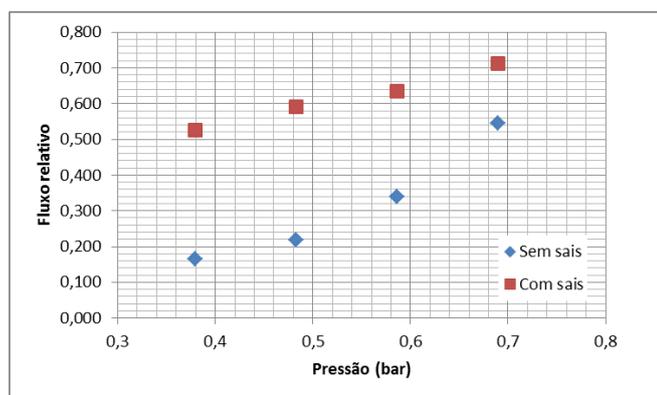
Os experimentos realizados no modo contínuo com escoamento tangencial são apresentados nas Figuras 3 e 4, para avaliação do efeito da diferença de pressão e da vazão de circulação da corrente de alimentação no fluxo permeado, respectivamente. Observa-se nas mesmas figuras o valor do fluxo relativo, ou seja, razão entre o fluxo observado e o fluxo de água pura, medido imediatamente antes dos testes com as soluções sintéticas.

Figura 3 - Efeito do aumento de pressão no fluxo permeado em função da salinidade da alimentação. Área de permeação: 25 cm². Vazão de alimentação: 48 L.h⁻¹. Escoamento tangencial. L_p: 1947 L.h⁻¹.m⁻².bar



Fonte - Próprio autor.

Figura 4 - Efeito do aumento de vazão da alimentação no fluxo permeado em função da salinidade da alimentação. Área de permeação: 25 cm², Diferença de pressão: 0,4 bar. Escoamento tangencial. L_p: 2751 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹



Fonte - Próprio autor.

Observou-se um aumento do fluxo permeado com o aumento da pressão, conforme esperado, sem que se alcançasse o fluxo limite na faixa investigada. Observou-se também que a presença de salinidade na amostra aumentou o fluxo de modo mais significativo do que a amostra sem adição de sais, o que pode ser justificado pelo menor tamanho de gotas da emulsão com sais. Assim, com gotas maiores, ocorre obstrução maior dos poros, o que reduz os fluxos obtidos, para esta baixa faixa de diferença de pressão através da membrana. O aumento da faixa de pressão não foi

investigado aqui, já que nestas condições, haveria maior requerimento energético para a operação. Entretanto, é possível inferir que o comportamento das soluções de alimentação sofre uma inversão, com o fluxo da amostra sem adição de sal ultrapassando a amostra salina.

Já com relação ao efeito da vazão de alimentação no fluxo, observa-se que, para baixas vazões, o fluxo da amostra salina é maior, provavelmente devido à ausência de material na superfície da membrana. Entretanto, o aumento da vazão aumenta a polarização de concentração do sistema, de modo que as gotas de óleo começam a coalescer na superfície da membrana e o comportamento não é mais diferenciado em função da salinidade. Em outras palavras, a tensão de cisalhamento suplanta a força de repulsão eletrostática e reorganiza o sistema no sentido de formação de gotas maiores (HONG; FANE; BURFORD, 2002).

A partir dos resultados obtidos para os testes de fluxo permeado das amostras, novos ensaios foram realizados para a amostra contendo adição de sais, em que foi avaliada a qualidade do permeado obtido em cada um dos testes, por meio da quantificação do teor de óleos e graxas (Tabela 6). Os testes foram realizados em pressões inferiores a 0,41 bar, já que o sistema opera com menor grau de compressão da camada polarizada, de modo que o cisalhamento deve ser menos deletério à fase dispersa.

Os resultados demonstram que o maior fluxo de permeado foi observado no teste 3 em que o sistema operou com maior pressão (0,41 bar), conforme esperado, uma vez que o aumento da pressão, que é a força motriz do sistema. O fluxo permeado obtido foi de 1303 L.h⁻¹.m⁻², valor superior aos 300 L.h⁻¹.m⁻² encontrados por Weschenfelder, Borges e Campos (2015) utilizando uma membrana cerâmica com poros de 0,1 μm de diâmetro, e aos 40 L.h⁻¹.m⁻² obtidos por Macedo (2009), usando uma membrana de fibra oca

de poli(éterimida), com diâmetro de poros de 0,45 μm . Essa diferença de valores pode ser atribuída à diferença entre o diâmetro dos poros e porosidade das membranas.

Tabela 6 - Avaliação da qualidade do permeado obtido para a amostra com sal operando de modo contínuo com escoamento tangencial

| N | ΔP (bar) | Q (L.h ⁻¹) | J (L.h ⁻¹ .m ⁻²) | OG (mg.L ⁻¹) | R (%) |
|---|---------------------|---------------------------|--|-----------------------------|----------|
| 1 | 0,24 | 46,5 | 1038 | 58,38 | 70,5 |
| 2 | 0,14 | 46,5 | 349 | 9,63 | 94,6 |
| 3 | 0,41 | 57,8 | 1303 | 29,63 | 84,7 |
| 4 | 0,34 | 57,8 | 940 | 67,13 | 66,2 |
| 5 | 0,21 | 51,6 | 1018 | 53,38 | 73,0 |
| 6 | 0,14 | 51,6 | 799 | 12,13 | 93,4 |

N: número do teste, ΔP : diferença de pressão através da membrana, Q: vazão da alimentação; J: Fluxo permeado, OG: teor de óleos e graxas no permeado, R: Coeficiente de rejeição.

Fonte - Próprio autor.

Por outro lado, observa-se que a redução da diferença de pressão e da vazão de alimentação, conforme teste 2, produz o permeado com o menor valor de óleos e graxas, e, portanto, maior rejeição. Esse resultado é bastante promissor, já que o fluxo permeado ainda é elevado, 350 L.h⁻¹.m⁻², comparado com a literatura, e o permeado atende às exigências ambientais, que preconiza 29 mg.L⁻¹ de média para descarte do efluente no mar (BRASIL, 2007).

Vale ressaltar que a operação em baixas pressões é sempre preferível em aplicações contínuas, devido à menor polarização observada e necessidade de intervenção na planta. Além disso, menos polarização aumenta a vida útil da membrana.

5 CONCLUSÕES

A microfiltração com membranas de acetato de celulose, diâmetro médio de poros de 0,45 μm apresentou desempenho potencial para a utilização na remoção do teor de óleos e graxas da água produzida.

A presença de salinidade nas amostras desempenhou um papel importante na estabilização das emulsões e nas propriedades de transporte observadas nos testes de microfiltração em modo contínuo, com escoamento tangencial. Coeficientes de rejeição de 95% foi alcançado para alimentação contendo sais que simularam a água do mar, operando com diferença de pressão de 0,14 bar e com vazão de circulação de 46,5 L/h.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao UniBH, e aos Departamentos de Engenharia Química e de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG pelo auxílio na realização dos ensaios.

REFERÊNCIAS

APHA American Public Health Association, Standard **Methods for examination of water and wastewater**, 16th Edition, A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri., APHA, Washington, DC, 2012.

ATALLAH, C.; TREMBLAY, A. Y.; MORTAZAVI, S. Silane surface modified ceramic membranes for the treatment and recycling of SAGD produced water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 157, 349-358, 2017.

BRASIL. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. **Resolução nº393 de 8 de agosto de 2007.** Complementa a Resolução CONAMA no 357/05 (art. 43, § 4o). Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências, 2007.

BRASIL. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. **Resolução nº. 54, de 28 de novembro de 2005.** Estabelece critérios gerais para reuso de água potável, e dá outras providências, 2005

CARVALHO, P. C. A. P.. **Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Natal, 2011.

CURBELO, F. D.. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Natal, 2002.

DICKHOUT, J. M. *et al.*. Produced water treatment by membranes: a review from a colloidal perspective. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 487,523-534, 2017.

GABARDO, I. T.. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química. Natal, 2007.

GOMES, A. P. P.. **Gestão Ambiental da Água Produzida na Indústria de Petróleo: Melhores Práticas e Experiências Internacionais.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ/ COPPE/ Programa de Planejamento Energético. Rio de Janeiro, 2014.
HABERT, A.C.; BORGES, C.P.; NOBREGA, R. **Escola Piloto em Engenharia Química: processos de separação com membranas.** Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2006.

HONG, A.; FANE, A.G.; BURFORD, R. The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of oil-in-water emulsions. **Desalination**, 2002.

KASTER, B.. **Efeitos das Condições Operacionais na Microfiltração do Suco de Maçã.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Florianópolis, 2009.

LIMA, G. R. L; WILDHAGEN, S. R. G; CUNHA, D. S. W. J, Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita, **Química Nova**, vol. 31, nº5, 1237 – 1242, 2008.

MACEDO, Vanessa Augusta Pires de. **Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados.** Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

MORAES, N. A.. **Análise comparativa entre extratantes utilizados na determinação da eficiência de separação óleo/água em um extrator líquido-líquido à inversão de fases através do método espectrofotométrico.** Monografia - Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2005.

MOTTA, A.R.P. *et al.*. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo nos processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 18 (1), jan/mar, p 15-26, 2013.

MULDER, M. Basic **Principles of Membrane Technology.** Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

RAMALHO, A. M. Z.. **Estudos de reatores eletroquímicos para remoção de Cu²⁺, Zn²⁺, fenol e BTEX em água produzida.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal, 2008.

SCHULZ, C. K.. **Tratamento de Efluentes Oleosos utilizando Processos de Separação por Membranas.** D.Sc., Engenharia Química, Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2005.

SIGMA-ALDRICH. **Catalog.** Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/polysulfone123452513551711?lang=pt®ion=BR>. Acesso: 26/11/2016.

SILVA, V. R.. **Microfiltração tangencial de soluções aquosas de pectina utilizando membranas cerâmicas.** Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Curso de

Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. Curitiba, 2009.

STRATHMANN, A., Membrane Separation Processes: Current Relevance and Future Opportunities, **AIChE Journal**, v. 47, n.5, 2001.

WESCHENFELDER, S. E.; BORGES, C. P.; CAMPOS, J. C.. Avaliação de membranas para o tratamento de água proveniente do processo de extração de petróleo. **Rev. Ambiente e Água**, vol. 10 n. 2 Taubaté – Abr. / Jun. 2015.