



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA EM DESSALINIZAÇÃO**

**Desempenho e validação de um sistema com automação para  
processos de separação água/óleo com membranas cerâmicas**

**TELLYS LINS ALMEIDA BARBOSA**

**ORIENTADOR: Prof. Kepler Borges França (Ph.D)**

**Campina Grande  
Setembro de 2014**

# **Desempenho e validação de um sistema com automação para processos de separação água/óleo com membranas cerâmicas**

**TELLYS LINS ALMEIDA BARBOSA**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Recurso Regional e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Kepler Borges França (Ph.D)

**Campina Grande**  
**Setembro de 2014**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- B238d      Barbosa, Tellys Lins Almeida.  
Desempenho e validação de um sistema de automação para processos de separação água/óleo com membranas cerâmicas / Tellys Lins Almeida Barbosa. – Campina Grande, 2014.  
81 f. : color.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.
- "Orientação: Prof. Dr. Kepler Borges França".  
Referências.
1. Membranas Cerâmicas. 2. Água Produzida. 3. Emulsões.  
4. Processos de Separação Água/Óleo. I. França, Kepler Borges. II. Título.

CDU 666.3(043)

**Desempenho e validação de um sistema com automação para processos de separação água/óleo com membranas cerâmicas**

**TELLYS LINS ALMEIDA BARBOSA**

Avaliado em: 26 / 09 / 2014

---

**Prof. Kepler Borges França, Ph.D**

(Orientador)

---

**Prof. Hélio de Lucena Lira, Ph.D**

(Examinador)

---

**Prof. Luiz Gonzaga S. Vasconcelos, D. Sc.**

(Examinador)

---

**Prof. José Nilton Silva, D. Sc.**

(Examinador)

**Campina Grande  
Setembro de 2014**

## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais, José Lins Barbosa Filho e Rosimeire Almeida Barbosa, pelo apoio, compreensão e carinho e principalmente pelas lições de vida e conselhos que serviram de guia em minha caminhada.*

*Aos meus irmãos, Tallys, Tarcyó e Tullyo Lins, por fazerem parte desta caminhada, com vocês meu coração sempre estará em paz.*

*A minha princesa (irmã) Thayse Lins, mesmo distantes continuamos unidos pelos laços do amor.*

*Muito obrigado...*

*A existência de dias marcantes em nossas vidas podem ser poucos ou até mesmo raros, porém quando esse dia acontece traduz verdadeiramente o sentimento de felicidade.*

*(Tellys Lins)*

*Somos donos de nossos atos, mas não dono de nossos sentimentos; Somos culpados pelo que fazemos, mas não somos culpados pelo que sentimos... Atos são pássaros engaiolados, sentimentos são pássaros em voo.*

*(Mário Quintana)*

## AGRADECIMENTOS

*Primeiramente, gostaria de agradecer à Deus que tornou tudo isso possível e que me ajudou a superar todos os obstáculos da minha vida.*

*Aos meus pais, José Lins Barbosa Filho e Rosimeire Almeida Barbosa, por toda educação, carinho e amor que me proporcionaram desde o dia que nasci. Sempre pude contar com ajuda e atenção.*

*Aos meus irmãos que estiveram sempre presentes durante todos os momentos de minha vida, dedicando todo o apoio, carinho e atenção.*

*Ao meu orientador Kepler Borges França pela orientação, amizade, paciência e por confiar em mim, me dando liberdade e estímulo em todas as minhas decisões.*

*Ao professor Hélio de Lucena Lira, por dividir seus conhecimentos para enriquecer este trabalho, está ajuda foi inestimável e indispensável. Serei sempre grato pelas palavras de incentivo e acreditando em meu potencial.*

*Um especial agradecimento aos meus grandes amigos que se fizeram presentes em toda esta caminhada.*

*Aos meus amigos Rodrigo e João que considero como irmãos e sempre dividimos boas ridas desta caminhada.*

*Um especial e carinhoso agradecimento à família Fernandes (Maniza, Joanita, Jorge, e meus pequenos sobrinhos que adotei em minha vida Axel e Edward), que sempre me acolheram e fizeram de mim uma pessoa melhor a cada dia, pois, são exemplos de pessoas que levarei sempre em minha memória e que me faz muito feliz.*

*À todos os professores do programa de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, que estiveram presentes ao longo desta jornada e que contribuíram para o meu conhecimento.*

## Desempenho e validação de um sistema com automação para processos de separação água/óleo com membranas cerâmicas

### RESUMO

O presente trabalho visa estudar o desempenho e validação de um sistema com automação para processos de separação de águas oleosas com membranas cerâmicas. O trabalho foi dividido em duas partes: testes em escala de bancada e no sistema com automação. Nos ensaios em escala de bancada foram realizados experimentos de caracterização da membrana cerâmica com água deionizada e com efluente sintético, com intuito de estimar o comportamento das membranas para auxiliar no desenvolvimento do sistema com automação. Para avaliar o desempenho dos sistemas de separação água/óleo com membranas cerâmicas os seguintes parâmetros foram analisados: fluxo do permeado ( $J$ , em  $L/h.m^2$ ) e taxa de rejeição de óleo. Nos experimentos no sistema com automação foi avaliado o desempenho no processo de separação água/óleo com membranas cerâmicas, o efluente sintético utilizado obedeceu às mesmas condições do sistema de bancada. Os experimentos com efluente sintético foram simulados com concentração de óleo fixada em 20 mg/L. Observou-se que a redução do fluxo de permeado com o tempo de operação é fortemente dependente da pressão e do teor de óleo emulsionado, podendo ser relacionada aos fenômenos de polarização por concentração, inerentes aos PSM. Contudo, a redução do fluxo no permeado foi atenuada no sistema com automação que possui processos de limpeza *backpulse* e *backwash*. Quanto à taxa de rejeição da fase dispersa, para todas as condições analisadas, apresentou-se maior que 97%. A utilização do *backwash* tendo como agente de limpeza uma solução de hidróxido de sódio não foi eficaz na recuperação do fluxo do permeado, porém o comportamento do processo de limpeza foi extremamente satisfatório o que indica com a mudança do agente de limpeza no processo terá uma melhor recuperação do fluxo do permeado. A partir dos experimentos realizados no sistema com automação os resultados obtidos demonstram potencial para separação com membranas cerâmica, para o tratamento de águas oleosas.

**Palavras-chave:** Água produzida; Emulsões; Processos de separação água/óleo; Membranas cerâmicas.

## **Performance and validation of a system with automation processes for separating water / oil with ceramic membranes**

### **ABSTRACT**

This work aims to study the performance and validation of system with automation to oily water separation processes with ceramic membranes. It was divided into two phases: laboratory-scale tests and tests with the system with automation. In the laboratory-scale tests, experiments to characterize the ceramic membrane were carried out with deionized water and synthetic effluent, aiming to estimate the behavior of membranes to assist the developing of the system with automation. To evaluate the performance of the water-oil separation systems with ceramic membranes the following parameters were analyzed: permeate flow (J, L/h.m<sup>2</sup>) and oil rejection rate. In the experiments with the automatic system the performance was evaluated in oil-water separating process with ceramic membrane, the synthetic effluent used followed the same conditions as the benchtop system. The experiments with synthetic effluent were simulated with oil concentration set at 20 mg/L. It was observed that the reduction of the permeate flux with the operation time is strongly dependent of the pressure and emulsified oil content, may be related to concentration polarization, inherent to membrane separation processes. However, the reduction of permeate flow was attenuated in the system with automation where backpulse and blackwash cleaning processes were used. The dispersed phase rejection rate, for all conditions analyzed, was greater than 97%. The backwash cleaning system having sodium hydroxide as cleaning agent was not effective to increase the permeate flow, but the cleaning agent performance was extremely satisfactory which indicates that the change of the cleaning agent in the process will increase the flow in the permeate stream. From the experiments carried out with the system with automation results demonstrate the potential for separation with ceramic membranes, for oily water treatment.

**Keywords:** Produced water; Emulsions; Processes of oil/water separation; Ceramic membrane.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Representação esquemática do processo de separação por membranas .....	25
Figura 3.2 – Apresenta os tipos de morfologias das membranas.....	26
Figura 3.3 – Principais características das técnicas de separação com membranas que utilizam diferença de pressão como força motriz.....	27
Figura 4.1 – Diagrama das atividades desenvolvidas na fase I.....	34
Figura 4.2 – Imagem do agitador Ultra – Turax T-18 basic.....	35
Figura 4.3 – Espectrofotômetro UV/Vis utilizado para determinação do teor de óleos e graxas...	36
Figura 4.4 – Curva de calibração para determina a concentração de óleo nas amostras.....	37
Figura 4.5 – Membranas MP0225 utilizadas nos sistemas de separação óleo/água.....	39
Figura 4.6 – Esquema da malha hidráulica utilizado no sistema de separação com membrana cerâmica em escala de bancada.....	40
Figura 4.7 – Diagrama das atividades executadas na fase II.....	42
Figura 4.8 – Fluxograma do sistema com automação para o processo de separação com membranas cerâmicas.....	43
Figura 4.9 – Esquema da malha hidráulica do sistema com automação para o processo de separação com membranas cerâmicas.....	44
Figura 4.10 – Sistema com automação para processos de separação água/óleo com membranas cerâmicas.....	45
Figura 4.11 – Painel com botoeiras e chaves de seletoras para o controle manual do sistema de separação.....	47
Figura 4.12 – Controlador lógico programável da Delta DVP28SV, programado para atender o processo de separação com membranas cerâmicas.....	47
Figura 4.13 – IHM <i>touch screen</i> para monitoramento e controle do sistema.....	48
Figura 4.14 – <i>FieldLogger</i> da NOVUS para registro e aquisição de dados das variáveis de controle do sistema.....	49
Figura 4.15 – Inversor de frequência (DELTA modelo VFD-E).....	50
Figura 4.16 – Elementos sensores para vazão (a) e (b), e pressão (c).....	51
Figura 4.17 – Banho aquecedor utilizado no processo de limpeza ( <i>backwash</i> ).....	51
Figura 4.18 – Válvulas solenoides.....	51

Figura 4.19 – Compressor de <i>Ar comprimido</i> utilizado no processo de limpeza.....	51
Figura 4.20 – Motores bombas utilizados no sistema com automação para separação água/óleo com membranas.....	51
Figura 5.1 – Micrografia da membrana cerâmica (centro) considerando a magnitude de 1000x.....	52
Figura 5.2 – Micrografia da membrana cerâmica (centro) considerando a magnitude de 2000x.....	52
Figura 5.3 – Micrografia da membrana cerâmica (borda) considerando a magnitude de 1000x.....	52
Figura 5.4 – Micrografia da membrana cerâmica (borda) considerando a magnitude de 2000x.....	52
Figura 5.5 – Intrusão de mercúrio versus diâmetro médio dos poros formado na membrana MP0225.....	53
Figura 5.6 – Intrusão diferencial de mercúrio versus diâmetro médio dos poros formado na membrana MP0225. ....	53
Figura 5.7 – Variação do $J(L/h.m^2)$ do permeado com água deionizada em função do tempo (min), $T(^{\circ}C)=25-26$ , membrana MP0225, $P = 1,0\text{ kgf/cm}^2$ .....	54
Figura 5.8 – Variação do $J(L/h.m^2)$ do permeado com água deionizada em função do tempo (min), $T(^{\circ}C)=25-26$ , membrana MP0225, $P = 2,0\text{ kgf/cm}^2$ .....	55
Figura 5.9 – Variação do $J(L/h.m^2)$ do permeado com água deionizada em função do tempo (min), $T(^{\circ}C)=25-26$ , membrana MP0225, $P = 3,0\text{ kgf/cm}^2$ .....	55
Figura 5.10 – Variação do $J(L/h.m^2)$ do permeado com água deionizada em função do tempo (min), $T(^{\circ}C)=25-26$ , membrana MP0225, $P = 4,0\text{ kgf/cm}^2$ .....	56
Figura 5.11 – Variação do fluxo ( $L/h.m^2$ ) do permeado com água deionizada em função do tempo (min), com $T(^{\circ}C) = 25-26$ , membrana MP0225, para diferentes gradientes de pressão (1 a 4 $kgf/cm^2$ ).....	57
Figura 5.12 – Variação do fluxo permeado da membrana MP0225 na separação água/óleo, na concentração de 20mg/L. Condições operacionais: STD = 5.000 mg/L e SST de 250 mg/L; $P = 1,0\text{ kgf/cm}^2$ ; $T = (25-26)^{\circ}C$ .....	58
Figura 5.13 – Variação do fluxo permeado da membrana MP0225 na separação água/óleo, na concentração de 20mg/L. Condições operacionais: STD = 5.000 mg/L e SST de 250 mg/L; $P = 2,0\text{ kgf/cm}^2$ ; $T = (25-26)^{\circ}C$ .....	59

Figura 5.14 – Variação do fluxo permeado da membrana MP0225 na separação água/óleo, na concentração de 20mg/L. Condições operacionais: STD = 5.000 mg/L e SST de 250 mg/L; P = 3,0 kgf/cm <sup>2</sup> ; T = (25-26)°C.....	59
Figura 5.15 – Variação do fluxo permeado da membrana MP0225 na separação água/óleo, na concentração de 20mg/L. Condições operacionais: STD = 5.000 mg/L e SST de 250 mg/L; P = 4,0 kgf/cm <sup>2</sup> ; T = (25-26)°C.....	60
Figura 5.16 – Variação do fluxo permeado da membrana MP0225 na separação água/óleo, na concentração de 20mg/L. Condições operacionais: STD = 5.000 mg/L e SST de 250 mg/L, para diferentes gradientes de pressão (1 a 4 kgf/cm <sup>2</sup> ).....	61
Figura 5.17 – Variação do fluxo do permeado em função da pressão, utilizando os fluxos médios (Jm) obtidos nos ensaios com água deionizada e água/óleo.....	62
Figura 5.18 – Variação do J(L/h.m <sup>2</sup> ) da água deionizada no sistema com automação em função do tempo (min), com T(°C) = 25-26, membrana MP0225, P = 1,0 kgf/cm <sup>2</sup> .....	63
Figura 5.19 – Variação do J(L/h.m <sup>2</sup> ) da água deionizada no sistema com automação em função do tempo (min), com T(°C) = 25-26, membrana MP0225, P = 2,0 kgf/cm <sup>2</sup> .....	63
Figura 5.20 – Variação do J(L/h.m <sup>2</sup> ) da água deionizada no sistema com automação em função do tempo (min), com T(°C) = 25-26, membrana MP0225, P = 3,0 kgf/cm <sup>2</sup> .....	64
Figura 5.21 – Variação do fluxo (L/h.m <sup>2</sup> ) do permeado com água deionizada no sistema com automação em função do tempo (min) , com T(°C) = 25-26, membrana MP0225, para diferentes gradientes de pressão (1 a 4 kgf/cm <sup>2</sup> ).....	65
Figura 5.22 – Variação do fluxo do permeado em função da pressão com água deionizada, utilizando os fluxos médios (Jm) obtidos nos experimentos dos sistemas de bancada e com automação.....	66

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA.....</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>ix</b>

### CAPÍTULO I

<b>1.0 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2.0 OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1 Geral.....</b>	<b>16</b>
<b>2.2 Específicos.....</b>	<b>17</b>

### CAPÍTULO II

<b>3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
<b>3.1 Água Produzida .....</b>	<b>18</b>
<b>3.2 Composição da Água Produzida.....</b>	<b>19</b>
3.2.1 Óleo .....	19
3.2.2 Minerais dissolvidos da formação.....	20
3.2.3 Compostos químicos residuais da produção .....	20
3.2.4 Sólidos da produção .....	20
3.2.5 Gases Dissolvidos .....	21
3.2.6 Microrganismos .....	21
<b>3.3 Emulsões.....</b>	<b>22</b>
<b>3.4 Diferentes Técnicas de Separação Água/Óleo.....</b>	<b>22</b>
<b>3.5 Processos de Separação com Membranas .....</b>	<b>25</b>
3.5.1 Morfologia de Membranas .....	25
3.5.2 Tipos de Membranas .....	26
<b>3.6 Membranas Cerâmicas.....</b>	<b>27</b>
3.6.1 Introdução.....	27

3.6.2	Características das Membranas Cerâmicas .....	28
3.6.3	Matérias-Primas para Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas .....	30
3.6.3.1	Argila .....	30
3.6.3.2	Óxido de Alumínio .....	30
3.6.3.3	Outros Materiais .....	32

### **CAPÍTULO III**

<b>4.0</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1</b>	<b>FASE I – SISTEMA EM ESCALA DE BANCADA .....</b>	<b>34</b>
4.1.1	Efluente Sintético.....	35
4.1.1.1	Preparo do Efluente Sintético.....	35
4.1.1.1	Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG).....	36
4.1.2	Membranas Cerâmicas.....	38
4.1.2.1	Caracterização Física das Membranas .....	38
4.1.3	Descrição do Sistema de Bancada .....	40
4.1.4	Condições Operacionais .....	41
4.1.5	Variáveis Analisadas .....	41
<b>4.2</b>	<b>FASE II – SISTEMA COM AUTOMAÇÃO .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2.1</b>	<b>Descrição do Sistema com Automação.....</b>	<b>43</b>
4.2.2	Condições Operacionais .....	45
4.2.3	Variáveis Analisadas .....	46
4.2.4	Limpeza no Sistema com Automação .....	46
4.2.5	Automação do Sistema de Separação com Membranas Cerâmicas .....	46
4.2.5.1	Projeto e Montagem do Painel de Automação e Controle.....	46

### **CAPÍTULO IV**

<b>5.0</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>52</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização morfológica das membranas cerâmicas.....</b>	<b>52</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>52</b>
<b>5.1.2</b>	<b>Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio.....</b>	<b>53</b>

<b>5.2</b>	<b>Sistema de Bancada.....</b>	<b>54</b>
<b>5.2.1</b>	<b>Medidas de fluxo da membrana MP0225 com Água Deionizada.....</b>	<b>54</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Medidas de fluxo da membrana MP0225 com emulsão Água/Óleo.....</b>	<b>58</b>
<b>5.3</b>	<b>Sistema com Automação.....</b>	<b>62</b>
<b>5.3.1</b>	<b>Medidas de fluxo da membrana MP0225 com Água Deionizada.....</b>	<b>62</b>
<b>5.3.2</b>	<b>Medidas de fluxo da membrana MP0225 com emulsão Água/Óleo.....</b>	<b>66</b>
 <b>CAPÍTULO V</b>		
<b>6.0</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>7.0</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>68</b>

## CAPÍTULO I

### 1.0 INTRODUÇÃO

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

A AP é gerada como subproduto da produção de petróleo e gás, durante o processo de separação por que esses fluidos passam (processamento primário) para que possam se transformar em produtos comerciais. As alternativas usualmente adotadas para o seu destino são o descarte, a injeção e o reuso após processos de tratamento. Em todos os casos, há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo. Um dos objetivos do tratamento é a remoção de óleo, que pode estar presente na água sob as formas livre, em emulsão (ou emulsionada) e dissolvido. Dessas três, o óleo sob a forma emulsionada é a que mais preocupa, devido ao elevado grau de dificuldade encontrado para a sua remoção (Alther, G., 2008).

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

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

A busca por novos processos de tratamento de AP é particularmente importante quando se verifica que a produção de petróleo tem aumentado consideravelmente ao longo dos anos. Entre 2001 e 2011, a produção mundial de petróleo aumentou em 12%, passando de 74,77 milhões para 83,58 milhões de barris por dia. No Brasil, nesse mesmo período, o aumento foi ainda mais significativo: ultrapassou 60%, passando de 1,34 milhões para 2,19 milhões de barris por dia (BP, 2012). A produção brasileira está mais concentrada nos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo que detêm, aproximadamente, 74 e 15% do total, respectivamente (ANP, 2012).

Nessas circunstâncias, o tratamento da AP através dos processos de separação por membranas (PSM) se constitui numa tecnologia bastante atrativa a ser utilizada (Ahmadun, F.R.; Pendashteh, A.; Abdullah, L.C.; Biak, D.R.A.; Madaeni, S.S.; Abidin, Z.Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.170, p. 530-551, 2009), se apresentando como uma potencial solução para o problema de gotas com diâmetros na faixa de micrômetros ou submicrômetros (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008).

A indústria petrolífera se destaca entre elas, pelo fato dos produtos orgânicos provenientes do petróleo serem bastante prejudiciais ao meio ambiente, e o seu descarte só pode ser feito dentro de determinadas especificações regulamentadas pelo CONAMA que limita o teor de óleos e graxas em efluentes em 20 mg/l. Portanto, torna-se necessário efetuar um tratamento destes efluentes.

O objetivo principal deste trabalho consistiu no desenvolvimento e a legitimação de um sistema com automação do processo de separação com membranas cerâmicas, para utilização no processo de separação água/óleo.

## **2.0 OBJETIVOS**

### **2.1 Geral**

O objetivo geral deste trabalho é investigar o desempenho de um sistema com automação para processos de separação água/óleo com membranas cerâmicas, e estudar os principais fenômenos que influenciam no processo de separação água/óleo a partir de efluentes oleosos.

## 2.2 Específicos

- 1) Caracterizar a membrana cerâmica ( $\alpha$ -alumina) MP0225 com água deionizada para determinar o desempenho da membrana a partir de um solvente puro, para diferentes gradientes de pressão, no sistema em escala de bancada;
- 2) Realizar preparações de efluentes sintéticos (emulsões) que representem o comportamento da água produzida (efluente real), em concentrações de óleo definida, na presença de salinidade (STD) e sólidos suspensos totais (SST), para serem submetidos às condições operacionais do processo de separação água/óleo;
- 3) Avaliar o desempenho da membrana cerâmica no processo de separação de água/óleo, para diferentes gradientes de pressão, sendo fixado a concentração óleo, salinidade e sólidos suspensos totais no sistema em escala de bancada;
- 4) Caracterizar o sistema com automação a partir da membrana cerâmica MP0225 com água deionizada para diferentes gradientes de pressão. A fim de contrapor os resultados do sistema de bancada no intuito de validar o sistema com automação.
- 5) Testar o desempenho do sistema com automação para o processo de separação com membranas cerâmicas no tratamento de águas oleosas, a partir efluente sintético, para diferentes gradientes de pressão, sendo fixado as mesmas condições do sistema de bancada;
- 6) Investigar o desempenho dos processos de limpeza *backwash* no sistema com automação, para minimizar o *fouling* no processo de separação água/óleo com membranas cerâmicas.

## **CAPÍTULO II**

### **3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. Água Produzida**

Nas atividades de exploração e produção de óleo e gás são gerados resíduos e efluentes, dentre os quais se destaca a água produzida que ocorre junto com o petróleo e gás e é oriundo da própria água presente na formação geológica do reservatório de petróleo ou da água de injeção – aquela injetada no reservatório para aumento da produção (RAY & ENGELHARDT, 1992).

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

Atualmente, os campos da Bacia de Campos produzem 1 barril por dia de água para cada barril de petróleo produzido. Esta relação é inferior à média mundial obtida na literatura de referência (Instituto Francês de Petróleo E Society of Petroleum Engineers), que aponta para valores entre 3 e 5 barris de produção de água para cada barril de petróleo produzido (PETROBRAS, 2014).

Segundo a Petrobras (2014) o declínio natural da produção da Bacia de Campos vem se mantendo abaixo de 10% nos últimos 2 anos, percentual inferior ao padrão mundial de referência, que indica valores de declínio entre 10 e 14% para campos marítimos (Cera - Cambridge Energy e Research Association - e IHS - Information Handling Services).

O descarte inadequado desse efluente implica principalmente em efeitos nocivos ao meio ambiente e conseqüentemente em penalidades jurídicas elevando o custo total para corrigir e remediar o impacto. A poluição por óleos representa um percentual elevado nos impactos gerados por contaminação orgânica, uma vez que os combustíveis fósseis, como o petróleo e seus derivados, são fontes de matéria-prima e geração de energia da maioria dos processos industriais da atualidade. A presença do óleo resulta em prejuízos nos cursos d'água devido à formação de um

filme insolúvel na superfície, comprometendo a diversidade de ecossistemas (THOMAS, 2001; SCHOLTEN et al., 2000).

Assim, e de uma forma geral, as empresas petrolíferas têm procurado melhorar seus sistemas de tratamento de efluentes, buscando aplicar tecnologias mais econômicas e mais eficientes que possibilitem o enquadramento dos efluentes às exigências legais. Entretanto, devido ao crescente aumento da poluição, os órgãos de controle ambiental têm revisado as leis vigentes para o seu descarte (THOMAS, 2001; SCHOLTEN et al., 2000).

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

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

## **3.2. Composição da Água Produzida**

### **3.2.1 Óleo**

Formado por uma mistura de vários compostos como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos (NFD), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e fenóis. Os hidrocarbonetos são altamente insolúveis na água, de modo que a maior parte do óleo presente na AP está sob a forma dispersa (EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007). O óleo pode estar presente na água sob as seguintes formas (BADER, 2007):

- Óleo livre – óleo disperso sob a forma de gotas de grandes diâmetros, acima de 100  $\mu\text{m}$ . É formado por hidrocarbonetos praticamente insolúveis, tais como aromáticos, polinucleares, policiclo-parafinas e parafinas pesadas. O óleo livre pode ser facilmente removido da água, através de separadores gravitacionais.
- Óleo em emulsão – óleo disperso presente sob a forma de gotas de pequenos diâmetros, variando entre 100 e 20  $\mu\text{m}$ . É também formado por hidrocarbonetos praticamente insolúveis. Essa forma de óleo é mais difícil de ser separada da água. De fato, os diâmetros das gotas de emulsão podem atingir valores bem pequenos,

na faixa de micrômetros ou submicrômetros (SPIELMAN & SU, 1977; HONG; FANE; BURFORD, 2003).

- Óleo solúvel – composto pelos hidrocarbonetos menos insolúveis na água, como BTEX e por fenóis.

### 3.2.2 Minerais dissolvidos da formação inclui os seguintes compostos:

- Sólidos dissolvidos totais (SDT) – são constituintes inorgânicos compostos por cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ). Os íons predominam são os  $\text{Na}^+$  e o  $\text{Cl}^-$ . A concentração de STD na AP varia de valores menores que 100 até 300.000  $\text{mg.L}^{-1}$ , correlacionado a localização geográfica e da idade e tipo do reservatório de petróleo (STEWART & ARNOLD, 2011). A salinidade da AP, portanto, pode variar de valores abaixo dos usualmente requeridos para a água potável (250  $\text{mg.L}^{-1}$  para cloretos) até muito maiores do que o da água do mar (35.000  $\text{mg.L}^{-1}$ ).
- Metais pesados – a AP pode conter traços de vários metais, como cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco (UTVIK, 2003).
- Materiais radioativos de ocorrência natural (MRON) – a fonte de radioatividade nas incrustações são os íons radioativos, principalmente o rádio, que é coprecipitado da AP juntamente com outros tipos de incrustações.

### 3.2.3 Compostos químicos residuais da produção

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

### 3.2.4 Sólidos da produção

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

### 3.2.5 Gases dissolvidos

Os gases mais comumente encontrados na AP são gás natural (metano, etano, propano e butano),  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . O  $\text{H}_2\text{S}$  pode estar presente naturalmente ou ser produzido por bactérias redutoras de sulfato (BRS). Pode causar incrustação por sulfeto de ferro e ser tóxico, se inalado. O  $\text{O}_2$  não é encontrado naturalmente na AP. Quando a AP é trazida à superfície, esse gás é, então, incorporado a sua composição, o que pode causar problemas como torná-la corrosiva e produzir sólidos insolúveis, devido a reações de oxidação. O  $\text{CO}_2$  pode estar presente naturalmente e pode ser corrosivo ou se precipitar como  $\text{CaCO}_3$ . A remoção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  gera um aumento no pH, podendo gerar precipitados (STEWART & ARNOLD, 2011).

### 3.2.6 Microrganismos

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

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

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

### 3.3. Emulsões

Emulsões são sistemas heterogêneos onde pelo menos um líquido imiscível está estreitamente disperso em outro líquido na forma de glóbulos (gotas). A fase finamente dividida é chamada fase interna ou dispersa e a fase externa é chamada de fase contínua ou meio de dispersão.

Colóides são uma ampla classe de materiais em suspensão. Sua estrutura básica consiste de uma dispersão de um líquido em outro, no qual a fase dispersa possui tamanho típico de poucas moléculas até vários micrometros. Alguns colóides são termodinamicamente estáveis e geralmente formam-se espontaneamente, enquanto outros são metaestáveis e necessitam alguma energia para prepará-los, possuindo algumas propriedades específicas (BIBETE et al., 2002). Emulsões exibem comportamento de colóides metaestáveis: movimento Browniano, transições de fase reversíveis como resultado da interação das gotas, e transições de fase irreversíveis que geralmente envolvem sua destruição (CAPEK, 2004).

De acordo com VOYUTSKY (1978) as emulsões são classificadas em função da polaridade da fase dispersa no meio dispersante ou da concentração da fase dispersa no sistema. De acordo com a polaridade as emulsões podem ser de um líquido não polar em um líquido polar (emulsão óleo/água: O/A) e são classificadas como de primeira ordem, ou podem ser de um líquido polar em um líquido não polar (emulsão água/óleo: A/O) e classificadas como emulsões de segunda ordem. Existem ainda as emulsões múltiplas, onde a partícula dispersa já é uma emulsão (A/O/A ou O/A/O).

### 3.4. Diferentes Técnicas de Separação Água/Óleo

A indústria petrolífera emprega vários processos de separação a fim de melhorar a qualidade da água contaminada com produtos orgânicos, e está sempre preocupada com o desenvolvimento de tecnologias avançadas de separação óleo/água. Os processos comuns para separação de água/óleo incluem métodos como a sedimentação/decantação, coagulação/floculação, filtração, adsorção, centrifugação, ultracentrifugação, tratamentos térmicos entre outros (ARAÚJO, 2001; ASSUNÇÃO, 2003; SILVA, 2004; MAIA, 2004). A seguir citam-se algumas informações sobre cada um destes processos:

- Sedimentação ou decantação – É um processo muito utilizado na indústria do petróleo, nos postos de serviço, nas oficinas mecânicas e outras atividades que utilizam óleo, porém este processo não é capaz de remover óleo emulsionado, sendo utilizado na etapa preliminar dos sistemas de tratamento.
- Coagulação/floculação – É uma técnica de tratar a água com produtos químicos coagulantes, aplicados para agregar partículas dificilmente sedimentáveis em aglomerados que podem ser retirados mais facilmente. Os aglomerados do material sólido resultante, chamados flocos, são removidos por sedimentação, por filtração ou outras operações.
- Adsorção – No processo de adsorção, as moléculas de hidrocarbonetos aderem fisicamente nos poros ativados da superfície de um sólido, como por exemplo: o carbono ativado (comercialmente conhecido como carvão ativado). Apesar da alta eficiência na adsorção de um amplo número de compostos e uma ampla faixa de concentração, esse sistema necessita constantemente da regeneração do carvão ativado devido à sua capacidade de adsorção limitada e apresenta problemas de corrosão com alguns solventes orgânicos.
- Flotação – O processo de flotação de emulsões está baseado na ocorrência de contato entre as bolhas de gás e as gotas de óleo. Como as fases gás e óleo são menos densas do que as águas, ambas tenderão a ascender naturalmente. A eficiência de remoção do óleo dependerá fundamentalmente da distribuição do diâmetro da gota e da condição de operação empregada. Uma das desvantagens deste processo reside no fato de que, caso existam partículas sólidas de graxa, estas não irão flotar, pois tenderão sempre a sedimentar.
- Eletroflotação – Nesse processo, um campo elétrico é gerado pela aplicação de uma corrente contínua entre duas placas, fazendo com que algumas gotículas de água adquiram cargas negativas (aquelas próximas à placa com carga negativa) e outras adquiram cargas positivas (aquelas próximas à placa com carga positiva). Assim, as gotas se atraem formando gotas maiores que acabam por se separar do óleo por efeito da gravidade.
- Hidrociclonagem – Este processo utiliza a força centrífuga para separar suspensões sólido-líquido e líquido-líquido. É aplicado nas mais diversas áreas, entre elas a Petroquímica como separador óleo/água. Dentre as inúmeras vantagens em relação a outros equipamentos de separação destaca-se o de ser

economicamente viável em relação ao custo/benefício. Segundo HARGREAVES e SILVESTRE (1990) e THOMAS (2001) a hidrociclonagem é o processo mais utilizado pela indústria de petróleo para separação óleo/ água. O hidrociclone é considerado de extrema importância em tarefas de combate à poluição e recuperação do petróleo derramado. Estes pesquisadores destacam ainda que este equipamento é ideal para plataformas, por oferecerem uma economia substancial no espaço e no peso em relação a outros equipamentos de separação em plataformas marítimas, além de possuir pouca sensibilidade ao movimento que se verifica nas plataformas.

O quadro 3.1 apresenta as técnicas de separação água/óleo na água produzida fazendo uso de diferentes princípios operacionais. Observa-se que o processo de membrana é o único que opera com capacidade de remoção, em diâmetro de gota de 1,0  $\mu\text{m}$  enquanto os demais começam operar a partir de 10  $\mu\text{m}$ , todavia a desvantagens que as membranas oferecem é a produção de *fouling* durante o processo, onde requer limpezas químicas periódicas. Obviamente os outros processos também apresentam suas desvantagens que devem ser consideradas em função das características das águas produzidas (Adaptado de STEWART E ARNOLD, 2011).

Quadro 3.1 – Comparação das diferentes técnicas de separação água/óleo na água produzida.

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

(Adaptado de STEWART E ARNOLD, 2011).

### 3.5 Processos de Separação com Membranas (PSM)

No início da década de 1970, em adição aos processos clássicos de separação como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos que utilizam membranas sintéticas como barreira seletiva. As membranas sintéticas surgem como uma tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto as suas características únicas de seletividade e permeabilidade (HABERT et al., 2006).

Uma membrana pode ser definida como um filme fino sólido que separa duas soluções o permeado e o concentrado e que atua como barreira seletiva para transporte de componentes destas soluções, quando aplicada algum tipo de força externa, como mostra a Figura 3.1.

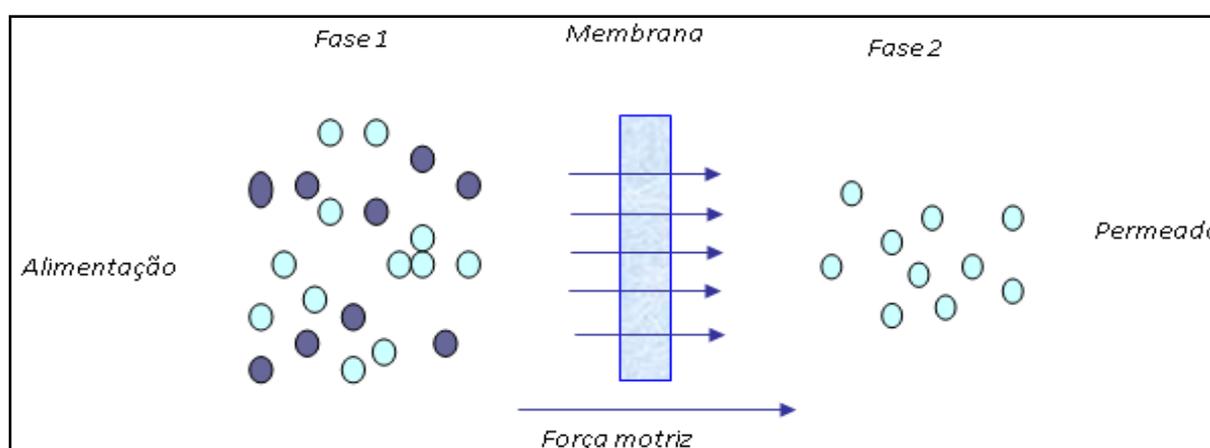


Figura 3.1 – Representação esquemática do processo de separação por membranas (Fonte: COPPER/UFRJ – Programa de Engenharia Química).

#### 3.5.1 Morfologia de Membranas

De modo geral, os aspectos morfológicos das membranas são classificados em duas grandes categorias (A. J. Burggraaf, 1996):

- Membranas densas – são aquelas em que o transporte é realizado, sequencialmente pelas etapas de dissolução, difusão e dessorção da espécie permeante no material que constitui a membrana.
- Membranas porosas – são aquelas que as espécies são transportadas de forma convectiva, ou seja, a espécie permeia pelos poros da membrana numa fase fluida.

Na Figura 3.2 esta representada as morfologias das membranas e como estão divididas.

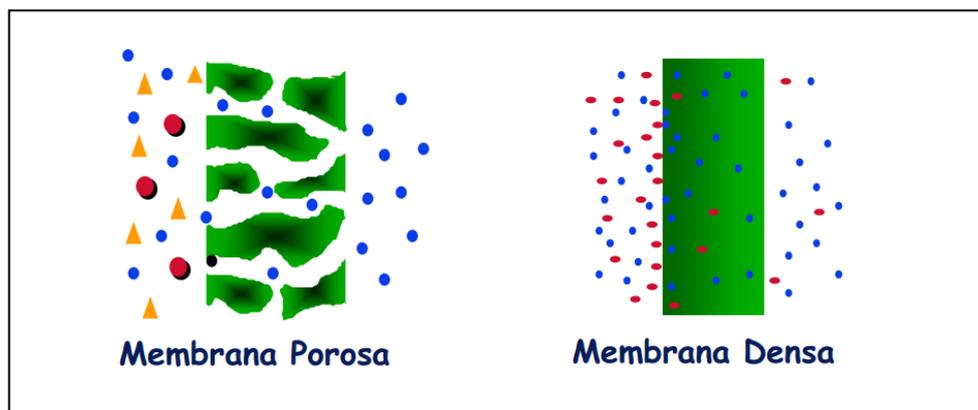


Figura 3.2 – Apresenta os tipos de morfologias das membranas (Fonte: HABERT et al., 2006).

As características da superfície da membrana que está em contato com a solução é que definem sua classificação. Dentro da classificação densa e porosa as membranas são subclassificadas em isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura.

### 3.5.2 Tipos de Membranas

Com o avanço tecnológico ocorrido ao longo dos últimos anos colocou no mercado processos alternativos de tratamento de água como, por exemplo, os processos de separação por membranas, que inclui a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração que diferencia pelo tamanho dos poros, a osmose inversa e a eletrodialise, como mostra a Tabela 3.1, bem como as dimensões de algumas espécies típicas, presentes nas correntes industriais.

Tabela 3.1 – Porosidade de membranas e pressões de operação usuais em PSM.

<b>Membrana</b>	<b>Faixa de Poros</b>	<b>Pressão (kgf/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>Microfiltração</b>	0,05µm – 5,0µm	< 2,00
<b>Ultrafiltração</b>	3,0 nm – 50,0nm	2,00 – 10,00
<b>Nanofiltração</b>	1,0nm – 4,0nm	5,00 – 41,00
<b>Osmose Inversa</b>	0,1nm – 1,0nm	8,00 – 204,00

Fonte: HABERT et al., 1997.

A partir desses processos a osmose inversa é a mais eficiente eliminando as menores partículas, que são os sais dissolvidos na água por isso somente esse processo é utilizado para tornar a água do mar própria para o consumo.

As propriedades de transporte das membranas são de fundamental importância para o destino de sua utilização. Essas propriedades compreendem o fluxo de permeado e a seletividade da membrana a um determinado componente presente na solução de alimentação.

A Figura 3.3 detalha as técnicas de separação por membranas em função do tamanho das dimensões de partículas que possam encontrar presente no meio a ser separado. Pode-se observar que à medida que o tamanho de poros da membrana diminui o gradiente de pressão necessário para realizar o processo de separação aumenta.

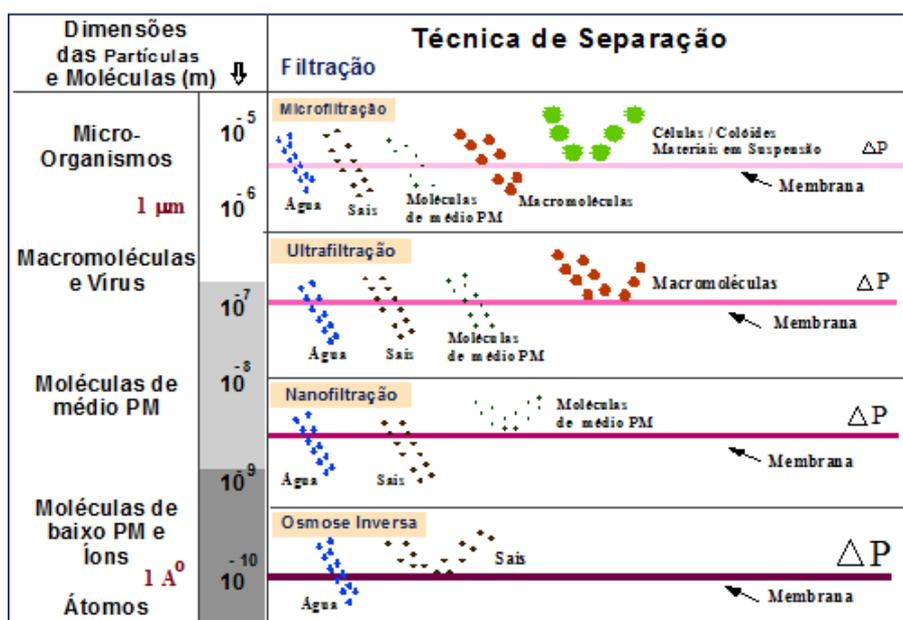


Figura 3.3 – Principais características das técnicas de separação com membranas que utilizam diferença de pressão como força motriz (Fonte: HABERT et al., 2006).

### 3.6. Membranas Cerâmicas

#### 3.6.1. Introdução

Uma membrana cerâmica pode ser descrita como uma barreira seletiva (A. J. Burggraaf, L. Cot, 1996). Os fatores de permeabilidade e de separação de uma membrana cerâmica são os dois indicadores de desempenho mais importantes. As características importantes para uma membrana cerâmica porosa são: espessura,

tamanho dos poros e sua distribuição, além da porosidade. Suas aplicações e os mecanismos de separação dependem do tamanho do poro. No entanto com relação a uma membrana cerâmica densa, o princípio de permeação e de separação é complexo.

As membranas cerâmicas também podem ser constituídas de uma ou várias camadas de um ou mais materiais diferentes exclusivamente cerâmicos. As de várias camadas geralmente tem um suporte macroporoso, uma ou duas camadas intermediárias e uma camada superior microporosa ou densa. A camada inferior fornece o suporte mecânico, enquanto que as camadas intermediárias fazem a ponte entre o suporte e a camada superficial que é onde ocorre efetivamente a separação (LI, 2007).

Estas membranas cerâmicas com várias camadas somente podem ser obtidas através de múltiplas etapas de processamento. Cada etapa envolvendo altas temperaturas de sinterização fazendo com que a fabricação dessas membranas se torne extremamente onerosas. Obviamente o que se deseja é combinar as múltiplas etapas em uma única, diminuindo o tempo e os custos de produção, com conseqüente redução de custos das membranas cerâmicas (LI, TAN e LIU, 2006).

A maioria das membranas cerâmicas comerciais é confeccionada em forma de discos, de placas ou em configuração tubular. As membranas em forma de discos ou placas, normalmente são montadas como um módulo plano, enquanto que as membranas tubulares são montadas a partir de módulos tubulares. Elementos tubulares com vários canais feitos com alumina têm sido desenvolvidos com a finalidade de aumentar a área superficial por unidade de volume, permitindo assim elementos de membranas mais compactos com grandes áreas de separação por unidade de volume (LI, 2007).

### **3.6.2. Característica das Membranas Cerâmicas**

Nos últimos anos o volume de pesquisas e desenvolvimentos de membranas cerâmicas tem passado por grandes avanços, principalmente em aplicações onde as membranas poliméricas sofrem mudanças em sua estrutura durante o processo de separação.

Existem muitas possibilidades do uso de membranas cerâmicas. Estão sendo utilizadas desde a filtração de líquidos até a permeação de gases (BURGGRAAF e

COT, 1996). Estudos estão sendo realizados sobre o transporte e separação de gases como o hidrogênio e hélio através do uso de membranas cerâmicas (SALIM, BORGES e ALVES, 2003).

O consumo desse tipo de membrana vem crescendo consideravelmente ao longo dos anos. Este crescimento de mercados se dá em virtude de uma série de vantagens que essas membranas vêm apresentando, tanto em relação aos processos clássicos de separação como destilação, centrifugação, entre outros, quanto em relação às membranas poliméricas. As membranas cerâmicas estão se tornando mais competitivas por apresentarem as seguintes características:

- Estabilidade térmica.
- Inércia química.
- Estabilidade biológica.
- Resistência mecânica.
- Facilidade de limpeza.
- Vida útil longa.
- Economia de energia.
- Seletividade.
- Separação de substâncias termolábeis.
- Simplicidade de operação.
- Ocupação de pouco espaço físico.

### 3.6.3. Matérias-Primas Para Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas

#### 3.6.3.1. Argila

Argila é um material natural de textura terrosa, de granulação fina, constituída essencialmente de argilominerais, podendo conter outros materiais que não são argilominerais (quartzo, mica, pirita, hematita, etc.), matéria orgânica e outras impurezas. Os argilominerais são os minerais característico das argilas; quimicamente são silicatos de alumínio ou magnésios hidratados, contendo em certos tipos outros elementos como ferro, potássio, lítio e outros (SOUZA SANTOS 1992).

As argilas na presença de água desenvolvem uma série de propriedades tais como: plasticidade, resistência mecânica a úmido, retração linear de secagem, compactação e tixotropia, as quais explicam sua grande variedade de aplicações tecnológicas. Os principais tipos de argilominerais são caulinita, illita e esmeractita ou montmorilonita. Em função principalmente das possibilidades de emprego tecnológico, que são influenciadas pela gênese e pela composição mineralógica do material, em muitos casos as argilas recebem designações como: ball clays, caulins, bentonitas, refratárias e Flint-clays (ABC, 2008/ BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G., 2006).

#### 3.6.3.2. Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) é um composto formado por alumínio e oxigênio. Também é conhecido como alumina, um nome usado com frequência pelos ceramistas e pela ciência dos materiais. Trata-se de um material químico de peso sintético de peso específico 3,96 g/cm<sup>3</sup>, ponto de fusão acima de 2000°C e de cor branca. É um abrasivo de alta dureza, apresentando baixa condutividade térmica e elétrica.

Na prática comercial existe uma grande variedade de tipos de alumina que recebem uma série de adjetivos, tais como: calcinada, baixa soda, hidratada, gama, tubular, eletrofundida e outras. A base para produção dessa alumina é principalmente o processo Bayer (L. Keith Hudson, Chanakya Misra, Aluminum Company of America, Anthony J. Perrotta, Aluminum Company of America, Karl Wefers, F. S. Williams, Aluminum Company of America, Alcoa Center, Pennsylvania 15069, USA), que consiste resumidamente em:

- Tratamento da bauxita com hidróxido de sódio em tanques pressurizados e aquecidos a 145 °C (digestores), resultando numa solução de aluminato de sódio e uma lama vermelha insolúvel, onde se concentram as impurezas. A lama vermelha é decantada e filtrada e a solução de aluminato de sódio é nucleada com cristais de gibbsita e resfriada, obtendo dessa forma a gibbsita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). A gibbsita é calcinada em fornos rotativos à temperatura aproximada de 1000 °C.

A alumina produzida pelo processo Bayer pode ser destinada tanto para a produção de alumínio metálico quanto para matéria prima em cerâmica. Na produção de alumina para cerâmica há necessidade de se introduzir algumas modificações no processo Bayer e no tratamento térmico (temperaturas que variam de 1250 a 1500 °C), visando principalmente reduzir o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  e controlar o tamanho e forma dos cristais que tem influência sobre as propriedades finais do produto cerâmico. Dessa forma são obtidos inúmeros tipos de óxidos de alumínio, cada um com determinadas características e campo de aplicações.

A alumina pode ser empregada para a fabricação de refratários, fibras cerâmicas e inúmeros produtos classificados como cerâmica técnica, tais como: isoladores elétricos de porcelana, placas para revestimento de moinhos e silos, elementos moedores (Esferas e cilindros), guia-fios para a indústria têxtil, camisas e pistões de bombas, bico de pulverização agrícola, tubos de proteção de termopar, selos mecânicos, parte cerâmica da vela de ignição dos automóveis, substratos para microeletrônica e outras.

No caso de aplicações que exigem aluminas isentas de impurezas, granulometria extremamente fina, tamanho e forma de grãos rigorosamente controlados, utilizam-se outras aluminas obtidas por processos químicos não convencionais. Exemplo de aplicações: tubos de alumina, translúcida para lâmpada de vapor de sódio, peças para implantes, etc.

Estudos recentes mostram aplicações de alumina no desenvolvimento de membranas cerâmicas tubulares assimétricas para aplicação em pré tratamento de água. Para tanto foram preparadas membranas cerâmicas tubulares assimétricas utilizando aluminas nacionais, de características diferentes, e um efluente sintético para avaliar o desempenho dessas membranas (FRANÇA, 2006). Membranas cerâmicas tubulares de alumina também estão sendo utilizadas para separação de água e óleo (MAIA, 2006).

### 3.6.3.3. Outros Materiais

As membranas cerâmicas podem ser preparadas basicamente a partir de quatro óxidos: óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) e, como já foi mencionado, óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), (PATERSON, 1995). Outros materiais tais como mulita e cordierita também têm sido citados na preparação de membranas cerâmicas (BURGGRAAF e COT, 1996; ZHOU et al, 2004).

Estudos recentes mostram membranas de alumina e de zircônia que passaram por processo de modificação com objetivo de torná-las densas e permeáveis e assim, utilizá-las em processos de pervaporação para separação de álcool/água. Para isto foram utilizados dois polímeros: o polidimetilsiloxano e o polimetacrilato de metila. As membranas assim modificadas apresentaram características hidrofílicas (TAVARES, 2000).

## CAPÍTULO III

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo trata da descrição dos materiais e métodos aplicados ao desenvolvimento da parte experimental desta pesquisa.

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES) em conjunto com o Laboratório de Membranas Cerâmicas (LABCEM), ambos pertencentes a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Nestes laboratórios vêm sendo desenvolvido projeto de pesquisa no tratamento de águas oleosas (água produzida) a partir de membranas cerâmicas visando o reuso da água produzida na produção de vapor para reinjeção nos poços de petróleo, entre outros fins, bem como o descarte adequado atendendo as normas do CONAMA, 2008.

Foi desenvolvida uma metodologia para dimensionamento de um sistema automático de separação com membrana cerâmica, acionado manualmente no painel do sistema através de comandos elétricos e/ou via IHM (*Interface Homem Máquina*) touch screen via protocolo de comunicação de dados *RS-485* para uma rede local, como também possui um protocolo de comunicação de dados *Ethernet* para realizar a captura online de dados operacionais e/ou do desempenho do sistema. Para tanto, o trabalho foi realizado em duas fases:

1. Caracterização e avaliação do desempenho das membranas cerâmicas em um sistema de bancada e seus aspectos para desenvolver um sistema com automação de separação água/óleo com membranas cerâmicas.
2. A partir das características obtidas no sistema de bancada, foi desenvolvido o projeto hidráulico e elétrico, e realizado a montagem do sistema com automação para atender as necessidades operacionais na separação água/óleo com membranas cerâmicas. Com o desenvolvimento do sistema com automação determinou o desempenho a partir das variáveis de processo.

O diagrama mostrado na Figura 4.1 apresenta as etapas preliminares do presente trabalho de pesquisa.

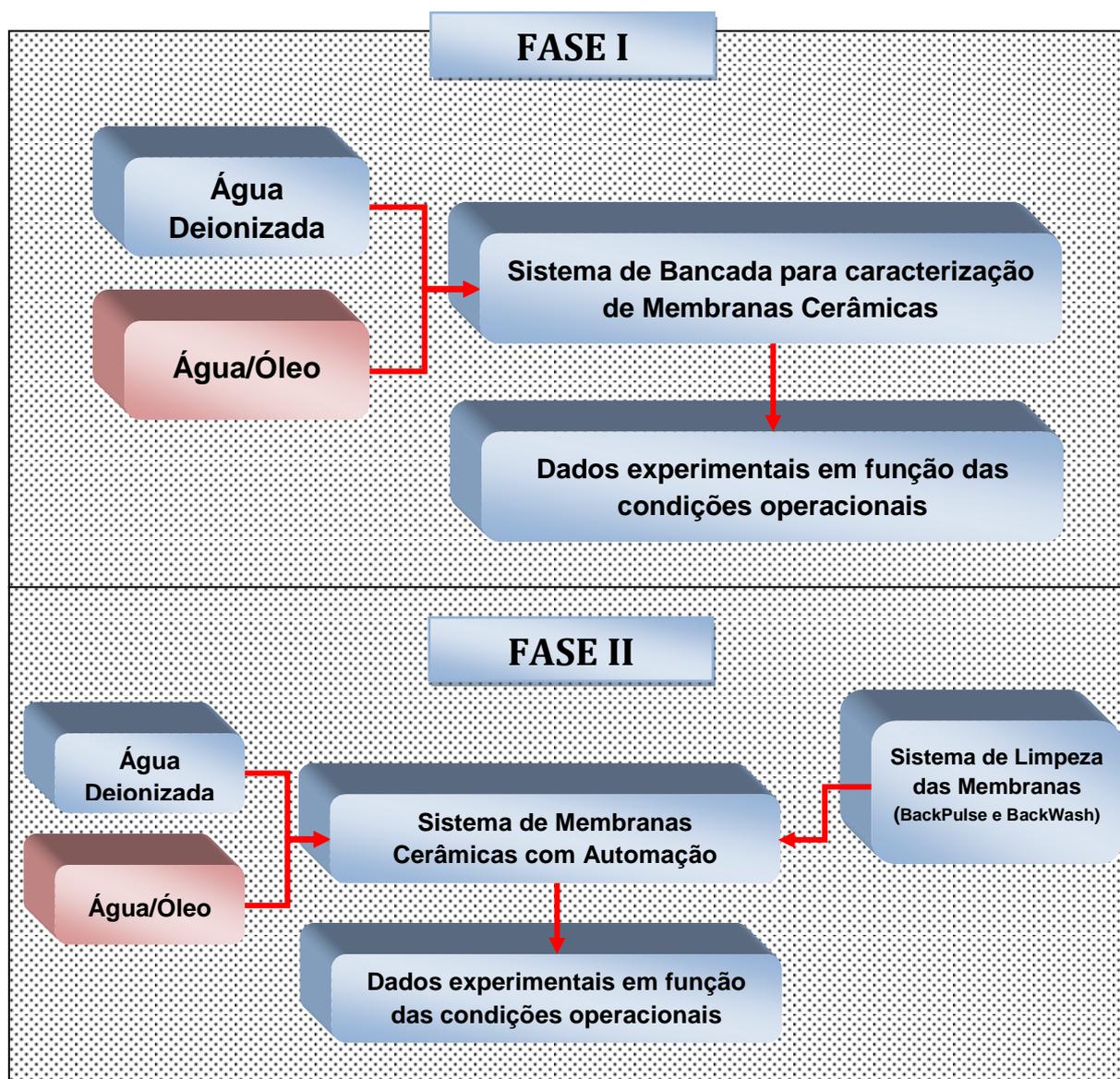


Figura 4.1 – Diagrama das atividades desenvolvidas nas fases I e II.

#### 4.1 FASE I – SISTEMA EM ESCALA DE BANCADA

Os experimentos com sistema em escala de bancada foram realizados em duas etapas: ensaios com água deionizada e ensaios com efluente sintético (emulsão óleo/água/emulsificante).

## 4.1.1 Efluente Sintético

### 4.1.1.1 Preparo dos Efluentes Sintéticos (Emulsões)

Os efluentes sintéticos (emulsões) foram preparados com as seguintes condições: água deionizada, concentração de petróleo bruto 20 mg/L, com concentração de emulsificante fixada, e sem variação no modo de preparo (tempo e velocidade de dispersão).

As emulsões foram preparadas a partir da pesagem do óleo bruto em um becker de 1 L. Os emulsificantes (tensoativos) foram pesados em outro becker e adicionado 1 L água deionizada com agitação por 1 minuto e, então transferido para o becker com óleo cedido pela PETROBRAS/CENPES sendo fixadas tempo de dispersão 5 minutos e com velocidade de 14.000 rpm, suficiente para a formação das emulsões.

As emulsões foram preparadas com auxílio de um equipamento de dispersão de alta velocidade, Ultra-Turax T-18 basic, fabricado por IKA ® Works, mostrado na Figura 4.2.



Figura 4.2 - Imagem do dispersor Ultra – Turax T-18 basic.

#### 4.1.1.2 Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG)

Para determinar a concentração de óleo na fase dispersa, utilizou-se medidas de absorvância em espectrofotômetro UV/Vis (comprimento de onda,  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ), modelo LIBRA S60 (versão 5504 V1.0.3), fabricado por BIOCHROMN.

A determinação do TOG na emulsão água/óleo se faz a partir da extração do óleo na fase dispersa utilizando a técnica de extração por solvente orgânico. A substância para realiza a extração foi o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), um solvente miscível em óleos e graxas.

Na Figura 4.3 pode ser observado o espectrofotômetro utilizado para as



análises de TOG.

Figura 4.3 – Espectrofotômetro UV/Vis utilizado para determinação do teor de óleos e graxas.

Inicialmente foi construída uma curva de calibração para mostra a proporcionalidade entre as medidas de absorvância versus concentração de óleo em  $\text{mg/L}$ , conforme apresentado na Figura 4.4.

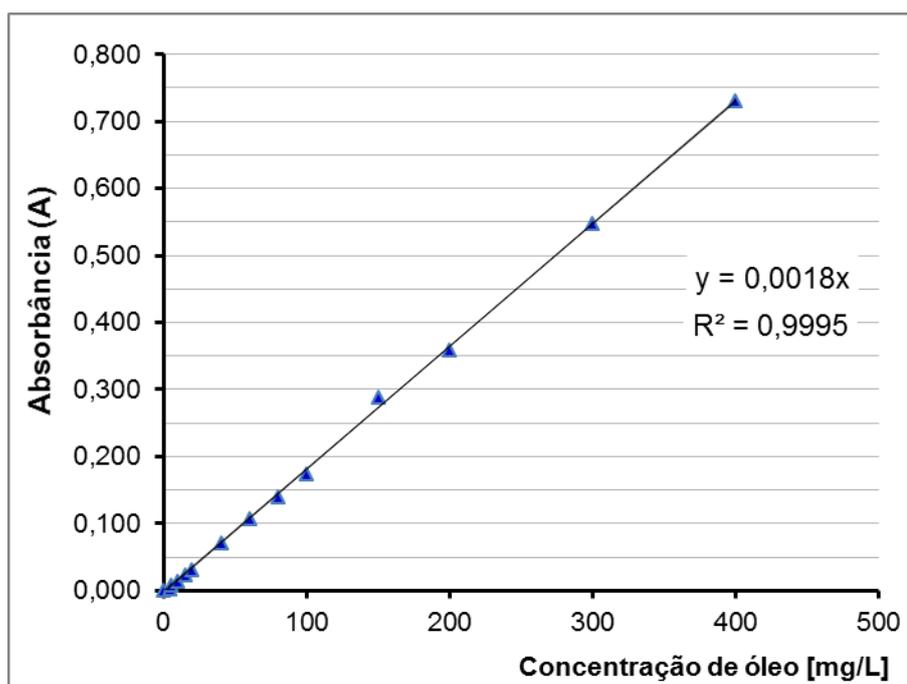


Figura 4.4 – Curva de calibração para determina a concentração de óleo nas amostras.

Na preparação da curva de calibração, pesou-se com exatidão 0,1 g de petróleo bruto em uma balança analítica, e preparou-se 100 mL de solução com clorofórmio, com o intuito de preparar uma solução de 1000 mg/L de óleos. A partir desta solução foram realizadas diferentes diluições e determinadas as suas respectivas absorbâncias para gerar a curva de calibração. E tendo o clorofórmio puro como o solvente de ajuste de 100% T do equipamento.

Conforme a metodologia cedida pelo CENPES/PETROBRAS os procedimentos para extração de óleo na amostra estão descritos abaixo:

Realiza-se a coleta da amostra em erlenmeyer de 100 mL (o volume da amostra pode variar entre 20 – 50 mL), em seguida é transferida para um balão de separação de 500 mL, onde o erlenmeyer de coleta é lavado com aproximadamente 20 mL de clorofórmio e transferido para o balão de separação. Com isso, inicia-se a extração do óleo a partir da lavagem da amostra com o clorofórmio, no balão de separação podem ser observadas duas fases: a fase inferior contendo clorofórmio e óleo, e a fase superior contendo a água da amostra. A cada lavagem a fase inferior é transferida para um balão volumétrico de 100 mL, e passando pelo funil com papel de filtro contendo aproximadamente 3 g de sulfato de sódio, este procedimento é reproduzido até que o clorofórmio na fase inferior esteja incolor evidenciando a extração completa do óleo na amostra. No balão volumétrico adiciona-se clorofórmio

até o menisco, e realiza-se a homogeneização do balão. Transfere-se uma alíquota para a célula de quartzo (cubeta) para realizar a leitura no espectrofotômetro, no comprimento de onda de 400 nm. O volume de água restante no balão de separação é transferido para uma proveta para leitura do volume, o teor de óleos e graxas foi calculado a partir da equação 1.

$$\text{TOG}_{\text{mg/L}} = \frac{[C_{\text{CC}}] \times V_{\text{B}}}{V_{\text{P}}} \quad (1)$$

onde,

$C_{\text{CC}}$  é a concentração de óleo na curva de calibração;

$V_{\text{B}}$  é o volume do balão volumétrico;

$V_{\text{P}}$  é o volume da proveta.

#### 4.1.2 Membranas Cerâmicas

A título de conhecimento durante desse trabalho foi inaugurado em março de 2012 o Laboratório de Membranas Cerâmicas da Universidade Federal de Campina Grande através do projeto intitulado, “*Avaliação em escala de bancada de sistema de tratamento de águas oleosas constituindo de membranas cerâmicas*”, o qual foi financiado pela Petrobras S.A. Esse laboratório vem sendo o ponto de apoio no desenvolvimento de diferentes tipos de membranas cerâmicas, em termos de composições e perfis estruturais.

As membranas foram extrusadas no LABCEM e a princípio foi caracterizadas com água deionizada para diferentes gradientes de pressão para em seguida serem estudadas com água oleosas.

##### 4.1.2.1 Caracterização física das membranas cerâmicas

As membranas cerâmicas utilizadas para realizar os experimentos foram confeccionadas pelo LABCEM. Os principais materiais para a preparação das membranas foram a  $\alpha$ -alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) cedida pela empresa Treibacher Schleifmittel Brasil Ltda, e argila plástica, proveniente do município de Boa Vista – PB.

Para a realização dos experimentos nos dois sistemas: bancada como automático foi utilizada uma membrana tubular  $\alpha$ -alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que apresenta tamanho de poros médios de  $1,0 \mu\text{m}$  denominada de MP0225, e está representada na Figura 4.5.

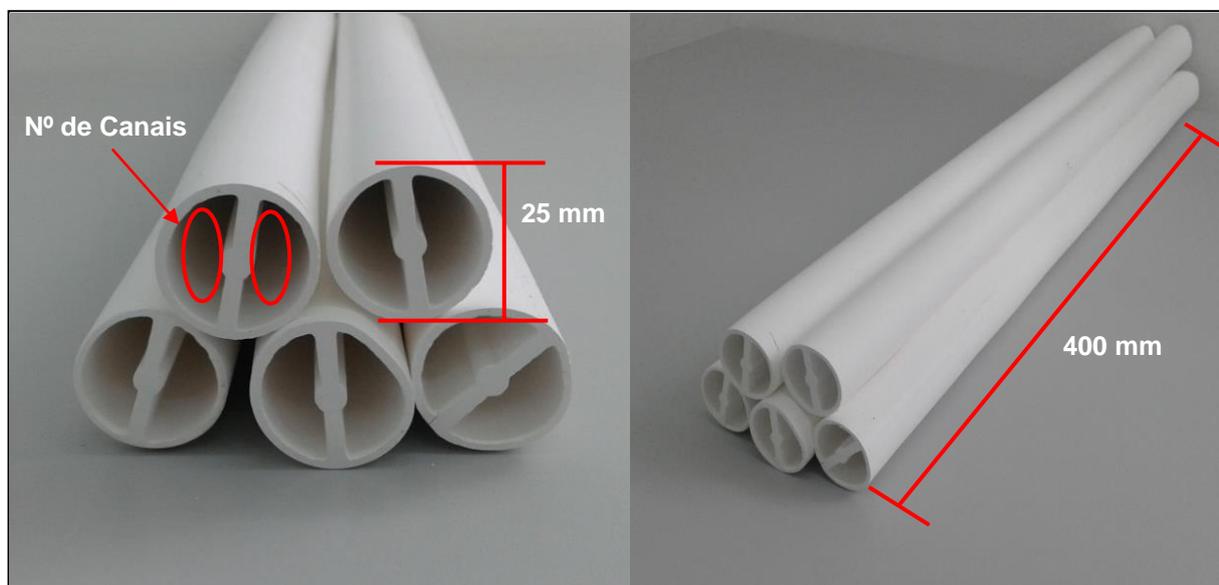


Figura 4.5 – Membranas MP0225 utilizadas nos sistemas de separação óleo/água.

A referência MP0225 descreve o design da membrana, onde 02 é o número de canais internos e 25 é o diâmetro externo (mm) das membranas. Os módulos de permeação possuem comprimento de 400 mm e área ativa de permeação de  $250 \text{ cm}^2$ .

#### 4.1.2.2 Caracterização morfológica das membranas cerâmicas

##### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microestrutura da membrana cerâmica MP0225 foi obtida a partir da microscopia eletrônica de varredura visando poder observar suas características como: homogeneidade, formação de trincas e poros. O MEV utilizado possui as seguintes características:

- Amplitude máxima da diferença de potencial aplicada é 30 kV;
- Faixa de magnitude: 15 a 300.000x.

## Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio

O ensaio de porosimetria de intrusão de mercúrio é uma técnica que permite a análise de uma larga faixa de poros ( $0,003\mu\text{m}$  a  $360\mu\text{m}$ ), além disso, fornece outras informações relativas à estrutura da amostra que permite uma caracterização física precisa. Entre os dados resultantes da porosimetria, os principais são: porosidade percentual, volume total dos poros e distribuição do tamanho dos poros de acordo com o volume ocupado. As porosimetrias foram executadas em um porosímetro de mercúrio modelo AutoPore III da marca Micromeritics Corp, da UAEMA/UFCEG.

### 4.1.3 Descrição do Sistema de Bancada

O sistema é constituído basicamente por um permeador com 40 cm de comprimento, um motor de 1/2 CV acoplado a uma bomba de alta pressão PROCON deslocamento positivo (modelo 103A100F31), que promove a circulação do efluente pelo sistema, medidores de pressão, válvulas de pressurização, válvulas de drenagem, e uma balança analítica para determinar a massa do permeado. O sistema de permeação em escala bancada está representado na Figura 4.6.

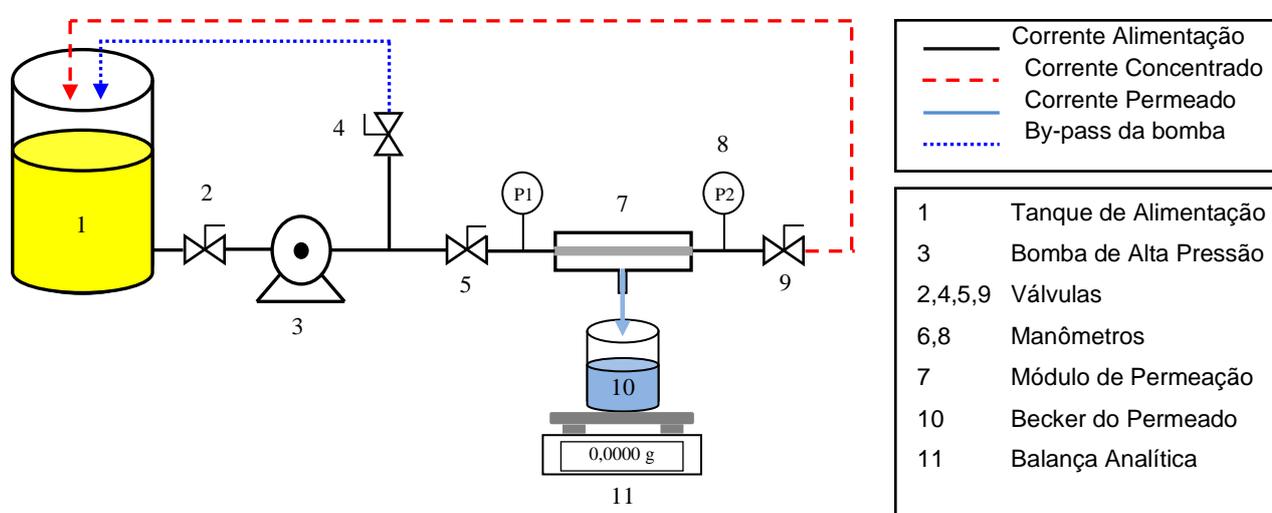


Figura 4.6 – Esquema da malha hidráulica utilizado no sistema de separação com membrana cerâmica em escala de bancada.

### 4.1.4 Condições Operacionais

Para os experimentos de bancada foram definidos os seguintes parâmetros: variação de pressão 1 a 4  $\text{kgf/cm}^2$ , a concentração da emulsão água/óleo foi fixada 20  $\text{mg/L}$ , o STD e SST é aproximadamente 5.000 e 250  $\text{mg/L}$ , respectivamente.

#### 4.1.5 Variáveis Analisadas

Foram analisados o fluxo de permeado e a rejeição das membranas cerâmicas à fase dispersa. O fluxo de permeado foi calculado a partir da Equação 2. Antes de iniciar a permeação com as membranas MP0225 com o efluente sintético, foi caracterizada com água deionizada para determinar o comportamento do fluxo da membrana cerâmica com solvente puro.

$$J_P = \frac{V_P}{A \cdot t} \quad (2)$$

onde,

$J_P$  é o fluxo do permeado (L/m<sup>2</sup> h);

$V_P$  é o volume do permeado (L);

$A$  é a área efetiva da membrana (m<sup>2</sup>);

$t$  é o tempo de amostragem (h).

Para determinação do volume do permeado no sistema de separação em escala de bancada utilizou-se uma balança analítica para obter a massa e realizar o cálculo do volume a partir densidade e temperatura do fluido do sistema.

Após caracterização da membrana com água deionizada, realizaram-se a separação com membrana cerâmica em emulsões água/óleo e determinou-se fluxo do permeado. Ao mesmo tempo, o volume coletado para determinação do fluxo do permeado eram separadas amostras para determinar a qualidade da água. A rejeição da fase dispersa foi calculada a partir da Equação 3.

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

onde,

$R$  é a rejeição da membrana a fase dispersa;

$C_A$  e  $C_P$  são as concentrações da alimentação e do permeado, respectivamente.

## 4.2 FASE II – SISTEMA COM AUTOMAÇÃO

Na Figura 4.7 apresenta o diagrama de todo o processo de desenvolvimento da Fase II.

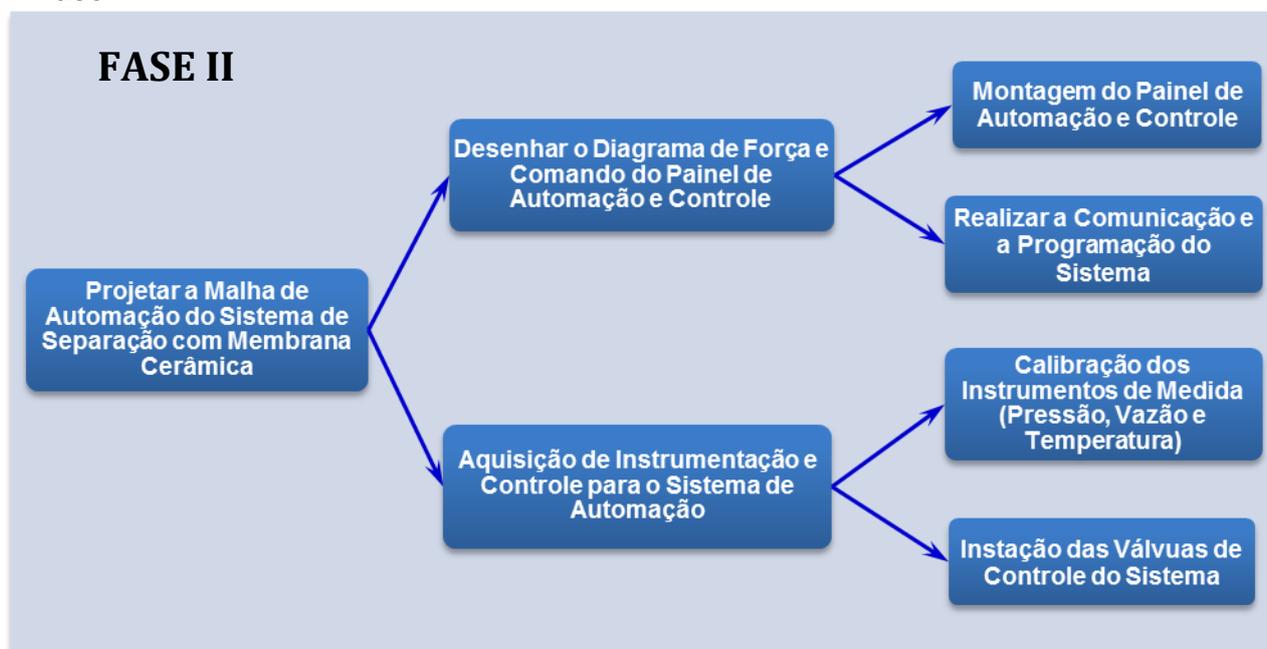


Figura 4.7 – Diagrama das atividades executadas na Fase II.

A partir dos ensaios em escala de bancada foi observada a influência do óleo na redução do fluxo do permeado e o comportamento do sistema no processo de permeação. Com isso, construiu-se um diagrama para o sistema automático de separação com membranas cerâmicas, com o intuito de corrigir e/ou reduzir os efeitos no tratamento de águas oleosas, o fluxograma do sistema com automação está representado na Figura 4.8.

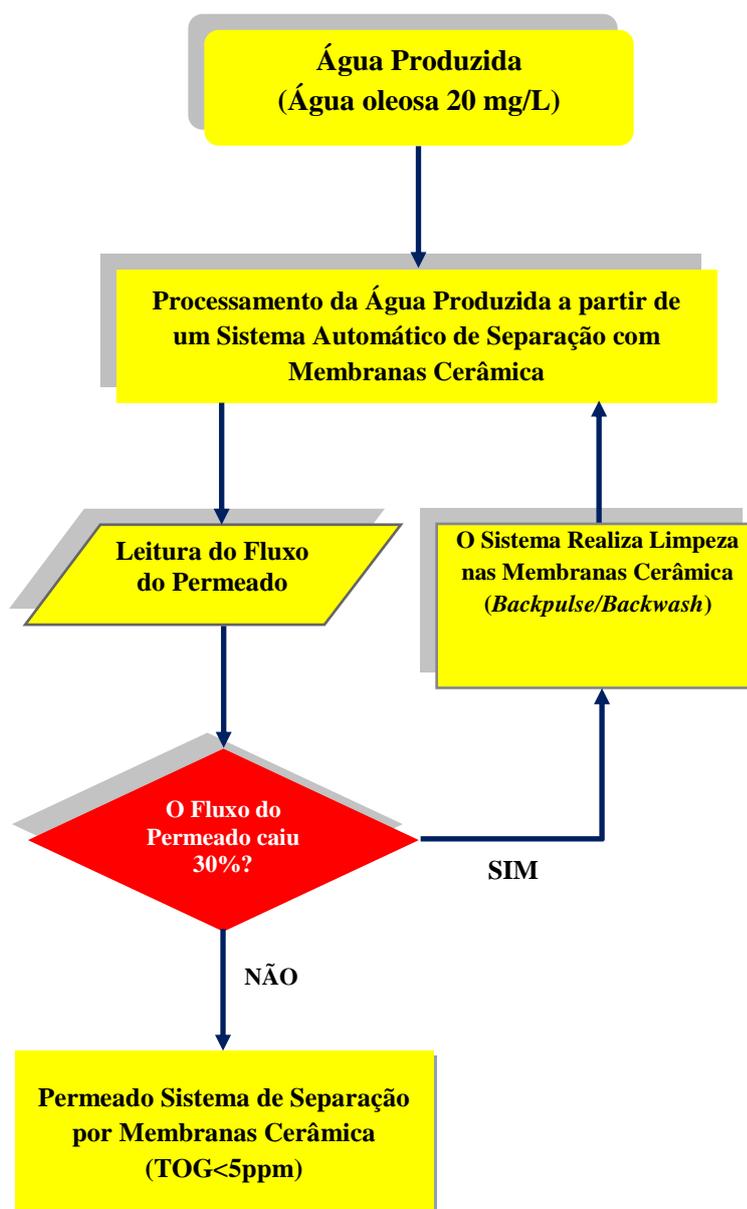


Figura 4.8 – Fluxograma do sistema com automação para o processo de separação com membranas cerâmicas.

#### 4.2.1 Descrição do Sistema com Automação

O sistema automático é constituído por 4 módulos de permeação o mesmo utilizado no sistema de bancada.

O sistema automático oferece versatilidade para investigar a variação dos principais parâmetros: pressão transmembrana (PTM), velocidade tangencial ( $u$ ), regime de escoamento e fluxo das duas correntes de saída da membrana cerâmica.

Na Figura 4 observar os principais componentes do sistema piloto: os tanques TQ01, TQ02 e TAQ01 são de alimentação, permeado e aquecimento do banho de limpeza, respectivamente; compressor COMP01 para produzir Ar comprimido como agente de limpeza; a bomba de alta pressão PU01 é responsável por fazer escoar o fluido sintético com diferentes velocidades tangenciais e pressão; a bomba centrífuga PU02 realiza fluido de limpeza quando necessário; transdutores de fluxo e pressão das correntes do permeado (FT01 e PT01) e concentrado e (FT02 e PT02); válvulas manuais VM01, VM02, VM03, VM04, VM05 para drenagem e pressurização do sistema: e válvulas solenoides normamente abertas (NO: VS02, VS03, VS04, VS05) e fechadas (NC: VS01, VS06, VS07, VS08, VS09). O sistema com automação para o processo de separação água/óleo está apresentado na Figura 4.9 e foto do sistema na Figura 4.10.

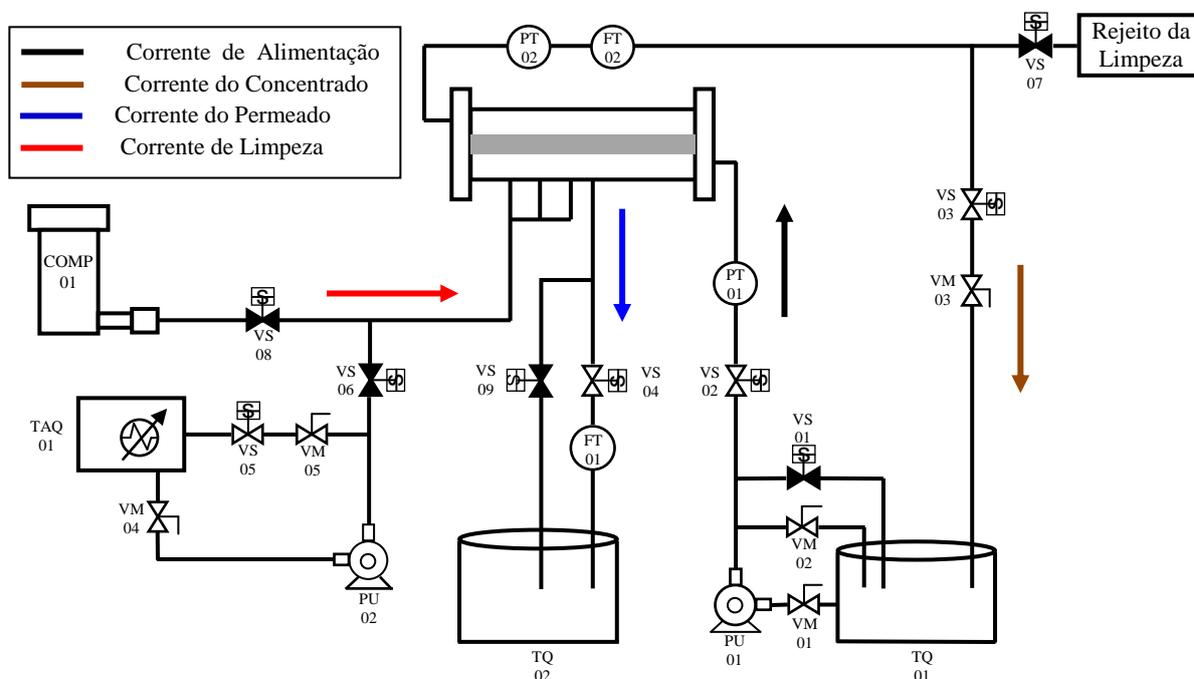


Figura 4.9 – Esquema da malha hidráulica do sistema com automação para processo de separação com membranas cerâmicas.



Figura 4.10 – Sistema com automação para processos de separação água/óleo com membranas cerâmicas.

### 4.2.3 Variáveis Analisadas

O sistema com automação foi caracterizado a partir da membrana MP0225 com água deionizada, após estes ensaios realizaram-se a separação com membrana cerâmica em emulsões água/óleo e determinou-se fluxo do permeado.

Nos experimentos do sistema com automação foi avaliado o desempenho em função da eficiência da membrana cerâmica no tratamento de águas oleosas utilizando as mesmas variáveis analisadas no sistema de bancada, fluxo de permeado e rejeição da fase dispersa.

Ainda no sistema automático foi avaliado o desempenho dos processos de limpeza tanto para *backpulse* como para *backwash*, as descrições destes processos estão no item 4.2.3.

#### 4.2.4 Limpeza no Sistema com Automação

As limpezas realizadas nas membranas no sistema automático tiveram como agentes de limpeza a injeção de *Ar comprimido*, água quente (com temperatura de 60°C), e uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com pH 12, no sentido contrário ao do fluxo de permeação (*backpulse/backwash*) no intuito de remover o óleo na superfície e no interior dos poros da membrana, e obter a recuperação no fluxo do permeado. A limpeza realizada com *backpulse* dá-se através da injeção de gás ou vapor, enquanto para o *backwash* refere-se na injeção de líquidos como agente de limpeza.

#### 4.2.5 Automação do Sistema de Separação com Membranas Cerâmicas

Devido aos problemas enfrentados pertinentes ao processo de separação com membranas cerâmicas, e na busca por maior eficiência e eficácia nas atividades executadas. A aplicação de ferramentas de automação nos processos é um dos grandes aliados para o alcance destes resultados.

##### 4.2.5.1 Projeto e Montagem do Painel de Automação e Controle

Para o sistema com automação para o processo de separação água/óleo com membranas cerâmicas foi realizado um projeto de um painel elétrico (esquema elétrico de automação e controle – Anexo1), tendo no seu interior uma distribuição de controle do sistema propriamente dito. O sistema em estudo está dividido em duas plataformas de controle manual e automático:

##### **Controle Manual**

Este sistema foi projetado para ser operado no modo manual/automático, para realizar a automação do sistema de separação água/óleo, necessitou-se de uma chave seletora de duas posições, onde através desta chave escolhe-se o modo de operação, conforme mostrado na Figura 4.11. A partir da seleção da chave no modo manual todos os comandos serão realizados pelo operador, nesta situação algumas variáveis do processo são fixadas.

Ainda na Figura 4.11 pode-se observar as botoeiras de acionamento dos motores, ativação do processo de separação, e botoeiras de liga e desliga o sistema,

estes procedimentos são realizados quando o sistema está no modo manual cabendo ao operador apenas monitorar as variáveis de medidas.



Figura 4.11 – Painel com botoeiras e chaves de seletoras para o controle manual do sistema de separação.

### Controle Automação

Na posição de automático, o sistema possui uma lógica interna no controlador lógico programável – CLP Delta onde possibilita o controle da planta independente de qualquer operador, ou ainda que um operador controle remotamente as variáveis de controle e monitoramento do processo via IHM *touch screen* (Interface Homem Máquina). A Figura 4.12 mostra o CLP instalado com slots de IO (*input e output*) e de interface de comunicação.

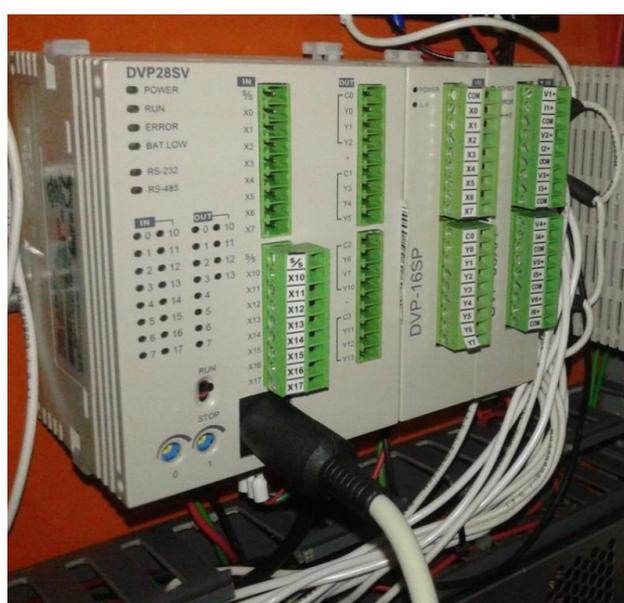


Figura 4.12 – Controlador lógico programável da Delta DVP28SV, programado para atender o processo de separação com membranas cerâmicas.

O monitoramento das variáveis de medidas e controle foi desempenhado através da IHM onde está apresentada na Figura 4.13. As variáveis de medidas são: vazões do permeado e do concentrado, pressões de alimentação e concentrado. A partir da interface pode se efetua o controle de algumas variáveis para que o sistema possa ser estudado e avaliado o seu desempenho no processo.



Figura 4.13 – IHM *touch screen* para monitoramento e controle do sistema.

Para o sistema com automação necessitou-se de um módulo de aquisição e registro de dados (*fieldlogger da empresa NOVUS*) de variáveis analógicas, digitais e outros. Foi utilizado um equipamento de alto desempenho e conectividade, apresentado na Figura 4.14.

Sua interface *RS-485* opera com o protocolo Modbus RTU e pode ser configurada como mestre ou escravo, o que permite a aquisição de até 64 canais externos para registro. Possui uma interface USB para conectar a um computador (configuração, monitoramento ou coleta) e outra para conectar a um pen drive (coleta). Com memória básica para 512k registros, permite ainda expansão por cartão SD.



Figura 4.14 – *FieldLogger* da NOBUS para registro e aquisição de dados da variáveis de controle do sistema.

### Inversor de Frequência

Para o universo da automação, os inversores de frequência são de extrema importância neste ramo. Este equipamento DELTA modelo VFD-E (Figura 4.15) agrega em si um alto grau de automação. Os inversores de frequência nada mais são do que um equipamento eletrônico capaz de desempenha o controle de velocidade de motores de indução trifásicos.



Figura 4.15 – Inversor de frequência (DELTA modelo VFD-E).

No sistema em estudo dispõe de um motor bomba de alta pressão trifásica (fabricante DACOR) responsável pelo escoamento o fluido sintético no interior da membrana com diferentes velocidades tangenciais e pressão, isso deve se ao inversor de frequência no controle de velocidade do motor PU01. O controle de velocidade do motor bomba é realizado na IHM (Figura 4.13), tendo a variação de velocidade de 800 – 1800 rpm.

Todas as variáveis do sistema de separação com membranas cerâmicas estão monitoradas por instrumentos que foram selecionados a partir das necessidades do sistema, facilidade de instalação e manutenção. Todos os elementos sensores, instrumentos e equipamentos utilizados no sistema com automação estão descritos na tabela 4.1 e apresentados na Figura 4.16 a 4.20.

Tabela 4.1 – Lista com o detalhamento de sensores, instrumentos, e equipamentos instalados.

Símbolo no Sistema	Tipo de Sensor ou equipamento	Descrição
PT01	Transdutor de Pressão	Sensor de Pressão HUBA Control modelo 5436, 0 a 10 Bar, saída de 4-20 mA
PT02	Transdutor de Pressão	Sensor de Pressão HUBA Control modelo 5436, 0 a 10 Bar, saída de 4-20 mA
FT01	Transdutor de Vazão	Sensor de Vazão GF SIGNET 3-2000-21, saída a pulso, alimentação 5-24 VC
FT02	Transdutor de Vazão	Sensor de Vazão Ultrassônico TUF-2000M-TM-1, saída de 4-20 mA
VS02, 03, 04, 05	Válvula Solenoide NO	Válvulas Solenoides SM 1/2", alimentação 24 VCC
VS01, 06, 07, 08, 09	Válvula Solenoide NC	Válvulas Solenoides PARKER 1/2", alimentação 220 VAC
VM01, 02, 03, 04, 05	Válvula Manual	Válvulas de Esfera 1/2" extremidade rosca NPT
PU01	Bomba de Alta Pressão	Motor WEG 2CV, bomba DANCOR de 20 estágios, trifásico 380 V.
PU02	Bomba Centrífuga	Motor bomba de 1/2 CV, monofásico 220 VAC
COMP01	Compressor	Compressor PUMA 4 CV, pressão Max.10 Bar, vazão de 20 PCM, monofásico.
TAQ01	Tanque de aquecimento	Banho Aquecedor MARCONI c/ agitação modelo 150, alimentação 220 VAC

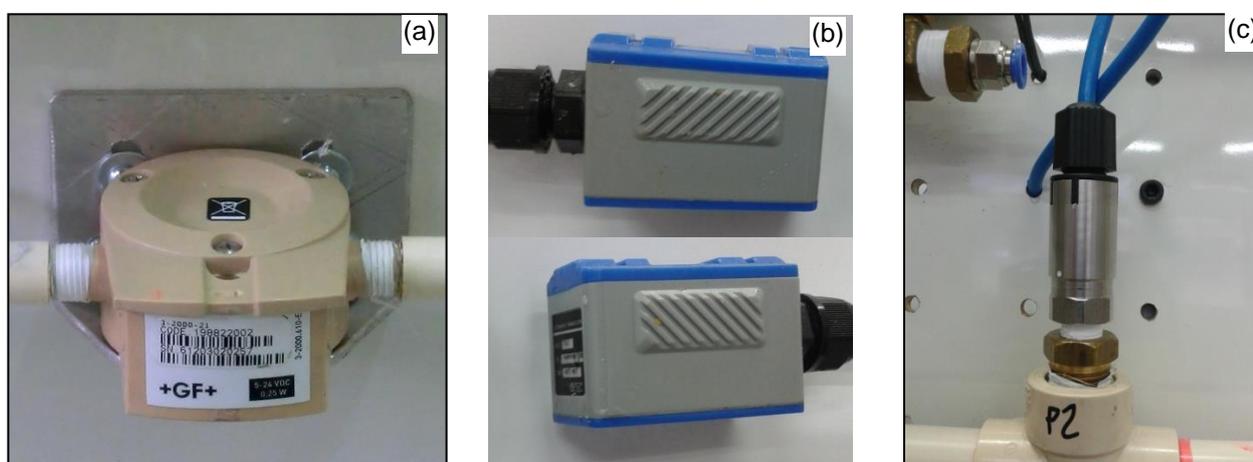


Figura 4.16 – Elementos sensores para vazão (a) e (b), e pressão (c).

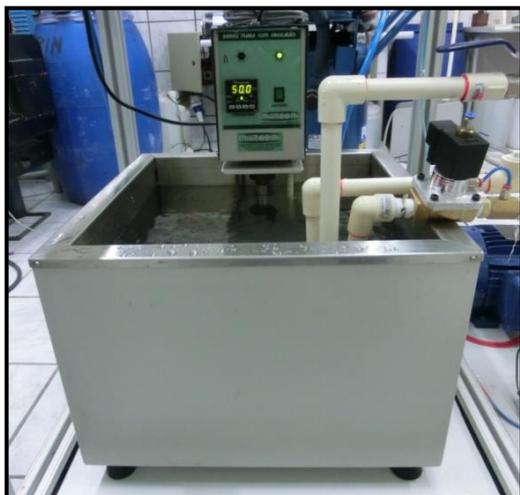


Figura 4.17 – Banho aquecedor utilizado no processo de limpeza (*backwash*).



Figura 4.18 – Válvulas solenoides.



Figura 4.19 – Compressor de Ar comprimido utilizado no processo de limpeza (*backpulse*).



Figura 4.20 – Motores bombas utilizados no sistema com automação para separação água/óleo com membranas

## CAPÍTULO IV

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 5.1 Caracterização morfológica das membranas cerâmicas

##### 5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias, obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura, referente à membrana cerâmica MP0225 estão mostradas nas Figuras 5.1 e 5.4, respectivamente.

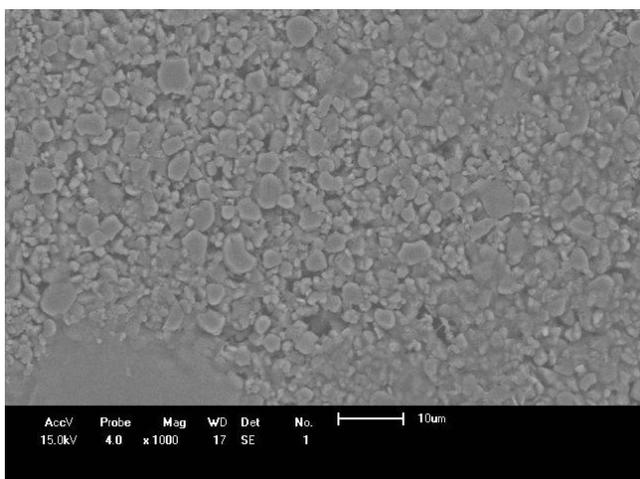


Figura 5.1 - Micrografia da membrana cerâmica (centro) considerando a magnitude de 1000x.

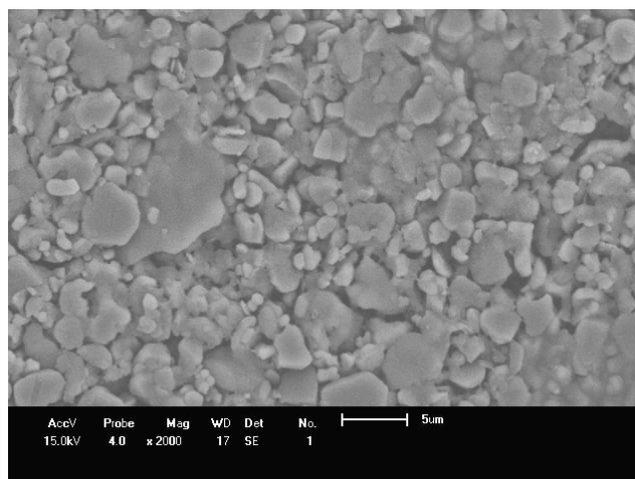


Figura 5.2 - Micrografia da membrana cerâmica (centro) considerando a magnitude de 2000x.

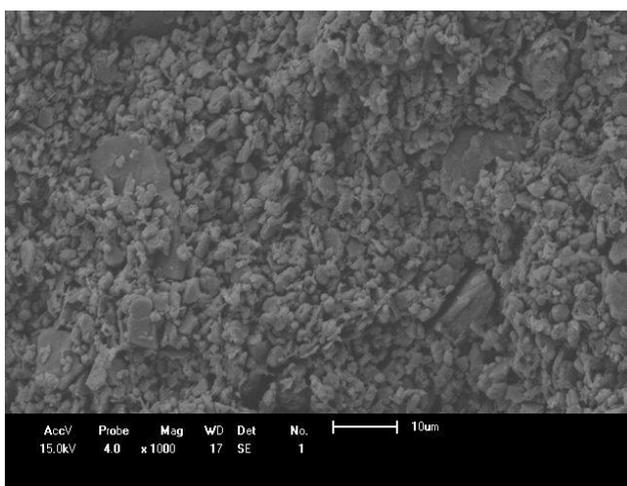


Figura 5.3 - Micrografia da membrana cerâmica (borda) considerando a magnitude de 1000x.

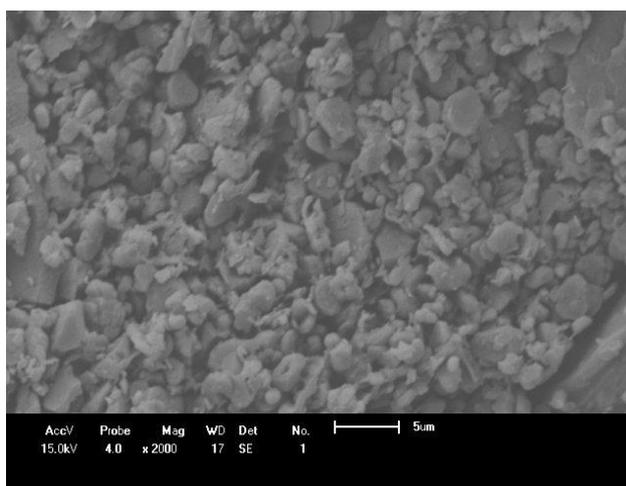


Figura 5.4 - Micrografia da membrana cerâmica (borda) considerando a magnitude de 2000x.

De acordo com as micrografias (Figuras 5.5 e 5.6) da membrana cerâmica verifica-se uma microestrutura heterogênea com regiões de grãos grandes e regiões de grãos pequenos de formas irregulares. De uma forma geral, a membrana cerâmica mostra-se de forma compacta com ausência de trincas ou defeitos superficiais, uma estrutura porosa e uniforme evidenciando que a formação da membrana cerâmica foi obtida com sucesso.

### 5.1.2 Porosimetria pelo Método de Intrusão de Mercúrio

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram intrusão de mercúrio e intrusão diferencial versus diâmetro médio dos poros formado na membrana obtida com alumina da Treibacher.

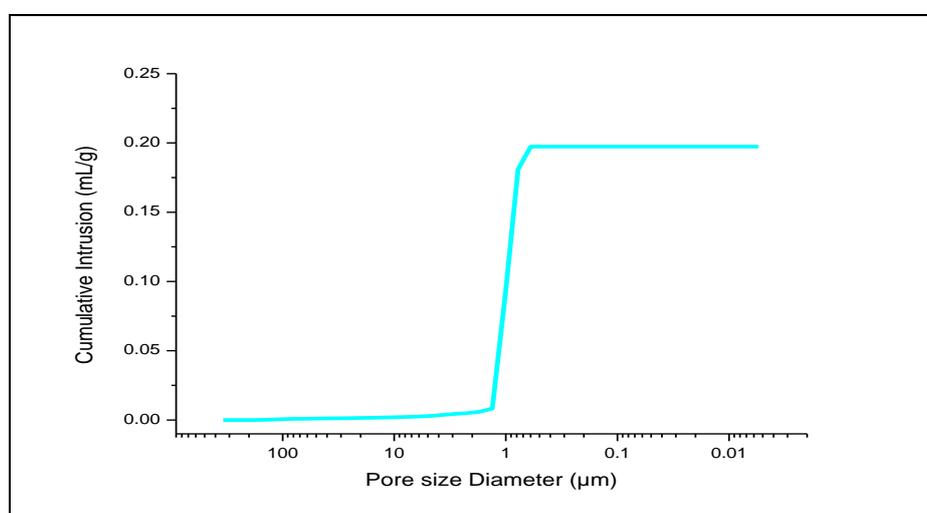


Figura 5.5 – Intrusão de mercúrio versus diâmetro médio dos poros formado membrana obtida com alumina da Treibacher.

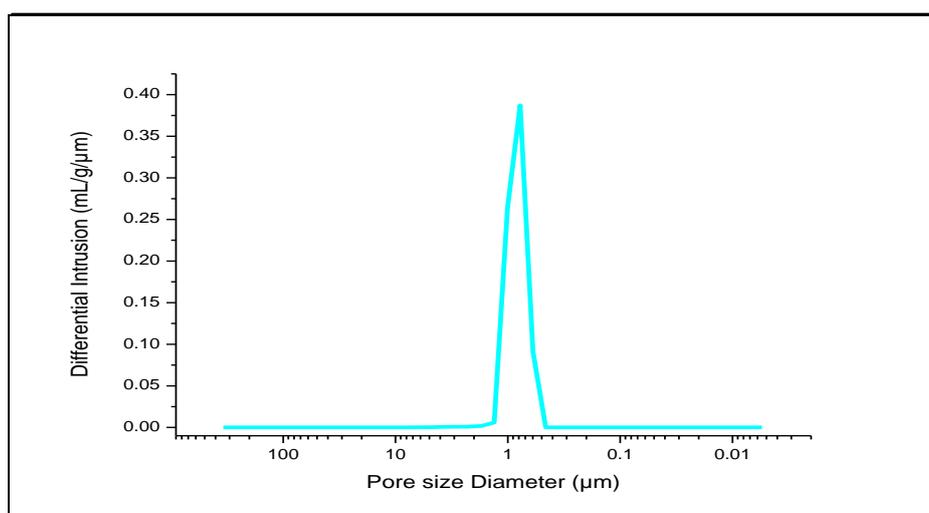


Figura 5.6 - Intrusão diferencial de mercúrio versus diâmetro médio dos poros formado membrana obtida com alumina da Treibacher.

As Figuras 5.5 e 5.6 mostram intrusão de mercúrio e intrusão diferencial versus diâmetro médio dos poros formado na membrana obtida com alumina da Treibacher, onde verifica-se uma distribuição bastante estreita de tamanhos de poros, em torno de  $1\mu\text{m}$ . De acordo ainda com estes resultados a membrana apresentou uma porosidade de 26-28%.

## 5.2 Sistema de bancada

### 5.2.1 Medidas de fluxo da membrana MP0225 com Água Deionizada

Nesta seção são apresentadas e discutidas as curvas de caracterização do fluxo do permeado com água deionizada para membrana MP0225, para diferentes pressões (1 a 4  $\text{kgf/cm}^2$ ) atuando como força motriz. Os experimentos foram realizados por meio de escoamento tangencial.

Para determinação dos fluxos permeados ( $J_p$ ) através da membrana, foram utilizados os seguintes valores:  $A = 0,025 \text{ m}^2$  (área ativa da membrana);  $L = 0,35 \text{ m}$  (comprimento útil da membrana) e  $D = 0,0243 \text{ m}$  (diâmetro da membrana).

Os resultados dos fluxos de permeação com água deionizada para a membrana cerâmica MP0225, estão mostradas nas Figuras 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10, respectivamente.

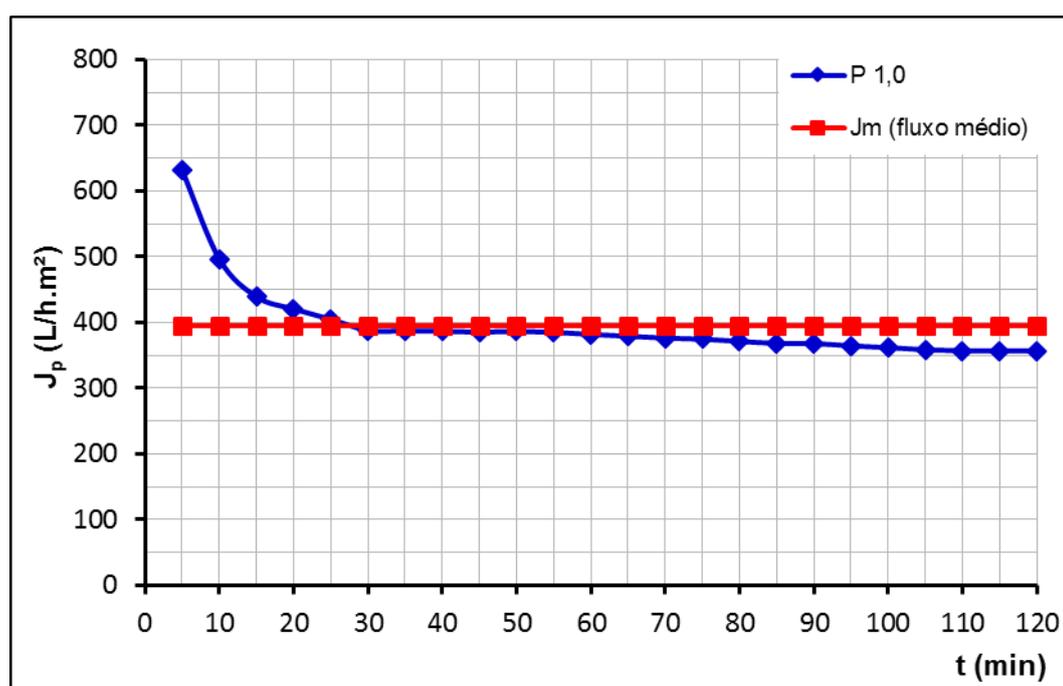


Figura 5.7 – Variação do  $J(\text{L/h.m}^2)$  do permeado com água deionizada em função do tempo (min),  $T(^{\circ}\text{C})=25-26$ , membrana MP0225,  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$ .

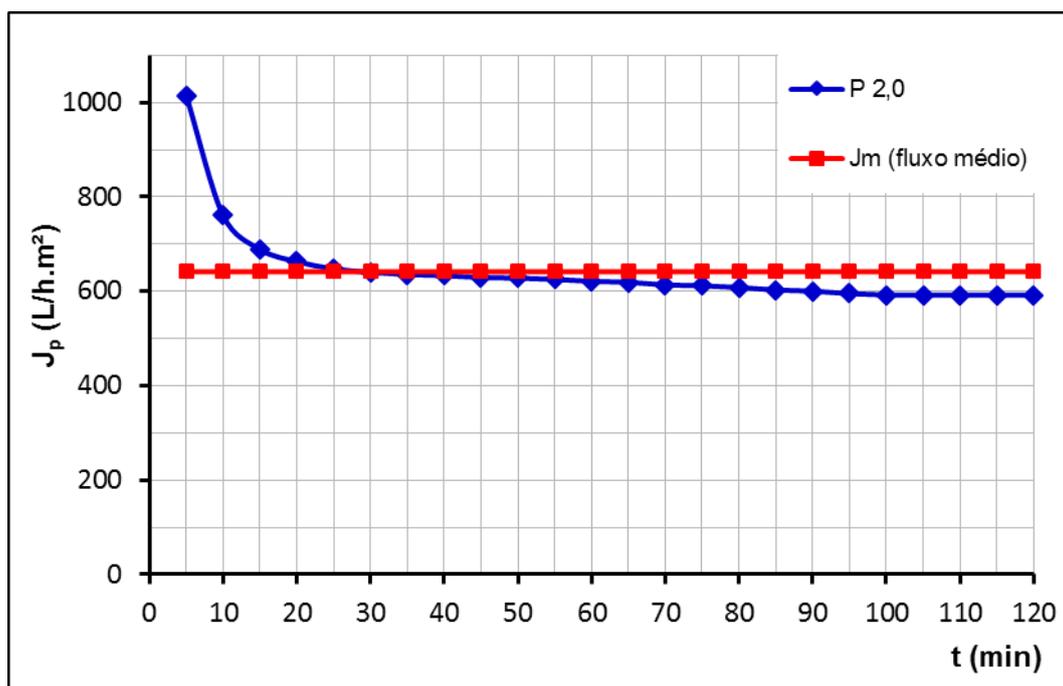


Figura 5.8 – Variação do  $J(L/h.m^2)$  do permeado com água deionizada em função do tempo (min), com  $T(^{\circ}C) = 25-26$ , membrana MP0225,  $P = 2,0 kgf/cm^2$ .

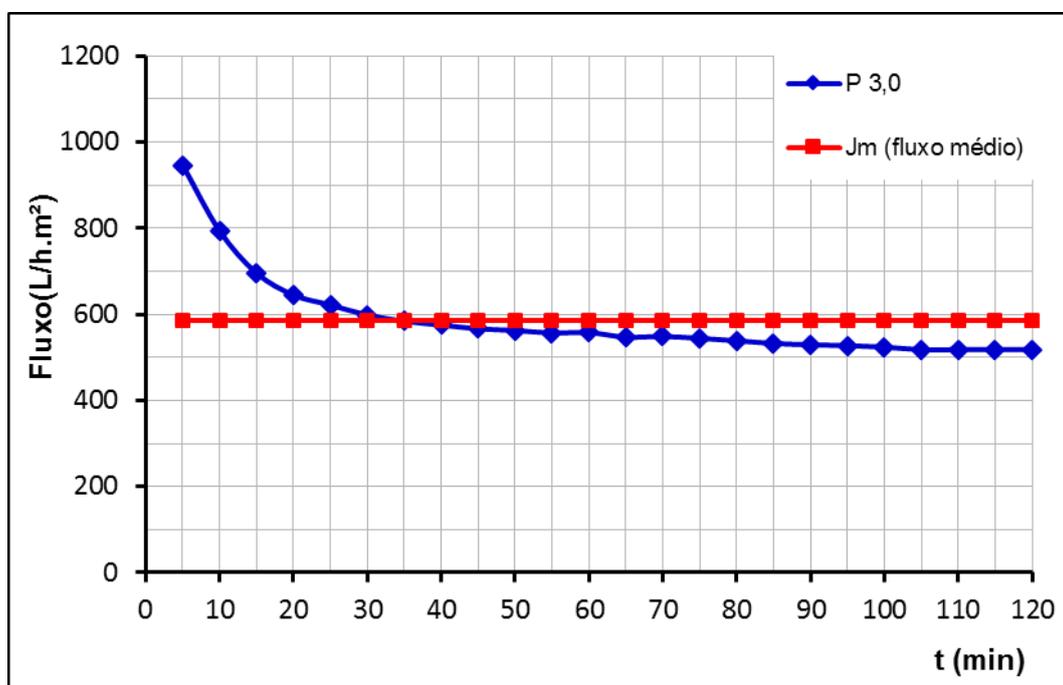


Figura 5.9 – Variação do  $J(L/h.m^2)$  do permeado da água deionizada em função do tempo (min), com  $T(^{\circ}c) = 25-26$ , membrana MP0225,  $P = 3,0 kgf/cm^2$ .

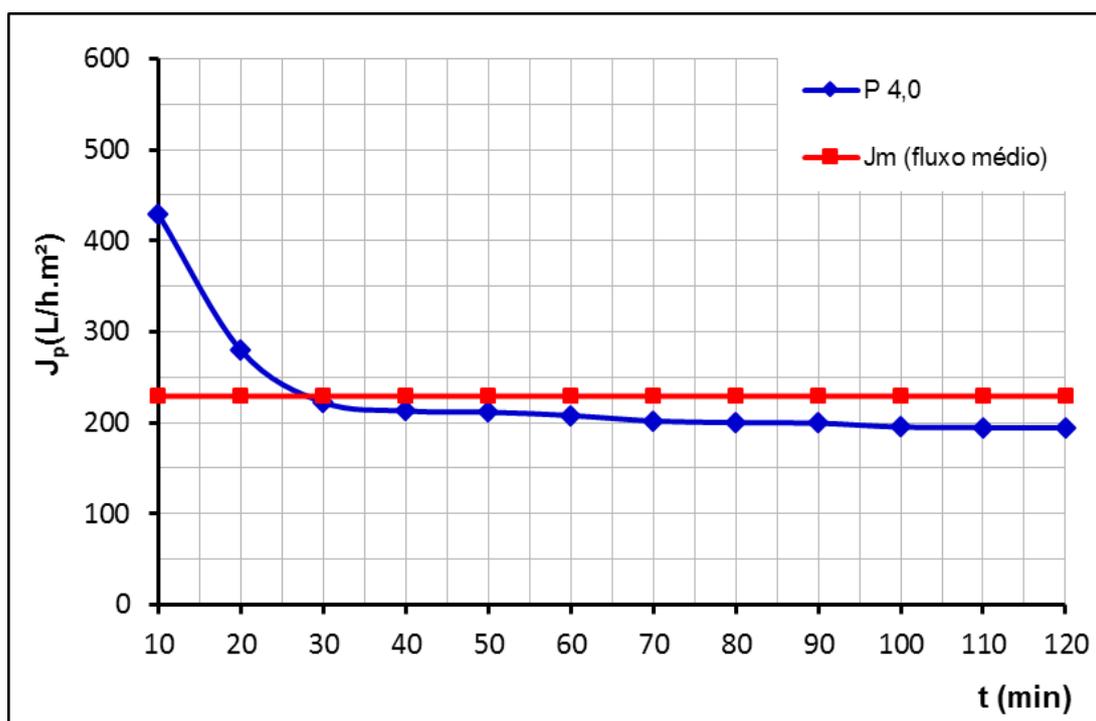


Figura 5.10 – Variação do  $J$ (L/h.m<sup>2</sup>) do permeado da água deionizada em função do tempo (min), com  $T(^{\circ}\text{C}) = 25\text{-}26$ , membrana MP0225,  $P = 4,0$  kgf/cm<sup>2</sup>.

Em cada figura é mostrado um gráfico onde são observadas duas curvas, representando o fluxo de permeação em função do tempo e o fluxo médio para todos os experimentos na sua respectiva pressão de operação.

Analisando as medidas de fluxo das Figuras 5.7 a 5.10, pode-se verificar que a membrana MP0225 apresentou a princípio nos 20 minutos iniciais um alto fluxo de permeado com água deionizada, para todas as pressões analisadas. Estes resultados estão de acordo com a porosimetria e as micrografias reportadas anteriormente por MEV, confirmando a existência da microestrutura porosa e uniforme ao longo de sua seção transversal.

O comportamento do fluxo em relação ao tempo também foi análogo para os diferentes gradientes de pressão. Dentre as pressões utilizadas na membrana MP0225, por exemplo, o maior fluxo permeado foi verificado na pressão de 2 kgf/cm<sup>2</sup>, observando-se um valor de 1014,5 L/h.m<sup>2</sup> nos cinco minutos de operação do sistema. Em seguida observou-se uma queda acentuada do fluxo da membrana para valores de aproximadamente 60% do fluxo inicial após 40 minutos de ensaios, onde ocorrem as primícias da estabilização. Este comportamento se deve a hidratação da membrana,

uma vez que a membrana tem uma superfície hidrofílica, com isso, camadas de água adsorvem fisicamente nesta superfície provocando uma redução do fluxo permeado.

Na Figura 5.11, compila às curvas de caracterização para diferentes pressões (1 a 4 kgf/cm<sup>2</sup>) com água deionizada para a membrana MP0225.

Nos pontos de estabilização dos fluxos da membrana como mostra a Figura 5.11, que neste caso foi de aproximadamente 40 minutos para diferentes condições de pressão de operação, os fluxos permeados através da membrana apresentaram resultados com uma relativa variação entre elas após os fluxos praticamente constantes.

Pode-se observar na Figura 5.11 as pressões 2 e 3 kgf/cm<sup>2</sup> obtiveram os melhores resultados de fluxo permeado, observando-se valores de 621,31 e 557,68 L/h.m<sup>2</sup>, respectivamente. Já com a pressão de 4 kgf/cm<sup>2</sup> ocorreu o menor fluxo do permeado, a explicação para este fenômeno se deve ao processo de escoamento turbulento gerado altas pressões de operação.

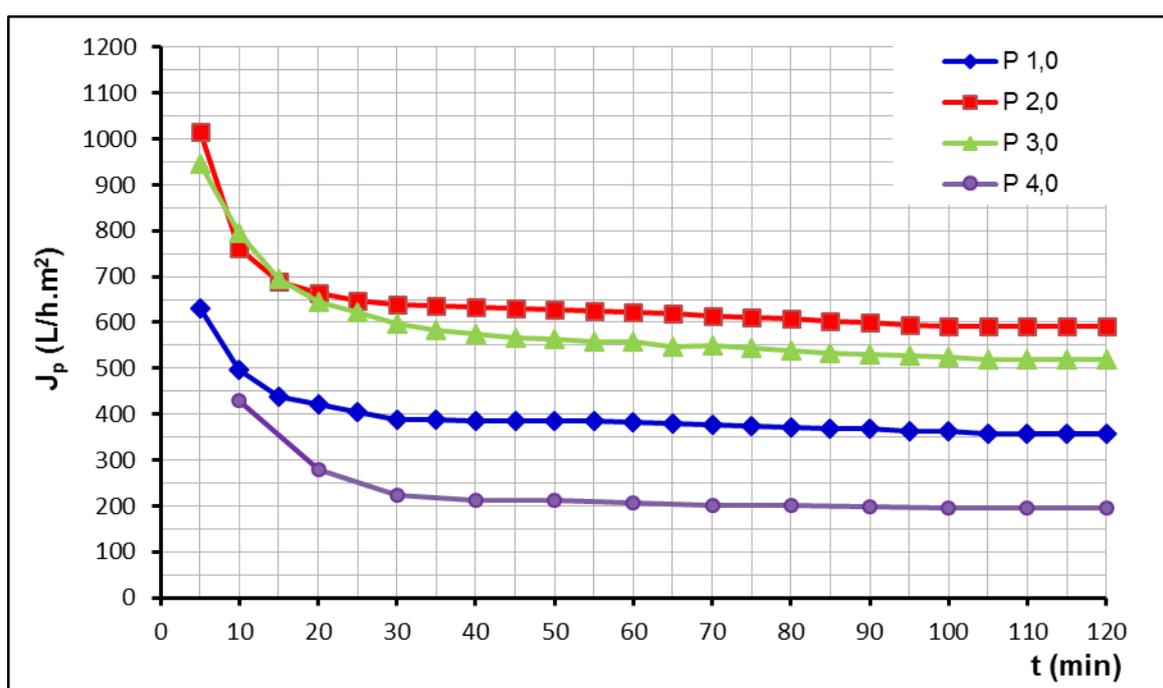


Figura 5.11 – Variação do fluxo (L/h.m<sup>2</sup>) do permeado com água deionizada em função do tempo (min), com T(°C) = 25-26, membrana MP0225, para diferentes gradientes de pressão (1 a 4 kgf/cm<sup>2</sup>).

## 5.2.2 Medidas de fluxo da membrana MP0225 com emulsão Água/Óleo

Nesta seção são apresentadas e discutidas as curvas de caracterização do fluxo do permeado na separação água/óleo para membrana MP0225, para diferentes pressões operação (1 a 4 kgf/cm<sup>2</sup>) atuando como força motriz. Os experimentos foram realizados por meio de escoamento tangencial.

Para determinação dos fluxos permeados ( $J_p$ ) através da membrana, foram utilizados os seguintes valores:  $A = 0,025 \text{ m}^2$  (área ativa da membrana);  $L = 0,35 \text{ m}$  (comprimento útil da membrana) e  $D = 0,0243 \text{ m}$  (diâmetro da membrana).

As medidas de fluxo na separação das emulsões de óleo em água foram realizadas fixando a concentração de óleo (20 mg/L), o STD e SST é aproximadamente 5.000 e 250 mg/L, respectivamente.

Os resultados dos fluxos de permeação com água deionizada para a membrana cerâmica MP0225, estão mostradas nas Figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15, respectivamente.

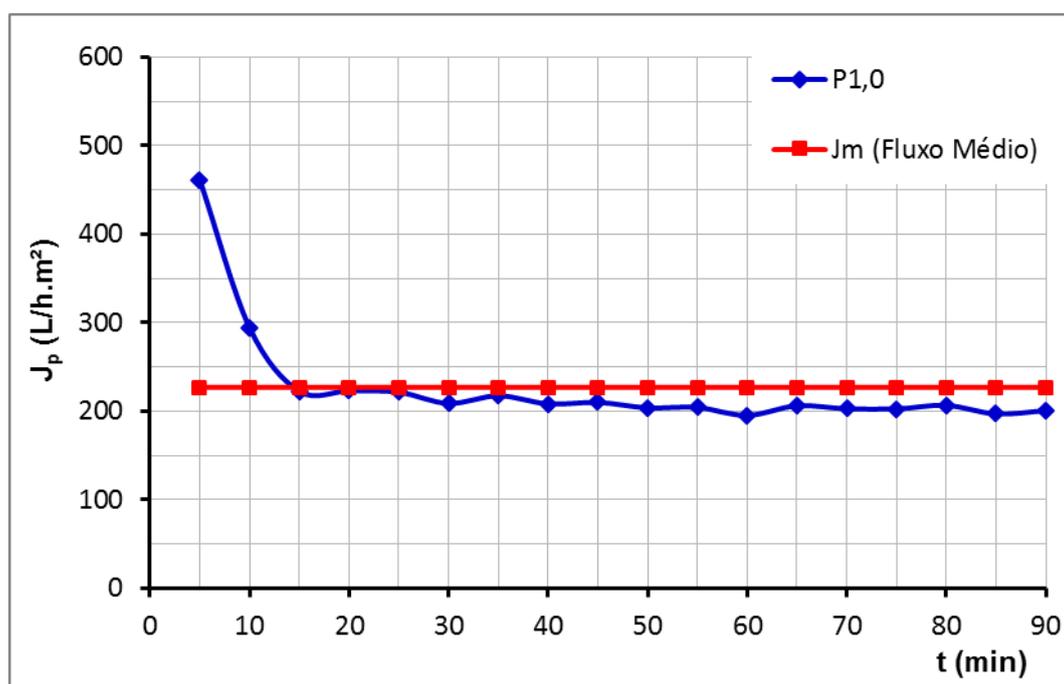


Figura 5.12 – Variação do fluxo permeado da membrana MP0225 na separação água/óleo, na concentração de 20mg/L. Condições operacionais: STD = 5.000 mg/L e SST de 250 mg/L;  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$ ;  $T = (25-26)^\circ\text{C}$ .

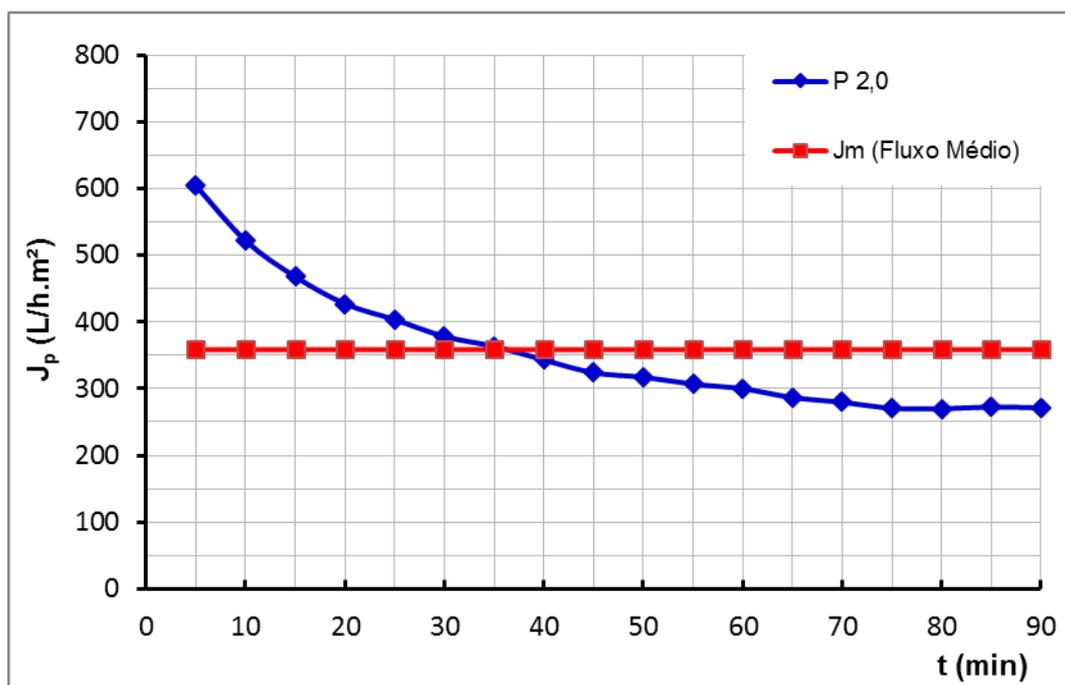


Figura 5.13 – Variação do fluxo permeado da membrana MP0225 na separação água/óleo, na concentração de 20mg/L. Condições operacionais: STD = 5.000 mg/L e SST de 250 mg/L;  $P = 2,0 \text{ kgf/cm}^2$ ;  $T = (25-26)^\circ\text{C}$ .

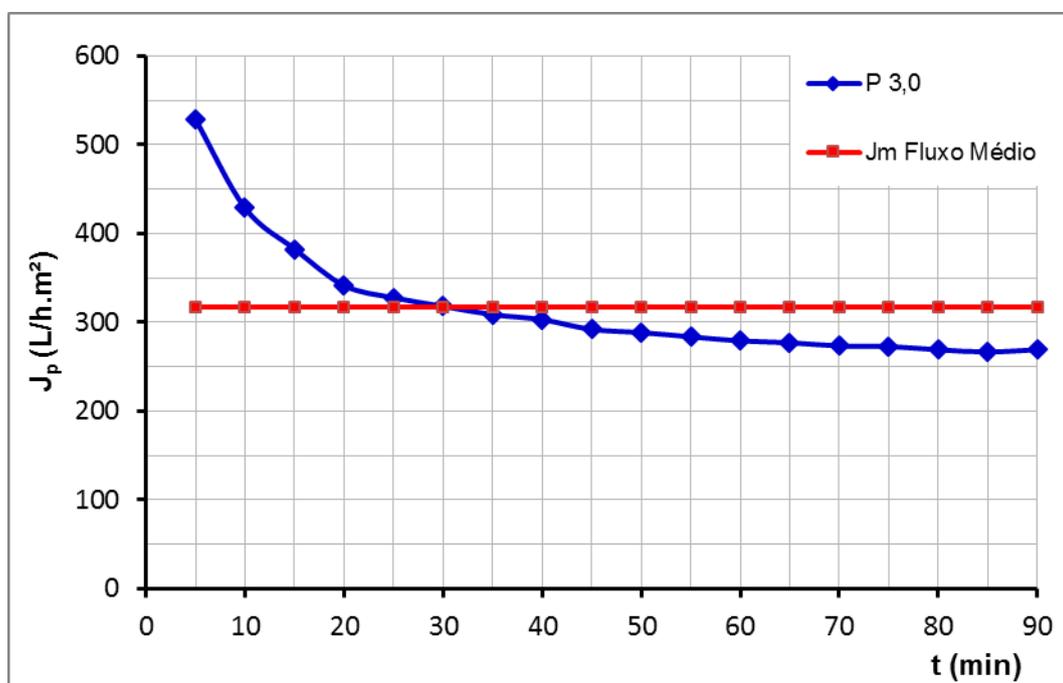


Figura 5.14 – Variação do fluxo permeado da membrana MP0225 na separação água/óleo, na concentração de 20mg/L. Condições operacionais: STD = 5.000 mg/L e SST de 250 mg/L;  $P = 3,0 \text{ kgf/cm}^2$ ;  $T = (25-26)^\circ\text{C}$ .

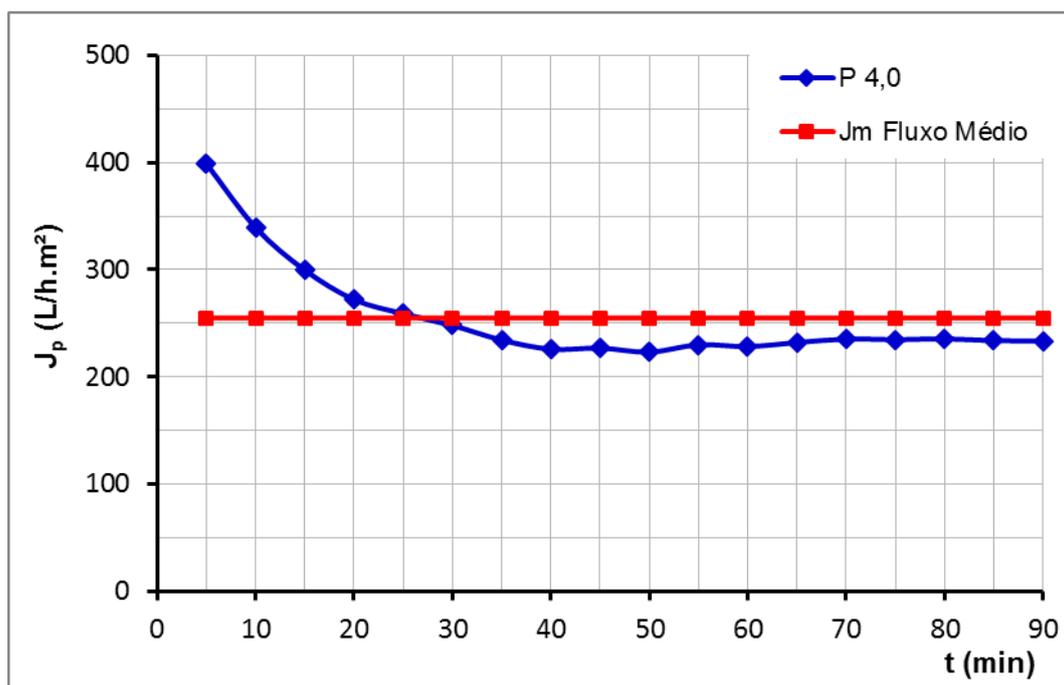


Figura 5.15 – Variação do fluxo permeado da membrana MP0225 na separação água/óleo, na concentração de 20mg/L. Condições operacionais: STD = 5.000 mg/L e SST de 250 mg/L;  $P = 4,0 \text{ kgf/cm}^2$ ;  $T = (25-26)^\circ\text{C}$ .

Em cada figura é mostrado um gráfico onde são observadas duas curvas, representando o fluxo de permeação em função do tempo e o fluxo médio para todos os experimentos na sua respectiva pressão de operação.

Analisando as medidas de fluxo das Figuras 5.12 a 5.15, pode-se verificar que o fluxo permeado na separação com emulsão água/óleo, apresentou variações para as quatro pressões analisadas.

Observou-se nas figuras a influência do óleo na queda acentuada do fluxo do permeado comparando com os fluxos obtidos na caracterização com água deionizada. Este comportamento se deve em função do bloqueio dos poros, adsorção de e o efeito de polarização de concentração na superfície da membrana decorrente da emulsão.

Na Figura 5.16, compila às curvas de caracterização dos fluxos permeados através da membrana MP0225 para diferentes pressões (1 a 4 kgf/cm<sup>2</sup>) na separação com emulsão água/óleo (20 mg/L).

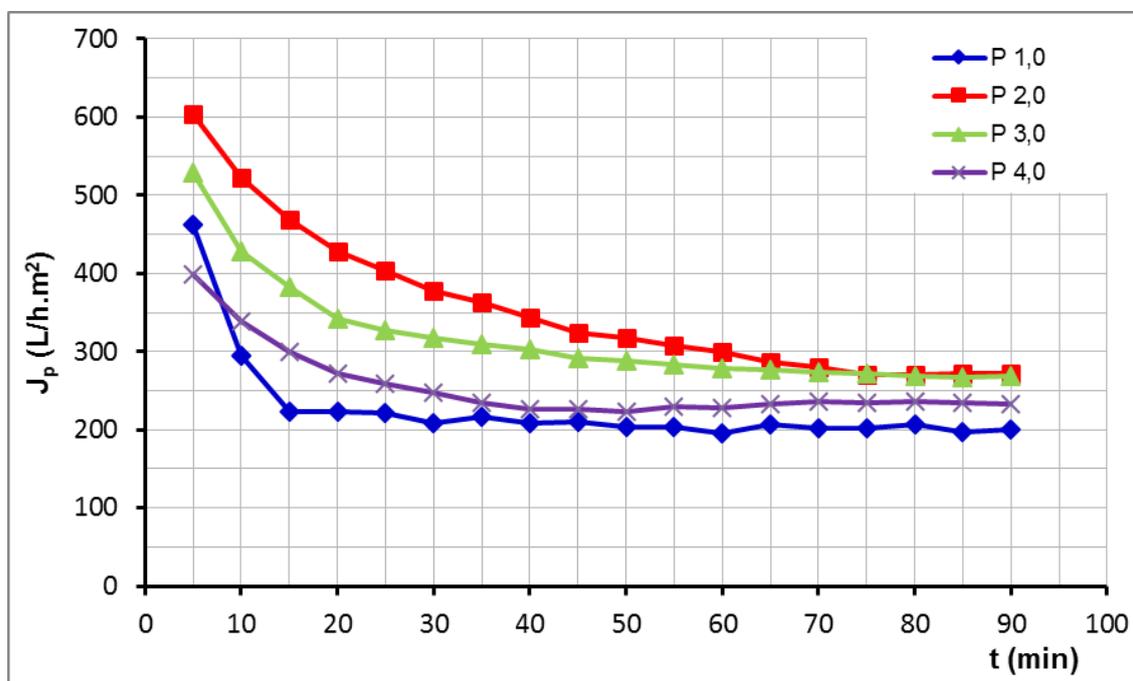


Figura 5.16 – Variação do fluxo permeado da membrana MP0225 na separação água/óleo, na concentração de 20mg/L. Condições operacionais: STD = 5.000 mg/L e SST de 250 mg/L, para diferentes gradientes de pressão (1 a 4 kgf/cm<sup>2</sup>).

O comportamento do fluxo em relação ao tempo também foi análogo para os diferentes gradientes de pressão. Dentre as pressões utilizadas na membrana MP0225, por exemplo, o maior fluxo permeado na separação água/óleo foi verificado na pressão de 2 kgf/cm<sup>2</sup>, observando-se um valor de 604,54 L/h.m<sup>2</sup> nos cinco minutos de operação do sistema.

Quanto a separação água/óleo a estabilização dos fluxos permeados nas diferentes pressões de operação, verificou-se uma variação significativa no tempo de estabilização do fluxo, onde o comportamento do fluxo nas pressões 2 e 3 kgf/cm<sup>2</sup> se assemelharam em função do tempo de estabilização.

Os resultados dos fluxos médios obtidos a partir da caracterização da membrana com água deionizada e na separação água/óleo para a membrana MP0225 foram plotadas para verificar o melhor ponto de operação para diferentes gradientes de pressão (1 a 4 kgf/cm<sup>2</sup>), mostrado na figura 5.17.

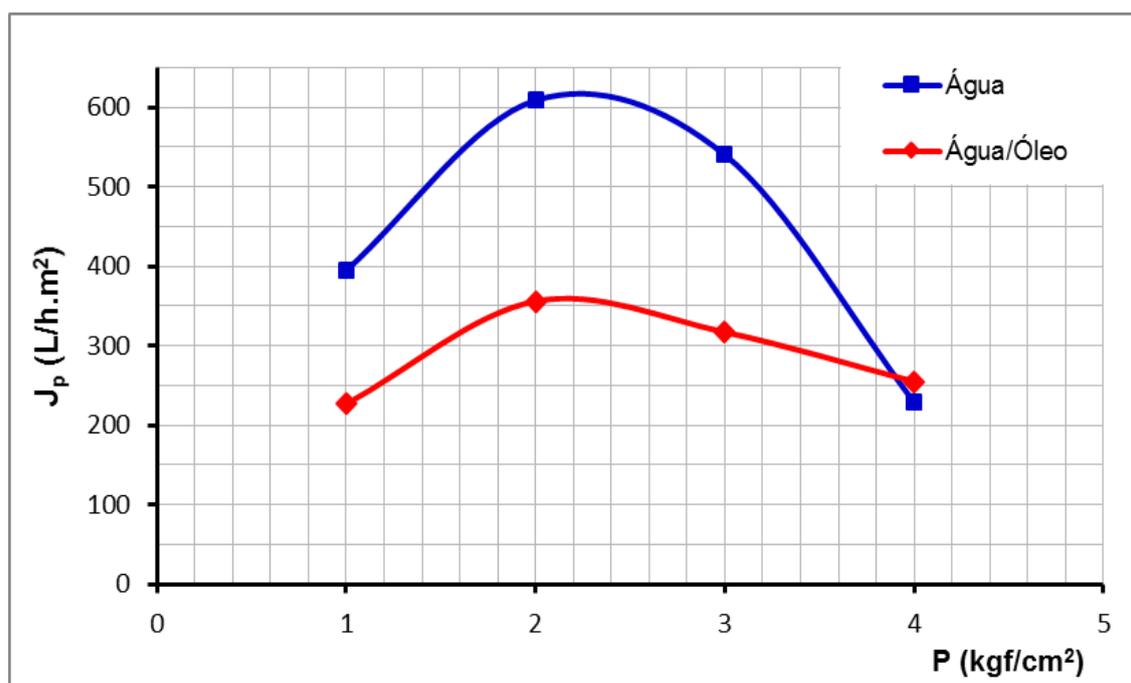


Figura 5.17 – Variação do fluxo do permeado em função da pressão, utilizando os fluxos médios ( $J_m$ ) obtidos nos ensaios com água deionizada e água/óleo.

Analisando as curvas da Figura 5.17 evidenciam o ponto máximo do fluxo permeado para a pressão de  $2 \text{ kgf/cm}^2$ , observando-se o valor máximo de  $608,77 \text{ L/h.m}^2$  para experimentos de caracterização da membrana com água deionizada e para separação água/óleo valor máximo de  $356,13 \text{ L/h.m}^2$ .

Este fenômeno deve-se ao regime de escoamento do fluido na superfície da membrana, onde as pressões de operação mais elevadas favorecem regime de escoamento turbulento ( $Re > 4000$ ), porém, impedindo o transporte do fluido no interior dos canais da membrana.

### 5.3 Sistema com Automação

#### 5.3.1 Medidas de fluxo da membrana MP0225 com Água Deionizada

Nesta seção são apresentadas e discutidas as curvas de caracterização do fluxo do permeado com água deionizada para membrana MP0225, para diferentes pressões (1 a  $4 \text{ kgf/cm}^2$ ) atuando como força motriz. Os experimentos foram realizados por meio de escoamento tangencial.

Os resultados dos fluxos de permeação com água deionizada para sistema com automação utilizando a membrana cerâmica MP0225, estão mostradas nas Figuras 5.18 a 5.20, respectivamente.

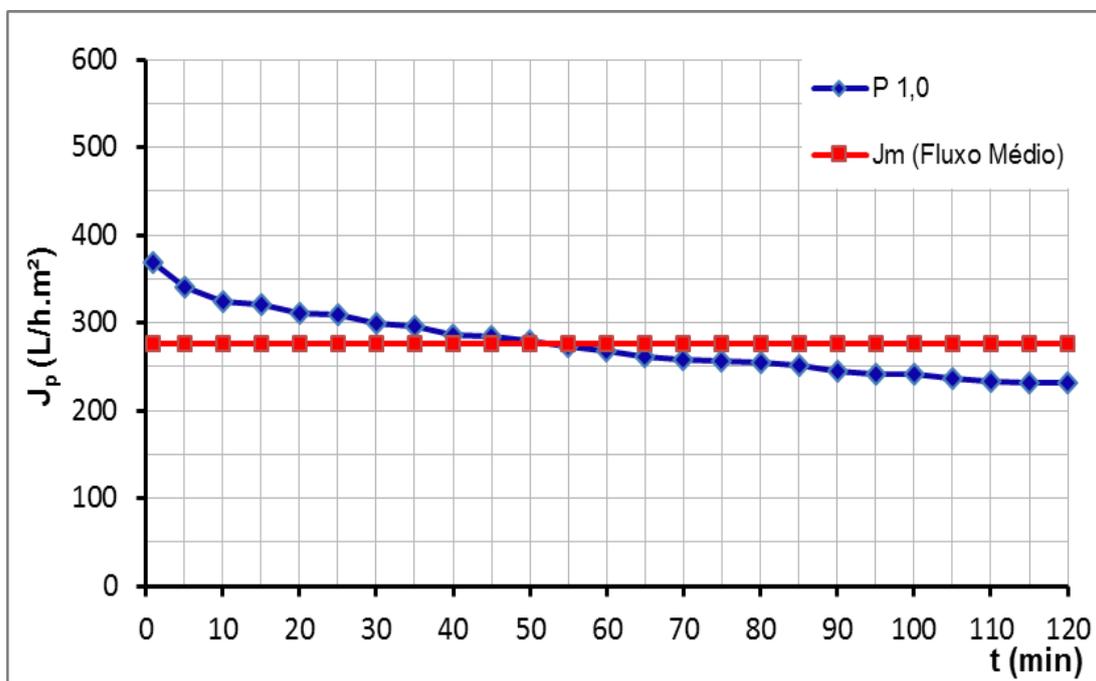


Figura 5.18 – Variação do  $J$ (L/h.m<sup>2</sup>) da água deionizada no sistema com automação em função do tempo (min), com  $T(^{\circ}\text{C}) = 25\text{-}26$ , membrana MP0225,  $P = 1,0$  kgf/cm<sup>2</sup>.

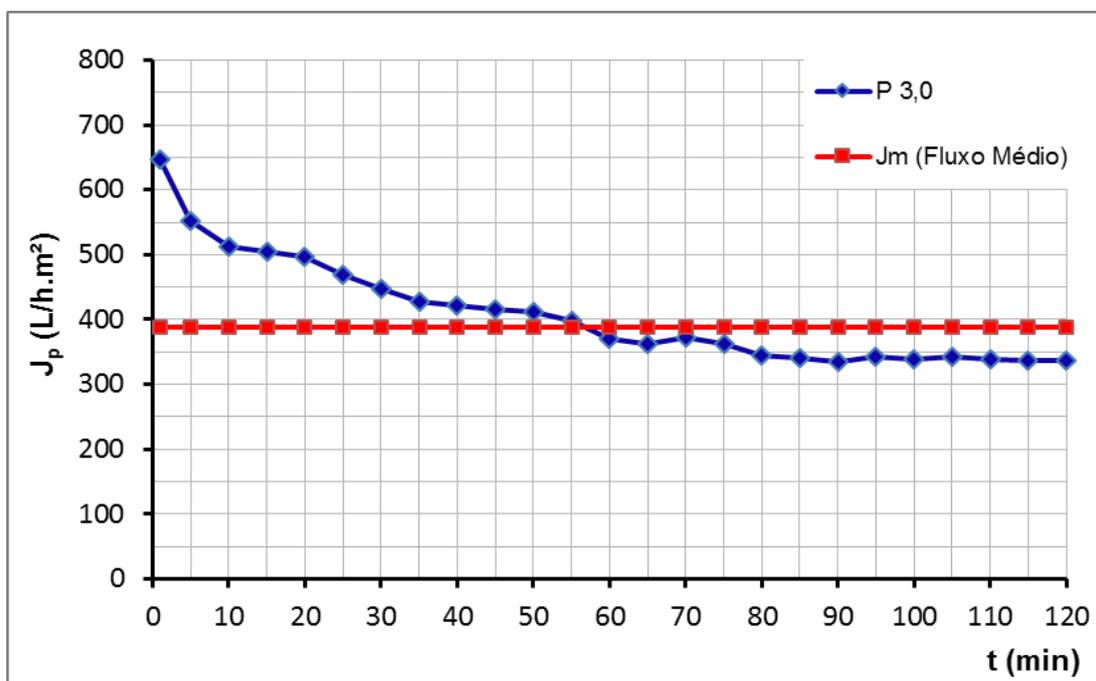


Figura 5.19 – Variação do  $J$ (L/h.m<sup>2</sup>) da água deionizada no sistema com automação em função do tempo (min), com  $T(^{\circ}\text{C}) = 25\text{-}26$ , membrana MP0225,  $P = 3,0$  kgf/cm<sup>2</sup>.

O comportamento do fluxo em relação ao tempo também foi análogo para os diferentes gradientes de pressão no sistema com automação. Dentre as pressões utilizadas na membrana MP0225, por exemplo, o maior fluxo permeado foi verificado na pressão de 2 kgf/cm<sup>2</sup> assemelhando se com os resultados obtidos experimentalmente no sistema de bancada, observando-se um valor de 891,6 L/h.m<sup>2</sup> nos primeiros minutos de operação do sistema. Em seguida observou-se uma queda gradativa do fluxo da membrana para valores de aproximadamente 80% do fluxo inicial após 70 minutos de ensaios, onde ocorrem as primícias da estabilização. Este comportamento se deve a hidratação da membrana, uma vez que a membrana tem uma superfície hidrofílica, com isso, camadas de água adsorvem fisicamente nesta superfície provocando uma redução do fluxo permeado.

Na Figura 5.21, compila às curvas de caracterização para o sistema com automação nos diferentes gradientes de pressão (1 a 4 kgf/cm<sup>2</sup>) com água deionizada para membrana MP0225.

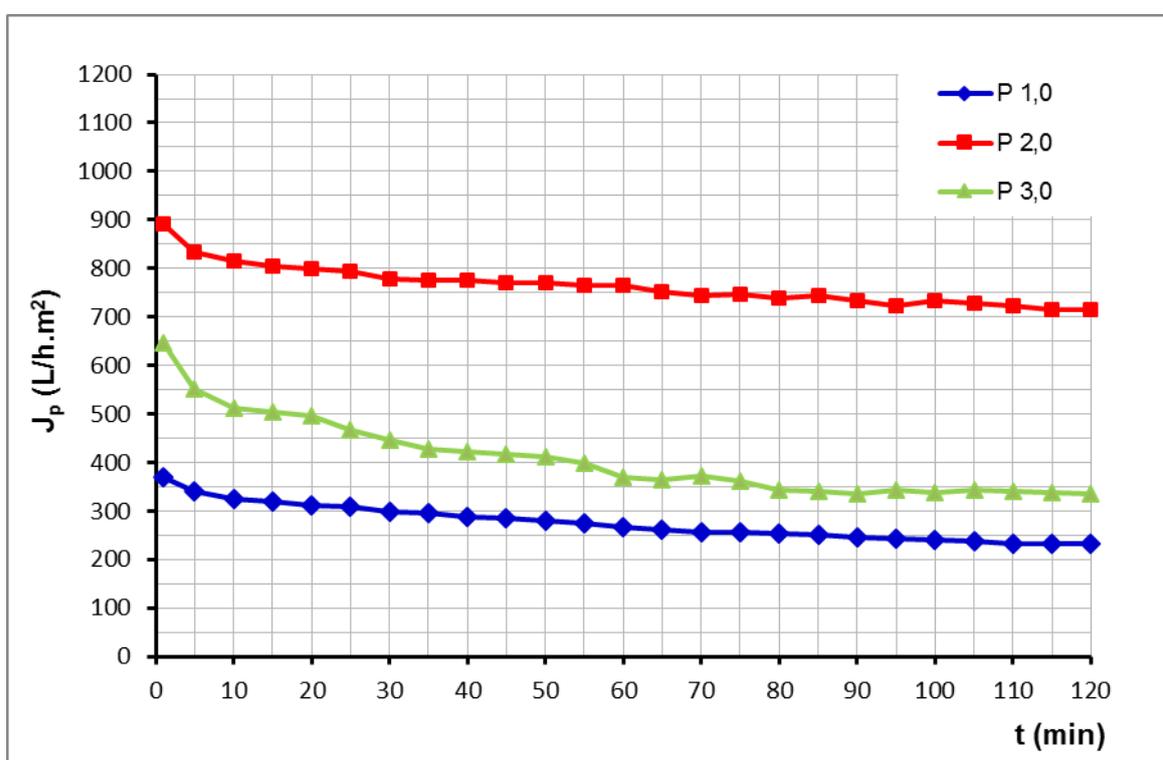


Figura 5.20 – Variação do fluxo (L/h.m<sup>2</sup>) do permeado com água deionizada no sistema com automação em função do tempo (min), com T(°C) = 25-26, membrana MP0225, para diferentes gradientes de pressão (1 a 4 kgf/cm<sup>2</sup>).

Nos pontos de estabilização dos fluxos da membrana para o sistema com automação como mostra a Figura 5.21, que neste caso foi de aproximadamente 70 minutos para diferentes condições de pressão de operação, os fluxos permeados através da membrana apresentaram resultados com uma relativa variação entre elas após os fluxos praticamente constantes.

Pode-se observa na Figura 5.21 a pressão 2 kgf/cm<sup>2</sup> obtive o melhor resultado de fluxo permeado. Para o sistema com automação a pressão de 4 kgf/cm<sup>2</sup> ocorreu o rompimento da membrana e não obtendo as medidas de fluxo para este gradiente de pressão.

Comparando os resultados dos fluxos médios obtidos a partir da caracterização da membrana com água deionizada para os dois sistemas com a membrana MP0225 para verificar o melhor ponto de operação para diferentes gradientes de pressão (1 a 4 kgf/cm<sup>2</sup>), mostrado na figura 5.22.

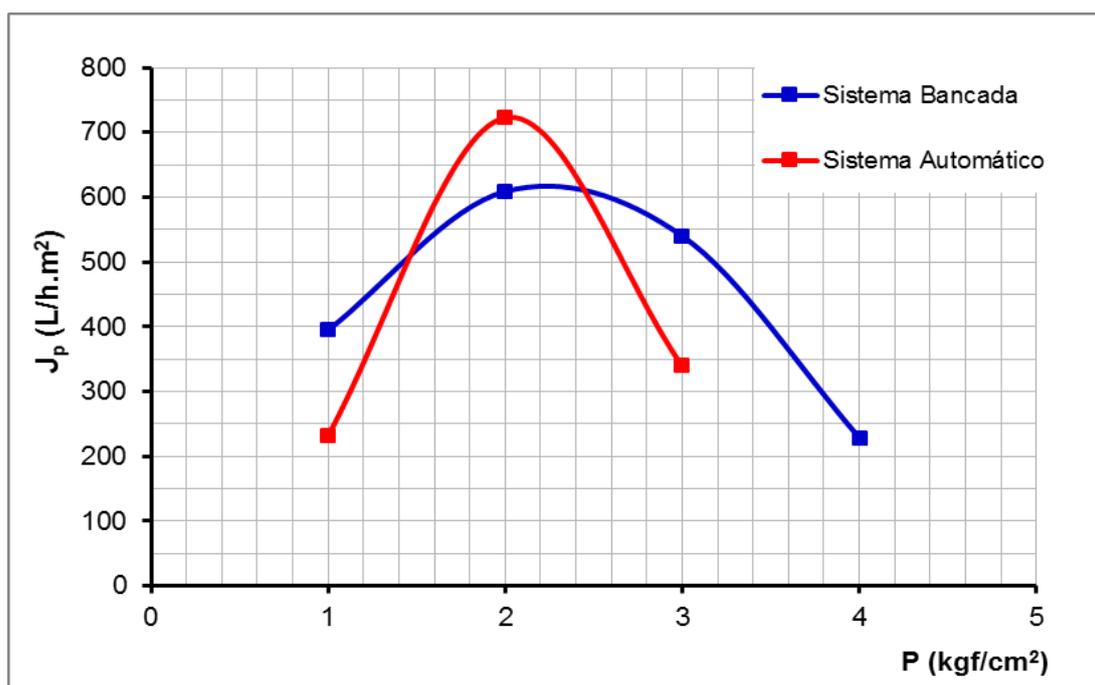


Figura 5.21 – Variação do fluxo do permeado em função da pressão com água deionizada, utilizando os fluxos médios ( $J_m$ ) obtidos nos experimentos dos sistemas de bancada e com automação.

Analisando as curvas da Figura 5.22 evidenciam o ponto máximo do fluxo permeado para a pressão de 2 kgf/cm<sup>2</sup> em ambos sistemas, observando-se o valor máximo para o sistema de bancada de 608,77 L/h.m<sup>2</sup> e para sistema com automação valor máximo de 722,63 L/h.m<sup>2</sup>.

### 5.3.2 Medidas de fluxo da membrana MP0225 com emulsão Água/Óleo

Nesta seção são apresentadas e discutidas as curvas de caracterização do fluxo do permeado na separação água/óleo no sistema com automação para membrana MP0225 utilizando agentes de limpeza na recuperação do fluxo. Nestes experimentos foi fixado a pressão de  $2 \text{ kgf/cm}^2$ , com base nos resultados das Figuras 5,17 e 5.22 onde na pressão de  $2 \text{ kgf/cm}^2$  obteve os melhores fluxos permeados.

Na Figura 5.23 observa-se a curva separação água/óleo no sistema com automação utilizando com agente de limpeza uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com pH 12, na temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  para realização da limpeza nas membranas.

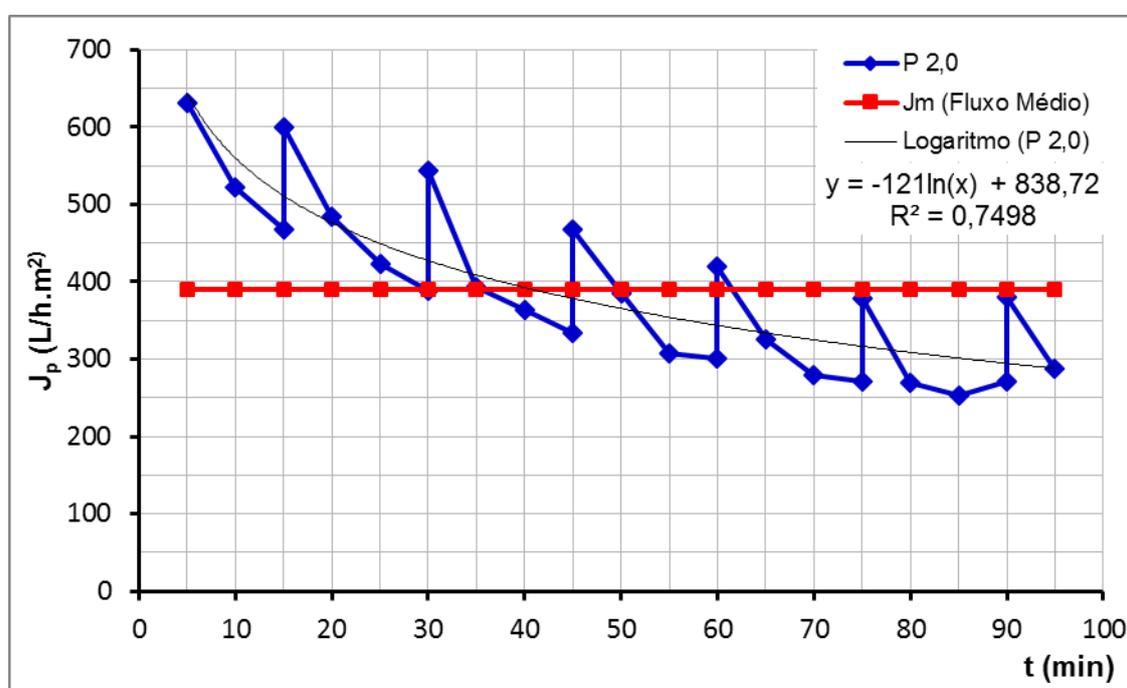


Figura 5.22: Variação do  $J_p$  ( $\text{L/h.m}^2$ ) em função tempo (min), considerando que o intervalo entre as limpezas foi de 15min e a duração de cada limpeza foi fixada em 15s, tendo com agente de limpeza uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com pH 12, na temperatura de  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ , concentração de  $20\text{mg/L}$  de óleo, para uma pressão  $2\text{kgf/cm}^2$ .

Analisando a Figura 5.23 obteve-se uma melhora na recuperação do fluxo permeado, onde o fluxo médio é de  $398,91 \text{ L/h.m}^2$ .

A utilização do *backwash* tendo como agente de limpeza uma solução de hidróxido de sódio não foi eficaz na recuperação do fluxo do permeado, porém o comportamento do processo de limpeza foi extremamente satisfatório o que indica com a mudança do agente de limpeza no processo terá uma melhor recuperação do fluxo do permeado. A partir dos experimentos realizados no sistema com automação os resultados obtidos demonstram potencial para separação com membranas cerâmica, para o tratamento de águas oleosas.

## **CAPÍTULO V**

### **6.0 CONCLUSÕES**

- i) Observou-se que o sistema de membrana de alumina do tipo MP0225 com água deionizada os valores dos fluxos significativos foram para as pressões de 2,0 kgf/cm<sup>2</sup> e 3,0kgf/cm<sup>2</sup>;
- ii) O fluxo a 1,0 kgf/cm<sup>2</sup> apresentou um valor superior ao de 4,0 kgf/cm<sup>2</sup> supõe-se com o aumento da pressão no interior do elemento de membrana, tende aumentar a velocidade do fluido no interior da membrana e conseqüentemente, diminui a velocidade de permeação através dos poros;
- iii) Os fluxos obtidos na separação água/óleo teve o comportamento semelhante para as diferentes pressões, contudo, as pressões de 2,0 kgf/cm<sup>2</sup> e 3,0 kgf/cm<sup>2</sup> proporcionou fluxos mais significativos;
- v) Comparando as curvas dos fluxos em função das pressões com água deionizada e água/óleo para o sistema de bancada, observou-se o ponto máximo do fluxo permeado para a pressão de 2,0 kgf/cm<sup>2</sup> evidenciando o ponto ótimo de operação para o sistema;
- vi) Nos testes de permeação com emulsão água/óleo em escala de bancada, observou-se a queda dos fluxos permeado quando o sistema opera em pressões mais elevadas favorecendo o entupimento dos poros da membrana;
- vii) No sistema de bancada a remoção de óleo para diferentes pressões no processo de separação com membrana foi aproximadamente 98%;

- viii) Na caracterização do sistema com automação para água deionizada verificou-se que a pressão de 2,0 kgf/cm<sup>2</sup> atingiu valores de fluxo superiores aos das pressões 1,0 e 3,0 kgf/cm<sup>2</sup>;
- ix) Para as curvas dos fluxos em função das pressões para água deionizada nos sistemas de bancada e com automação, ambos apresentaram a pressão de 2,0 kgf/cm<sup>2</sup> como ponto máximo do fluxo permeado;
- x) Para o sistema com automação no processo de separação água/óleo, os resultados obtidos foram bem promissores devido à recuperação do fluxo permeado a partir da utilização do *backwash* com hidróxido de sódio como agente de limpeza;
- xi) Os resultados obtidos na rejeição da fase dispersa no sistema com automação para processo de separação com membrana cerâmica foi satisfatório obtendo uma rejeição de 97%.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). (2012) Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=36407>>. Acesso em: 12 de março 2014.
- [2] AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. (2012) Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 2186-2195
- [3] Alther, G., 2008. Removing oil from water with organoclays. *Filtration+ Separation*, April 2008, p. 22, 24.
- [4] CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2007) Resolução nº 393 de 8 de agosto 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. *Diário Oficial da União, Brasília, DF*, 9 de agosto de 2007.
- [5] CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2008) Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. *Diário Oficial da União, Brasília, DF*, 7 de abril de 2008.

- [6] CHAKRABARTY, B.; GHOSHALAND A. K.; PURKAIT, M.K. (2008) Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 325, n. 1, p. 427-437.
- [7] JACOBS, R.P.M.W.; GRANT, R.O.H.; KWANT, J.; MARQUENIE, J.M.; MENTZER, E. (1992) The composition of produced water from Shell operated oil and gas production in the North Sea. In: Ray, J.P.; Engelhardt, F.R. (ed.). *Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions*. New York: Plenum Publishing Corp. p. 13-22.
- [8] NUNES, G.C. (2010) Water treatment in brown fields. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON OILFIELD WATER MANAGEMENT, 3., 2010, Rio de Janeiro. Apresentações... Rio de Janeiro: IBP. SPE, 2010.
- [9] THOMAS, J.E. (org.). (2001) *Fundamentos da engenharia de petróleo*. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciencia.
- [10] HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. *Processos de Separação com Membranas*. Editora E-papers. 1ª Ed. Rio de Janeiro, 2006.
- [11] HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R., *Processos de Separação por Membranas*. e-Papers, 2006.
- [12] HONG, A.; FANE, A.G.; BURFORD, R. (2002) The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of oil-in-water emulsions. *Desalination*, v. 144, n. 1-2, p. 185-191.
- [13] HONG, A.; FANE, A.G.; BURFORD, R. (2003) Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions. *Journal of Membrane Science*, v. 222, p. 19-39.
- [14] PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A. (2014). *Dados e Fatos da PETROBRAS*. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/producao-no-pre-sal-bate-novo-recorde-e-ultrapassa-400-mil-barris-de-petroleo-por-dia.htm>>. Acesso em: 12 de março 2014.
- [15] SAIDI, M.; MADDAHIAN, R.; FARHANIEH, B.; AFSHIN, H. (2012) Modeling of flow field and separation efficiency of a deoiling hydrocyclone using large eddy simulation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 112-113, p. 84-93.

- [16] STEWART, M. & ARNOLD, K. (2011) Produced Water Treatment Field Manual. Part 1 - Produced Water Treating Systems, p. 1-134.
- [17] TIBBETTS, P.J.C.; BUCHANAN, I.T.; GAWEL, L.J.; LARGE, R. (1992) A comprehensive determination of produced water composition. In: Ray, J.P. & Engelhardt, F.R. (ed.). Produced water: technological/ environmental issues and solutions. New York: Plenum Publishing Corp. p. 97-113.
- [18] FAKHRU'L-RAZIA, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.A.; MADAENI, S.S.; ABIDIN, Z.Z.(2009) Review of technologies for oil and gas produced water treatment. Journal of Hazardous Materials, v. 170, n. 1-2, p. 530-551.
- [19] EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. (2007) Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. Journal of Cleaner Production, v. 15, p. 1302-1315.
- [20] BIBETE, J., LEAL-CALDERON, F., SCHIMITT V., et al., 2002, Emulsion Science: Basic Principles an Overview, 1 ed. New York, Springer Verlag.
- [21] I. Capek, Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. Advances in Colloid and Interface Science Volume 110, Issues 1–2, Pages 1-74, June 2004.
- [22] Ahmadun, F.R.; Pendashteh, A.; Abdullah, L.C.; Biak, D.R.A.; Madaeni, S.S.; Abidin, Z.Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. Journal of Hazardous Materials, v.170, p. 530-551, 2009.
- [23] A. J. Burggraaf, L. Cot, Fundamentals Inorganic Membranes Science and Technology, Elsevier, p. 22, 1996.
- [24] E. Barbosa-Coutinho, VMM Salim, CP Borges Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetherimide. Carbon 41 (9), 1707-1714
- [25] SOUZA SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. 2a Ed; São Paulo: Edgard Blücher. v. 2, 1992.
- [26] MAIA, D. F.; Lira, H. L. DESENVOLVIMENTO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA SEPARAÇÃO DE ÓLEO/ÁGUA. Tese de doutorado do Programa de Pós-graduação de engenharia de Processo, 2006.

- [27] BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. Handbook of Clay Science. Elsevier, 2006.
- [28] L. Keith Hudson, Chanakya Misra, Aluminum Company of America, Anthony J. Perrotta, Aluminum Company of America, Karl Wefers, F. S. Williams, Aluminum Company of America, Alcoa Center, Pennsylvania 15069, USA.
- [29] Alther, G. Cleaning wastewater: Removing oil from water with organoclays. *Filtration & Separation*, v.45, p.22-24, 2008).
- [30] Ahmadun, F.R.; Pendashteh, A.; Abdullah, L.C.; Biak, D.R.A.; Madaeni, S.S.; Abidin, Z.Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.170, p. 530-551, 2009.