

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA PROGRAMA DE POSGRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA LABORATÓRIO DE REFERÊNCIA EM DESSALINIZAÇÃO (LABDES)

TESE DE DOUTORADO

AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA HIDROCICLONE/MEMBRANA CERÂMICA PARA FINS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS.

ALUNA: CRISTIANE RODRIGUES MACÊDO

ORIENTADOR: PROF. KEPLER BORGES FRANÇA (Ph.D)

Campina Grande, Outubro 2018

CRISTIANE RODRIGUES MACÊDO

AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA HIDROCICLONE/MEMBRANA CERÂMICA PARA FINS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito e em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Química.

ORIENTADOR: PROF. KEPLER BORGES FRANÇA (Ph.D)

Campina Grande, outubro 2018

M141a Macedo, Cristiane Rodrigues.

Avaliação de um sistema hidrociclone/membrana cerâmica para fins de tratamento de águas oleosas / Cristiane Rodrigues Macedo. – Campina Grande, 2018.

122 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Prof. Dr. Kepler Borges França". Referências.

 Tratamento de águas oleosas. 2. Membrana cerâmica. 3. Hidrociclone. I. França, Kepler Borges. II. Amico, Sandro Campos. III. Título.

CDU 628.16(043)

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECARIA MARIA ANTONIA DE SOUSA CRB 15/398

AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA HIDROCICLONE/MEMBRANA CERÂMICA PARA FINS DE TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS.

Cristiane Rodrigues Macêdo

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DOS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA

	BANCA EXAMINADORA	
-SWEEKY COMMUNIC	Prof. Dr. Kepler Borges França Orientador	
1	A	
	Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves	
	Avaliador Interno 1	
	SevenofA	
Pr	of. Dr. Severino Rødrigues de Farias Neto	
/	Avaliador Interno 2	
	Columna	
	Prof. Dr. Laércio Gomes de Oliveira	
	Avaliador Externo 1	
	-	
	Prof. Dr. Paulo Aliberto Barros Pucú	
	Avaliador Externo 2	

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à toda minha família, que sempre me apoiou, me incentivou e que esteve sempre presente em todos os momentos da minha vida com suas orações e infinito amor. Aos meus amigos, que estiveram do meu lado todo esse tempo, me apoiando e incentivando.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por manter a minha fé sempre forte e ajudar-me a superar os momentos difíceis e a lutar pelos meus sonhos.

À minha família, em especial ao meu pai Francisco Djalma Macêdo Lobo e a minha mãe Francisca Rosângela Rodrigues Macêdo, pelo apoio e amor incondicional.

Ao Professor Dr. Kepler Borges França, meu orientador, pela confiança, amizade e humildade em transmitir o seu conhecimento, contribuindo para o meu enriquecimento profissional e pela oportunidade de desenvolver este grande trabalho.

Ao Laboratório de referência em Dessalinização (LABDES) pela estrutura fornecida.

A todos os amigos do LABDES em especial João, pela acolhida durante esse tempo e ajuda em todos os momentos.

À Karine, aluna PIBIC da Graduação em Engenharia Química - UFCG, pela gentil colaboração na realização deste trabalho.

À CAPES, pela concessão da bolsa de Doutorado durante os 4 anos da pesquisa.

SUMÁRIO

•

RESUMO	18
ABSTRACT	19
CAPÍTULO 1	20
1. INTRODUÇÃO	20
1.1 OBJETIVOS	22
1.1.1 Objetivo Geral	22
1.1.2 Objetivos Específicos	22
CAPÍTULO 2	23
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 Água Produzida (AP)	23
2.2 Composição da água produzida	25
2.2.1 Oleo	25
2.2.1 Oleo 2.2.2 Minerais dissolvidos da formação	25 25
2.2.1 Oleo2.2.2 Minerais dissolvidos da formação2.2.3 Compostos químicos residuais da produção	25 25 25
 2.2.1 Oleo 2.2.2 Minerais dissolvidos da formação 2.2.3 Compostos químicos residuais da produção 2.2.4 Sólidos na Produção 	25 25 25 26
 2.2.1 Oleo 2.2.2 Minerais dissolvidos da formação 2.2.3 Compostos químicos residuais da produção 2.2.4 Sólidos na Produção 2.2.5 Gases dissolvidos 	25 25 25 26 26
 2.2.1 Oleo 2.2.2 Minerais dissolvidos da formação 2.2.3 Compostos químicos residuais da produção 2.2.4 Sólidos na Produção 2.2.5 Gases dissolvidos 2.3 Emulsões	25 25 25 26 26 26
 2.2.1 Oleo 2.2.2 Minerais dissolvidos da formação 2.2.3 Compostos químicos residuais da produção 2.2.4 Sólidos na Produção 2.2.5 Gases dissolvidos 2.3 Emulsões 2.4 Técnicas de separação de óleo/água 	25 25 26 26 26 26 26
 2.2.1 Oleo 2.2.2 Minerais dissolvidos da formação 2.2.3 Compostos químicos residuais da produção 2.2.4 Sólidos na Produção 2.2.5 Gases dissolvidos 2.3 Emulsões 2.4 Técnicas de separação de óleo/água 2.5 Hidrociclone. 	25 25 26 26 26 26 26 26 27
 2.2.1 Oleo 2.2.2 Minerais dissolvidos da formação 2.2.3 Compostos químicos residuais da produção 2.2.4 Sólidos na Produção 2.2.5 Gases dissolvidos 2.3 Emulsões 2.4 Técnicas de separação de óleo/água 2.5 Hidrociclone 2.5.1 Perfis de velocidade 	25 25 25 26 26 26 26 26 26 26 28
 2.2.1 Oleo 2.2.2 Minerais dissolvidos da formação 2.2.3 Compostos químicos residuais da produção 2.2.4 Sólidos na Produção 2.2.5 Gases dissolvidos 2.3 Emulsões 2.4 Técnicas de separação de óleo/água 2.5 Hidrociclone 2.5.1 Perfis de velocidade 2.5.2 Classificação de hidrociclone 	25 25 26 26 26 26 26 27 27 27
 2.2.1 Oleo 2.2.2 Minerais dissolvidos da formação 2.2.3 Compostos químicos residuais da produção 2.2.4 Sólidos na Produção 2.2.5 Gases dissolvidos 2.3 Emulsões 2.4 Técnicas de separação de óleo/água 2.5 Hidrociclone 2.5.1 Perfis de velocidade 2.5.2 Classificação de hidrociclone 2.5.3 Hidrociclones para separação óleo/água 	

2.5.3.2 Razão de fluido	40
2.6 Membranas	40
2.6.1 Processo de Separação de Membranas (PSM)	42
2.6.2 Transporte através da membrana	46
2.6.2.1 Escoamento convencional (<i>Dead End</i>)	48
2.6.2.2 Escoamento tangencial (Crossflow ou fluxo cruzado)	49
2.6.3 Modos de Operação	50
2.6.4 Fluxo permeado	50
2.7 Membranas cerâmicas	51
2.7.1 Vantagens da membrana cerâmica	52
2.7.2 Característica da curva do fluxo de permeado	54
2.7.3 Taxa de rejeição	55
2.7.4 Métodos para diminuir as resistências causadas por obstrução	56
CAPÍTULO 3	57
3. MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1 Preparação das soluções óleo/água	58
3.2 Determinação do TOG (Teor de óleo e graxas)	59
3.3 Hidrociclone	61
3.4 Avaliação da eficiência do hidrociclone	63
3.5 Sistema hidrociclone óleo/água	64
3.6 Membranas cerâmicas confeccionadas	66
3.7 Caracterização da membrana cerâmica com água dessalinizada	66
3.8 Caracterização da membrana cerâmica com água oleosa	69
3.9 Caracterização morfológica das membranas cerâmicas	70
3.10 Sistema hidrociclone/membrana cerâmica	72

3.11 Limpeza química e física da membrana cerâmica77
CAPÍTULO 4
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES
4.1 Sistema hidrociclone78
4.2. Caracterização das membranas cerâmicas com águas dessalinizada83
4.3 Caracterização morfológica86
4.3.1 Porosidade
4.4 Caracterização das membranas cerâmicas com águas oleosas
4.5 Sistema membrana cerâmica – Fluxo cruzado (SMC-FC)90
4.6 Sistema membrana cerâmica – <i>Dead End (SMC-DE)</i> 97
4.7 Comparação (SMC-FC) versus (SMC-DE)101
4.8 Sistema hidrociclone/membrana cerâmica fluxo cruzado (SH/MC-FC)102
CAPÍTULO 5104
5. CONCLUSÕES
6. PERSPECTIVAS106
REFERÊNCIAS107

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

AP	água produzida				
$(\rho_w - \rho_o)$	diferença entre as massas específicas da água e do óleo				
μ	viscosidade absoluta				
μm	micrômetro				
A	área				
A/O	água é a fase dispersa no óleo				
AA	absorção em água				
С	concentração				
CAI	concentração da alimentação	mg.L ⁻¹			
Cc	concentração do concentrado	mg.L ⁻¹			
Cof	concentração do overflow	mg.L ⁻¹			
Cp	concentração do permeado	mg.L ⁻¹			
Cuf	concentração do underflow	mg.L ⁻¹			
d	diâmetro	m			
Da	diâmetro do duto da alimentação do hidrociclone	m			
DE	dead end				
Dc	diâmetro da parte cilíndrica do hidrociclone	m			
Do	diâmetro do duto do overflow do hidrociclone	m			
do	diâmetro da gota de óleo				
Du	diâmetro do duto do <i>underflow</i> do hidrociclone				
Et	eficiência total				
FC	Fluxo cruzado	L.h ⁻¹ .m ⁻²			
g –	aceleração gravitacional	m.s ⁻²			
J	fluxo volumétrico	L.h ⁻¹ .m ⁻²			
Jp	fluxo permeado				
L	comprimento total do hidrociclone				
MEV	microscopia eletrônica de varredura				
MF	microfiltração				
mm	milímetro				
MD01 10	membrana cerâmica tubular monocanal de argila e				
	alumina (porosidade 43%)				
MD01 20	membrana cerâmica tubular monocanal de argila e				
WIN01-20	alumina (porosidade 52%)				
O/A	óleo é a fase dispersa na água				
OI	osmose inversa				
Pa	massa da amostra seca				
PA	porosidade aparente (%)				
Pı	massa da amostra quando imersa em água				
PSM	processo de separação de membrana				
Ρυ	massa da amostra úmida, com água absorvida				

Q	vazão	L.min ⁻¹
Q	vazão volumétrica	L.min ⁻¹
Qai	vazão da alimentação	L.min⁻¹
Qof	vazão do <i>overflow</i>	L.min ⁻¹
Quf	vazão do <i>underflow</i>	L.min ⁻¹
Rf	razão de fluido	
SDT	sólidos totais dissolvidos	
SSOA	sistema de separação óleo/água	
Т	temperatura	°C
TOG	teor de óleos e graxas	mg.L⁻¹
TR	taxa de rejeição	
UF	ultrafiltração	
v	velocidade de ascensão da gota de óleo	m.s⁻¹
Vx	velocidade radial interna do hidrociclone	rad.s⁻¹
Vy	velocidade tangencial interna do hidrociclone	m.s⁻¹
Vz	velocidade axial interna do hidrociclone	m.s⁻¹
WAI	vazão mássica da alimentação	mg.s⁻¹
Wof	vazão mássica do <i>overflow</i>	mg.s⁻¹
Δр	variação de pressão	Bar
Δρ	diferença de densidade	kg.m⁻³

LISTA DE FIGURAS

Figura 01- Representação geométrica do hidrociclone (Fonte: Adaptado de Luna, 2014)
Figura 02 - Princípio de funcionamento de um hidrociclone (Fonte: SOCCOL, 2003)
Figura 03 - Exemplo de um sistema compacto de hidrociclones em plataforma offshore (COELHO, 2011)
Figura 04 - Hidrociclones: (a) com apenas uma entrada e (b) com duas entradas. (FONTE: TUE NENU E YOSHIDA (2008))
Figura 05 - Perfil de velocidade em um hidrociclone. Fonte: OGAWA (1997)33
Figura 06 - Componentes da velocidade global do hidrociclone (COELHO, 2011)33
Figura 07 - Perfil de velocidade tangencial no hidrociclone (COELHO, 2011)34
Figura 08 - a) Perfil de velocidade axial. b) Perfil de velocidade radial (COELHO, 2011).
Figura 09 - Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas sintéticas (Fonte: HABERT et al, 2006)
Figura 10 - Representação esquemática de duas fases separadas por uma membrana (Fonte: Mulder, 1991)42
Figura 11 - Comparação entre o fluxo normal ou convencional e o fluxo tangencial (Fonte: Claver et al., adaptado de Millipore, 2007)47
Figura 12 - Conceito de escoamento convencional (Fonte: Adaptado de BAKER, 2004)
Figura 13 - Conceito de escoamento tangencial (Fonte: Adaptado de BAKER, 2004).
Figura 14 - Desenho esquemático de membrana tubular (a) simples (monocanal) e (b) multicanal (Fonte: adaptado de TREVISOLI, 2010)54
Figura 15 - Curva típica de fluxo de permeado em do tempo (Fonte: Adaptado de TREVISOLI, 2010)
Figura 16 – Fluxograma do sistema de tratamento de águas oleosas com hidrociclone e membrana cerâmica

Figura 17 - Transferência da amostra de petróleo para o funil (Fonte: LABDES)60
Figura 18 - Início do processo de extração do óleo (Fonte: LABDES)60
Figura 19 - Indicação do fim da extração pela coloração esbranquiçada nas duas fases (Fonte: LABDES)
Figura 20 - Dimensões hidrociclone utilizadas para construção do hidrociclone- LABDES (Fonte LABDES)
Figura 21 – Hidrociclone construído no LABDES/UFCG (Fonte LABDES)63
Figura 22 - Sistema hidrociclone óleo/água (Fonte: LABDES)64
Figura 23 – Funcionamento Hidrociclone65
Figura 24 - Membrana cerâmica tubular monocanal e permeador em PVC (Fonte: LABDES, 2014)
Figura 25 – Fluxograma do processo de caracterização das membranas cerâmicas.
Figura 26 - Sistema tratamento de água com membrana cerâmica (Fonte: Elaborada pela autora)
Figura 27 - Sistema tratamento de água com membrana cerâmica (Fonte: Elaborada pela autora)
Figura 28 - Fluxograma ilustrativo das etapas realizadas no estudo70
Figura 29 - Amostra contendo poros abertos e fechados. O volume total da amostra é representado pelo contorno da amostra. O volume da porosidade é a soma dos volumes de poros conectados e não conectados (FONTE: SILVA, 2005)72
Figura 30 - Fluxograma ilustrativo das etapas realizadas no estudo se separação óleo/água no sistema híbrido hidrociclone/membrana cerâmica
Figura 31 - Esquema do sistemas SSOA74
Figura 32 - Esquema de separação óleo/água no sistema membrana cerâmica75
Figura 33 - Sistema de separação óleo/água no sistema membrana cerâmica75
Figura 34 - Eficiência total do hidrociclone em função da concentração da alimentação do sistema Série I (100, 115, 155, 300 mg.L ⁻¹)
Figura 35 - Eficiência total do hidrociclone em função da concentração da alimentação do sistema Serie II (100, 130, 180, 200 e 400 mg.L ⁻¹)

Figura 36 - Eficiência total do hidrociclone em função da concentração da alimentação do sistema Serie III (1800, 750, 400, 300 e 200 mg.L⁻¹).80

Figura 37 - Eficiência total do hidrociclone em função da concentração da alimentação do sistema Serie IV (2000, 1000, 500, 400 e 300 mg.L⁻¹)......80

Figura 38 - Eficiência total do hidrociclone em função da concentração da alimentação do sistema Serie V (2000, 1000, 800, 650 e 350 mg.L⁻¹)......81

Figura 40 - Variação do fluxo do permeado da membrana cerâmica 01 (MR01-10), durante sua caracterização com água dessalinizada, em função do tempo.............83

Figura 43 - Variação do fluxo do permeado da membrana cerâmica 01 (MR01-20), durante sua caracterização com água dessalinizada, em função do tempo.......85

Figura 49 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 540 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo para o *SMC-FC*......90

Figura 50 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 540 mg.L⁻¹, para o *SMC-FC*......91

Figura 51 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 365 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo, para o *SMC-FC*.....91

Figura 53 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 270 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo, para o *SMC-FC*......92

Figura 54 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 270 mg.L⁻¹, para o *SMC-FC*......93

Figura 56 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 138 mg.L⁻¹, para o *SMC-FC*......94

Figura 57 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 80 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo , para o *SMC-FC*......94

Figura 58 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 80 mg.L⁻¹......95

Figura 60 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 50 mg.L⁻¹, para o *SMC-FC*......96

Figura 61 - Taxa de remoção de óleo pela concentração de alimentação do SMC-FC.

 Figura 67 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 150 mg.L⁻¹, para o *SMC-DE*......100

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Proporções geométricas das "famílias" de hidrociclones29
Tabela 02 – Valores médios das eficiências do sistema hidrociclone para cada serie estudada.
Tabela 03 – Dados de amostras das membranas cerâmicas MR01-10 e MR01-20 para o cálculo da porosidade pelo método de Arquimedes
Tabela 04 – Porosidade média calculada pelo método de Arquimedes das membranas MR01-10 e MR01-2083

RESUMO

O gerenciamento de águas produzidas se constitui em um enorme desafio para as empresas petrolíferas, visto que os órgãos ambientais usam leis cada vez mais severas e que exigem um tratamento primário ao descarte dos rejeitos. Os métodos convencionais utilizados no tratamento de águas oleosas, não conseguem remover a contento das leis ambientais. O presente trabalho visa estudar a remoção de óleo, em águas produzidas, através de um sistema hibrido, composto de um hidrociclone e um conjunto de membranas cerâmicas. O hidrociclone foi construído no âmbito do LABDES/UFCG, testado e caracterizado com águas oleosas com diferentes níveis de concentrações de óleo, com o intuído de estudar seu desempenho em termos de concentrações de óleo nas correntes do underflow e overflow. Foi observado que a redução de óleo para uma faixa de concentração na corrente de alimentação do hidrociclone de (100 a 2000) mg.L-1, a taxa de óleo e graxas (TOG), atingiu uma eficiência acima de 85%. O conjunto de membranas cerâmicas utilizadas, foram do tipo tubular de alumina modelos MR01-10 e MR02-20, com suas porosidades obtidas de 43% e 52% respectivamente. Seus melhores desempenhos ocorreram com a pressão de operação de 3,0 bar, a partir de suas caracterizações com água dessalinizada. Com esses dois tipos de membranas, foram montados dois tipos de sistemas, visando estudar suas efetividades em termos de produção e qualidade do permeado. Os sistemas foram; sistema de membrana cerâmica de fluxo cruzado (SMC-FC) e o sistema de membrana cerâmica de fluxo dead end (SMC-DE). Em função dos dados obtidos com os dois sistemas, observou-se que o SMC-FC apresentou uma taxa de remoção acima de 80% para uma produção média de 165 L.h⁻ ¹.m⁻². Todavia, o SMC-DE se mostrou mais eficiente em relação ao TOG, acima de 98%, porém menos eficiente em relação ao fluxo de produção de permeado, 63,3 L.h⁻¹.m⁻². Os dados condizem que o SMC-FC foi mais eficiente em termos de produção, acima de 2,5 vezes, do que SMC-DE. O sistema hidrociclone com membrana cerâmica de fluxo cruzado (SH-MC/FC), foi o escolhido para estudar a redução de óleo em águas oleosas, para uma faixa de concentração de (200 a 2000)mg.L⁻¹, que apresentou uma taxa de remoção acima de 95%, com qualidade de água de lançamento de acordo com as normas do CONAMA.

ABSTRACT

Managing wastewater is a huge challenge for oil companies, as environmental agencies use ever more stringent laws that require primary treatment of waste disposal. The conventional methods used in the treatment of oily waters, can not remove to the satisfaction of environmental laws. The present work aims to study the removal of oil, in produced waters, through a hybrid system, composed of a hydrocyclone and a set of ceramic membranes. The hydrocyclone was built under LABDES / UFCG, tested and characterized with oily waters with different levels of oil concentrations, with the intention of studying its performance in terms of oil concentrations in underflow and overflow currents. It was observed that the reduction of oil to a range of oil concentration in the hydrocyclone feed stream from (100 to 2000) mg / L to the oil and grease rate (TOG), reached an efficiency above 85%. The set of ceramic membranes used were of the type alumina tubular models MR01-10 and MR02-20, with their porosities obtained of 43% and 52% respectively. Its best performances occurred with the operating pressure of 3.0bar, from its characterizations with desalinated water. With these two types of membranes, two systems were set up to study their effectiveness in terms of permeate production and quality. The systems were; cross-flow ceramic membrane system (SMC-FC) and the dead end flow ceramic membrane system (SMC-DE). According to the data obtained with the two systems, it was observed that the SMC-FC showed a bounce rate above 80% for an average production of 165 L.h-1 m-2. However, SMC-DE was more efficient in relation to TOG, above 98%, but less efficient in relation to the permeate flow, 63.3 L.h-1.m-2. The data indicate that SMC-FC was more efficient in terms of production, over 2.5 times than SMC-DE. Depending on the performances of the two types of filtration. The hydrocyclone system with cross-flow ceramic membrane (SH-MC / FC) was chosen to study oil reduction in oily waters for a concentration range of 200-2000 mg.L⁻¹, which presented a bounce rate was over 95%, with launch water quality according to CONAMA standards.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo será dado um direcionamento, facilitando assim o entendimento dos principais tópicos a serem abordados, ressaltando as razões pelo qual se deu a realização deste trabalho, assim como seus objetivos e limitações.

No processo de produção de petróleo, tem-se a água como um dos contaminantes mais indesejáveis, a qual é produzida em grandes volumes e sua presença, provoca uma série de problemas nas etapas de produção. As emulsões se formam durante o percurso do óleo e da água do reservatório até a superfície e apresentam maior ou menor estabilidade em função principalmente do regime de fluxo e da presença de agentes emulsificantes que impedem a coalescência das gotículas de água. É necessário, então, tratar essa água a fim de recuperar parte do óleo emulsionado e condicioná-la para reinjeção ou para descarte (THOMAS *et al.*, 2001)

Ebrahimi *et al.* (2010), afirmam que esses efluentes produzidos secundariamente são gerados em quantidade significativas durante a exploração de petróleo e gás da terra. Estas águas residuárias, comumente referidas como "água produzida", tem características físico-químicas e microbiológica distintas, devido a presença de compostos orgânicos e inorgânicos. No entanto, estas características mudam de poço a poço.

A Revista Ciência Hoje (2003) ressaltou a dificuldade da separação da água associada ao petróleo, principalmente as emulsões formadas. Há riscos ocasionados pela corrosão e obstrução dos poros do reservatório que esta mistura provoca, podendo responder por até 70% dos gastos de uma empresa petrolífera (SOUSA FILHO, 2002).

Os órgãos reguladores ambientais estão cada vez mais exigentes quanto ao enquadramento da água oleosa gerada em diversas atividades industriais. Desse modo, está cada vez mais rigorosa a adequação das atividades das indústrias de produção de petróleo aos padrões de lançamento de efluentes (artigo 24º do Conama 357). Além disso, o tratamento deve ser isento de incômodos provenientes de odores e ruídos e sem causar impacto ambiental negativo (DAMASCENO, 2009)

THOMAS (2001) relata o processo atual de separação de óleo/água sendo feito por uma série de etapas. Os hidrociclones e a flotação são os processos de separação mais utilizados. A etapa de desestabilização da emulsão é realizada pelo tratamento termoquímico, elétrico e químico. As águas produzidas, em poços terrestres, após tratamento podem apresentar teores de óleo em torno de 5 mg.L⁻¹. Em sistemas marítimos são valores em torno de 30 mg.L⁻¹. O processo de separação, de óleo/água, com membranas oferece uma nova opção para o engenheiro enfrentar estes desafios.

Alguns dos tratamentos dessas águas produzidas já existentes são pouco eficientes, muitas vezes reutilizado ou descartando na natureza de forma indevida, fora dos padrões exigidos. Em função disso, muitos estudo vem sendo desenvolvidos para a melhoria desse processo de tratamento dessas águas oleosas.

Visando contribuir com os estudos de tratamento de águas produzidas, este trabalho utilizou um sistema hibrido hidrociclone/membrana cerâmica, para remoção de óleo de águas produzidas na perfuração de poços de petróleos, em suas diversas concentrações obtidas na perfuração, deixando dentro dos padrões exigidos pelos órgão regulamentadores.

O efluente escolhido para os estudos e ensaios de laboratório é proveniente da perfuração de poços de petróleo da Fazenda Belém na cidade de Mossoró – RN. Foi construído um hidrociclone com base nos dados da dissertação de SOUZA (2009).

Os ensaios foram realizados em escala de laboratório e, a partir da variação de concentração de óleo na água, buscando encontrar uma faixa adequada de pressão que refletia numa boa eficiência de remoção do óleo no sistema membrana cerâmica e a análise da eficiência e funcionamento do hidrociclone construído. A partir desses resultados, foi montado um sistema utilizando o hidrociclone como pré-tratamento dessas águas oleosas seguindo de membrana cerâmica em série para melhor eficiência na remoção do óleo.

Os resultados obtidos poderão ser uteis posteriormente, numa unidade de tratamento em escala industrial, considerando sempre os efeitos de amplificação de escala quando são comparados aos dados obtidos em equipamentos de laboratório com os de uma estação de tratamento.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal de estudar o desempenho de um sistema composto por um hidrociclone e membranas cerâmicas, para fins de tratamento de águas produzidas da perfuração de poços de petróleo.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Analisar o desempenho do hidrociclone em função da concentração de óleo presente no meio aquoso;
- 2. Caracterizar a membrana cerâmica;
- Verificar o desempenho do sistema membrana cerâmica com operação "*dead* end" e fluxo cruzado;
- Comparar o desempenho dos sistemas membrana cerâmica operando com dead end e fluxo cruzado com relação a produção e qualidade do permeado;
- Analisar o desempenho do sistema hidrociclone/membrana cerâmica em função da concentração de óleo da alimentação do sistema e verificar se água tratada está dentro dos padrões exigido pela resolução CONAMA (2008).

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são abordadas e relatadas as experiências apresentadas por diversos autores que possibilitaram um melhor entendimento do assunto proposto. Aqui se enfatizam alguns temas, visando fortalecer os conhecimentos sobre o problema abordado tais como: as características dos fluidos envolvidos na indústria do petróleo. Ênfase é dada ao processo de tratamento com hidrociclone em conjunto com membrana cerâmica, objetivando otimizar o processo de separação da mistura água-óleo.

2.1 Água Produzida (AP)

A água é um recurso natural utilizada para os mais diversos fins. Nas últimas décadas, vem sendo observado a redução da água potável pelo uso indevido e irracional, aumentando, assim, a escassez da mesma. Por esse motivo, o custo da água potável vem sendo crescente principalmente em países como a República do lêmen, onde seu valor chega a ser superior ao do petróleo (HOWELL, 2004).

A Água Produzida (AP) representa a corrente de efluentes líquidos de maior volume das atividades de produção de petróleo (AMINI *et al.*, 2012). Uma grande quantidade de efluente de alta toxidade são rejeitados nas indústrias de exploração de petróleo. Com a finalidade de evitar um impacto danoso aos corpos receptores, o seu descarte é regido pela norma NBR 10.004 e pela resolução CONAMA (2008) que estabelecem as condições e padrões de lançamento de substâncias tóxicas nos efluentes. Esse impacto se dá devido ao consumo de oxigênio durante o processo de biodegradação do óleo despejado nas águas, e a dificuldade de passagem da luz, comprometendo desta forma a sobrevivência das espécies aquáticas (SOUZA, 2009).

A água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com o petróleo e gás durante as atividades de produção de petróleo, é denominada de água produzida (AP). Seu elevado volume junto com sua composição e complexidade, faz com que o gerenciamento da AP requer cuidados específicos, não apenas relacionados com aspectos técnicos e operacionais, mas também, os ambientais. (ANP, 2012). O gerenciamento desta água resulta em elevados custos que representa um percentual significativo dos custos de produção (AMINI *et al.*, 2012)

Silva (2000) afirma que, devido aos diversos elementos que a compõem, as águas produzidas são potencialmente perigosas ao meio ambiente. O autor afirma também que para avaliar um possível impacto ambiental, devem ser levados em consideração a combinação de um ou mais desses elementos e a quantidade e as características do local onde o efluente for descartado.

Freestone e Tabakin (1975) afirmam que há uma enorme variação de águas oleosas em relação a composição e características, dependendo de sua origem. Um exemplo são os teores de óleo que podem ser tão baixos quanto 50 mg.L⁻¹ ou tão elevados quanto 50 %, sendo valores entre 1 % e 15 % os mais típicos.

De acordo com o CONAMA Nº20/Art.21, o teor de óleos e graxas em efluentes não deve exceder 20 mg.L⁻¹. Visto isso, vem sendo promovidos diversos estudos para melhorias nos sistemas de tratamento de efluentes em plataformas de extração de petróleo. Dentre as diversas técnicas para tratamento de efluentes oleosos, as mais comuns incluem emulsificação química, ajuste de pH, sedimentação pela gravidade ou centrifugação, filtração, tratamentos térmicos, emulsificação eletrostática, técnicas utilizando membranas, etc. (SILVA et al., 2003).

As alternativas usualmente adotadas para o destino da água produzida são o descarte, a reinjeção e o reuso. Mas, há uma necessidade de tratamento para todos esses casos afim de atender as demandas ambientais (SOUSA, 2016). Esses tratamentos geralmente objetivam a remoção do óleo, que pode se encontrar em emulsão ou sob as formas livres, sendo estes, o óleo emulsionado o que oferece o maior grau de dificuldade na separação (MOTTA, 2013).

2.2 Composição da água produzida

2.2.1 Óleo

O óleo é formado por uma mistura de vários compostos como benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno, naftalenos, fenantrenos, dibenzotiofenos, hidrocarbonetos poliaromáticos e fenóis. A maior parte do óleo presente na água produzida encontrase dispersa, pois, os hidrocarbonetos são altamente insolúveis na água (EKINS *et al*, 2007)

Bader (2007) constatou que o óleo pode estar presente na água sob as seguintes formas:

- Óleo livre Óleo disperso sob a forma de gotas de diâmetros acima de 100 μm podendo ser facilmente removido da água através de separadores gravitacionais.
- Óleo em emulsão Óleo disperso sob a forma de gotas de diâmetros que variam de 20 μm a 100 μm, sendo assim, mais difícil sua separação da água.
- Óleo solúvel Composto por hidrocarbonetos menos insolúveis na água, como fenóis.

2.2.2 Minerais dissolvidos da formação

- Sólidos totais dissolvidos (SDT) São cátions e ânions, predominando os Na⁺ e Cl⁻, tendo uma concentração que pode variar de 100 até 300.000 mg.L⁻¹, dependendo da posição geográfica, idade e tipo de cada reservatório de petróleo. (STEWART e ARNOLD, 2011)
- Metais pesados A água produzida pode concentrar alguns metais pesados como cromo, chumbo, prata, cádmio, cobre, zinco e mercúrio. (UTVIK, 2003)

2.2.3 Compostos químicos residuais da produção

No tratamento e prevenção de problemas operacionais durante o processo de produção de petróleo são usados compostos químicos como inibidores de incrustação

e de corrosão, desemulsificantes, dispersantes e biocidas que deixam resíduos na água produzida. (BADER, 2007)

2.2.4 Sólidos na Produção

Esses 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. (BADER, 2007)

2.2.5 Gases dissolvidos

Stewart e Arnold em 2011 afirmaram que os gases mais comumente encontrados na água produzida são: gás natural, gás carbônico e gás sulfídrico. Este último pode causar incrustação por sulfeto de ferro e se inalado, poderá ser tóxico. O gás carbônico pode ser corrosivo ou precipitar como o sal Carbonato de Cálcio. Ao remover os gases, gera-se uma elevação no pH, podendo tornar precipitados.

O gás oxigênio não é encontrado naturalmente na água produzida, mas é incorporado nela, quando à mesma é trazida à superfície e pode causar problemas como corrosão e reação de oxidação.

2.3 Emulsões

Barbosa (2014) define emulsão como sistemas heterogêneos onde pelo menos um líquido imiscível está estreitamente disperso em outro líquido na forma de glóbulos (gotas).

Almeida (2014) denominou emulsão uma dispersão coloidal de um líquido em outro, onde estes apresentam certo grau de imiscibilidade entre si. Tal sistema é composto por uma fase apolar, geralmente composta por hidrocarbonetos - também chamada de "óleo" ou fase oleosa - e uma fase polar, geralmente composta por água - chamada de fase aquosa.

Além destas, Salager (2000) relata a existência das chamadas emulsões duplas, que contêm dois tipos diferentes de fase dispersa, podendo ser elas de mesma

natureza (mas formando gotas de tamanhos diferentes) ou de natureza diferentes (independentemente do tamanho de suas gotas).

Nas emulsões onde uma fase é água e a outra é óleo, se o óleo é a fase dispersa, a emulsão é denominada do tipo óleo em água (O/A). Se o meio aquoso é a fase dispersa, tem-se a emulsão do tipo água em óleo (A/O). A aparência das emulsões O/A e A/O é distinta. De modo geral, as emulsões O/A apresentam uma textura cremosa, enquanto as emulsões A/O apresentam uma aparência gordurosa (ARRUDA, 2008 adaptado de KNOTHE, 2005).

A propriedade física mais importante das emulsões é sua estabilidade. As gotículas da fase dispersa estão em contínuo movimento aleatório na emulsão. O choque entre essas gotículas pode causar sua junção, levando a formação de glóbulos maiores que, finalmente, pode levar a fase dispersa a torna-se uma fase contínua, separada da dispersão por uma única interface. Esse fenômeno é chamado de coalescência. O tempo necessária para ocorrência desse fenômeno varia entre poucos segundos até vários anos, dependendo da formação da emulsão e das condições de formação da mesma (ARRUDA, 2008 adaptado de KNOTHE, 2005).

2.4 Técnicas de separação de óleo/água

Os processos de separação da água no óleo são físicos e químicos. Alguns autores como Barbosa (2014), Santana, (2012), Maia (2006) citam alguns desses processos e algumas informações, como:

- Sedimentação ou decantação Processo utilizado na indústria de petróleo e outras atividades que utilizam óleo que consiste em deixar a gravidade atrair para o fundo do recipiente a substância mais densa e as mais leves são removidas. Porém este processo não remove o óleo emulsionado, sendo utilizado como pré-tratamento dos sistemas.
- Coagulação/Floculação Tratamento da água a base de produto químicos coagulantes com a função de agregar partículas dificilmente sedimentáveis em aglomerados (flocos) para que possam ser retirados com mais facilidades nos processos de sedimentação, filtração por exemplo.

- Adsorção Processo no qual ocorre uma aderência física das moléculas de hidrocarbonetos nos poros ativados da superfície de um sólido. (como exemplo: carvão ativado). Apesar de uma alta eficiência, esse sistema consiste em regeneração constante do carvão ativado.
- Flotação O processo de separação de gotículas "líquidas" ou partículas sólidas de uma fase líquida, consiste na geração de bolhas, adesão das bolhas de gás nas gotas de óleo e partículas de sólidos, para aumentar o empuxo das "partículas". Como as fases gás e óleo são menos densas que a água, ambos tenderão a ascender até a superfície e assim podendo ser então devidamente coletadas.
- Hidrociclonagem Processo de separação que utiliza a força centrípeta, gravitacional e arrasto atuando sobre as partículas, para separação de sólidolíquido ou líquido-líquido. Tendo como as principais vantagens precisar de pouco espaço físico e ter um custo/benefício viável.
- Membranas Cerâmicas As membranas separam componentes das suspensões baseando-se no tamanho, carga, forma e interações moleculares entre soluto e sua superfície. Assim, a membrana age como uma barreira para o óleo emulsionado (tipo de suspensão coloidal de dois ou mais líquidos em que um deles está disperso no outro em forma de gotículas microscópicas) e solubilizado.

2.5 Hidrociclone

Os ciclones estão dentre os equipamentos mais utilizados para a separação de particulados. Foi patenteado por John M. Finch nos Estados Unidos, apenas para o uso de remoção de areia em águas. Eles têm sido bastante utilizados em vários processos industriais, tais como separação no processo físico e reações químicas. (HOFFMANN e STEIN, 2008; SALVO, 2009).

Os hidrociclones, também conhecido como ciclones hidráulicos, são dispositivos cônicos, cilíndricos, utilizados na separação de sólidos/Líquido, Líquido, Gás/Líquido, Sólido/Sólido. O hidrociclone vem sendo utilizado de

maneira diversificada na indústria química, de alimentos, petroquímica, etc. (ARRUDA, 2008)

Um hidrociclone convencional apresenta um corpo cônico conectado a um corpo cilíndrico, um duto de alimentação tangencialmente conectado na parte cilíndrica. A região cônica termina no orifício *underflow*, que é o diâmetro interno do ponto de descarga, conforme observado na Figura 01. As dimensões desse orifício são determinadas pelas aplicações envolvidas do equipamento. A outra saída é localizada no topo do equipamento, ligada à parte cilíndrica denominada de *overflow* (Luna, 2014).



Figura 01- Representação geométrica do hidrociclone (Fonte: Adaptado de Luna, 2014).

A separação por hidrociclone apresenta o mesmo princípio utilizado pelas centrífugas, isto é, a sedimentação centrífuga, em que as partículas em suspensão são submetidas a um campo centrífugo que provoca a separação do fluido (ARRUDA, 2008)

A solução é bombeada através de um duto de alimentação onde as forças de arraste conduz a suspensão ao interior do hidrociclone. Ao entrar no hidrociclone, o corpo cilíndrico induz a rotação da suspensão no interior proporcionando o surgimento das forças centrífugas que aceleram o movimento das partículas na direção das paredes. As partículas do componente de suspensão mais denso migram para baixo, percorrendo uma espiral que tem início na parte cilíndrica e continua na parte cônica. A fase mais densa sai pelo orifício do *underflow* enquanto a fase menos densa forma um vórtice ascendente interno, escapando pelo tubo do *overflow*, assim como mostrado na Figura 02 (SOCCOL, 2003)



Figura 02 - Princípio de funcionamento de um hidrociclone (Fonte: SOCCOL, 2003)

Dentre as principais vantagens do uso do hidrociclone para separação sólido/líquido, líquido/líquido inclui o fato de serem simples, baratos, de fácil instalação, ocupam uma pequena área, baixo custo de manutenção e baixo custo operacional (ARRUDA, 2008 e CASTILHO e MEDRONHO, 2000).

Hidrociclones são objetos de pesquisa há muito tempo. Entretanto, somente alguns anos atrás, o equipamento começou a ser utilizado industrialmente. Devido ao tamanho reduzido em relação aos tradicionais separadores e pelas vantagens citadas anteriormente, sistemas compactos de hidrociclones já estão sendo utilizadas em plataformas offshore (Figura 03) (COELHO, 2011).



Figura 03 - Exemplo de um sistema compacto de hidrociclones em plataforma offshore (COELHO, 2011).

2.5.1 Perfis de velocidade

O perfil de velocidade em hidrociclones de geometria cônica foi medido pela primeira vez por Kelsall (1952), e depois por outros autores como Fanglu e Wenzhen (1987), Hsieh e Rajamani (1991), Schummer et al. (1992) e Fisher e Flack (2002) que utilizaram LDV (Laser Doppler Velocimetry) para medir as velocidades axial e tangencial.

Tue Nenu e Yoshida (2008) realizaram um estudo experimental do desempenho na separação de partículas sólidas em dois hidrociclones distintos: o primeiro munido de uma única entrada tangencial (Figura 04a) e, o segundo, com duas entradas tangenciais (Figura 04b). Eles concluíram que, quando as duas configurações foram submetidas às mesmas condições de queda de pressão e de fluxo na entrada, o hidrociclone com duas entradas proporcionou uma melhor classificação de partículas, menor diâmetro de corte e, então, um aumento na eficiência de separação.



(a)

Figura 04 - Hidrociclones: (a) com apenas uma entrada e (b) com duas entradas. (FONTE: TUE NENU e YOSHIDA (2008)).

(b)

Chesnokov et al. (2006) obtiveram o perfil de velocidade do fluido em um hidrociclone utilizando equações diferenciais que descrevem o movimento de partículas no hidrociclone. Na Figura 05 estão representados os perfis de velocidade tangencial e axial, os quais são afetados pelo comportamento das correntes ascendente e descendentes das fases envolvidas (gás e sólido) no interior do ciclone induzidas tangencialmente pelo duto de alimentação.



Figura 05 - Perfil de velocidade em um hidrociclone. Fonte: OGAWA (1997).

Os perfis de velocidade no interior de um hidrociclone são complexos devido ao escoamento turbulento, porém, são importantes para avaliar o bom funcionamento do equipamento. A velocidade global pode ser decomposta em três componentes como visto na Figura 06: velocidade tangencial, velocidade axial e velocidade radial COELHO, 2011).



Figura 06 - Componentes da velocidade global do hidrociclone (COELHO, 2011).

Dentre as três componentes, a velocidade tangencial merece um maior destaque, por ter relação com a pressão dentro do hidrociclone. Segundo Nascimento (2008), devido ao escoamento turbilhonar nos hidrociclones, a pressão estática aumenta radialmente. Este efeito é determinado pela distribuição da velocidade tangencial no escoamento e constitui a maior contribuição à queda total de pressão através de um hidrociclone em operação. Como consequência, as distribuições de velocidade tangencial podem ser estimadas através de medidas simples de pressão estática radial. A velocidade tangencial aumenta a partir da parede com o decréscimo do raio, passando então, por um máximo, diminuindo na direção do núcleo central (Figura 07).



Figura 07 - Perfil de velocidade tangencial no hidrociclone (COELHO, 2011).

As Figuras 08a e 08b representam os perfis de velocidade axial e radial, respectivamente no interior de um hidrociclone. A velocidade axial tanto na porção cônica quanto na cilíndrica apresenta um fluxo descendente próximo à parede. Já na região central, o fluxo é ascendente. A velocidade radial é decrescente com o decréscimo do raio, e acima da borda do *vortex finder* e próximo ao topo do hidrociclone há fortes velocidades radiais em direção ao centro e à base do *vortex finder* (COELHO, 2011)





2.5.2 Classificação de hidrociclones

Os hidrociclones são agrupados em famílias, possuindo como característica a proporção entre suas medidas geométricas associadas com o diâmetro da parte cilíndrica (Dc). As famílias de hidrociclones mais conhecidas e de maior interesse são as de geometria "RIETEMA", "BRADLEY" e "KREBS" (VIEIRA, 2006). As principais relações geométricas referentes a essas famílias de hidrociclones são apresentadas na Tabela 01.

Hidrociclone	Da/Dc	Do/Dc	l/Dc	L/Dc	θ
RIETEMA	0,280	0,340	0,400	5,000	15 - 20,
BRADLEY	0,133	0,200	0,330	6,850	9,0º

TABELA 01 - Proporções geométricas das "famílias" de hidrociclones.

0,159

Fonte: Adaptado de VIEIRA (2006)

0,267

KREBS

Os modelos tradicionais de hidrociclones (Rietema e Bradley) são caracterizados pela formação de maior vórtice nas proximidades das paredes. Jirum et al (1990) construíram um modelo de hidrociclone, no qual nenhum vórtice forçado

0º

12,7[°]

5,874

foi desenvolvido. O hidrociclone apresentou maior velocidade tangencial e menor velocidade radial que o tipo convencional de hidrociclone. O aumento da velocidade tangencial implica no aumento da força centrífuga imposta na separação das partículas e consequentemente num melhor desempenho na separação das partículas com tamanho menor.

Para aplicações industriais, é desejável saber a taxa de escoamento, a concentração contínua, a distribuição do tamanho das partículas no *underflow* e *overflow* para uma dada alimentação sob determinadas condições de operação (CHEN et al. 2000).

Segundo Chen et al. (2000), modelos matemáticos estão disponíveis para calcular as eficiências de separação de partículas sólidas e líquidas em hidrociclones. Estes modelos são normalmente baseados em um ou mais dos seguintes princípios:

1. Modelos empíricos: Estes modelos são determinados por fórmulas de encaixe aos dados experimentais.

2. Teoria da órbita do equilíbrio: Uma partícula alcança uma posição de equilíbrio radial no ciclone quando é estabelecida sua velocidade final sendo igual à velocidade radial do líquido. Isso significa que se o líquido fluir para fora, as partículas irão para a parede e separadas no *underflow*. Se o líquido fluir para dentro, as partículas irão com o líquido pelo *overflow*.

 Teoria do tempo de residência: Uma partícula é considerada separada se puder viajar na região cônica do ciclone.

4. Teoria bifásica do fluxo turbulento: A separação é causada pelo fluxo transversal turbulento que flui na direção perpendicular ao sentido do campo da força.

2.5.3 Hidrociclones para separação óleo/água

Segundo Barbosa (2014) 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. Esse pesquisador destaca ainda que este equipamento é ideal para plataformas, por oferecer 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.
Segundo Meldrun (1987), os fatores operacionais que mais afetam o desempenho de hidrociclones são:

- Δρ: A diferença de densidade impacta diretamente na eficiência de separação, pois quanto maior esta diferença maior é a facilidade de separação das fases.
- d: Quanto maior o diâmetro das partículas ou gotas mais fácil é a separação. As partículas com maiores diâmetro, para um sistema óleo-água, tende a caminhar mais rapidamente para o centro do equipamento deixando-o pela saída superior. Já as partículas menores tendem a caminhar por mais tempo na fase contínua, facilitando a sua saída pela região inferior.
- T: A temperatura afeta a densidade e viscosidade. Porém, mas fortemente esta última, que com a sua diminuição com o aumento da temperatura facilita a mobilidade da fase dispersa melhorando o desempenho.
- Q: O aumento da vazão da alimentação promove um crescimento na intensidade do campo centrífugo e consequentemente da eficiência de separação.

A lei de Stokes é governada pela Equação 1 que faz previsão do desempenho teórico de um processo de separação líquido-líquido. Por exemplo, o uso de hidrociclone para separação da mistura óleo e água.(SCHUBERT, 1997)

$$v = \frac{1/18.g.(\rho_w - \rho_o).d_o^2}{\mu}$$
(1)

Onde: v – velocidade de ascensão da gota de óleo

g – aceleração gravitacional (m.s⁻¹)

do – diâmetro da gota de óleo (m)

 $(\rho_w - \rho_o)$ – diferença entre as massas específicas da água e do óleo (kg.m⁻³)

 μ - viscosidade absoluta da fase contínua (água) (m².s⁻¹)

Araújo (2015) afirma que a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura empregando hidrociclones para a separação óleo-água tratam apenas de alimentações com baixas composições da fase óleo. As aplicações dos hidrociclones normalmente se restringem basicamente ao tratamento de águas com quantidade residual de óleo, e que geralmente não ultrapassam o valor de 1% (p/p ou v/v). Bai *et*

al. (2011) estudaram o hidrociclone para separação do óleo na água com concentração de óleo em torno de 0,1% utilizando injeção de bolhas de ar para melhorar a eficiência de separação.

Zhou et al. (2010) investigaram a distribuição de tamanho de gotas de óleo e o campo de velocidade no interior de um hidrociclone para a separação óleo-água. A concentração de óleo utilizada em seu estudo foi de 0,04%. Almeida et al. (2009) simularam numericamente a separação óleo-água no hidrociclone projetado para baixas frações de óleo proposto por Nezhati e Thew (1987). A concentração de óleo foi de 0,1 % (v/v) e os campos de velocidade axial e tangencial foram determinados em várias alturas ao longo do comprimento do equipamento. Os resultados simulados, de ambos os autores, para eficiência do hidrociclone ficaram próximo aos resultados experimentais.

Schütz *et al.*, (2009) apresentaram uma modelagem para o comportamento do fluido e das interações das gotas na separação líquido-líquido em hidrociclones. Os efeitos da quebra e coalescência que afetam a eficiência do equipamento foram levados em consideração. A utilização do planejamento de experimentos aplicado ao estudo de variáveis geométricas ou operacionais para separações usando hidrociclones tem sido bastante difundida (OBENG *et al.*, 2005 e ALVES, 2012).

Wesson e Petty (1994) avaliaram a performance de hidrociclones de diâmetro de 10 mm para separação de dispersões de óleo em água, com diluições (óleo/água > 500), com tamanho das gotículas entre 15 µm e 30 µm. A alta velocidade da dispersão na entrada tangencial do hidrociclone induz a uma significante força centrífuga nas pequenas gotículas de óleo dentro da câmara do vortex. Felizmente, para pequenas gotas estáveis, a fase dispersada separa melhor que a fase emulsionada. Entretanto, para a relação O/A, o elevado redemoinho que se forma no interior do hidrociclone flui dentro da região de entrada do hidrociclone, criando uma emulsão que dificultará a separação na escala de tempo avaliado para separação.

Petty e Parks (2004) utilizaram hidrociclones com diâmetro de 5 mm, com baixa capacidade de separação líquido-líquido e com baixa pressão (<< 1 bar). Esta estratégia requer muitos hidrociclones operando em paralelo para suportar a alta taxa de produção. Porém, a potencial redução no volume de um conjunto que usa múltiplos hidrociclones em paralelo é extensa. A baixa pressão de separação reduz o custo devido ao uso de materiais de menor custo e bombas menores são suficientes para

dar suporte à separação. Além disso, o conjunto de hidrociclones com menores diâmetros ocupa uma pequena área.

2.5.3.1 Eficiência Total ou Global (Et)

O balanço de massa global no hidrociclone considerando que não haja acúmulo dentro do mesmo é dado pela Equação 2:

$$(C_{of}.Q_{of}) + (C_{uf}.Q_{uf}) = (C_{Al}.Q_{Al})$$
⁽²⁾

Onde: Cuf - Concentração do underflow (mg.L⁻¹)

- Cof Concentração do *overflow* (mg.L⁻¹)
- C_{AI} Concentração da alimentação (mg.L⁻¹)
- Quf Vazão do underflow (L.min⁻¹)
- Qof Vazão do overflow (L.min⁻¹)
- Q_{AI} Vazão da alimentação (L.min⁻¹)

De acordo com Alves (2012), a eficiência total é obtida facilmente pela razão entre vazão mássica de óleo no *overflow* e na alimentação, como apresentada na Equação 3. Esta eficiência global, leva em consideração toda a distribuição de tamanhos da alimentação.

Ainda segundo Alves (2012), a Eficiência total do sistema que representa a porcentagem de óleo retirado da alimentação foi calculada através da Equação 3.

$$Et (\%) = \frac{W_{of}}{W_{Al}} = \frac{C_{of} \cdot Q_{of}}{C_{Al} \cdot Q_{Al}}$$
(3)

Onde: Et – Eficiência total de remoção do óleo (%)

Cof - Concentração do *overflow* (mg.L⁻¹)

C_{AI} - Concentração da alimentação (mg.L⁻¹)

Qof - Vazão do overflow (L.min⁻¹)

Q_{AI} - Vazão da alimentação (L.min⁻¹)

Wof - Vazão mássica do overflow (mg.s-1)

W_{Al} - Vazão mássica da alimentação (mg.s⁻¹)

2.5.3.2 Razão de fluido

Ao se utilizar hidrociclones no processo de separação líquido-líquido, onde a fase contínua é mais densa que a fase dispersa, observa-se que as partículas deixam o equipamento pela saída superior. No entanto, uma fração da fase contínua também sai do hidrociclone pela mesma região. À razão entre a quantidade de fluido que entra pelo duto de alimentação e a quantidade que sai pelo concentrado denomia-se de razão de fluido, como mostra a Equação 4 (ALVES, 2012).

$$Rf = \frac{Q_{of}}{Q_{Al}} \tag{4}$$

Onde: Rf – Razão de fluido

Q_{of} - Vazão do *overflow* (L.min⁻¹)

Q_{AI} - Vazão da alimentação (L.min⁻¹)

2.6 Membranas

Uma membrana pode ser definida como um filme fino sólido que separa duas soluções e que atua como barreira seletiva para transporte de componentes entre essas soluções, quando aplicada algum tipo de força externa. A força motriz pode ser uma diferença de pressão, temperatura, concentração ou potencial elétrico. A maioria dos Processos de Separação de Membranas (PSM) utiliza o gradiente de pressão como força motriz (PETER-VARBANETS et al.,2009). Nos processos de separação por membranas não ocorre transformação química ou biológica de componentes durante a filtração.

As membranas podem ser classificadas quanto à origem, ao tipo de material empregado em sua fabricação, a estrutura e a morfologia.

Em relação à origem, as membranas podem ser naturais ou sintéticas. Quanto aos materiais empregados podem ser orgânicas (poliméricas) ou inorgânicas (metálicas e cerâmicas) (ANADÃO, 2010).

Quanto à estrutura, podem ser isotrópicas ou anisotrópicas. Quando a membrana possui estrutura uniforme ao longo de toda espessura é chamada simétrica ou isotrópica. Em geral, o fluxo através desse tipo de membrana é mais baixo, já que toda a estrutura contribui para resistência do transporte (ANADÃO, 2010).

Quando a estrutura varia ao longo da espessura da membrana esta é chamada anisotrópica (assimétrica). Acima da membrana anisotrópica é possível depositar uma fina camada de outro material, formando uma membrana composta (ANADÃO, 2010).

Quanto à morfologia, as membranas se classificam ainda em densas ou porosas e tanto uma como a outra podem ser isotrópicas ou anisotrópicas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura (HABERT, et al, 2006). Os diferentes tipos de morfologia das membranas estão ilustrados na Figura 09.



Figura 09 - Representação esquemática e fotomicrografias ilustrativas das principais morfologias encontradas nas seções transversais de membranas sintéticas (Fonte: HABERT et al, 2006).

2.6.1 Processo de Separação de Membranas (PSM)

A membrana pode ser definida como "uma barreira que separa duas fases e restringe, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes na fase" (NÓBREGA et al., 1997), como demonstrado na Figura 10.



Figura 10 - Representação esquemática de duas fases separadas por uma membrana (Fonte: MULDER, 1991).

O PSM é caracterizado pelo fato de a corrente de alimentação ser dividida em duas correntes, a do concentrado e a do permeado, o que implica que ou a corrente de concentrado ou a de permeado será o resultado da separação (produto). As partículas e os solutos retidos na superfície da membrana são continuamente removidos do concentrado que flui tangencialmente ao longo da superfície da membrana, denominado de fluxo cruzado. A solução purificada flui através da membrana como permeado (ALVES, 2006).

O que distingue o processo de separação por membranas de outras técnicas de separação é a utilização de uma fase, a membrana. Esta fase introduz uma interface entre o volume das duas fases envolvidas na separação e pode originar vantagens de eficiência e seletividade (MULDER, 2000).

Em processos que utilizam membranas porosas a seletividade está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Este é o caso de processos como a microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e diálise (D).

Alguns fatores que distinguem os processos de separação por membranas, osmose inversa (OI), nanofiltração (NF), ultrafiltração (UF) e microfiltração (MF), são a aplicação de pressão, velocidade de transporte da solução, capacidade de retenção e o intervalo de separação determinado pela massa molar ou diâmetro das partículas. O processo de microfiltração se focaliza na remoção de partículas suspensas e de bactérias, reduzindo a pressão necessária para atravessar as membranas para apenas alguns metros de coluna de água (JACANGELO et al., 1997; Van der BRUGGEN et al., 2003).

A microfiltração é o processo de separação com membranas mais próximo da filtração clássica, é usada para separar pequenas partículas insolúveis, bactérias e materiais em suspensão de córregos aquosos. Utiliza membranas porosas com poros na faixa entre 0,1 e 10 µm. As membranas de microfiltração apresentam porosidade variando de 5 a 70%. O fluido passa através de canais tortuosos, enquanto as partículas são barradas na superfície da membrana. A força motriz desse processo é o gradiente de pressão entre os dois lados da membrana (ANADÃO, 2010). A eficiência de uma membrana de microfiltração depende diretamente da uniformidade do tamanho dos poros, densidade dos poros e a espessura da camada na qual os poros têm diâmetro mínimo (camada ativa).

Devido ao tamanho de seus poros, os sistemas de microfiltração oferecem proteção completa contra microrganismos. A taxa de remoção de bactérias, por exemplo, atinge 99,99% em testes laboratoriais (PETER-VARBANETS et al., 2009).

A ultrafiltração é um processo de separação por membranas utilizado quando se deseja purificar e fracionar soluções contendo macromoléculas. As membranas de ultrafiltração apresentam poros na faixa entre 1 a 100 nm (0,001 a 0,1 µm), portanto mais fechadas do que as membranas de microfiltração e com permeabilidade consideravelmente inferior. Como os poros das membranas de ultrafiltração são menores, é necessária uma maior força motriz para se obter fluxos permeados elevados o suficiente para que o processo possa ser utilizado industrialmente (BETANCOURT e ROSE, 2004).

A ultrafiltração vem sendo bastante empregada na indústria alimentícia, na produção de bebidas e laticínios, tratamento de água, concentração e purificação de proteínas, recuperação de corantes e pigmentos, etc. (SILVA, 2009)

A ultrafiltração tem se tornado uma eficiente alternativa aos processos de tratamento de água convencional, principalmente para remoção de turbidez e microrganismos. Atualmente a razão para a grande utilização dos sistemas de filtração com membranas, como a micro e a ultrafiltração, para a obtenção de água potável está principalmente ligada à sua habilidade em remover microrganismos patogênicos, assim como o controle dos produtos precursores na desinfecção. Ao contrário dos processos convencionais, a remoção é total sem ter que se adicionar reagentes e independentemente das variações na qualidade da fonte de abastecimento. A eficiência total da ultrafiltração para desinfecção tem sido amplamente pesquisada e demonstrada (JACANGELO et al. 1997).

Estudos foram realizados por Bottino et al. (2001), com membrana cerâmica 0,2 nm, nos quais foram avaliados a remoção de partículas, microrganismos, algas e precursores dos produtos de desinfecção. A remoção de turbidez foi de 99,6 %, coliformes totais e fecais 100 % e para a maioria das algas estudadas a remoção foi total. Foram obtidos como resultados deste mesmo experimento, a remoção de 100% de clorofórmio, 56 % diclorobromo-metano e 100 % tricloroetileno.

A nanofiltração refere-se ao processo com membranas capaz de efetuar separações de moléculas de peso molecular médio entre 500 e 5000 Daltons, situando-se, portanto, entre o limite superior da ultrafiltração e o limite inferior da osmose inversa (HABERT et al., 2006). Na nanofiltração os poros variam entre 0,1 e 1,0 nm. Espécies iônicas maiores, incluindo íons bivalentes e multivalentes, e moléculas mais complexas são amplamente retidas (GEAFILTRATION, 2008). A nanofiltração é também um processo movido pela diferença de pressão, que pode variar entre 5,0 e 25,0 bar. Algumas aplicações típicas da nanofiltração são: dessalinização, concentração de produtos de fermentação, purificação de enzimas, entre outros.

A osmose é um processo natural, no qual a água passa através de uma membrana semipermeável. Neste caso não há fluxo de um soluto de um lado de menor concentração para um lado de maior concentração, para reverter o fluxo de água, uma diferença de pressão maior que o gradiente pressão osmótica é aplicada, assim a separação da água dos solutos se torna possível. O processo de osmose inversa emprega em membrana densa semipermeável, altamente permeável à água e altamente impermeável à microrganismos, colóides, sais dissolvidos e orgânicos. As forças motrizes envolvidas são o gradiente de potencial químico do soluto e o gradiente de potencial químico da água (MOURA *et al.*, 2008 e NASCIMENTO FILHO, 2016).

Quando a força motriz é a pressão transmembrana (Δp), existem quatro tipos de PSM mais importantes aplicados na indústria de transformação: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI). As membranas de MF e UF são exclusivamente porosas, já as membranas de NF podem ser porosas ou com estreita camada densa num suporte poroso, chamada densa composta (MOURA *et al.*, 2008).

Segundo Stopka et al. (2001), o *foulling* (ou entupimento) é um fator crítico em muitos processos de separação por membranas e ainda é um dos principais fatores que limitam sua aplicação. De acordo com Pelegrin (2004), na produção de água potável, sistemas de ultrafiltração e microfiltração são utilizados para a remoção de material particulado e coloidal das águas brutas. Os autores afirmam que as membranas filtrantes oferecem as seguintes vantagens sobre sistemas convencionais de tratamento:

 Não há necessidade de produtos químicos no tratamento de água bruta de boa qualidade (exceto produtos químicos utilizados na lavagem química de membranas, que são consumidos em quantidades muito pequenas comparado ao consumo de produtos químicos nos sistemas convencionais de tratamento);

 O mecanismo de filtração é por exclusão física de partículas com o tamanho maior do que o tamanho dos poros das membranas, não ocorre passagem de partículas com tamanho maior do que os poros. Na prática, entretanto, partículas com tamanho menor do que os poros são retiradas nas membranas com grande eficiência devido à torta de filtro;

 Qualidade boa e constante de água tratada, independentemente de variações da qualidade da água de alimentação;

• Plantas compactas e automatizadas;

A capacidade instalada de tratamento de água por microfiltração e ultrafiltração aumentou vertiginosamente nos EUA entre os anos de 1995 e 2000. O grande salto na capacidade instalada entre os anos de 1999 e 2000 indica que o processo de implantação destes sistemas de tratamento está se acelerando e que a tecnologia de membranas está iniciando a sua investida no mercado de plantas de grande porte. Este processo deverá acelerar significativamente nos próximos anos com aprimoramento da tecnologia de membranas submersas, cuja participação no mercado de microfiltração e ultrafiltração está se ampliando rapidamente (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001).

Nogueira e Venturini Filho (2007) usaram o processo de micro e ultrafiltração para clarificar o caldo de cana. O permeado obtido foi comparado ao caldo de cana clareado por processo químico (sulfo-defecação) quanto à turbidez e a cor. Os resultados obtidos foram satisfatórios para a técnica de filtração tangencial quanto à remoção da cor, porém, foi equivalente quanto à remoção de turbidez. Contudo, a microfiltração apresentou um maior fluxo de permeado quando comparado à ultrafiltração.

2.6.2 Transporte através da membrana

Para que ocorra a separação, é necessário um transporte através da membrana. Em PSM existem três formas básicas de transporte de massa. A forma mais simples é o chamado "transporte passivo", que pode ser convectivo e/ou difusivo. Neste caso, a membrana age como uma barreira física do qual todos os componentes do seio da solução são transportados devido a uma força motriz. O gradiente de potencial químico é a força motriz do transporte através das membranas, que pode ser causado por diferenças de pressão, concentração, temperatura entre as duas fases separadas pela membrana. A separação também pode ocorrer devido a um gradiente de potencial elétrico (DIEL, 2010).

A segunda forma de transporte de massa através da membrana é o chamado "transporte facilitado". Neste caso, a força motriz também é o gradiente de potencial químico, porém os componentes são acoplados a um transportador específico na fase membrana. O transporte facilitado é uma forma especial de transporte passivo; é o mecanismo de transporte das membranas líquidas, depende da interação entre a fase membrana e o componente (DIEL, 2010).

A terceira forma de transporte é o chamado "transporte ativo". Neste caso, os componentes são transportados contra o potencial químico. A força motriz do transporte provém de uma reação química com a fase membrana. Este é o transporte

através das biomembranas, células, por exemplo, onde a membrana é chamada de membrana plasmática (PORTER, 1990; NOBLE e STERN, 1995).

O transporte de massa em uma membrana é um processo de não equilíbrio e é convencionalmente descrito por equações fenomenológicas (lei de Fick), que relacionam os fluxos de material com as forças motrizes correspondentes. A constante de proporcionalidade é o coeficiente de difusão. Forças motrizes, em alguns processos de membrana podem ser interdependentes, dando origem a novos efeitos.

Assim, um gradiente de concentração através de uma membrana pode resultar não somente em um fluxo de matéria, mas, sob determinadas condições, também no acúmulo de uma diferença de pressão hidrostática; este fenômeno é chamado de osmose. Da mesma forma, um gradiente de pressão hidrostática pode levar a um gradiente de concentração, bem como a um volume de fluxo através da membrana, este fenômeno é chamado de osmose inversa (PORTER, 1990).

Frequentemente, os fluxos dos componentes individuais são acoplados, ou seja, o fluxo de um componente interfere no fluxo de outro. Um exemplo do acoplamento de fluxos é o transporte de água ligado com um íon que é conduzido através de uma membrana por um gradiente de potencial elétrico (PORTER, 1990).

Uma das principais características dos PSM é que eles podem ser operados em escoamento tangencial (cross flow filtration), além da operação convencional, escoamento perpendicular à membrana, como mostrado na Figura 11. (SANTOS et. al., 2014)



Figura 11 - Comparação entre o fluxo normal ou convencional e o fluxo tangencial (Fonte: Claver et al.2007, adaptado de Millipore, 2007).

A ultrafiltração (UF) e a microfiltração (MF) ocorrem convencionalmente em fluxo tangencial, com o fluxo principal paralelo ao meio filtrante (NOBLE e STERN, 1995).

A performance de uma membrana pode ser definida em termos de dois fatores simples, o fluxo, que é o volume do fluido passando através da membrana por unidade de área da membrana por unidade de tempo, e a seletividade, para solutos e particulados em líquidos e gases, que é a retenção, a fração do soluto na alimentação retida pela membrana (MILLIPORE, 2007).

2.6.2.1 Escoamento convencional (Dead End)

O conceito de escoamento convencional pode ser entendido com o auxílio da Figura 12 que representa um corte da secção transversal de uma membrana plana. A solução a ser filtrada flui perpendicularmente à parede da membrana (meio filtrante). As partículas de maior diâmetro não atravessam a membrana e se acumulam na sua superfície, sendo uma desvantagem operacional, cujo fenômeno é chamado de formação de torta. Esta torta aumenta a resistência do meio filtrante e causa a diminuição do fluxo permeado de forma contínua. Este escoamento também é conhecido como filtração frontal (NOBLE e STERN, 1995).



Figura 12 - Conceito de escoamento convencional (Fonte: Adaptado de BAKER, 2004).

2.6.2.2 Escoamento tangencial (Crossflow ou fluxo cruzado)

Segundo Lemanski (2004), na filtração tangencial a solução de alimentação flui paralelamente à membrana e perpendicularmente ao fluxo de permeado, o que permite o escoamento de grandes volumes de fluidos, pois esse tipo de escoamento, a altas velocidades, tem o efeito de arrastar os sólidos que tendem a se acumular sobre a superfície da membrana.

O conceito de escoamento tangencial está apresentado na Figura 13, que representa um corte da secção transversal de uma membrana tubular ou plana. A solução a ser filtrada escoaparalelamente à parede da membrana (meio filtrante). Após a entrada no módulo de membrana, a solução do processo divide-se em duas linhas de escoamento: a linha do permeado (perpendicular ao meio filtrante), e a linha do concentrado (paralela ao meio filtrante). O escoamento tangencial reduz a formação de torta e, por isso, é possível obter um fluxo permeado quase constante por um longo período. Esse tipo de escoamento também é chamado de filtração tangencial ou dinâmica (RIPPERGER e ALTMANN, 2002).



Figura 13 - Conceito de escoamento tangencial (Fonte: Adaptado de BAKER, 2004).

O equipamento necessário para o escoamento tangencial é mais complexo quando comparado a um processo de filtração convencional (*dead end*), porém a vida útil da membrana é muito maior (BAKER, 2004).

2.6.3 Modos de Operação

Segundo Diel (2010), os modos de operação mais simples utilizados em PSM são: reciclo total, batelada e diafiltração.

Reciclo total: modo de operação que consiste em retornar a corrente de permeado e concentrado para o tanque de alimentação. O objetivo deste modo de operação é determinar quais as melhores condições de operação do processo; estudo das interações entre a membrana e a solução; e, também, a caracterização de membranas.

Batelada: modo de operação que consiste na retirada da corrente de permeado, enquanto que a corrente de concentrado retorna para o tanque de alimentação. O objetivo principal do modo de operação batelada é a concentração de soluções. Através deste modo de operação pode ser determinado o fator de concentração.

Diafiltração: modo de operação que envolve a adição de solvente (diluente) na alimentação do sistema enquanto que o permeado é retirado. Trata-se de uma forma de "lavagem" da solução problema. O objetivo é aumentar a recuperação de soluto (concentrado) ou aumentar a pureza do permeado. Diafiltração pode ser utilizada em todos os processos, desde MF a OI. Tanto o sistema em batelada como os contínuos podem ser operados por diafiltração.

2.6.4 Fluxo de permeado

O fluxo representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área de permeação da membrana. Para o caso de fluxo volumétrico (J), a Equação 5 define o volume que permeia por unidade de tempo (Q) e unidade de área de permeação (A) (TREVISOLI, 2010).

As unidades de fluxo volumétrico são geralmente representadas por [L.m⁻².h⁻¹].

$$J = \frac{Q}{A} \tag{5}$$

Onde: J - fluxo volumétrico (L.h⁻¹.m-²) Q - vazão volumétrica (L.h⁻¹) A - área (m²) O movimento de qualquer espécie através da membrana é causado pela ação de uma ou mais forças motrizes sobre os componentes da alimentação. Para o caso de membranas porosas, a força motriz é a pressão transmembrana (Δ p); e o fluxo (J), por sua vez, é determinado pela pressão transmembrana e pela resistência da membrana (ou por sua permeabilidade), que muitas vezes, são proporcionais.

O fluxo através da membrana é fortemente influenciado pela temperatura da solução de alimentação, uma vez que o fluxo é função da viscosidade dinâmica da solução que, por sua vez, é função da temperatura. A velocidade de escoamento também influencia no fluxo permeado, como já foi visto anteriormente, pois com o aumento da velocidade, provoca-se um aumento da turbulência do escoamento e consequente diminuição da camada polarizada. DIEL, (2010).

Outros parâmetros importantes que afetam o fluxo através da membrana são o pH e a força iônica; o efeito de cada um deles, entretanto, varia muito em função da solução de alimentação e da membrana utilizada. Estes parâmetros influenciam, principalmente, na solubilidade dos componentes da alimentação, alterando as interações entre essa solução e a membrana. (TREVISOLI, 2010)

2.7 Membranas cerâmicas

As membranas tubulares cerâmicas apresentam uma vida útil e resistência química maior, facilidade de limpeza, porém são mais caras do que as membranas poliméricas. Apesar do custo elevado, a utilização de membranas cerâmicas está crescendo no setor de tratamento de efluentes industriais. Estima-se um crescimento anual de 15%, apesar de ser ainda restrito o conhecimento a respeito de suas aplicações comerciais (SILVA e LIRA, 2003)

Membranas cerâmicas são de grande interesse em processos de separação em virtude de sua estabilidade química e térmica mais altas quando comparadas às membranas poliméricas. Com elas a filtração pode ocorrer em temperaturas superiores a 500°C e em valores de pH de 1 a 14 e podem ser limpas com substâncias químicas agressivas, solventes orgânicos ou vapor de água quente em refluxo. A forma, tamanho e distribuição dos poros da membrana são parâmetros fundamentais na sua permesseletividade, que pode ser descrita pela restrição do movimento de um dos componentes dispersos através da membrana (BENFER et al., 2001).

2.7.1 Vantagens da membrana cerâmica

Resistência a altas temperaturas: Ao contrário das membranas poliméricas, cujo uso limita-se a temperaturas inferiores a 250°C, as membranas cerâmicas podem ser empregadas em temperaturas bem mais elevadas como nos processos de separação de gases, especialmente em combinação com reações químicas, onde a membrana é usada como barreira seletiva para remover um dos componentes formados (BHAVE, 1991; SANTOS et al, 2014).

Estabilidade química: As membranas cerâmicas podem ser aplicadas em ambientes hostis, com ampla faixa de pH, bem como para vários solventes orgânicos, ampliando assim suas possibilidades de aplicações (SILVA, 2009).

Estabilidade biológica: Os materiais cerâmicos são imunes aos ataques biológicos, oferecem maior resistência de que possíveis microrganismos fiquem incrustados e se multipliquem na superfície da membrana durante o processo de separação (SILVA, 2009).

Longa vida operacional: Apesar de ser um material frágil e quebradiço, as membranas cerâmicas, se manuseadas cuidadosamente e observada a manutenção preventiva adequada, apresentam um tempo de vida útil bem mais elevado que as membranas poliméricas (MULDER, 1991).

Facilidade de Limpeza: Especialmente em processos como microfiltração e ultrafiltração é comum ocorrer o fenômeno de entupimento dos poros (*foullings*). As obstruções nos poros das membranas provocam um decréscimo rápido no fluxo, fazendo-se necessárias limpezas constantes. As membranas cerâmicas permitem a utilização de todos os tipos de agentes de limpeza, e ainda o processo de retro lavagem, que consiste em direcionar o fluxo no sentido contrário ao do processo normal de funcionamento do sistema

Em geral, a membrana cerâmica é constituída de várias camadas depositadas sobre um suporte. Estas camadas são filmes extremamente finos contendo poros abertos, de maneira que deixe passar o solvente da solução e retenha o soluto. O tamanho dos poros varia com as camadas depositadas. Segundo Randon (1993), as membranas cerâmicas são obtidas pela associação de várias camadas e cada camada é caracterizada pela sua espessura, sua porosidade e seu diâmetro médio de poros. Estes parâmetros são controlados pelo diâmetro das partículas e pelo método de síntese (HSIEH,1996).

Outra vantagem das membranas cerâmicas é o aumento nos fluxos, devido à sua maior porosidade e superfície mais hidrofílica, em relação às membranas orgânicas. Como desvantagem, podem conter problemas de vedação, devido à expansão térmica diferente da membrana cerâmica. A fragilidade mecânica das membranas cerâmicas requer uma cuidadosa manipulação (ABADI et al., 2011).

As membranas cerâmicas têm sido utilizadas nas indústrias química e petroquímica, farmacêutica, metalúrgica, ambiental, de alimentos e de eletrônicos devido à sua substancial estabilidade química, térmica e mecânica, em comparação com as membranas orgânicas. Recentemente, em função de uma queda de preços, estas membranas foram adotadas para o tratamento de águas subterrâneas, com desempenho superior em comparação com o tratamento convencional (BOTTINO et al., 2001; MATSUSHITA et al., 2005) investigou a utilização de uma membrana de cerâmica no processo de pré-tratamento da água do mar para os processos de dessalinização e concluíram que a qualidade do permeado produzido pela membrana cerâmica é adequada para ser alimentada a um processo de dessalinização da água do mar por OI.

A indústria alimentícia desponta no uso de membranas cerâmicas dentre os processos industriais, destacando-se: clarificação de vinhos e cervejas; processamento de sucos de frutas; separação de proteínas, como a caseína do leite; purificação de açúcares etc. (BHAVE, 1991; GEAFILTRATION, 2009).

Sistemas de filtração baseados em membranas inorgânicas para produção de água potável são usados comercialmente desde 1984 em toda a Europa, especialmente na França. O tratamento convencional de água potável envolve várias etapas sequenciais como coagulação e desinfecção com oxidantes, floculação, clarificação e filtração final. Uma limitação desta filtração é que está condicionada a águas com baixa turbidez (15 – 20 uT), com processo de separação por membrana é possível diminuir as etapas de tratamento e trabalhar com turbidez mais elevada (BHAVE, 1991)

As membranas cerâmicas, geralmente, são encontradas na forma tubular, sendo de canal simples ou de multicanal (Figura 14). Habert et al. (2006) ressaltaram que membranas na forma de fibra oca (tubular) tem grande aceitação por apresentar superior relação às demais quando comparada a relação área de permeação e o volume do módulo.



Figura 14 - Desenho esquemático de membrana tubular (a) simples (monocanal) e (b) multicanal (Fonte: própria autora).

Alicieo et al. (2008) compararam o fluxo permeado e a qualidade do produto obtido na clarificação de cerveja por microfiltração tangencial, para uma membrana cerâmica tubular com tamanho nominal de poro de 0,2 μ m na temperatura de 6 ± 1°C e pressões de (1,0; 2,0; 3,0; e 4,0) bar. Amostras da alimentação e permeado foram submetidas a análises físico-químicas. Além disso, foi realizado o estudo do mecanismo de foulling (incrustação): bloqueio completo, bloqueio parcial e bloqueio interno de poros e formação de torta. Os resultados mostraram redução de cor de 28,75% e de turbidez de 95,65% para a pressão de 4,0 bar. O estudo de foulling demonstrou que o mecanismo para a pressão de 1,0 bar e 3,0 bar foi o de bloqueio completo de poros e para a pressão de 2,0 bar e 4,0 bar o de formação de torta.

2.7.2 Característica da curva do fluxo de permeado

A curva do fluxo de permeado apresenta um comportamento característico no qual Marshall e Daufin (1995) dividem em três estágios (Figura 15). O primeiro é caracterizado por uma perda reversível do fluxo causada pela polarização de concentração. Neste estágio há uma queda brusca do fluxo nos primeiros minutos.

No segundo estágio, a variação do fluxo é decrescente, variando com o diâmetro do poro da membrana (GIRARD; FUKUMOTO, 2000). Inicia-se a precipitação dos solutos acumulados na polarização que leva ao bloqueio dos poros e à adsorção dos componentes na membrana, ocasionando a formação da camada

polarizada e do foulling (USHIKUBO, 2006). A perda de fluxo causada por *foulling* geralmente é irreversível.

O terceiro, e último estágio, é a consolidação do *foulling* no qual o fluxo decresce contínua e lentamente.



Figura 15 - Curva típica de fluxo de permeado em do tempo (Fonte: Adaptado de TREVISOLI, 2010).

2.7.3 Taxa de rejeição

A taxa de rejeição fornece essencialmente a porcentagem de espécies rejeitadas que "escapam" através das membranas (HSEIH, 1996). O Coeficiente de rejeição é dado pela Equação 6:

$$TR = \frac{C_C - C_P}{C_C} x 100 \tag{6}$$

Onde: TR - taxa de rejeição (%)

C_p - concentração do permeado (mg.L⁻¹)

Cc - concentração do concentrado (mg.L-1)

2.7.4 Métodos para diminuir as resistências causadas por obstrução

Devido às resistências à passagem do fluxo de permeado é comum observar que no início de qualquer operação de filtração, o fluxo do permeado ou filtrado diminui progressivamente até um valor estabelecido. Quando a filtração é do tipo tangencial, ocorre uma contínua redução do fluxo de permeado; segundo Habert et al. (2006) a redução do fluxo permeado com o tempo é inevitável.

Para recuperar o fluxo permeado parcial ou totalmente é necessário que se apliquem nas membranas processos físicos como retro lavagem e variação da pressão transmembrana; e métodos químicos como aplicação de soluções ácidas ou alcalinas, e surfactantes.

Fortulan et al. (2006) ressaltam, ainda, que membranas cerâmicas podem ser facilmente limpas por processos químicos agressivos, utilizando-se calor e vapor, o que permite a limpeza em serviço sob condições de fluxo pulsado reverso ou retro lavagem.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo descreve os materiais e metodologias empregados, durante a realização deste trabalho.

As atividades desenvolvidas no presente trabalho foram realizadas no Laboratório de Referência em Dessalinização (LABDES, UFCG – PB) em conjunto com o Laboratório de Membranas Cerâmicas (LABCEM, UFCG – PB). Nestes laboratórios vêm sendo desenvolvidos projetos de pesquisa para tratamento de águas oleosas (águas produzidas) a partir de membranas cerâmicas, visando seu reuso bem como o descarte adequado atendendo as normas do CONAMA (2008).

A construção do hidrociclone tomou por base as dimensões utilizadas por Souza (2009), sendo o primeiro passo do trabalho, para estudar o tratamento das águas oleosas. As membranas cerâmicas também foram componentes utilizados para remover os traços de óleo presente no meio aquoso, após o tratamento com hidrociclone. Dois tipos de membranas cerâmicas foram utilizados; MR01-10 e MR01-20, ambas compostas de alumina/argila, com porosidades aproximadamente de 0,8 µm e 1,0 µm respectivamente.

A Figura 16 descreve em forma de fluxograma o sistema de tratamento de águas oleosas com hidrociclone e membrana cerâmica. O tratamento da água oleosa inicia-se com uma pré-filtragem através de um hidrociclone e segue refinando o tratamento com membranas cerâmicas, onde foi feito o estudo de dois sistema de operação: fluxo cruzado e *dead end*.

Para realização da pesquisa, foram analisados o TOG e o fluxo de operação de cada etapa do sistema, compondo um banco de dados, nos dando informações suficientes para escolha de um melhor sistema de tratamento de água oleosas.



Figura 16 – Fluxograma do sistema de tratamento de águas oleosas com hidrociclone e membrana cerâmica.

3.1 Preparação das mistura óleo/água

A preparação de uma mistura de óleo/água ocorreu de uma maneira muito minuciosa, uma vez que são líquidos imiscíveis e ressaltando a dificuldade de ser trabalhar com petróleo.

Para cada mistura, foi pesado o óleo em uma balança de precisão, após a pesagem sua massa foi dividida em dez porções para o preparo da mistura óleo/água, da seguinte forma; cada porção foi misturada com 24L de água dessalinizada, com

auxílio de um agitador do tipo Ultra Turrax – IKA T18 Basic, durante meia hora e em seguida colocada em no tanque de alimentação (250L) do sistema.

É de nosso conhecimento que o manuseio do óleo é bastante difícil por ele aderir facilmente nas superfícies dos recipientes e tubulações. Para isso, foi usado um líquido tensoativo não iônico chamado, Renex (nonilfeno-etoxilado 9,5 OE), três gotas para cada 20L de mistura, que tem a função de minimizar a aderência do óleo nas superfícies de contato. Mesmo assim, foi observado uma aderência com o tempo de mistura, uma diminuição da concentração de óleo nas soluções das águas oleosas estudadas. Para isso, se fez necessário refazer a análise de teor de óleo e graxas (TOG's) das soluções para tomar conhecimento das concentrações absolutas.

3.2 Determinação do TOG (Teor de óleo e graxas)

Para determinar o TOG do permeado das membranas foi utilizado o método descrito por Queirós (2004). Incialmente se faz necessário construir uma curva de calibração de concentrações estabelecidas em mg.L⁻¹ de óleo na água em função da absorbância lida no espectrofotômetro Biochrom modelo Libra S60.

As amostras coletadas são preparadas para leitura no espectrofotômetro, essa preparação se dar nas etapas a seguir:

Uma amostra de 50 mL da mistura de água oleosa é colocada em um funil de separação previamente fixado em suporte universal conforme Figura 17. Abaixo do funil de separação há um balão volumétrico de 50 mL, um papel de filtro apoiado a um funil haste juntamente com 1 g de sulfato de sódio anidro para impedir passagem de sólidos e água para o balão.



Figura 17 - Transferência da amostra de petróleo para o funil (Fonte: LABDES).

 Adiciona-se clorofórmio ao funil de separação e agita-se manualmente em movimentos circulares para o clorofórmio aderir o máximo de óleo. Nesse momento surgem duas fases, a fase superior é composta por água e a inferior por clorofórmio e óleo Figura 18.



Figura 18 - Início do processo de extração do óleo (Fonte: LABDES).

 Após agitar, abre-se a válvula do funil de separação para retirar a fase mais densa com óleo e clorofórmio e coletar no balão. A adição do clorofórmio e a separação deve ser feita várias vezes até a fase superior permanecer esbranquiçada e a inferior transparente (Figura 19);



Figura 19 - Indicação do fim da extração pela coloração esbranquiçada nas duas fases (Fonte: LABDES).

 O volume final de água que sobra no funil de separação é medido em proveta para cálculo do TOG;

 O balão que recebeu a solução óleo e clorofórmio separado do funil deve ser completado com clorofórmio até atingir o volume do balão de 50 mL e, em seguida, fazer a leitura da absorbância.

Para leitura das amostras foi utilizado o espectrofotômetro Biochrom modelo Libra S60, com auxílio do comprimento de onda, mede-se a absorbância da amostra, e compara-se com a curva de calibração onde é verificado TOG da amostra.

Por fim utiliza os dados obtidos na Equação 7;

$$TOG = \frac{\text{leitura do TOG na curva de calibração (mg/L) x volume do balão (50 mL)}}{\text{volume final na proveta (ml)}}$$
(7)

Em virtude da dificuldade de compra do clorofórmio, este foi recuperado constantemente utilizando um Rotaevaporador IKA RV 10 CONTROL AUTO.

3.3 Hidrociclone

O hidrociclone foi construído no LABDES tomando as dimensões utilizadas no trabalho de Souza (2009), conforme ilustrado na Figura 20, onde foi estudado

numericamente, empregado o aplicativo computacional Ansys CFX 120, o processo de para separação de óleo/água, com características da alimentação similares a este projeto. O hidrociclone foi confeccionado usando um tarugo de PVC com as dimensões representadas na Figura 20. O hidrociclone foi construído em um torno Centur 30 d CNC Romi, mostrado na Figura 21.



Figura 20 - Dimensões hidrociclone utilizadas para construção do hidrociclone-LABDES (Fonte LABDES).



Figura 21 – Hidrociclone construído no LABDES/UFCG (Fonte LABDES).

Após a construção, foi feito a caracterização do hidrociclone para encontrar o teor de remoção do óleo na água com as condições de pressão e velocidade estabelecida pelo o estudo de Souza (2009).

3.4 Avaliação da eficiência do hidrociclone

Para o estudo do desempenho do hidrociclone foram preparadas misturas de alimentação, variando a concentração de óleo no meio aquoso, visando estudar a eficiência do hidrociclone.

O óleo usado na pesquisa foi proveniente da perfuração de poços de petróleo da Petrobrás, situados na estação de refinaria Fazenda Belém da Cidade de Mossoró – RN. A partir do óleo foram preparadas diferentes amostras de águas oleosas, com concentrações de óleo, acima do valor máximo permissível de 20 mg.L⁻¹, exigido pelo CONAMA 2008.

A eficiência foi estuda com amostras de óleo/água de concentrações, 100, 120, 150, 200, 300, 400, 500, 700, 800, 1000 e 2000 mg.L⁻¹, proporcionando, assim, a avaliação da eficiência em função da concentração de alimentação do sistema.

3.5 Sistema hidrociclone óleo/água

Na Figura 22 está ilustrada uma vista frontal do sistema hidrociclone óleo/água, o qual foi desenvolvido no LABDES/UFCG.



Figura 22 - Sistema hidrociclone óleo/água (Fonte: LABDES).

O sistema é composto das seguintes unidades:

- 1. Tanque de alimentação (250L) com agitação continua;
- 2. Motor-bomba centrifuga Dancor CAM-W16 T 2,0 CV trifásico;
- 3. Manômetro glicerinado (0-4,0bar);
- 4. Hidrômetro;

- 5. Válvulas de esfera de 1/2';
- 6. Hidrociclone de PVC (55cm de comprimento);
- 7. Rotâmetros (um de 0-18LPM e outro de 0-150 LPM)

Na Figura 23 está representado um esquema do hidrociclone na posição horizontal, indicando as correntes de alimentação da mistura e as saídas das fases separadas.



Figura 23 – Funcionamento Hidrociclone.

- 1. Corrente de alimentação do hidrociclone
- 2. Produção do *overflow* Qof (alta concentração de óleo)
- 3. Produção do underflow Quf ((baixa concentração de óleo)

As vazões Q_{of} e Q_{uf} foram registradas com o auxílio dos rotâmetros. As coletas de amostras foram realizadas na corrente de alimentação, para certificar a concentração de óleo na alimentação, e após as saídas do o*verflow* e *underflow*, através das válvulas esféricas do sistema, foram determinadas os respectivos TOG's.

Para estudar a eficiência do sistema, foi adicionado uma válvula na saída *underflow*, onde pôde-se controlar as vazões. Isso permitiu, com o controle dessa válvula, alterar a pressão interna do hidrociclone, consequentemente as velocidades dos vórtices.

A eficiência foi averiguada em função da concentração das duas correntes e suas respectivas vazões, com base na Equação 3, usada por Alves (2012).

Foi observado ao longo do trabalho, uma oscilação nos valores dos TOG´s, pelo fato de não se obter uma amostragem uniforme, em termos de óleo dissolvido na solução. Para minimizar essa fonte de erros, as bateladas foram feitas em triplicata.

3.6 Membranas cerâmicas confeccionadas

As membranas cerâmicas de microfiltração foram fabricadas no LABCEM/UFCG (Laboratório de Membranas Cerâmicas).

Para o estudo foram produzidos dois tipos de membranas cerâmicas MR01-10 e MR01-20, com porosidades distintas, com intuito de verificar maior produção de água permeada no tratamento de águas oleosas e remoção do óleo da água.

Os principais materiais para a preparação das membranas foram α-alumina (Al₂O₃) cedida pela empresa Treibacher Schleifmittel Brasil Ltda, argila plástica, proveniente do município de Boa Vista – PB.

1 - MR01-10 (Membrana cerâmica tubular monocanal de argila e alumina). Comprimento: 19,50 cm e diâmetro: 2,65 cm.

2 - MR01-20 (Membrana cerâmica tubular monocanal de argila e alumina)
 Comprimento: 19,50 cm e diâmetro: 2,65 cm.

3.7 Caracterização da membrana cerâmica com água dessalinizada

Esta etapa consistiu no estudo do desempenho do sistema apenas com membranas cerâmicas de microfiltração tendo água dessalinizada como alimentação para a observação do comportamento do fluxo de permeado com o tempo.

Para a realização dos experimentos foram utilizadas membranas cerâmicas tubulares monocanal α-alumina, que estão representados na Figura 24.



Figura 24 - Membrana cerâmica tubular monocanal e permeador em PVC (Fonte: LABDES, 2014).

O projeto contou com nove membranas para o estudo de caracterização com água dessalinizada, com águas oleosas de concentrações conhecidas para análises de TOG e vazão do permeado.

A Figura 25 exibe o processo de caracterização das membranas realizadas no presente estudo. A caracterização consiste em alimentar o sistema membrana cerâmica (SMC) com água dessalinizada operando com pressões de alimentação de 1 bar, 2 bar e 3 bar para verificação da melhor pressão de operação do sistema. Uma vez que o comportamento da membrana cerâmica em função da pressão depende, dentre outros fatores, da porosidade da membrana.



Figura 25 – Fluxograma do processo de caracterização das membranas cerâmicas.

Com o aumento da pressão de operação do sistema, o fluxo do permeado aumenta até um certo ponto, pressão ótima de operação. A partir desse ponto, com o aumento da pressão, o fluxo de produção do permeado tende a diminuir. Por isso, essa primeira etapa do estudo consiste em identificar qual a pressão ótima de operação das membranas estudadas.

O sistema é constituído por um tanque de plástico de alimentação de 40 L, um permeador em PVC com 20 cm de comprimento ilustrado na Figura 26, um motor elétrico de ½ CV acoplado a uma bomba de alta pressão PROCON de deslocamento positivo modelo 103A100F31, que promove a circulação do efluente pelo sistema, medidores de vazão, válvulas de pressurização, válvulas de drenagem, manômetros glicerinados e balança analítica.



Figura 26 - Sistema tratamento de água com membrana cerâmica (Fonte: Elaborada pela autora).

Para a caracterização foi definido o parâmetro: pressão de entrada de 1, 2 e 3 bar, essa variação foi realizada alterando-se a abertura das válvulas de esfera após a bomba. O ensaio consistiu em bombear a água do reservatório através da membrana, e medir a vazão de água que é permeada através de sua parede, com finalidade de verificar qual a melhor pressão de operação para uso nos experimentos.

O sistema apresenta uma alimentação interna no início da membrana cerâmica, a saída do concentrado se encontra no final da membrana cerâmica no lado oposto, induzindo a água percorrer toda a membrana de forma tangencial provocando o arraste das partículas próximas a superfície da membrana como ilustrado na Figura 27.



Figura 27 - Sistema tratamento de água com membrana cerâmica (Fonte: Elaborada pela autora).

O procedimento de cada batelada consistiu em verificar a vazão do permeado e concentrado em intervalos de 5 (cinco) minutos em função da pressão de alimentação do sistema, tendo uma duração total de 90 min. Com os dados obtidos, tornou-se possível a verificação da pressão ótima de atuação da membrana.

3.8 Caracterização da membrana cerâmica com água oleosa

Nessa etapa foi possível a verificação do comportamento do fluxo da membrana cerâmica ao ser alimentada com águas oleosas e a taxa de remoção do óleo na água, como o fluxograma da Figura 28.

Foram produzidos dois tipos de água para alimentação do sistema:

Águas oleosas 01 (AO1) – concentração de 100 mg.L⁻¹ de óleo na água

Águas oleosas 02 (AO2) – concentração de 60 mg.L⁻¹ de óleo na água

O sistema foi o mesmo utilizado para caracterização da membrana com água dessalinizada mudando apenas a alimentação das membranas.

As bateladas para verificação do comportamento do fluxo do permeado e concentrado tiveram a mesma metodologia da etapa inicial. Em intervalos de 5 minutos eram verificado aa vazões do permeado e concentrado.

E para verificação da remoção do óleo na água, foram coletadas amostras em intervalos de 30 minutos para realização TOG, verificar a concentração do óleo na água.



Figura 28 - Fluxograma ilustrativo das etapas realizadas no estudo.

3.9 Caracterização morfológica das membranas cerâmicas

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram analisadas as microestrutura das membranas cerâmicas MR01-10 e MR01-20 empregando a microscopia eletrônica de varredura visando observar suas características como: homogeneidade, formação de trincas e poros. Informações do MEV utilizados:

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

Porosimetria por método de Arquimedes

O método de fabricação de materiais cerâmicos (sinterização) caracteriza-se por produzir estruturas contendo poros. Estes poros desempenham papel importante. Um dos métodos usados para sua determinação é o método de Arquimedes (SILVA, 2005): Devido a sua importância para alguns produtos cerâmicos, a porosidade é representada através de determinados parâmetros.

Absorção de água: quando em contato com líquidos, a estrutura tende a absorvê-los devido a forças de capilaridade. A absorção de água é definida como o ganho percentual de massa que tem a amostra, quando absorve o máximo de água. Sua determinação é feita medindo-se o peso da amostra seca e, em seguida, mergulhando-a em água por 24 horas. Neste período, a água inunda os poros abertos. A amostra é suspensa e a água que escorre em sua superfície é seca por pano úmido. Supõe-se que toda a água nos poros abertos permanece no seu interior.

O peso da amostra com água absorvida é determinado. A absorção de água é calculada usando da Equação 8.

$$AA = \left(\frac{P_U - P_A}{P_A}\right) 100 \tag{8}$$

Onde: AA - absorção em água (%)

P_A - peso da amostra seca (mg)

Pu - peso da amostra úmida, com água absorvida (mg)

 Porosidade aparente: é definida como o percentual volumétrico de poros conectados e não conectados (Figura 29) existente na amostra. Sua medição é feita pelo método gravimétrico, segundo a Equação 9.

$$PA = \left(\frac{P_U - P_A}{P_U - P_I}\right) 100 \tag{9}$$

Onde: PA - porosidade aparente (%)

P_A - peso da amostra seca (mg)

Pu - peso da amostra úmida, com água absorvida (mg)

P₁ - peso da amostra quando imersa em água (mg)



Figura 29 - Amostra contendo poros abertos e fechados. O volume total da amostra é representado pelo contorno da amostra. O volume da porosidade é a soma dos volumes de poros conectados e não conectados (FONTE: SILVA, 2005).

O volume total da amostra é representado pelo contorno da amostra. O volume da porosidade é a soma dos volumes de poros abertos e fechados.

3.10 Sistema hidrociclone/membrana cerâmica

O sistema de separação óleo/água (SSOA) é composto por um hidrociclone e uma membrana cerâmica, conforme apresenta o fluxograma na Figura 30.

Antes de operar com o SSOA as membranas cerâmicas foram caracterizadas com água dessalinizada, conforme mostra o item 3.7, a qual a pressão de 3,0 bar se mostrou mais eficiente, em termos de produção do fluxo do permeado.

O SSOA operou, conforme mencionado acima, sob diferentes concentrações de óleo na água de alimentação, simulando uma água produzida durante a perfuração de um poço de petróleo. O procedimento ocorreu da seguinte forma:

- Análises do TOG da água de alimentação do SSOA;
- Tomada de medidas das vazões produzidas (Quf e Qof);
- Coleta de amostras foram realizadas nas duas correntes produzidas do hidrociclone, bem como no permeado da membrana cerâmica, visando estudar a taxa de remoção de óleo;
- A variação do fluxo do permeado da membrana cerâmica foi estudado em função da pressão de 3,0 bar (constante);


Figura 30 - Fluxograma ilustrativo das etapas realizadas no estudo se separação óleo/água no sistema híbrido hidrociclone/membrana cerâmica.

O hidrociclone foi colocado antes da membrana cerâmica, com o papel de reduzir a concentração de óleo presente na água de alimentação (água produzida), e consequentemente, minimizar o entupimento das membranas cerâmicas.

Na Figura 31 está representado o esquema completo do SSOA, composto com três tanques; alimentação (250L), óleo/água pré-tratado (100L) e do permeado da membrana cerâmica (25L), dois motores-bombas, um hidrociclone e um permeador, contendo o elemento de membrana cerâmica. O SSOA, conta ainda outros tipos de acessórios como; cinco rotâmetros, válvulas de esfera para os controles da vazão, manômetros e pontos de tomadas de amostras.

O procedimento se deu da seguinte forma:

- 1. A mistura óleo/água (problema) foi bombeada para o hidrociclone;
- 2. A corrente do overflow retorna para o tanque de alimentação;
- 3. A corrente do underflow alimenta o tanque óleo/água pré-tratado;

- A óleo/água pré-tratada alimentou o sistema de membrana cerâmica (SMC);
- 5. O permeado do SMC no final foi coletado em um tanque.

As tomadas de amostras foram realizadas, durante o processo para fins de análises de óleo, pelo do procedimento do TOG, conforme mencionado no Item 3.2.



Figura 31 - Esquema do sistemas SSOA.

Fracionando a Figura 31, tem-se a representação da SMC isolado, conforme mostra a Figura 32. Observa-se que o SMC é composto por um tanque de alimentação de 100 L conectado a uma bomba Dancor CAM-W6 C com 1,0 CV de potência, válvulas esféricas, rotâmetros, manômetros, um permeador de PVC contendo uma membrana cerâmica de comprimento 19,50 cm e diâmetro 2,65 cm.

A válvula 1, controla o by-pass do sistema, ou seja, a recirculação do sistema. A válvula 2 controla a alimentação do sistema, a válvula 3 controla a corrente do concentrado do sistema. Foi com o controle dessas três válvulas, que pôde-se controlar a pressão de alimentação do sistema e fazer as modificações de um sistema em fluxo cruzado para um sistema *dead end* (com a válvula do concentrado totalmente fechado).



Figura 32 - Esquema de separação óleo/água no sistema membrana cerâmica.

As válvulas 4 e 5 são pontos de amostra da alimentação e do concentrado do sistema.

A Figura 33 a título de ilustração, mostra o SMC, o qual foi montado no âmbito do LABDES/UFCG, para realização desse trabalho.



Figura 33 - Sistema de separação óleo/água no sistema membrana cerâmica.

Previamente para realizar os experimentos no SMC se fez necessário os seguintes procedimentos:

- A mistura de alimentação foi agitada através da recirculação do sistema: a válvula 1 do sistema foi totalmente aberta, e a válvula 2 foi totalmente fechada, fazendo com que toda a mistura bombeada volte para o tanque de alimentação com uma alta velocidade, por 1 hora;
- O Ultra Turrax IKA T18 Basic também foi utilizado na solução auxiliando na mistura;
- A válvula 2 foi aberta, dando início a circulação da alimentação pelo sistema membrana cerâmica;
- A pressão desejada 3,0bar foi atingida com o controle da válvula 1 e válvula 3, dando início a batelada com duração de 90 minutos;
- A verificação da vazão se deu através da leitura dos rotâmetros, possibilitando o cálculo dos fluxos;
- A verificação da vazão do permeado foi realizada de maneira experimental, através do tempo cronometrado que o permeado levava para encher um balão volumétrico de 100 mL, por ser abaixo do padrão de leitura dos rotâmetros;
- 7. As amostras da alimentação e do concentrado para análise do TOG foram coletadas, em intervalos de 15 minutos, nas válvulas 4 e 5 respectivamente;
- As amostras do permeado foram retiradas, diretamente do tanque do permeado da membrana, em intervalos de 15 minutos;

As concentrações da água de alimentação do sistema membrana cerâmica, foram de aproximadamente de (540, 365, 270, 138, 80, 50) mg.L⁻¹ para o sistema operando com fluxo cruzado.

Com o sistema operando em *dead end* foram utilizadas as soluções com concentrações de aproximadamente (150, 250 e 350) mg.L⁻¹., tornando possível a análise comparativa do desempenho do sistema membrana cerâmica, operando com fluxo cruzado versus *dead end*.

3.11 Limpeza química e física da membrana cerâmica

A limpeza química da membrana cerâmica é fundamental para estudar sua recuperação em termos de produção de permeação. A limpeza química obedece ao seguinte procedimento:

- Submersão em soluções básicas e, em seguida, em soluções ácidas por um período de 24 horas cada;
- 2. Limpeza por ultrassom (UltraSonic Cleaner USC 2850), com água a uma temperatura de 60°C e 2 mL de detergente por 15 minutos;
- Limpeza por ultrassom (UltraSonic Cleaner USC 2850), com água dessalinizada por 15 minutos;
- 4. Após uma secagem natural, a membrana será envolvida por papel filme para evitar possíveis contaminações.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo apresenta-se os resultados e discussões obtidos a partir dos experimentos realizados com os sistemas; SSOA e SMC, que concernem os seguintes pontos;

- 1. Eficiência do hidrociclone com águas oleosas;
- 2. Caracterização das membranas cerâmicas com água dessalinizada;
- 3. Caracterização morfológicas das membranas cerâmicas;
- 4. Caracterização das membranas cerâmicas com água oleosa;
- 5. Sistema membrana cerâmica operando com fluxo cruzado (SMC-FC);
- 6. Sistema membrana cerâmica operando com dead end (SMC-DE);
- 7. Estudo comparativo dos sistemas: (SMC-FC) versus (SMC-DE);
- 8. Desempenho do sistema hidrociclone/membrana cerâmica (SMC-FC).

4.1 Sistema hidrociclone

A eficiência do hidrociclone foi averiguada com a realização de 25 bateladas, variando a concentração da alimentação e a vazão de produção da água do *underflow*, visando analisar sua eficiência total, a qual foi obtida pela da Equação 3. Foi observado, através do manômetro posicionado na corrente de alimentação do sistema, que a pressão de alimentação do sistema permaneceu estável (2,2 bar), mesmo variando as vazões de produção.

As Figuras 34 a 38 mostram os valores obtidos das eficiências, das séries dos experimentos realizados, em função da concentração da alimentação (óleo/água) do sistema hidrociclone, com dados apresentados em APÊNDICE I. Para todas séries realizadas, as figuras mostram que os valores da eficiência total foram superiores a 85%.



Figura 34 - Eficiência total do hidrociclone em função da concentração da alimentação do sistema Série I (100, 115, 155, 300 mg.L⁻¹).



Figura 35 - Eficiência total do hidrociclone em função da concentração da alimentação do sistema Serie II (100, 130, 180, 200 e 400 mg.L⁻¹).



Figura 36 - Eficiência total do hidrociclone em função da concentração da alimentação do sistema Serie III (1800, 750, 400, 300 e 200 mg.L⁻¹).



Figura 37 - Eficiência total do hidrociclone em função da concentração da alimentação do sistema Serie IV (2000, 1000, 500, 400 e 300 mg.L⁻¹).



Figura 38 - Eficiência total do hidrociclone em função da concentração da alimentação do sistema Serie V (2000, 1000, 800, 650 e 350 mg.L⁻¹).

Pode-se observar que, nas séries, a batelada com menor concentração obteve menor eficiência. Isso se deve pelo fato da diminuição da concentração aumentar o nível de dispersão do óleo e induz a formação de uma emulsão com partículas cada vez menores, o que dificulta o processo de separação.

Considerando que as variações das eficiências foram próximas em termos numéricos uma da outra, dar para entender que a eficiência do hidrociclone independeu da concentração de óleo presente no meio aquoso. Nesse sentido foi obtido a média das eficiências para cada série estudada, conforme mostra a Tabela 02.

Tabela 02 – Valores médios das eficiências do sistema hidrociclone para cada série estudada.

Series	Concentrações (mg.L-1)	E média (%)
I	100; 115; 155; 300	93,96
II	100; 130; 180; 200; 400	95,62
III	200; 300; 400; 750; 1800	93,44
IV	300; 400; 500; 1000; 2000	94,12
V	350; 650; 800; 1000; 2000	93,10

A Tabela 02 retrata que o hidrociclone, operando com diferentes perfis de concentrações, apresentou uma eficiência média acima de 90%, a qual conduz o sistema apresentar um desempenho bastante significativo, em termos de redução de óleo na corrente do *underflow.* A Figura 39, por meio da representação da eficiência, busca explicar esse fato, em função da razão do fluido (Rf). A razão de fluido relaciona a vazão do overflow e vazão da alimentação.



Figura 39 - Comportamento da Eficiência total do hidrociclone em função da Razão de fluido.

Observa-se que a variação da eficiência total do sistema, em função da razão do fluido apresentou um comportamento linear, para todos os casos estudados, conforme obtidos pelo tratamento experimental sugerido por Araújo et.al (2015).

Considerando, que algumas series apresentaram concentrações (óleo/água) similares, o sistema hidrociclone, para os níveis de razão de fluido em torno de 0,75, onde a concentração de óleo presente na fase aquosa se encontra entre (100 a 350) mg.L⁻¹, a eficiência total aumentou linearmente, onde de acordo com os coeficientes angulares das equações, há uma tendência da eficiência convergir para um valor próximo a 98%. Isso significa que o sistema pode operar, sob uma pressão

aproximadamente, a 2,2 bar (constante), para diferentes gradientes de concentrações de óleo no meio aquoso. Isso implica que o sistema do hidrociclone, operando com os níveis de concentrações de óleo/água, acima dos valores permissíveis da Resolução CONAMA 2008, apresentou resultados significantemente positivos.

4.2. Caracterização das membranas cerâmicas com águas dessalinizada

A caracterização das membranas cerâmicas foi realizada com água dessalinizada para doze membranas tipo MR01-10 e MR01-20, variando a pressão de operação, visando estudar o melhor desempenho. Todavia, considerando que as membranas oferecem o mesmo padrão de morfologia, consequentemente com comportamentos similares, as Figuras 40 a 42, são referentes apenas a 6 elementos de membrana cerâmica.

A Figura 40 está representando o comportamento do fluxo do permeado durante o experimento ao longo de 70 minutos para três valores de pressões, (1,0, 2,0 e 3,0) bar.



Figura 40 - Variação do fluxo do permeado da membrana cerâmica 01 (MR01-10), durante sua caracterização com água dessalinizada, em função do tempo.



Figura 41 - Variação do fluxo do permeado da membrana cerâmica 02 (MR01-10), durante sua caracterização com água dessalinizada, em função do tempo.



Figura 42 - Variação do fluxo do permeado da membrana cerâmica 03 (MR01-10), durante sua caracterização com água dessalinizada, em função do tempo.

Para as membranas cerâmicas do tipo MR01-10, observou-se que o comportamento do fluxo versus o tempo para as pressões utilizadas foi semelhante. Os experimentos foram realizados até o fluxo atingir o estado estacionário, o qual tomou-se como ponto de referência, conforme comportamento de Marshall e Daufin (1995), para estudar o desempenho da membrana.

Para os casos estudados, observou-se que a pressão de 3,0 bar foi a que apresentou melhor fluxo, onde o fluxo médio para as três caracterizações realizadas foi determinado em função do valor do fluxo no estado estacionário, conforme mostra

o comportamento de cada experimento. Para as figuras acima o valor médio do fluxo foi na ordem de 430 L.h⁻¹m⁻².

Nas Figuras 43 a 45 estão representadas as curvas do fluxo para as membranas cerâmicas do tipo MR01-20, para a mesma faixa de pressão de operação dada para as membranas do tipo MR01-10.



Figura 43 - Variação do fluxo do permeado da membrana cerâmica 01 (MR01-20), durante sua caracterização com água dessalinizada, em função do tempo.



Figura 44 - - Variação do fluxo do permeado da membrana cerâmica 02 (MR01-20), durante sua caracterização com água dessalinizada, em função do tempo.



Figura 45 - - Variação do fluxo do permeado da membrana cerâmica 03 (MR01-20), durante sua caracterização com água dessalinizada, em função do tempo.

Tomando como base o mesmo raciocínio anterior, os melhores comportamentos de fluxos foram sob a pressão de 3 bar. O fluxo médio obtido foi da ordem de 1180 L.h⁻¹m⁻². Esse valor foi superior a 2,7 vezes ao do fluxo obtido com a membrana do tipo MR01-10.

4.3 Caracterização morfológica

As membranas cerâmicas foram caracterizadas morfologicamente, através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG. As Figuras 46 e 47 mostram os perfis dos diâmetros dos poros das amostras das membranas cerâmicas.

Pode-se observar, a partir das micrografias (Figuras 46 e 47) para os dois tipos de membranas cerâmicas MR01-10 e MR02-20, que suas superfícies apresentaram uma morfologia diferentes em função das concentrações dos materiais cerâmicos que elas foram produzidas. Observou-se que a MR01-20 apresentou uma densidade de poros superior à da membrana MR01-10, explicando o maior fluxo de permeado das membranas MR01-20.



Figura 46 - - Perfis dos diâmetros dos poros das amostras das membranas cerâmicas MR01-10 através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG.





Figura 47 - Perfis dos diâmetros dos poros das amostras das membranas cerâmicas MR01-20 através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG.

4.3.1 Porosidade

A porosidade das duas membranas estudadas foi realizada pelo método de Arquimedes (SILVA, 2005), conforme mencionado no item 3.4 do Capítulo 3. A Tabela 03 apresenta os dados obtidos durante o experimento de análise da porosidade das amostras das membranas cerâmicas MR01-10 e MR01-20, e a Tabela 04 mostra a porosidade média das respectivas membranas.

MEMBRANA	MASSA SECA (G)	MASSA IMERSA (G)	MASSA ÚMIDA (G)	P(%)
MR01-10 - 1	13,60	9,78	16,49	43,07
MR01-10 - 2	12,09	8,67	14,65	42,81
MR01-10 - 3	10,52	7,53	12,73	42,50
MR01-20 - 1	10,62	7,63	13,97	52,84
MR01-20 - 2	11,39	8,12	14,85	51,41
MR01-20 - 3	9,52	6,80	12,43	51,69

Tabela 03 – Dados de amostras das membranas cerâmicas MR01-10 e MR01-20 para o cálculo da porosidade pelo método de Arquimedes.

Tabela 04 – Porosidade média calculada pelo método de Arquimedes das membranas MR01-10 e MR01-20.

POROSIDADE MÉDIA		
MR01 – 10	42,79%	
MR01 – 20	51,98%	

Com os dados obtidos, foi possível observar uma porosidade de 43% para a membrana cerâmica MR01-10 e uma maior porosidade na membrana MR01-20 em torno de 52%, assim como esperado, justificando o maior fluxo de permeado obtido na mesma.

4.4 Caracterização das membranas cerâmicas com águas oleosas

Para esses experimentos utilizou-se água produzida pela Petrobrás de uma perfuração de poços de petróleo na Fazenda Belém, na cidade de Mossoró/RN.

Ao tratar-se de concentração de óleo, se adicionou a água, duas quantidades de óleo diferentes, e denominou-se as duas águas como água oleosa 01 e água oleosa 02. A concentração inicial de óleo foi de aproximadamente 100 mg.L⁻¹ e 60 mg.L⁻¹ de óleo para a água oleosa 01 e a água oleosa 02, respectivamente.

A Figura 48 exibe o comportamento do fluxo permeado para duas bateladas sob pressão de operação de 3,0 bar, porém com concentração de óleo diferentes. Observou se que apesar de apresentarem um comportamento inicial distinto entre si, em função da diferença de concentração na alimentação, elas estabilizaram o fluxo permeado na mesma faixa de tempo de 45 minutos e com um valor de fluxo bem aproximado, sendo 240,33 L/h.m² para a água oleosa 01 e 249,57 L/h.m² para a água oleosa 02.



Figura 48 - - Variação do fluxo do permeado da membrana cerâmica (MR01-20), durante sua caracterização com água oleosa com concentração 100 mg.L⁻¹ em função do tempo para a pressões de 3 bar.

Para as duas concentrações de alimentação, pode-se observar uma remoção de aproximadamente 100% do óleo, deixando a água do permeado dentro do padrão exigido pela resolução do CONAMA de concentração de óleo.

De acordo com resolução número 430/2008 (CONAMA, 2008), a concentração de óleo em água para ser descartada no meio ambiente tem que ter uma concentração média de 20 mg.L⁻¹. Ainda de acordo com esta resolução a concentração pode atingir picos de 35 mg.L⁻¹. De acordo com a Petrobras a água para ser reinjetada nos poços de produção de petróleo tem de ter no máximo 5 mg.L⁻¹ de óleo em água, esta exigência se deve ao fato das gotículas de óleo presentes na água promoverem um entupimento dos poros das rochas nos reservatórios de petróleo provocando uma queda de produção.

4.5 Sistema membrana cerâmica – Fluxo cruzado (SMC-FC)

O SMC-FC foi estudado visando a taxa de rejeição de óleo presente na água e o fluxo do permeado produzido. O trabalho foi realizado com uma série de bateladas, com variações de concentração de óleo/água, assim como segue; (540, 365, 270, 138, 80, 50) mg.L⁻¹.

As Figuras 49 a 60 mostram o teor do óleo nas correntes de alimentação e permeado da membrana cerâmica e o comportamento do fluxo do permeado.

O comportamento do fluxo do permeado apresentou-se semelhante à caracterização das membranas como esperado.

As Figuras 49 e 50 são representados os dados obtidos da batelada, onde a concentração de óleo na alimentação do sistema foi de 540 mg.L⁻¹. Na Figura 49, foi observado um teor de óleo médio no permeado de 20 mg.L⁻¹, operando com uma taxa de rejeição de 92,23%, produzindo um permeado dentro dos padrões exigidos pela do CONAMA (2008). A Figura 50 indica, que o fluxo praticamente se estabilizou em aproximadamente 200 L.h⁻¹.m⁻².



Figura 49 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 540 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo para o *SMC-FC*.



Figura 50 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 540 mg.L⁻¹, para o *SMC-FC*.

As Figuras 51 e 52 são os dados obtidos da batelada onde a concentração de óleo na alimentação do sistema foi de 365 mg.L⁻¹. Na Figura 51, foi observado um teor de óleo médio no permeado de 13 mg.L⁻¹, operando com uma taxa de rejeição de 94,78%, produzindo um permeado dentro dos padrões exigido pela do CONAMA (2008). A Figura 52 nos mostra, que, o fluxo se estabilizou em aproximadamente 190 L.h⁻¹.m⁻².



Figura 51 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 365 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo, para o *SMC-FC.*



Figura 52 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 365 mg.L⁻¹, para o *SMC-FC*.

As Figuras 53 e 54 são os dados obtidos da batelada, onde a concentração de óleo na alimentação do sistema foi de 270 mg.L⁻¹. Na Figura 53, foi observado um teor de óleo médio no permeado de 8 mg.L⁻¹, operando com uma taxa de rejeição de 94,5%, produzindo um permeado dentro dos padrões exigido pela do CONAMA (2008). A Figura 54 nos mostra, que, o fluxo se estabilizou em aproximadamente 120 L.h⁻¹.m⁻².



Figura 53 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 270 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo, para o *SMC-FC.*



Figura 54 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 270 mg.L⁻¹, para o *SMC-FC*.

As Figuras 55 e 56 são os dados obtidos da batelada onde a concentração de óleo na alimentação do sistema foi de 138 mg.L⁻¹. Na Figura 55, foi observado um teor de óleo médio no permeado de 11 mg.L⁻¹, operando com uma taxa de rejeição de 90,97%, produzindo um permeado dentro dos padrões exigido pela do CONAMA (2008). A Figura 56 nos mostra, que, o fluxo se estabilizou em aproximadamente 130 L.h⁻¹.m⁻².



Figura 55 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 138 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo, para o *SMC-FC.*



Figura 56 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 138 mg.L⁻¹, para o *SMC-FC.*

As Figuras 57 e 58 são os dados obtidos da batelada onde a concentração de óleo na alimentação do sistema foi de 80 mg.L⁻¹. Na Figura 57, foi observado um teor de óleo médio no permeado de 15 mg.L⁻¹, operando com uma taxa de rejeição de 78,58%, produzindo um permeado dentro dos padrões exigido pela do CONAMA (2008). A Figura 58 nos mostra, que, o fluxo se estabilizou em aproximadamente 160 L.h⁻¹.m⁻².



Figura 57 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 80 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo , para o *SMC-FC*.



Figura 58 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 80 mg.L⁻¹.

As Figuras 59 e 60 mostram os dados obtidos da batelada onde a concentração de óleo na alimentação do sistema foi de 50 mg.L⁻¹. Na Figura 59, foi observado um teor de óleo médio no permeado de 9 mg.L⁻¹, operando com uma taxa de rejeição de 81,05%, produzindo um permeado dentro dos padrões exigido pela do CONAMA (2008). A Figura 60 nos mostra, que, o fluxo se estabilizou em aproximadamente 190 L.h⁻¹.m⁻².



Figura 59 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 50 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo, para o *SMC-FC.*



Figura 60 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 50 mg.L⁻¹, para o *SMC-FC*.

Em suma foi observado que o comportamento das curvas, para os fluxos e a variação da concentração de óleo no meio aquoso em função do tempo de operação, com o SMC-FC, foram similares. A Figura 61 ilustra o comportamento da taxa de rejeição TR% *versus* Jp (fluxo do permeado), obtidos em função das concentrações de alimentação do sistema.

Observou-se na Figura 61 que a taxa de rejeição aumentou entre as concentrações de (50 a 270) mg.L⁻¹ e ficou praticamente estável com 93% de taxa de rejeição, com o aumento da concentração de óleo na corrente de alimentação do sistema. Por outro lado, o fluxo do permeado foi diminuindo quando a concentração de óleo atingiu 270 mg.L⁻¹. Maior efetividade da pressão de operação (3,0 bar), se deu a partir das concentrações acima de 270 mg.L⁻¹, fazendo aumentar o fluxo e a extração conforme mostra os perfis das duas curvas. Esse fato pode estar relacionado com as morfologias das membranas, que durante suas caracterizações com agua dessalinizada apresentaram fluxos diferentes para a mesma pressão de operação, conforme discutido na seção 4.2 deste trabalho.



Figura 61 - Taxa de remoção de óleo pela concentração de alimentação do SMC-FC.

4.6 Sistema membrana cerâmica – *Dead End (SMC-DE)*

O SMC-DE foi estudado visando estudar os mesmos parâmetros do Item 4.5. A pesquisa foi realizada através de duas bateladas, com concentração da mistura de alimentação de (150, 250 e 350) mg.L⁻¹.

As Figuras 62 a 67 mostram o teor do óleo nas correntes de alimentação e permeado da membrana cerâmica e o comportamento do fluxo do permeado das duas bateladas. O comportamento do fluxo do permeado também apresentou-se semelhante à caracterização das membranas como esperado. Em função da grande variação de fluxo do permeado, o gráfico foi feito em escala semilogarítmica.

As Figuras 62 e 63 são os dados obtidos da batelada onde a concentração de óleo na alimentação do sistema foi de aproximadamente 350 mg.L⁻¹. Na Figura 62 foi observado um teor de óleo médio no permeado de 3,6 mg.L⁻¹, operando com uma taxa de rejeição de 98,31%. A Figura 63 nos mostra um alto fluxo no início da batelada e uma redução brusca, se estabilizando em aproximadamente 51 L.h⁻¹.m⁻².



Figura 62 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 350 mg.L-1, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo, para o SMC-DE.



Figura 63 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 350 mg.L-1, para o SMC-DE.

As Figuras 64 e 65 são os dados obtidos da batelada onde a concentração de óleo na alimentação do sistema foi de 250 mg.L⁻¹. Na Figura 64, foi observado um teor de óleo médio no permeado de 2,5 mg.L⁻¹, operando com uma taxa de rejeição de 98,46%. A Figura 65 nos mostra, um alto fluxo no início da batelada e uma redução brusca, se estabilizando em aproximadamente 84 L.h⁻¹.m⁻².



Figura 64 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 250 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo, para o *SMC-DE*.



Figura 65 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 250 mg.L⁻¹, para o *SMC-DE*.

As Figuras 66 e 67 são os dados obtidos da batelada onde a concentração de óleo na alimentação do sistema foi de 150 mg.L⁻¹. Na Figura 66, foi observado um teor de óleo médio no permeado de 1,5 mg.L⁻¹, operando com uma taxa de rejeição de 98,45%. A Figura 67 nos mostra o mesmo comportamento da batelada anterior, e observa-se que o fluxo do permeado estabilizou em aproximadamente 55 L.h⁻¹.m⁻².



Figura 66 - Variação das concentrações de óleo, para uma alimentação média de 150 mg.L⁻¹, do sistema membrana cerâmica (MR01-20) em função do tempo, para o *SMC-DE*.



Figura 67 - Variação do fluxo da membrana cerâmica (MR01-20) com o tempo, com a concentração da alimentação de 150 mg.L⁻¹, para o *SMC-DE*.

Para o sistema SMC-DE, pode-se observar uma eficiência acima de 98% de remoção de óleo presente na água, produzindo um fluxo de permeado médio de 63,3 L.h⁻¹.m⁻².

4.7 Comparação (SMC-FC) versus (SMC-DE)

A Figura 68 indica o comportamento dos fluxos dos permeados e percentual de remoção de óleo em função das concentrações de óleo presente na fase aquosa dos dois sistemas estudados.

Observou-se na Figura 68, para os pontos estudados, que nos dois casos, que os fluxos dos permeados do sistema de fluxo cruzado foram superiores ao do fluxo com *dead end*. Todavia o percentual de remoção (TR%) do fluxo com *dead end*, se mostrou superior em relação ao do sistema de fluxo cruzado.

Esse comportamento pode ser explicado em função do tipo de filtração que ocorre durante o processo. O SMC-FC a filtração ocorre ao longo do elemento da membrana cerâmica de forma tangencial, levando consigo a maior parte do óleo (soluto), para a corrente do concentrado, tornado assim um fluxo de permeação mas estável durante o processo. Esse fato não ocorre para o SMC-DE, devido a concentração de óleo, aumentar na superfície do elemento da membrana cerâmica e consequentemente, ocorrer uma diminuição do fluxo do permeado (polarização por concentração).



Figura 68 - Variação do fluxo e da taxa de rejeição da membrana cerâmica (MR01-20), em função da concentração de óleo na alimentação(Ca), operando com fluxo cruzado (FC) e com *dead end* (DE).

Contudo, ambos os sistema produziram uma água dentro dos parâmetros, em relação a concentração de óleo, exigido pelo CONAMA (2008), fazendo com que o

SMC-FC, para o tratamento de águas oriundas da perfuração de poços de petróleo, seja a mais indicada, considerando seu maior fluxo.

4.8 Sistema hidrociclone/membrana cerâmica fluxo cruzado (SH/MC-FC)

O sistema hidrociclone/membrana cerâmica fluxo cruzado foi estudado, com soluções de alimentações de concentrações de óleo diferentes presentes na fase aquosa. As concentrações de óleo na alimentação do sistema estudadas, foram de aproximadamente (2000; 1800; 700; 400; 300; 200) mg.L⁻¹, sob pressão constante de 2,2 bar na entrada do hidrociclone e 3,0 bar na alimentação da membrana cerâmica.

A Figura 69 representa os dados obtidos através do experimento realizado no sistema hidrociclone/membrana cerâmica, em função da concentração de óleo da alimentação e no permeado, e da taxa de remoção TR(%) de óleo do sistema.



Figura 69 - Concentração de óleo da alimentação e do permeado do sistema hidrociclone/membrana cerâmica e a taxa de rejeição do sistema hidrociclone/membrana cerâmica (MR01-20), operando com fluxo cruzado.

Pode-se observar que, em todas as bateladas realizadas, o sistema produziu um permeado com concentração de óleo média igual ou menor que 20 mg.L⁻¹, dentro dos padrões exigidos pelo CONAMA (2008). O sistema estudado mostrou uma remoção de óleo acima de 95%, independente da concentração de óleo encontrada na emulsão de alimentação do sistema.

A partir dos resultados dos experimentos do sistema hidrociclone/membrana cerâmica, pode-se concluir que o sistema é eficaz na sua utilização como sistema de tratamento de águas produzidas das perfurações de poço de petróleo.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

Neste capítulo está descrito as conclusões a partir dos resultados obtidos, de acordo com o objetivo deste trabalho, assim como segue:

1. Sistema hidrociclone

O hidrociclone avaliado, obteve uma eficiência acima de 85% independente da concentração de óleo na mistura de alimentação do sistema, operando a uma pressão 2,2bar. Apesar da alta eficiência, o sistema hidrociclone não produziu uma água com concentrações de óleo desejada pelo CONAMA (2008), fazendo-se necessário um tratamento adicional, como membrana cerâmica.

2. Caracterização das membranas cerâmicas

As membranas cerâmicas MR01-10 e MR01-20 produzidas no LABCEM/UFCG, mostraram que 3,0 bar foi a melhor pressão de operação;

2.1. Observou-se que a porosidade das membranas cerâmicas é um dos parâmetros fundamentais para a produção do fluxo do permeado. Considerando que a porosidade da membrana cerâmica MR01-10 foi de 43% e para MR01-20 foi de 52%, essa última apresentou fluxos superiores, sob os mesmos níveis de pressões, em consequência foi escolhida para operar como o sistema de membrana cerâmica (SMC), como pós tratamento para remoção do óleo, remanescente na corrente do *underflow* do hidrociclone.

3. Sistema membrana cerâmica: SMC-FC versus SMC-DE

3.1. Considerando a pressão de operação (3,0bar) para ambos sistemas de membranas, o SMC-FC, apresentou uma taxa de rejeição do óleo acima de 80% para uma produção média de 165 L.h⁻¹.m⁻². Todavia, o SMC-DE se mostrou mais eficiente em relação a taxa de rejeição do óleo, acima de 98%, porém menos eficiente em relação ao fluxo de produção de permeado, 63,3 L.h⁻¹.m⁻². Os dados mostraram que o SMC-FC foi mais eficiente em termos de produção, acima de 2,5 vezes, do que SMC-DE.

3.2. Em termos de qualidade de água permeada pelos os sistemas;

O SMC-FC para a concentração de alimentação mais alta de 540 mg.L⁻¹, gerou uma concentração do permeado de 20 mg.L⁻¹. Para as demais concentrações estudadas, a concentração media do permeado foi de 11,2 mg.L⁻¹, a qual se refere a concentração media (181 mg.L⁻¹), da alimentação do SMC-FC.

O SMC-DE mostrou-se mais eficiente na redução da concentração de óleo, conforme mostrou os dados; para uma concentração de alimentação de 350 mg.L⁻¹ (a mais alta estudada), sua concentração no permeado foi de 3,6 mg.L⁻¹, a qual representou 4,0% superior a remoção de óleo, para a concentração de 365 mg.L⁻¹ estudada pelo SMC-FC. Para todas as concentrações estudadas, a concentração média do permeado foi bastante baixa em relação ao sistema anterior, apresentando-se na ordem de 2,5 mg.L⁻¹.

Para ambos os sistemas, suas concentrações de óleo nas correntes dos permeados, estiveram abaixo do valor máximo permissível exigidos pelo CONAMA (2008), isso torna-se uma fonte de estudo promissora que pode ser estudada com mais afinidade, em termos de qualidade de petróleo bruto.

4. Sistema hidrociclone/membrana cerâmica

De acordo com os desempenhos dos sistemas estudados, o SMC-FC se mostrou mais eficiente, em termos de produção de permeado, sendo assim foi escolhido para ser acoplado ao hidrociclone, como um postratamento para remoção da concentração de óleo presente na vazão do *underflow* do hidrociclone. Para a faixa de concentração de óleo estudada na corrente da alimentação do hidrociclone (200 a 2000) mg.L⁻¹ o sistema, a remoção média de óleo no final do sistema foi de 97,5%, também deixando a qualidade do permeado dentro dos padrões exigidos pelo CONAMA.

6. PERSPECTIVAS

Este trabalho tem como sugestão futura os estudos dos parâmetros físicoquímicos do óleo bruto e da mistura das águas oleosas.

A partir do conhecimento desses parâmetros poder-se-á estudar o comportamento das velocidades (axial, tangencial e radial), bem como outros pontos, como pressão de operação e temperatura do meio que estão intrinsicamente relacionados com o desempenho do hidrociclone.

Para qualquer processo de separação com membranas cerâmicas, para fins de separação óleo/agua, observou-se que os resultados são satisfatórios, mas existe uma tendência do fluxo diminuir durante o processo devido a formação de *fouling* na superfície das membranas. Para isso recomenda-se o uso de um sistema que possa gerar um fluxo no sentido contrário do fluxo do processo (*backpulse*), visando desobstruir os poros durante a permeação. Esse procedimento, pode ser executado com um compressor de ar comprimido, ou uma corrente de vapor comprimido durante o processo.

Outro ponto importante do uso de membranas cerâmicas seria averiguar o fluxo médio de produção do permeado, para uma dada faixa de concentração de óleo e índice de densidade de sedimentos presentes nas águas oleosas, visando o dimensionamento do sistema de membranas cerâmicas em função da produção de água permeada.

REFERÊNCIAS

ABADI, S. R. H.; SEBZARI, M. R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. Desalination, n°. 264, p. 222-228, 2011.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Métodos. Nº 10.004, Classificação de resíduos, NBR 10.004, NBR 10.004.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Boletim da produção de Petróleo e Gás Natural. Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=36407>. Acesso em: 12 de setembro de 2015.

ALICIEO, T. V. R., MENDES, E. S., PEREIRA, N. C., BARROS, S. T. D., Análise do uso da membrana cerâmica de 0,2 µm na clarificação de cerveja, Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Maringá, v. 30, n. 2, p. 181-186, 2008.

ALMEIDA, L. C.; OLIVEIRA Jr., J. A. A.; Medronho, R.A.; "Simulação numérica da separação água-óleo em hidrociclones para baixas frações de óleo", Anais do 5° Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, Fortaleza – CE, 15 a 22 de outubro de 2009.

ALMEIDA, M. L., ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA-EM-ÓLEO NA PRESENÇA DE CAMPO ELÉTRICO EXTERNO, Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

ALVES, J. V. B.; "Hidrociclone para a Separação do Óleo Residual de Água em Refinarias", Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

ALVES, T. L., Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação. Tese de doutorado apresentado no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia no centro tecnológico da PUC – Rio de Janeiro, 2006.

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

ANADÃO, P. Ciência e Tecnologia de Membranas. Artibler Editora Ltda. São Paulo, SP, 2010.

ARAÚJO, C. A. O., Medida dos perfis de velocidade axiais em um hidrociclone para a separação óleo-água: comparação entre dados simulados e experimentais. Revista Vozes dos Vales: Publicações Acadêmicas Reg.: 120.2.095 – 2011 – UFVJM ISSN: 2238-6424 QUALIS/CAPES – LATINDEX Nº. 07 – Ano IV – 05/2015.

ARAÚJO, C. A. O; SCHEID, C. M; KLEIN, T. S; LOUREIRO, J. B. R; MEDRONHO, R. A. Eficiência de separação de hidrociclones para a separação de mistura óleo-água com alto teor de óleo: comparação entre resultados simulados e experimentais. Anais eletrônico. 10.5151/ENEMP-PS-488, 2015.

ARRUDA, A. A., Otimização de um hidrociclone utilizado na separação de uma mistura líquido-líquido. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação e, Processos Ambientais, Universidade Católica de Pernambuco, 2008.

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

BAI, ZHI-SHAN; WANG, HUA-LIN; TU, SHAN-TUNG; "Oil-water separation using hydrocyclones enhanced by air bubbles", Chemical Engineering Research and Design, 89, 55-59, 2011.

BAKER, R. W. Membrane Techology and Applications. 2nd Edition. John Wiley e Sons Ltda, 2004.

BARBOSA, T. L. A., Desempenho e validação de um sistema com automação para processos de separação óleo/água com membranas cerâmicas. Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação de Engenharia Química, na Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, 2014.

BENFER, S.; POPP, U.; RICHTER, H.; SIEWERT, C.; TOMANDL, G.; Development and Characterization of Nanofiltration Membranes, Separation e Purification Technology, v. 22, p. 231-237, Germany, 2001.

BETANCOURT, W. Q.; ROSE, J. B. Drinking water treatment processes for removal of Cryptosporidium and Giardia. Veterinary Parasitology 126, 219-234, 2004.

BHAVE R.R., Inorganic Membranes-Synthesis, Characteristics and Applications, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.

BOTTINO, A.; CAPANNELLI, C.; DEL BORGHI, A. Water treatment for drinking purpose: ceramic microfiltration application, Desalination, v. 141, p. 75–79, 2001.
CASTILHO, L. R., MEDRONHO, R. A. A Simple procedure for design and performance prediction of Bradley and Rietema hydrocyclones. Minerals Engineering, v. 13, n. 2, p. 183 – 191, 2000.

CHEN, W.; ZYDEK, N.; PARMA, F. Evaluation of hydrocyclone models for practical applications. Chemical Engineering Journal, vol. 80 (1–3), p. 295–303, 2000.

CHESNOKOV, Y.G., BAUMAN, A.V., FLISYUK, O.M. Calculation of the velocidy of a fluid in a hydrocyclone, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 79, n°. 5, pp. 774 - 777, 2006.

CLAVER, D.; KNOPPERS, B. A.; BERNARDES, M. C.; ALMEIDA, M. G.; MACIEL, M. S.; SALOMÃO, M. S. M. B.; REZENDE, C. E. Ultrafiltração como ferramenta em estudos ambientais. Anais do XI Congresso Brasileiro de Geoquímica. Atibaia, Sociedade Brasileira de Geoquímica, CD-ROM, 4p, 2007.

COELHO, D. B. Desempenho de um hidrociclone para separação de águas oleosas. Monografia de graduação, UFRN, 2011.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 396 de 3 de abril de 2008. Dispões sobre classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e da outras providências. Diário Oficial da União, Brasilha, DF, 7 de abril de 2008.

DAMASCENO L. C. Tratamento de água oleosas oriundas do processo de produção de óleo de dendê utilizando a flotação por ar dissolvido, Monografia apresentada na Unesp, São Paulo – 2009.

DIEL, J. L. Caracterização funcional de membranas cerâmicas de micro e ultrafiltação. Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

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

EKINS, P., VANNER, R., FIBEBRACE, J.Zero emissions of oil i water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. Journal of Cleaner Production, v. 15, p 1302-1315, 2007.

FANGLU G., WENZHEN L. Measurement and study of velocity field in various cyclones by use of laser doppler anemometry, Proceeding Of The Third International

Conference on Hydrocyclones, Oxford, England, September to October pp. 65-74, 1987.

FISHER, M. J.; FLACK, R. D. Velocity distributions in a hydrocyclone separator. Experiments in Fluids, v. 32, n. 3, p. 302–312, 2002.

FORTULAN, C.A.; IKEGAMI, R.A.; PURQUERIO, B.M.; HANEDA, R.N.; FONTES, S.R. Manufatura de membranas cerâmicas tubulares, Pesquisa e Tecnologia Minerva, v. 3, n. 1, p. 123-130, 2006.

FREESTONE, F.J., TABAKIN, R.B., 1975. Review of U.S. Environmental Protection Agency Research in Oil-Water Separation Technology. Conference on Prevention and Control of Oil Polution, San Francisco, 437.

GEAFILTRATION. Nanofiltração. Disponível em:<http://www.geafiltration.com/portuguese/tecnologia/nanofiltracao.htm>. Acesso em: março. 2013.

GIRARD, B; FUKUMOTO, L. R. Membrane processing of fruit juices and beverages: a review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, v. 40, n. 2, p. 91-157, 2000.

HABERT, A. C., BORGES, C. P. e NÓBREGA, R., Processos de separação com membranas, Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ – Programa de Engenharia Química, 2006.

HOFFMANN, A. C. e STEIN, L. E. Gas Cyclones and Swirl Turbes – Principles, Desing and Operation. Second Edition, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

HOWELL, J.A., Future of membranes and membrane reactor in green technologies and for water reuse, Desalination 162, p.1. ISSN 0011-9164 CODEN DSLNAH, 2004.

HSIEH, H. P., Inorganic Membranes for Separation and reaction, Elsevier Science B.V., USA, 1996.

HSIEH, K.T., RAJAMANI R.K. Mathematical model of the hydrocyclone based on physics of fluid flow, Aiche J. Vol.37, n°5, pp 735-746, 1991.

JACANGELO, J.G.; RHODES TRUSSELL, R.; WATSON, M. Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States. Desalination 113, 119–127, 1997.

JIRUM, X; QIAN, L e JICUN, Q. Studying the flow field in a hydrocyclone with no forced vortex. Part I: Average velocity. Filtration and Separation, vol., pag. 276 – 278, 1990.

KELSALL D. F. A Study of the motion of solid particles in a hydraulic cyclone, Trans. Instn. Chemical Engineering, Vol.30, pp 87-108, 1952.

KNOTHE, G. van GERPEN, J. KRHAL, J.; The biodiesel handbook, AOCS Press: Champaign, Illinois, Cap 2 e 4, 2005.

LEMANSKI, S. R. Purificação e Concentração do Extrato Aquoso de Stévia Rebaudiana Bertoni Através dos Processos com Zeólitas e Membranas. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química/UEM, Maringá, PR, Brasil, 2004.

LUNA, F. D. T. Estudo Numérico do processo de separação de um sistema bifásico em separador Ciclônico. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, UFCG, 2014.

MAIA, D. F. Desenvolvimento de membranas cerâmicas para separação de óleo/água. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Doutorado em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande, 2006.

MARSHALL, A. D.; DAUFIN, G. Physico-chemical aspects of membrane foulling by dairy fluids. Foulling and cleaning in pressure driven membrane processes, International Dairy Federation, cap. 1, p. 8-35, 1995.

MATSUSHITA, T.; MATSUI, Y.; SHIRASAKI, N. Effect of membrane pore size, coagulation time, and coagulant dose on virus removal by a coagulation-ceramic microfiltration hybrid system, Desalination, v. 178, p. 21–26, 2005.

MELDRUN, N. Hydrocyclones: A solution to produced water treatment. Offshore Technology Conference, Houston, Texas, April 1987.

MILLIPORE. Protein concentration and diafiltration by tangencial flow filtration. Technical Brief, 2007.

MOTTA, A. R. P., BORGES, C. P., KIPERSTOK, A., ESQUERRE, K. P., ARAUJO, P. M., BRANCO, L. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processo de separação com membrana: revisão. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 18, n. 1, p 15-26. 2013.

MOURA, J. P.; MONTEIRO, G. S.; SILVA, J. N.; PINTO, F. A.; FRANÇA, K. P. Aplicações do processo de osmose reversa para o aproveitamento de água salobra do semi-árido nordestino, Aguas Subterrânea, 2008.

MULDER, M. Basic Principles of Membrane Technology. 2nd Edition. Kluwer Academic Publishers. Netherlands, 1991.

MULDER, M., Basic principle of membrane technology. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht The Netherlands, 2000.

NASCIMENTO FILHO, D. G. N.; ALMEIDA, E. S.; SANTOS, R. P. M.; De BRITO, M. M.; CALVACANTE, C. O.; LIMA, R. S. Avaliação do Emissor de Ondas Eletromagnéticas Wellan2000® como Pré-Tratamento de Unidade de Osmose Reversa. Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (4), 1152-1165. Data de publicação na Web: 8 de agosto de 2016.

NASCIMENTO, J. T. Uso de CFD na Otimização de Proporções Geométricas de um Hidrociclone para Separação Óleo/Água. 61 p. Projeto de Final de Curso: Escola de Química / UFRJ. Rio de Janeiro, 2008.

NEZHATI, K.; THEW, M.T.; "Aspects of the performance and scaling of hydrocyclones for use with light dispersions", 3rd International Conference on Hydrocyclones, 167-180, September, 1987.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. Membrane Separations Technology – Principles and Applications. Edited by NOBLE, R. D., STERN, S. A., p. 178, 1995.

NÓBREGA, R.; HARBERT, A. C.; BORGES, C. P. Processos de separação com membranas. Rio de Janeiro: Editora da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.

NOGUEIRA, A. M. P.; VENTURINI FILHO, W. G. Clarificação de caldo de cana por micro e ultra filtração: comprovação de viabilidade técnica em experimentos preliminares. Brazilian Journal of Food Technology, Campinas, v. 10, n. 1, p. 57-62, 2007.

OBENG; D. P., MORRELL, S., NAPIER-MUNN, T. J.. "Application of central composite rotatable design to modelling the effect of some operating variables on the performance of the three-product cyclone", Int. J. Miner. Process. 76, 181-192, 2005.

OGAWA, A. Mechanical separation process and flow patterns of cyclone dust collectors. American Society of Mechanical Enginieers, Vol.50, pp 97, 1997.

PELEGRIN, D. C. Microfiltração Tangencial de Efluente Doméstico após Tratamento Biológico. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC, 2004.

PETER-VARBANETS, M.; ZURBRU, C.; SWARTZ, C.; PRONK, W. Decentralized systems for potable water and the potential of membrane technology. Water Research, v. 43, p. 245-265, 2009.

PETTY, C.A; PARKS, S.M. Flow structures within miniature hydrocyclones. Minerals Engineering, vol.17, p. 615-624, 2004.

PORTER, M. C. Handbook of industrial membrane technology. Reprint Edition. Noyes Publications. New Jersey, USA. 1990.

QUEIRÓS, Y. G. C., CLARISSE, M. D., OLIVEIRA, R. S., REIS, R. S., TRAVALLONI, A M.L., LUCAS, E. F. Determinação e Correlação do Teor de Óleos e Graxas por Meio de Diferentes Técnicas Espectroscópicas e Gravimétrica. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador – BA, 2004.

RANDON, J., JULBE, A., DAVID, P., JAAFARI, K., ELMALEH, S. Computer Simulation of Inorganic Membrane Morphology, Journal of Colloid and Interface Science, v. 161, p. 384-388, 1993.

REVISTA CIÊNCIA HOJE – Mistura Indesejável, Vol nº 32, nº 191, março de 2003.

RIPPERGER, S. e ALTMANN, J. Crossflow microfiltration: state of the art. Separation Purification Technology, v. 26, p. 19 – 31, 2002.

SALAGER, J. L. Formulation concepts for the emulsion makers. In: Nielloud F, Martil-Mestres G. Pharmaceutical emultions and suspensions: drugs and the pharmaceutical sciences. New York: Marcel Dekker p. 19-72, 2000.

SALVO, R. V., Efeitos de Modelos Submalhas no Escoamento em Ciclones, Dissertação de Mestrado, Programa de Graduação Engenharia Mecânica, UFU, Uberlândia, 2009.

SANTANA, A. V. M., Otimização do processo de flotação de emulsão óleo/água através do planejamento fatorial completo. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, na UFRN, 2012.

SANTOS, J. S.; MACIEL, L. G.; SEIXAS, V. C. Processo de separação por membrana (PSM): Aplicação da Tecnologia na Indústria Láctea. DESAFIOS: Revista Interdisciplinar da Universidade Federal do Tocantins, v.1, n 01, p. 208-225. 2014.

SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. (2001) Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso. 1º Ed. – São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 234p, 2001.

SCHUBERT, M. F., Houston, Tex. Unites States Filter Corporation, Palm Desert. Calif. Hydrocyclone for liquid-liquid separationan method. Int. Cl.6 B01P 21/26. US005667686A. Sep. 16, 1997.

SCHUMMER P., NOE P., BAKER M. Measurements in the vortex flow created by a rotating wall dewatering cyclone, In: L. Svarovsky, M.T. Thew (Eds.), Hydrocyclones Analysis And Applications, Kluwer, pp. 359-376, 1992.

SCHÜTZ, S.; GORBACH, G.; PIESCHE, M.; "Modeling fluid behavior and droplet interactions during liquid–liquid separation in hydrocyclones". Chemical Engineering Science, v. 64, p. 3935-3952, 2009.

SILVA, A. A.; MELO, K.S. ; MAIA,J.B.N. ; FRANÇA,R.V. ; SILVA, R.A.V.; H.L.LIRA.; CARVALHO, L. H.; FRANÇA, K.B.; RODRIGUES, M.G.F. Estudo do Potencial de Separação Óleo/água de Membranas Ceramicas Tubulares de Alunima Através da Análise das Medidas de Fluxo e Turbidez, 2° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, 2003.

SILVA, A. G. P., Estrutura e propriedades de materiais cerâmicos . Capítulo VII: propriedades físicas - porosidade e densidade de materiais cerâmicos. 2005.

SILVA, C R. Água produzida na extração de Petróleo (Monografia) Escola Politécnica Departamento de Hidráulica e Saneamento Universidade Federal da Bahia, BA – Brasil, 2000.

SILVA, F. A., Desenvolvimento de Membranas Cerâmicas Tubulares a Partir de Matérias-Primas Regionais para Processo de Microfiltração. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande-PB. 2009.

SOCCOL, O. J. Construção e Avaliação de hidrociclone para pré-filtragem da água de irrigação. Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Universidade de São Paulo, 2003.

SOUSA, R. M. Aplicação de membrana cerâmica no tratamento de água produzida: Modelagem e Simulação. Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, na Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

SOUZA FILHO, J. E. – Processamento Primário de Fluidos : Separação e Tratamento, notas de aula, Petrobrás, Salvador, 2002.

SOUZA, J. S. Estudo Numérico da Termo fluidodinâmica da Separação de Óleos Pesados de uma Corrente de Águas Oleosas Via Hidrociclone, Dissertação de mestrado apresentada na Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2009.

STEWART, M. & ARNOLD, K. Produced water treatment field manual. Part 1 – produced water treating systems, p. 1 – 134. (2011).

STOPKA, J.; BUGAN, S. G.; SCHLOSSER, S.; LARBOT A. Microfiltration of beer yeast suspensions through stamped ceramic membranes. Separation and Purification Technology, 25, 535-543, 2001.

THOMAS, J. E (org). Fundamentos da engenharia de petróleo. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência. 2001.

TREVISOLI, A. M. S. Estudo experimental da microfiltração tangencial com membrana cerâmica aplicada na clarificação da vinhaça. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

TUE NENU, R. K. T., YOSHIDA H. Comparison of separation performance between single and two inlets hydrocyclones. Advanced Powder Technology, doi:10.1016/j.apt.2008.08.004, 2008.

USHIKUBO, F. Y. Efeito do tratamento enzimático, da velocidade tangencial e da pressão transmembrana na microfiltração da polpa diluída de umbu (Spondias tuberosa Arr. Cam.). 2006. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

UTVIK, T.I.R. Composition and characteristics of produced water in the North Sea. Produced Water Workshop Aberdeen, Scotland, 26-27 March. (2003)

VAN DER BRUGGEN, BART & VANDECASTEELE, Carlo & Van Gestel, Tim & Doyen, Wim & Leysen, Roger. (2003). A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production. Environmental Progress. 22. 46 - 56. 10.1002/ep.670220116.

VIEIRA, L.G.M. Otimização dos processos de separação em hidrociclones filtrantes. 2006. 298 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

WESSON, G. D., PETTY, C. A. Process engineering of produced water treatment facility based on hydrocyclone technology. In: Proceedings of the International Petrolium Environmental Conference, Houston, 2-4 March, p.110, 1994.

ZHOU, N.; GAO, Y.; AN, W.; YANG, M.; "Investigation of velocity Field and oil distribution in an oil-water hydrocyclone using a particle dynamics analyzer", Chem. Eng. J., n. 157, p. 73-79, 2010.

APÊNDICE I

Tabela 01 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 400 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 5 L/min.

	Concentração (mg.L ⁻¹)	Vazão (L/min)	Eficiência (%)
Alim	400	55	
OF	425	50	98,3
UF	71	5	

Tabela 02 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 200 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 8 L/min.

	Concentração (ma L ⁻¹)	Vazão (L/min)	Eficiência (%)
	(mg.r		
Alim	200	57	
OF	220	49	95,9
UF	58	8	

Tabela 03 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 180 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 10 L/min.

	Concentração (mg.L ⁻¹)	Vazão (L/min)	Eficiência (%)
Alim	180	58	
OF	210	48	96,2
UF	40	10	

	Concentração (mg.L ⁻¹)	Vazão (L/min)	Eficiência (%)
Alim	130	62	
OF	155	49	94,1
UF	36	13	

Tabela 04 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 130 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 13 L/min.

Tabela 05 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 100 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 16 L/min.

	Concentração (mg.L ⁻¹)	Vazão (L/min)	Eficiência (%)
Alim	100	66	
OF	130	50	93,6
UF	26	16	

Tabela 06 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 300 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 18 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência (%)
	(mg.L ⁻¹)		
Alim	300	64	
OF	381	46	90,1
UF	107	18	

Tabela 07 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 155 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 18 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência (%)
	(mg.L-1)		
Alim	155	61	93.2
OF	191	46	30,2

UF	43	15	

Tabela 08 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 130 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 11 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	130	59	
OF	148	48	93,9
UF	42	11	

Tabela 09 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 115 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 8 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	115	57	
OF	133	49	95,4
UF	39	8	

Tabela 10 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 115 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 5 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	115	55	
OF	121	50	97,2
UF	34	5	

Tabela 11 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 1771 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 5 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	1771	55	98,0

OF	1910	50
UF	395	5

Tabela 12 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 722 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 8 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	722	58	
OF	800	50	95,4
UF	242	8	

Tabela 13 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 390 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 11 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	390	61	
OF	441	50	93,1
UF	150	11	

Tabela 14 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 288 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 15 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	288	65	
OF	345	50	92,3
UF	96	15	

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	190	68	
OF	229	50	88,4
UF	83	18	

Tabela 15 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 190 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 18 L/min.

Tabela 16 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 1922 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 5 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	1922	55	
OF	2070	50	97,9
UF	441	5	

Tabela 17 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 890 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 8 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	890	58	
OF	985	50	95,6
UF	285	8	

Tabela 18 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 465 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 11 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(<i>mg.L</i> -1)		(%)
Alim	465	61	93.3
OF	530	50	00,0

UF	173	11	

Tabela 19 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 336 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 15 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	336	65	
OF	403	50	92,4
UF	111	15	

Tabela 20 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 233 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 18 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	233	68	
OF	288	50	90,8
UF	81	18	

Tabela 21 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 1820 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 5 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	1820	55	
OF	1958	50	97,9
UF	415	5	

Tabela 22 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 903 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 8 L/min.

 Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
(mg.L ⁻¹)		(%)

Alim	903	58	
OF	997	50	95,6
UF	318	8	

Tabela 23 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 697 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 11 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	697	61	
OF	795	50	93,5
UF	250	11	

Tabela 24 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 544 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 15 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	544	65	
OF	646	50	91,4
UF	204	15	

Tabela 25 – Eficiência total do sistema hidrociclone para uma alimentação com 280 mg.L⁻¹ de óleo presente na água e uma vazão de *Overflow* de 18 L/min.

	Concentração	Vazão (L/min)	Eficiência total
	(mg.L ⁻¹)		(%)
Alim	280	68	
OF	334	50	87,6
UF	132	18	