



COPPE/UFRJ

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO INTEGRADO UTILIZANDO PROCESSOS
DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA ASSOCIADA À PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Jader Conceição da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Rio de Janeiro

Março de 2010

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO INTEGRADO UTILIZANDO PROCESSOS
DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO
PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA ASSOCIADA À PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Jader Conceição da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D. Sc.

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. SC.

Eng. Marcel Melo Vasconcelos, D. SC.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2010

Silva, Jader Conceição da

Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo / Jader Conceição da Silva – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XI, 142.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 115-125.

1. Água produzida. 2. Microfiltração. 3. Osmose Inversa. 4. Adsorção. I. Borges, Cristiano Piacsek. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico este trabalho à minha família. Aos meus pais, João Batista e Severina, pela educação e principalmente por acreditarem em mim e serem exemplos de vida para toda a família. À minha irmã Lídia, ao Jeziel, e as minhas sobrinhas Lara e Isabella que tornam qualquer ambiente mais alegre com seus sorrisos. À Angela Carla, pelo amor, carinho e companheirismo em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A Deus por seu infinito amor.

Aos meus orientadores, Cristiano e Cíntia, pela dedicação e paciência durante todos os momentos deste trabalho e sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Aos amigos do PAM. Bob, Fred, Rômulo e Luzia pela ajuda e idéias na montagem do sistema do sistema. Ao Mauro e à Mariana pela ajuda em manusear os equipamentos do laboratório, sem vocês seria muito difícil. A Cátia e Maria: iniciar o dia com o café do PAM é muito bom! Ao pessoal da Sala 26: Daniele, Lucinda, Felipe e Silvana foi muito bom trabalhar perto vocês. À Sandra e a Paula, que tornou o café da manhã do PAM mais nutritivo com os pães de Petrópolis. Ao pessoal da Sala 33: Rafael, Juliana, Walter, Wellington, Marco Túlio e especial à Carolzinha pela ajuda na operação do sistema de Osmose. E claro, ao pessoal da Sala 22: Sandro, Joel, Luz Piñeda (direto da Colômbia), Daniela e a Liliane. Karina aqui fica também o meu agradecimento por esse tempo de convivência, Batchê!!! À Beth e Cristina, pela dedicação, empenho na organização do Laboratório promovendo o bom andamento dos trabalhos.

PESSOAL, MUITO OBRIGADO!!!

A todos meus amigos da turma de mestrado 2008 em especial ao Joel, Marco Túlio, Leonardo, Livia e Carlos Alberto (Chê).

Ao Núcleo de Catálise, em particular a Leila, pela ajuda nas análises de carvão.

Ao Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ e aos seus funcionários, em especial à dedicação prestada nos momentos de dúvida e/ou ajuda na resolução de problemas acadêmicos. Paula, Luciana, Douglas e quem eu esqueci, muito obrigado.

Às professoras Helen e Leda pela contribuição com sugestões durante os seminários de acompanhamento.

À Marcilene por ceder as dependências do COPPEComb para armazenar a água produzida.

Ao Oswaldo, Marcel e Cíntia pelas discussões e orientações colocadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do PVNC que, por através da educação, acreditam, trabalham e lutam por um Brasil justo e menos desigual. Em especial ao amigo Alair (*in memoriam*). Seu exemplo de luta, dedicação e amor ao próximo, jamais serão esquecidos e, sem sombra de dúvidas, servirá de motivação para muitos que buscam o um mundo melhor.

Aos amigos do PEMM: Cléber (e Aline sua namorada da EQ), Renata, Tammy, Mônica e Raphaela. Vocês foram muito importantes.

Aos meus afilhados Andréa e Ronaldo, Aline e Antônio, Marilza e Reinaldo, Mônica e Vinícius e aos amigos Angela Santiago e José Carlos pelos momentos de convivência, vocês são demais!

Aos meus padrinhos Robson, Ana Cristina e Ana Paula, e ao José, pelo apoio e serem exemplos de cidadãos.

Ao CNPq e PETROBRAS pelo apoio financeiro.

A TODA A MINHA FAMÍLIA PELA COMPREENSÃO NOS MOMENTOS DE AUSÊNCIA E DIFICULDADES. VOCÊS FORAM O ALICERCE DESTE TRABALHO, MUITO OBRIGADO!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO INTEGRADO UTILIZANDO PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANA E ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA ASSOCIADA À PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Jader Conceição da Silva

Março/2010

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Programa: Engenharia Química

A água associada à produção de petróleo, também conhecida como água produzida, é a maior fonte de efluente gerado pelas empresas envolvidas na exploração e produção de petróleo. Este efluente apresenta quantidades elevadas de sais, óleo dissolvido, metais pesados e substâncias tóxicas que impedem descarte e/ou reuso direto. Os processos de separação por membranas, microfiltração (MF) e a osmose inversa (OI), foram investigados para a remoção de óleo emulsionado e de sais dissolvidos. Uma etapa intermediária de adsorção em carvão ativado (CA) foi também investigada para a remoção de substâncias dissolvidas que possam afetar o desempenho do processo de OI e a qualidade do efluente final. Para a realização deste estudo foram utilizadas emulsões sintéticas preparadas com óleo de produção e efluente real, a água produzida.

A MF possibilitou remover mais de 90% da fase emulsionada e a utilização de membranas submersas, com recirculação da alimentação ($N_{Re} = 1.015$), manteve o fluxo permeado estável e superior a $20L/(h \cdot m^2)$. A adsorção em CA para as emulsões sintéticas reduziu em mais de 90% o carbono orgânico total. Entretanto, para a água de produção não se observou o mesmo resultado, embora tenha ocorrido redução no teor de voláteis. A OI possibilitou a retenção superior a 98% dos sais e demais substâncias solúveis, enquadrando o permeado para reuso e eventual uso em irrigação. Os resultados obtidos mostram que a MF seguida por uma etapa de adsorção e OI é viável para o tratamento da água produzida.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

DEVELOPMENT OF INTEGRATED PROCESS USING MEMBRANE
SEPARATION PROCESSES AND ACTIVATED CARBON ADSORPTION FOR
THE TREATMENT OF PRODUCED WATER

Jader Conceição da Silva

March/2010

Advisor: Cristiano Piacsek Borges

Department: Chemical Engineer

The water associated with oil production is known as produced water and represents the largest source of aqueous effluent generated by oil companies. This effluent has high salts concentration, dissolved and emulsified oil, heavy metals and toxic substances that prevent disposal or direct reuse. Membrane separation processes, microfiltration (MF) and reverse osmosis (RO), were investigated to remove emulsified oil and dissolved salts. Activated carbon adsorption was also investigated as intermediated processes to remove dissolved compounds that could affect the RO performance and the final effluent quality. In this study, the experiments were carried out with synthetic emulsions prepared with petroleum and the produced water. It was evaluated the removal of emulsified oil, dissolved salts, organic and inorganic carbon. The concentrations of sodium, potassium, calcium and magnesium in the final effluent were also determined.

The MF process was able to remove more than 90% of emulsified oil, while submersed membranes with feed recirculation ($Re = 1.015$) allowed stable permeate flux higher than $20L/(h \cdot m^2)$. For synthetic emulsion it was observed more than 90% of reduction in the total organic carbon after adsorption in activated carbon. It was not observe for produced water, though reduction in the volatile compounds has been occurred. The RO process exhibited more than 98% rejection of dissolved salts and others soluble compounds, allowing reuse or eventual utilization in irrigation.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Introdução e contextualização	1
1.2 Objetivos.....	7
2 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS	9
2.1 Fundamentos.....	9
2.2 Modo de operação: filtração frontal <i>versus</i> tangencial.....	12
2.3 Transporte de massa em membranas	13
2.4 Fatores que limitam os PSM	14
2.4.1 Polarização de concentração.....	14
2.4.2 Incrustações e bioincrustações	15
2.5 Caracterização dos PSM.....	15
2.6 Vantagem do PSM.....	16
3 MICROFILTRAÇÃO	17
3.1 Introdução.....	17
3.2 Transporte de massa em membranas de microfiltração.....	19
3.3 Revisão da literatura: tratamento de efluentes oleosos por MF.....	20
3.4 Materiais e métodos.....	26
3.4.1 Sistema de microfiltração com membranas submersas	26
3.4.2 Caracterização das membranas.....	27
3.4.3 Preparo da emulsão.....	29
3.4.4 Medida de concentração de óleo	30
3.5 Resultados e discussão	32
3.5.1 Caracterização das membranas.....	32
3.5.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
3.5.1.2 Permeabilidade hidráulica	34
3.5.2 Estabilidade do sistema: efeito da concentração	35
3.5.3 Microfiltração de emulsão	37
3.5.3.1 MF com recirculação de permeado	37
3.5.3.2 MF com recirculação da alimentação e do permeado	41
3.5.3.3 MF de água produzida sem recirculação de permeado.....	44

4 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	46
4.1 Introdução.....	46
4.2 Adsorção em carvão ativado.....	48
4.3 Equilíbrio e Isotermas de adsorção.....	49
4.3.1 Isoterma de Langmuir.....	50
4.3.2 Isoterma de Freundlich	53
4.4 Revisão da literatura: tratamento de efluentes aquosos com carvão ativado	55
4.5 Materiais e métodos.....	58
4.5.1 Escolha do carvão adsorvente.....	58
4.5.2 Caracterização física do carvão ativado	58
4.5.3 Ensaio de adsorção.....	60
4.5.3.1 Teste em coluna.....	60
4.5.3.2 Banho finito	62
4.5.4 Teste em coluna com emulsão sintética e água produzida	63
4.6 Resultados e discussão	65
4.6.1 Caracterização do carvão ativado de babaçu.....	65
4.6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	65
4.6.1.2 Picnometria.....	66
4.6.1.3 Medida de área superficial: adsorção de Nitrogênio	67
4.6.1.4 Infravermelho	67
4.6.2 Ensaio de adsorção: banho finito.....	68
4.6.3 Teste em coluna com carvão ativado de babaçu.....	71
4.6.3.1 Teste com iso-octano	71
4.6.3.2 Teste com emulsão sintética e água produzida microfiltrada.....	73
4.6.3.3 Teste com água produzida	75
4.6.3.4 Adsorção de orgânicos da água produzida	76
5 OSMOSE INVERSA	78
5.1 Introdução.....	78
5.2 Transporte de massa em membranas de osmose inversa.....	81
5.3 Demanda de Energia, Pré-tratamento e Limpeza do processo de OI.....	85
5.4 Revisão da literatura: tratamento de efluentes oleosos e água produzida por OI.....	89
5.5 Materiais e métodos.....	92
5.5.1 Membranas de osmose inversa.....	92
5.5.2 Sistema de osmose inversa	93

5.6 Resultados e discussão	94
5.6.1 Caracterização da membrana.....	94
5.6.1.1 Permeabilidade hidráulica	94
5.6.1.2 Rejeição salina (NaCl).....	95
5.6.2 Efeito da diferença de pressão na permeação da emulsão sintética	96
5.6.2.1 Fluxo de permeado	96
5.6.2.2 Rejeição de carbono orgânico e inorgânico presentes na emulsão sintética.....	98
5.6.2.3 Rejeição ao cloreto de sódio.....	100
5.6.3 Permeação de água produzida por OI.....	102
5.6.3.1 Fluxo de permeado	102
5.6.3.2 Rejeição de carbono orgânico e inorgânico presentes na água produzida	104
5.6.3.3 Rejeição de sais da água produzida	106
5.6.3.4 Rejeição de cátions presentes na água produzida.....	108
5.7 Avaliação do reúso de água produzida.....	109
6 CONCLUSÕES.....	111
6.1 Microfiltração	111
6.2 Adsorção.....	111
6.3 Osmose Inversa	112
6.4 Integração dos processos	113
6.5 Sugestões para trabalhos futuros	113
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
8 ANEXOS	126

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Este Capítulo visa introduzir, conceituar e discutir aspectos relacionados à água associada à produção de petróleo, destacando suas características, aplicações e reúso. Os objetivos desta dissertação, geral e específico, e as principais etapas envolvidas são também apresentados.

1.1 Introdução e contextualização

A escassez de água é notoriamente reconhecida por diversas nações como um dos maiores problemas da sociedade moderna e que há tempos deixou de ser exclusivo de regiões áridas. A necessidade de preservação deste recurso torna imprescindível um uso racional e reaproveitamento das diversas fontes existentes no mundo para esse bem natural de importância vital para o homem.

A água associada à produção de petróleo, também denominada de água de produção ou água produzida, é o termo utilizado pelas indústrias petrolíferas para nomear a água que é extraída durante as atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural em unidades em terra (*onshore*) ou no mar (*offshore*). Segundo FAKHRU'L-RAZI *et al.* (2009) esta água representa a maior fonte de efluente das empresas envolvidas no setor de petróleo e gás e, de acordo com SINGH (2010), nos Estados Unidos, o gerenciamento e o tratamento da água produzida representam um custo anual estimado em cerca de 18 bilhões de dólares. Portanto, investigar e desenvolver processos para o tratamento da água produzida, possibilitando o seu reúso representa indiretamente um aproveitamento dos recursos financeiros disponibilizados para as atividades atualmente envolvidas no gerenciamento do efluente.

Além de variabilidade, quantidade e natureza das espécies químicas presentes, a água produzida traz em sua composição determinadas substâncias tóxicas que, quando descartadas sem qualquer tipo de tratamento, podem causar danos irreparáveis a biota aquática, como a morte ou mutação de peixes próximos a plataformas *offshore*, assim como a contaminação de lençóis freáticos e a morte, ou inibição do desenvolvimento e crescimento de vegetais em atividades de produção *onshore* (EKINS *et al.*, 2007).

Numa época em que diversas representações da sociedade, juntamente com as autoridades civis e entidades científicas, voltam sua atenção para questões ambientais, como a escassez global de recursos hídricos e o poder destrutivo do descarte de efluentes sem tratamento, o gerenciamento da água produzida se torna um fator de extrema importância, constituindo um desafio para as empresas que a manuseiam.

No Brasil devido às recentes descobertas de novos campos de produção, como o de Tupi, haverá aumento da quantidade de água retirada concomitante à extração do petróleo e, conseqüentemente, se não houver maiores investimentos na capacidade de tratamento e em tecnologias capazes de oferecer alternativas técnica e economicamente viáveis para a disposição final deste efluente, a produção petróleo pode ser comprometida.

Em geral, estima-se que para cada metro cúbico de petróleo extraído são produzidos três de água. Entretanto, segundo SINGH (2010), em regiões dos Estados Unidos existem campos onde para cada barril de óleo extraído são retirados nove de água produzida. Previsões alertam que a tendência ao aumento da quantidade de água produzida é iminente, pois, além das descobertas de novos campos de produção, o poço, na medida em que o petróleo é extraído fica cada vez mais rico em água, o que implica inevitavelmente em maior retirada (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009). O gráfico da Figura 1.1 ilustra a produção global de água produzida.

Na Figura 1.1 observa-se que a quantidade de água produzida, principalmente nas unidades *onshore* é significativamente maior. Este aspecto está relacionado ao fato das reservas mundiais de maior volume estarem situadas nos Países do Oriente Médio. Além disso, o custo de exploração e produção *onshore* é menor, quando comparado com a atividade *offshore*.

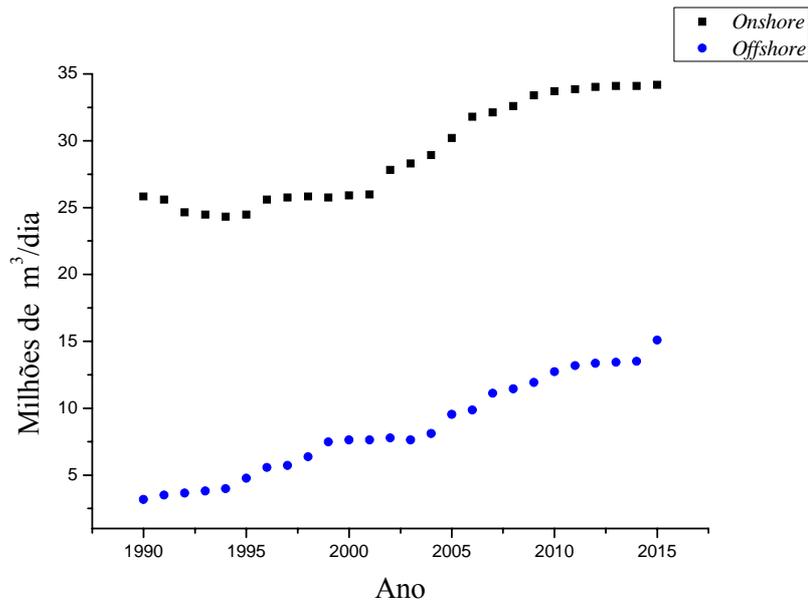


Figura 1.1: Produção mundial de água produzida. Adaptado de FERRO *et al.* (2007).

Devido aos danos que o descarte *in natura* que esta água pode causar, em algumas regiões dos Estados Unidos o seu descarte é proibido (TELLEZ *et al.*, 2002). Fatos como estes levam as empresas de produção de petróleo a investirem em processos que possam tornar esta água própria para descarte ou, principalmente, aplicada em alguma atividade de reúso. Segundo ARTHUR *et al.* (2005), para minimizar os impactos com os custos de tratamento a água produzida pode ser aplicada nas seguintes atividades:

- Injeção no próprio poço, para recuperação do petróleo;
- Reúso nos processos que envolvem a produção de petróleo e gás;
- Utilização através do uso em irrigação e consumo animal.

Sabe-se que o setor agrícola é responsável por cerca de 70% do consumo global de água. Caso seja econômica e tecnicamente possível, o tratamento da água produzida para aplicação na irrigação pode representar a preservação dos mananciais de água.

A composição da água produzida pode variar, por exemplo, com localização, formação geológica e idade do campo produtor (VEIL *et al.*, 2004). Esta variabilidade

faz com que, em muitos casos, apenas um único processo não seja suficiente para o tratamento e a disposição final deste efluente.

Alguns pesquisadores relatam que, mesmo apresentando certa variabilidade, a composição da água produzida é similar para os campos de produção de petróleo e gás. Segundo FILLO (*aput* RAY *et al.*, 1992) a água produzida é composta, majoritariamente, por:

- Óleo livre: mistura de hidrocarbonetos com faixa de massa molar extensa, podendo variar de um a trinta átomos de carbono. Na água produzida, o óleo livre pode ser facilmente visualizado nas regiões superficiais da água, seja em forma de gotas e/ou manchas;
- Óleo dissolvido: é a parcela do óleo encontrada na água que não pode ser distinguida por simples visualização e é constituído, majoritariamente, por hidrocarbonetos de baixa massa molar e que, em geral, são tóxicos;
- Óleo emulsionado: é parte do óleo que se encontra estabilizado na água por substâncias anfifílicas de baixa massa molar;
- Alto teor de sais, metais pesados, sólidos suspensos, frações de substâncias radioativas e microorganismos.

A Tabela 1.1 apresenta faixas de concentrações típicas de algumas substâncias presentes na água produzida.

Na Tabela 1.1 percebe-se que a água produzida apresenta em sua composição alta salinidade, presença de substâncias tóxicas como benzeno, tolueno e metais pesados, que oferecem riscos a qualquer espécie viva.

Tabela 1.1: Faixas de concentrações dos principais constituintes da água produzida.

Parâmetro ou elemento	(mg/L)	Elemento	(mg/L)
COT	0 – 1.500	Alumínio	310 – 410
SST	1,2 – 1.000	Boro	5,0 – 95
BTEX	0,39 – 35	Cádmio	0,005 – 0,2
Cloreto	80 – 200.000	Cromo	0,02 – 1,1
Sulfato	2 – 1.650	Cobre	0,002 – 1,5
Nitrogênio amoniacal	10 – 300	Lítio	3,0 – 50
Sulfito	0 – 10	Manganês	0,004 – 175
Fenol	0,009 – 23	Chumbo	0,002 – 8,8
Cálcio	13 – 25.800	Estrôncio	0,02 – 1.000
Sódio	132 – 97.000	Zinco	0,01 – 65
Potássio	24 – 4.300	Mercúrio	0,001 – 0,002
Magnésio	8,0 – 6.000	Prata	0,001 – 0,15

Fonte: FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009.

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno; SST – Sólidos Suspensos Totais; COT – Carbono Orgânico Total.

Segundo VEIL *et al.* (2004) o tratamento da água produzida acarreta em custos adicionais em toda cadeia de produção de petróleo e, por este motivo, para um melhor gerenciamento deste efluente, algumas medidas, em diferentes níveis hierárquicos, devem ser tomadas:

1. Investimento em tecnologias que possam minimizar a produção de água;
2. Reúso e reciclo e;
3. Caso estes dois itens sejam difíceis de serem cumpridos, o descarte dentro das regulações das regiões produtoras deve ser a última opção.

Em geral, no tratamento da água produzida as seguintes etapas devem ser utilizadas (ARTHUR *et al.*, 2005):

1. Separação de óleos e graxas dispersos;
2. Remoção de substâncias orgânicas solúveis;
3. Desinfecção: remoção de microorganismos como bactérias, algas e vírus;
4. Remoção de sólidos suspensos;

5. Remoção de gases dissolvidos: dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e gases de hidrocarbonetos leves;
6. Diminuição ou remoção total da dureza da água: remoção de cátions magnésio e cálcio;
7. Dessalinização: remoção das espécies encontradas em elevadas concentrações como sódio e potássio;
8. Remoção de substâncias radioativas.

Os Processos de Separação por Membranas (PSM) representam uma classe de processos que utilizam uma membrana seletiva para a separação das espécies. O grupo dos PSM, que para separação das espécies, o gradiente de pressão é o principal componente da força motriz, Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI), oferecem vantagens do ponto de vista econômico e operacional no tratamento da água produzida. A ampla faixa de separação por tamanho destes processos possibilita a retenção desde sólidos em suspensão a separação de espécies em nível molecular, adequando-se as características das substâncias encontradas na água produzida.

No tratamento de efluentes oleosos, com características da água produzida, os processos de MF e UF, que utilizam membranas porosas, têm sido empregados para a quebra e separação de óleo emulsionado. Entretanto, estas membranas não possuem a capacidade reter material solúvel, como hidrocarbonetos e sais de baixa massa molar que apresentam algum potencial risco ao meio ambiente. Este aspecto revela a necessidade de um ou mais estágios de tratamento capazes de remover estas substâncias.

A adsorção é um processo de separação que utiliza um sólido adsorvente para remoção de substâncias em baixa concentração de efluentes líquidos ou gasosos. Dentre os diversos sólidos utilizados como adsorvente, o carvão ativado é amplamente utilizado no tratamento de água e suas propriedades texturais e químicas fazem deste sólido um adsorvente adequado para a remoção traços de compostos orgânicos. Apesar de apresentar considerável eficácia na remoção de substâncias orgânicas, o carvão ativado não separa sais com alta solubilidade em água, como os cloretos de potássio e

sódio. Dependendo do tipo de disposição final do efluente tratado, em particular para a água produzida que apresenta níveis elevados de sais dissolvidos, há a necessidade de diminuir a salinidade da água, trazendo a necessidade de mais um estágio de tratamento.

A OI utiliza membranas densas para a separação das substâncias e é uma tecnologia que está aumentando consideravelmente a participação no mercado para a dessalinização de águas. Os principais aspectos que tornam o processo de OI atrativo do ponto de vista econômico e operacional são a alta eficiência de separação e o baixo consumo energético, especialmente quando é comparado com as tecnologias convencionais utilizadas para a separação de sais com alta solubilidade em água.

Devido a complexidade que representa o gerenciamento da água produzida, alguns pesquisadores buscam maiores eficiências, em termos de separação e minimização de custos, utilizando sistemas acoplados para o tratamento específico deste efluente (M'NIF *et al.* (2007), ÇAKMAKE *et al.* (2008) BENRACHEDI *et al.* (2009)).

1.2 Objetivos

A principal motivação e o objetivo geral deste trabalho é investigar e desenvolver um processo integrado para tratamento da água produzida, visando possibilitar o seu reúso. Os processos de microfiltração com membranas submersas, adsorção em carvão ativado e osmose inversa foram escolhidos para a investigação da integração de processos.

O processo de microfiltração permite a retenção da fase emulsionada e de sólidos suspensos, facilitando a operação dos processos subsequentes. O processo de adsorção tem o potencial de remover componentes solúveis que podem representar toxicidade e tendência incrustante no efluente final. A osmose inversa possibilita a retenção de sais e compostos orgânicos solúveis, gerando uma corrente permeada com qualidade suficiente para ser reutilizada ou para ser empregada para outros fins, como a irrigação.

Para a realização deste trabalho foi montado um sistema em escala bancada de microfiltração com membranas submersas e confeccionada uma coluna de adsorção. Para o processo de osmose inversa foi utilizado um sistema em escala bancada já existente no Laboratório de Processos de Separação por Membranas.

Em cada etapa do trabalho os seguintes objetivos específicos são estabelecidos:

- **MICROFILTRAÇÃO:** investigação da remoção de óleo emulsionado em emulsão sintetizada em laboratório com petróleo cru ou diretamente da água produzida; Investigar a eficiência da utilização de membranas submersas na redução da formação de incrustações e na manutenção do desempenho do processo;
- **ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO:** remoção de substâncias orgânicas dissolvidas do permeado da microfiltração e investigação da influência desta remoção sobre a formação de incrustações sobre o processo subsequente de osmose inversa;
- **OSMOSE INVERSA:** investigação da remoção de sais e de substâncias dissolvidas que não foram removidas nas etapas de microfiltração e/ou adsorção.

Esta dissertação de mestrado se insere nas linhas de pesquisa do Laboratório de Processos de Separação por Membranas e Polímeros (PAM), do Programa de Engenharia Química (PEQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), que inclui diversos estudos sobre o tratamento e reúso de água, destacando-se: “Tratamento de Efluentes Oleosos” (SCHULZ, 2005), “Pré-tratamento do Processo de Osmose Inversa por Microfiltração” (OLIVEIRA, 2007), “Remoção de Metais Pesados de Efluentes Aquosos” (BANDEIRA, 2007), “Remoção de Estireno por Pervaporação para Reúso de Água” (ALMEIDA, 2007) e “Processo de Fotocatalítico Acoplado à Microfiltração para Degradação de Compostos Orgânicos Recalcitrantes” (SANTOS, 2007).

CAPÍTULO 2

PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Este capítulo tem como objetivo introduzir os principais conceitos e fenômenos envolvidos nos processos de separação por membranas (PSM). Os Capítulos 3 e 5 descrevem mais detalhadamente os processos de Microfiltração e Osmose Inversa.

2.1 Fundamentos

Os Processos de separação com membranas (PSM) representam uma classe de processos da Engenharia Química que utilizam uma membrana sintética para a separação de substâncias das mais variadas espécies e tamanhos. Ao final da década de 70 estes processos começaram a se estabelecer de forma consolidada comercialmente nos mais diversos setores industriais, químico, farmacêutico, e alimentício, colocando-se como alternativa em relação aos processos clássicos de separação como, por exemplo, destilação, absorção e extração.

Membrana é definida como uma barreira que separa duas fases e restringe, ou permite, a passagem de espécies de forma seletiva (HABERT *et al.*, 2006; RAVANCHI *et al.*, 2009).

Os PSM podem ser classificados de acordo com a força motriz do processo. No tratamento de água o gradiente de pressão é força motriz utilizada, entretanto podem ser encontrados processos que têm como força motriz os gradientes de concentração, potencial elétrico e pressão de vapor.

Segundo WANG *et al.* (2005) as membranas que tem como força motriz o gradiente de pressão, são capazes de remover substâncias nas seguintes faixas de separação:

- Microfiltração: 0,1 a 10 μm ;
- Ultrafiltração: 0,001 a 0,1 μm ;
- Nanofiltração: moléculas de massa molar média, entre 500 e 2.000 Da;
- Osmose inversa: moléculas solúveis (membrana densa)

A Tabela 2.1 resume os PSM que utilizam gradiente de pressão como força motriz.

Tabela 2.1: Resumo dos PSM e aplicações (HABERT *et al*, 2006).

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ ($^1\Delta P$)	MATERIAL RETIDO	APLICAÇÕES
MICROFILTRAÇÃO (MF)	0,5 – 2atm	Material em suspensão, Bactérias	<ul style="list-style-type: none"> • Esterilização bacteriana • Concentração de células
ULTRAFILTRAÇÃO (UF)	1 – 7atm	Colóides, macromoléculas	<ul style="list-style-type: none"> • Recuperação de pigmentos • Recuperação de óleos
NANOFILTRAÇÃO (NF)	5 – 25atm	Sais bivalentes solúveis e em suspensão	<ul style="list-style-type: none"> • Purificação de enzimas • Biorreatores a membrana
OSMOSE INVERSA (OI)	15 – 80atm	Todo material solúvel em suspensão	<ul style="list-style-type: none"> • Dessalinização de águas • Concentração de sucos de frutas

$^1\Delta P$: diferença de pressão

Quanto menores os poros das membranas, maior deverá ser a diferença de pressão aplicada, para promover o transporte das espécies.

Excetuando-se aquelas que trabalham de forma submersa, as membranas possibilitam a divisão da corrente de alimentação em duas outras: a do concentrado, mais rica na espécie menos permeável, e a do permeado, mais diluída em relação à referida espécie. A figura a seguir exemplifica a divisão da corrente de alimentação realizada pela membrana.

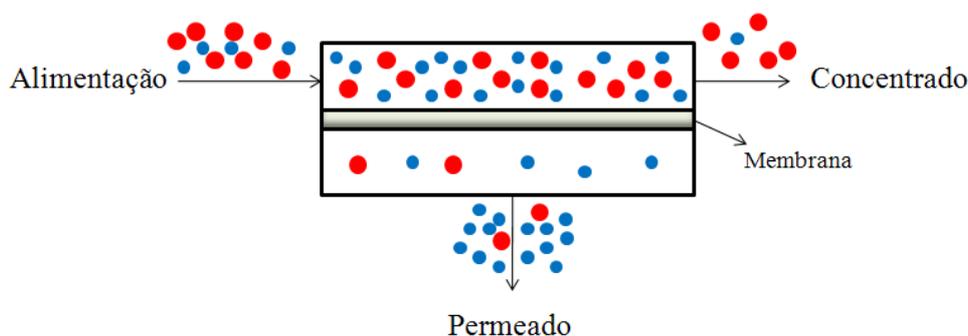


Figura 2.1: Correntes envolvidas nos processos de separação por membranas.

As membranas que trabalham imersas, principalmente utilizadas no tratamento de líquidos, possuem apenas as correntes de alimentação e permeado, pois, a espécie menos permeante é concentrada dentro do tanque no qual as membranas estão imersas, na medida em que a mais permeante é retirada. Este modo de operação faz com que a solução dentro do tanque fique cada vez mais concentrada, necessitando a retirada do líquido de acordo com a espécie de interesse e suas características.

A operação com as membranas imersas no efluente é realizada por diferença de pressão negativa, ou seja, aplicando-se vácuo na corrente de permeado. No caso de tratamento de água produzida, onde se encontram quantidades significativas de óleo pode ser colocadas válvulas na parte superior, para a retirada de óleo, e inferior para a retirada de água não tratada para, caso necessário, seja recirculada. A Figura 2.2 mostra a membrana submersa, as correntes envolvidas e as válvulas utilizadas para a retirada de óleo e água.

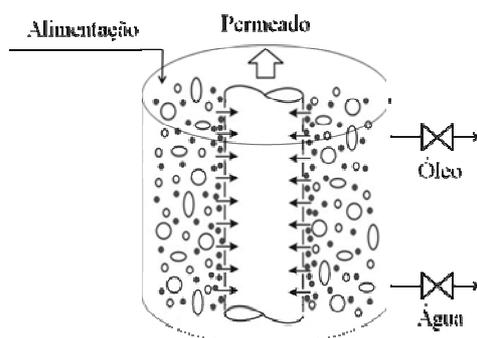


Figura 2.2: Membranas submersas e correntes de alimentação, permeado e retirada e óleo e concentrado.

Membranas podem ser classificadas ainda de acordo com a morfologia. O fluxograma da Figura 2.3 mostra a classificação das membranas quanto à morfologia.

As membranas consideradas densas são aquelas em que o transporte é realizado, seqüencialmente pelas etapas de dissolução, difusão e dessorção da espécie permeante no material que constitui a membrana. Já as membranas porosas são aquelas que as espécies são transportadas de forma convectiva, ou seja, a espécie permeia pelos poros da membrana numa fase fluida. Dentro da classificação densa e porosa as membranas são sub-classificadas em isotrópicas: quando possuem as mesmas características

morfológicas ao longo de sua espessura e, anisotrópicas: quando apresentam gradiente de tamanho de poro em direção à superfície.

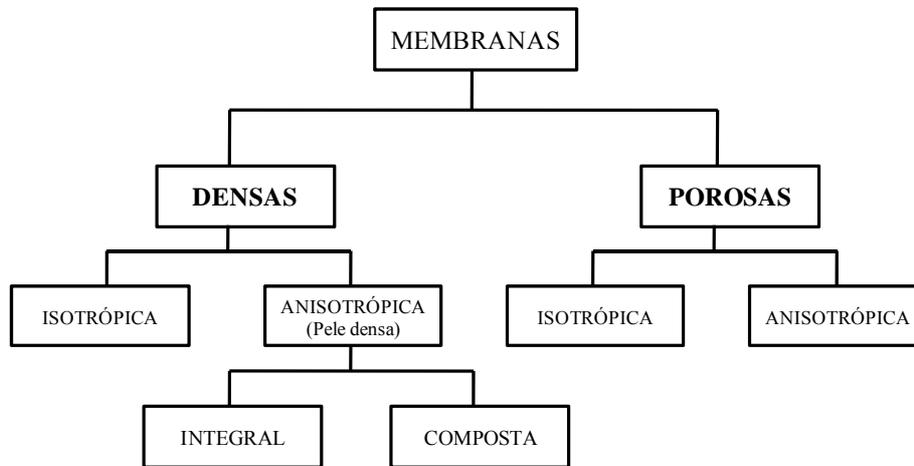


Figura 2.3: Classificação das membranas quanto à morfologia.

2.2 Modo de operação: filtração frontal *versus* tangencial

Os Processos de Separação com Membranas podem ser operados de forma clássica, ou seja, alimentando de modo frontal, ou tangencial, em que a alimentação escoia paralelamente à superfície da membrana. Quando se trata de um solvente puro e sem interação com o material que compõe a membrana, o fluxo de permeado, para uma determinada pressão, deve permanecer constante com o tempo para os dois modos de operação (HABERT *et al*, 2006).

Na filtração frontal (*Dead End Filtration*) de soluções, suspensões ou emulsões, os materiais retidos acumulam-se na superfície da membrana. Este é um modo de operação transiente, pois a concentração de soluto adjacente à membrana aumenta com o tempo.

Na filtração de soluções em escoamento tangencial (*Cross Flow Filtration*), a alimentação escoia paralelamente, enquanto que o permeado é transportado transversalmente, ambos em relação à superfície da membrana. Este modo de operação limita o acúmulo da quantidade de material retido na superfície da membrana

fornecendo condição de regime estacionário de transferência de massa. A Figura 2.4 ilustra os dois modos de operação e suas respectivas características de escoamento.

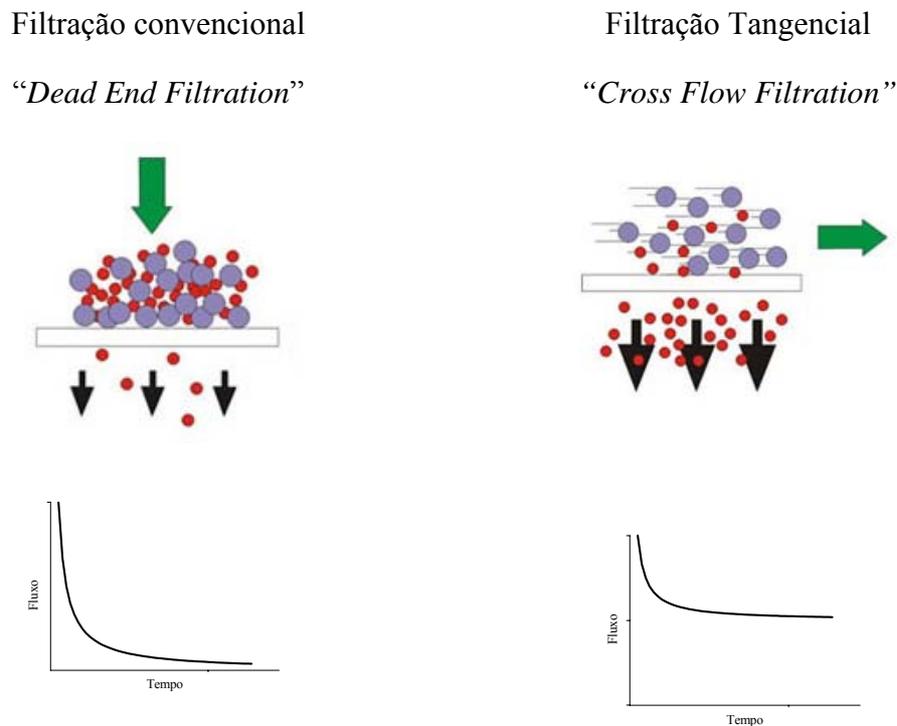


Figura 2.4: comparação entre filtração convencional (frontal) e tangencial.

Como se pode observar na Figura 2.4, na filtração frontal o acúmulo de substâncias na superfície da membrana é mais acentuado do que na filtração tangencial. Esta característica tem elevado o interesse por este tipo de operação em processos industriais (RAMIREZ e DAVIS, 1998).

2.3 Transporte de massa em membranas

A capacidade de controlar o fluxo de permeação de determinadas espécies confere uma das principais características das membranas seletivas. Em geral, são utilizados dois modelos para descrever o mecanismo de permeação em membranas. O modelo de solução-difusão e escoamento convectivo. A Figura 2.5 ilustra estes dois modelos.

No modelo convectivo, as espécies são transportadas na fase fluida e a separação das espécies ocorre por diferença de tamanho.

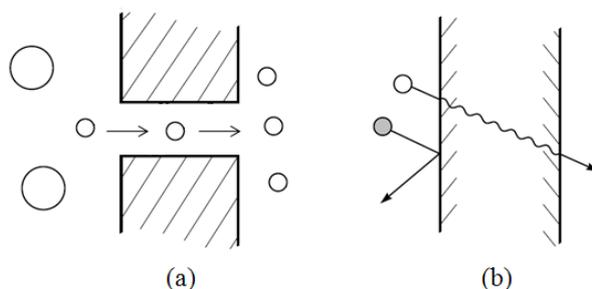


Figura 2.5: (a) Convectivo e (b) Solução-difusão (BAKER, 2004), com adaptações.

No modelo de solução-difusão é necessário que ao menos uma das espécies presentes tenha afinidade química com a membrana. Numa primeira etapa as espécies permeantes são solubilizadas no material que compõem a membrana e, em seguida, difundem-se através de sua espessura movidas por um gradiente de concentração até a etapa de desorção para o lado do permeado. A velocidade de permeação de cada espécie dependerá de sua afinidade com o material da membrana (BAKER, 2004).

2.4 Fatores que limitam os PSM

2.4.1 Polarização da concentração

A polarização da concentração é o aumento da concentração do soluto na região próxima à interface entre a membrana e a solução, decorrente do fluxo convectivo do soluto em direção a membrana. A polarização da concentração é um fenômeno de natureza reversível, porém, caso tenha forte intensidade, pode provocar efeitos irreversíveis como incrustações e bioincrustações. Queda do fluxo de permeado, bloqueio de poros, aumento da resistência à passagem de solvente e perda de seletividade devido à passagem de soluto através da membrana, são fatores causados pela polarização da concentração (FRITZMANN *et al*, 2007). No setor industrial, a filtração tangencial é mais utilizada, pois limita a intensidade da polarização e mantém o desempenho do processo.

2.4.2 Incrustações e bioincrustações

As incrustações e as bioincrustações são decorrentes da deposição de partículas, adsorção de substâncias orgânicas e precipitação de sais na superfície das membranas. Quando a incrustação ocorre devido a material orgânico e microorganismos, tem-se o fenômeno da bioincrustação.

2.5 Caracterização dos PSM

A caracterização dos PSM pode ser obtida pelo desempenho de dois parâmetros:

1. O fluxo de permeado, que pode ser obtido em termos de vazão volumétrica, mássica ou molar de permeado, por unidade de área de membrana;
2. A capacidade seletiva da membrana, a qual, dependendo do tipo de processo em questão, pode ser definida de diferentes formas.

Nos processos que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, como no caso da MF, UF, NF e OI, a seletividade de uma espécie é medida pelo Coeficiente de Rejeição (R), que é definido pela relação entre as concentrações da espécie nas correntes de permeado (C_P) e alimentação (C_A) e é expresso da seguinte forma:

$$R = 100 \cdot \left(1 - \frac{C_P}{C_A} \right) \quad \text{Equação 2.1}$$

Na Equação 2.1 quando o valor da rejeição é nulo, ou seja, $R = 0$, significa que a concentração da espécie em questão é igual nas correntes de permeado e alimentação e, por este motivo, a membrana não apresenta seletividade na separação da espécie desejada. Por outro lado o valor de $R = 1$ significa que a concentração da espécie na corrente de permeado é muito menor comparada com a da alimentação, informando que a membrana foi capaz de reter totalmente a espécie de interesse.

2.6 Vantagens do PSM

Os Processos de Separação com Membranas vêm ganhando significativa parcela de mercado, sendo alternativa aos processos clássicos de separação, devido às seguintes vantagens que esta tecnologia oferece (HABERT *et al.*, 2006; RAVANCHI *et al.*, 2009):

- Economia de energia: na maioria dos PSM a operação ocorre sem mudança de fase;
- Meio ambiente: os PSM não requerem a utilização de substâncias químicas que possam provocar passivos ambientais;
- Seletividade: em alguns casos os PSM apresentam-se como única alternativa na separação de algumas classes de compostos;
- Ampliação do campo de aplicação devido ao desenvolvimento de novos materiais;
- Simplicidade de operação e escalonamento: por trabalhar com sistemas modulares os sistemas são de fácil operação e escalonamento. Esta característica também fornece a vantagem de obtenção de dados para plantas industriais a partir de equipamentos em escala piloto.

CAPÍTULO 3

MICROFILTRAÇÃO

Neste capítulo são abordados os aspectos gerais que envolvem o processo de Microfiltração (MF), teoria de transporte em membranas microporosas, revisão da literatura referente ao tratamento de efluente oleoso por MF, a metodologia referente ao preparo da emulsão e aos testes de permeação, bem como os resultados e suas respectivas discussões.

3.1 Introdução

A Microfiltração (MF) é o processo de separação com membranas indicado para separar material em suspensão com diâmetro na faixa de 0,1 a 10 μ m. A força motriz do processo é o gradiente de pressão, sendo que dificilmente a diferença de pressão através da membrana excede a 3 bar. A produção comercial de membranas de MF foi iniciada na década de 1920 pela empresa Membranefilter GmbH, no entanto, somente por volta de 1940, através de empresas como Sartorius e Schleicher & Schuell, que houve aumento significativo da produção. A primeira aplicação da MF de que se tem notificação foi no tratamento de água potável, a qual ganhou grande utilidade durante a Segunda Guerra Mundial como uma técnica de rápida e eficiente de monitorar o índice de contaminação de água (BAKER, 2004).

As membranas de MF podem ser confeccionadas a partir de materiais cerâmicos ou poliméricos. No entanto, as membranas confeccionadas com material polimérico são mais utilizadas por apresentarem boa eficiência de separação e baixo custo de produção. A Tabela 3.1 apresenta alguns materiais poliméricos e cerâmicos utilizados para o preparo de membranas de MF.

Tabela 3.1: Materiais utilizados em membranas de MF.

POLIMÉRICAS		CERÂMICAS
Hidrofóbicas	Hidrofílicas	
Poli(tetra flúor etileno) (PTFE)	Estéres celulósicos	Alumina (Al_2CO_3)
Poli(etileno) (PE)	Poli(carbonato) (PC)	Zircônia (ZrO_2)
Poli(propileno) (PP)	Poli(éter sulfona) (PES)	Titânio (TiO_2)
Poli(floureto de vinilideno) PVDF	Poli(amida aromática) (PA)	Carbeto de silício (SiC)

Fonte: PORCIÚNCULA, 2007.

Segundo dados do *BBC Research*, em 2010, o mercado da MF é estimado em cerca de 1,2 bilhão de dólares. O gráfico da Figura 3.1 ilustra a evolução do mercado da MF.

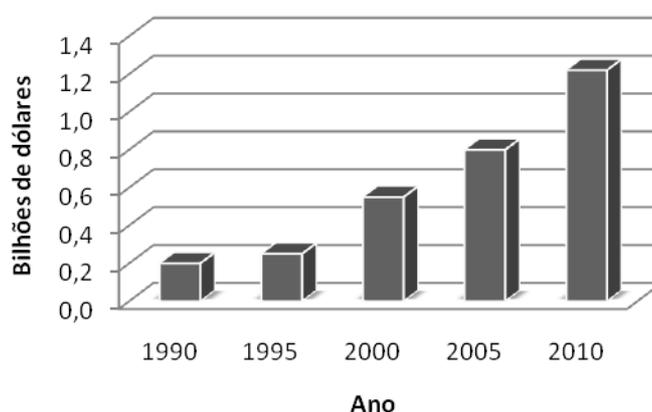


Figura 3.1: Evolução do mercado da MF. Fonte: *BCC Research*.

As aplicações do processo de MF são amplas e abrangem:

- Clarificação de cervejas e vinhos;
- Concentração de células;
- Descontaminação microbiológica de correntes líquidas e gasosas;
- Remoção e recuperação de óleo emulsionado.

3.2 Transporte de massa em membranas de microfiltração

No processo de MF, como mencionado, o transporte ou permeação através da membrana ocorre devido à diferença de pressão existente entre as correntes de alimentação e permeado. A retenção ou separação do material suspenso ocorre por exclusão de tamanho, enquanto o solvente escoar por convecção através dos poros da membrana. Para o solvente puro, o fluxo permeado é diretamente proporcional ao gradiente de pressão através da membrana:

$$J_p = A \cdot \nabla P \quad \text{Equação 3.1}$$

Na Equação 3.1, A é uma constante que depende das características morfológicas da membrana e da solução a ser processada, definida como a permeabilidade do solvente na membrana. O termo ∇P é o gradiente de pressão através da membrana e J_p é o fluxo de permeado do solvente. Considerando que o transporte ocorre em uma única direção, pode-se escrever:

$$J_p = A \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad \text{Equação 3.2}$$

Na Equação 3.2, ΔP representa a diferença de pressão entre as correntes de alimentação e permeado e Δz a espessura da membrana.

Dependendo da geometria dos poros da membrana, diferentes correlações matemáticas podem ser desenvolvidas para descrever a permeabilidade da membrana. O modelo clássico de Hagen-Poiseuille que leva em consideração a existência de poros cilíndricos, paralelos, passantes e iguais em toda a espessura da membrana descreve com boas aproximações o transporte em membranas porosas como as de microfiltração (HABERT *et al.*, 2006):

$$J_p = \left(\frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta \cdot \tau \cdot \Delta z} \right) \cdot \Delta P \quad \text{Equação 3.3}$$

onde:

- r é o raio médio dos poros;
- τ é a tortuosidade dos poros;
- ε é a porosidade da membrana;
- η é a viscosidade do solvente ou solução.

O termo $(\varepsilon \cdot r^2)/(8\eta \cdot \tau \cdot \Delta z)$ é correlacionado com a permeabilidade da membrana (L_p) ao solvente ou a solução, então:

$$J_p = L_p \cdot \Delta P \quad \text{Equação 3.4}$$

O modelo de Kozeny-Carman também é freqüentemente utilizado para descrever a permeabilidade, baseando-se nas características texturais do meio poroso:

$$J_p = \frac{\varepsilon^3}{K \eta S^2 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \frac{\Delta P}{\Delta z} \quad \text{Equação 3.5}$$

onde:

- S é a área superficial por unidade de volume poro do meio poroso e;
- K é a constante de forma de Kozeny-Carman.

3.3 Revisão da literatura: tratamento de efluentes oleosos por MF

O aspecto seletivo coloca as membranas em um patamar atrativo do ponto de vista técnico e econômico. Aliado a este aspecto, a utilização de membranas porosas na forma de fibra-oça oferece a vantagem de poder alocar em locais de espaço reduzido unidades com grande área de permeação, devido à sua característica de alta densidade de empacotamento.

Nos últimos anos houve um aumento significativo da utilização de membranas submersas, principalmente, em biorreatores para tratamento de efluentes oriundos de

processos variados. Este fato está associado à alta produtividade desta forma de operação, entretanto, as incrustações causadas pela deposição e adsorção de partículas na superfície da membrana constituem ainda um dos principais problemas em operações industriais. Diversas metodologias têm sido propostas para minimizar os efeitos que causam perda de produtividade em sistemas com membranas submersas tais como: aumento da agitação pela inserção de bolhas de gás e retrolavagens periódicas (HWANG *et al.*, 2009).

Os efeitos que causam perda de desempenho nos PSM podem ser acentuados de acordo com as características do efluente, a forma do escoamento e os parâmetros de operação. A utilização de membranas submersas oferece do ponto de vista operacional, condições mais brandas com relação àquelas em que a corrente de alimentação é pressionada na superfície da membrana, principalmente, para efluentes que provocam intensa polarização. Membranas que trabalham de forma submersa utilizam diferença de pressão negativa (vácuo) para promover o fluxo permeado, e esta característica proporciona uma maior uniformidade da diferença de pressão através da membrana, possibilitando melhor controle sobre os efeitos que causam declínio de fluxo e perda de seletividade.

A microfiltração e a ultrafiltração de efluentes que contém presença de óleo emulsionado têm a característica particular de produzirem níveis elevados de polarização e incrustações irreversíveis. Segundo HONG *et al.* (2002) a filtração tangencial e pulsativa, retrolavagem contínua e em pulsos, são técnicas empregadas tradicionalmente em processos industriais na tentativa de reduzir a perda de fluxo permeado.

RAMIREZ e DAVIS (1998) estudaram a técnica de “retropulso”, método de retrolavagem consolidado industrialmente que consiste em submeter, periodicamente, fluxos inversos ao sentido original da permeação com o objetivo de remover substâncias aderidas à membrana devido à intensa polarização e recuperar o fluxo. Os testes foram conduzidos com o óleo de grau API 12, viscosidade (40°C) 5,3P e densidade 0,972g/cm³, com membrana α -alumina e poli(sulfona) em forma de fibra-oça, em concentração fixa de 50mg/L de óleo e diferentes concentrações de bentonita. A Figura

3.2 mostra ilustra esquematicamente o comportamento do fluxo de permeado quando é realizado o “retropulso”.

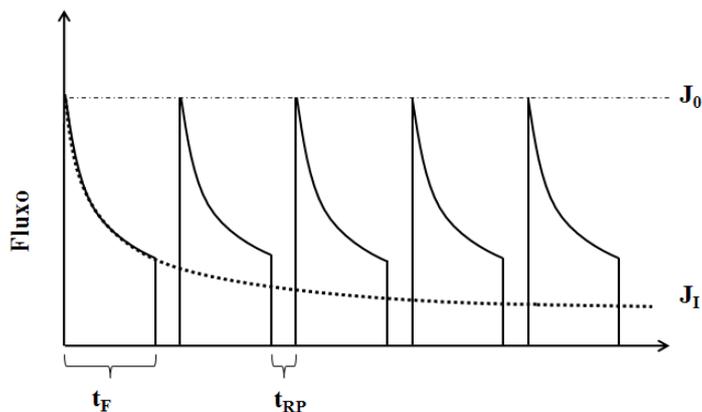


Figura 3.2 : Representação esquemática de microfiltração com “retropulso”.

Neste esquema J_0 é o fluxo permeado com a membrana limpa e J_I com a membrana incrustada. Os tempos t_F e t_{RP} representam os tempos de filtração e de retrolavagem, respectivamente. Os resultados mostraram que a utilização desta técnica permitiu recuperações de fluxo de 3 a 10 vezes em relação ao fluxo no estado estacionário, sem comprometer a qualidade da água tratada.

HLAVACEK (1995) realizou testes com membranas de microfiltração, em forma de fibra-oca de poli(propileno), celulose, poli(carbonato) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) para o tratamento de emulsão óleo-água oriunda de uma etapa de lubrificação de um processo de fabricação de placas de alumínio. O autor verificou em testes de laboratório que somente a membrana de poli(propileno) foi capaz fornecer uma rejeição máxima de 60%. Embora com baixa rejeição, o resultado deste trabalho apresentou redução de custos em torno de 65%, quando comparado ao processo de floculação-flotação utilizado especificamente para este tipo de tratamento.

No trabalho de MUELLER *et al.* (1997) foi estudado o efeito de concentração na microfiltração da água produzida e com emulsão sintetizada com óleo de produção. O óleo utilizado no estudo, oriundo do campo de Hueneme, situado no Estado da Califórnia nos Estados Unidos, apresentava as seguintes características: grau API 12, viscosidade (40°C) 5,3P e densidade 0,972g/cm³. Para garantir a estabilidade da emulsão sintetizada, os autores optaram em utilizar como agentes estabilizadores as

próprias moléculas naturalmente encontradas no óleo, descartando o uso de qualquer outro agente estabilizador. Os pesquisadores utilizaram dois tipos de membranas comerciais: α -Alumina, com tamanho de poro 0,2 e 0,8 μ m, e poli(acrilonitrila), com tamanho de poro 0,1 μ m. Os autores verificaram que trabalhando em concentrações em torno de 1.000mg/L de óleo houve perda de mais de 90% na permeabilidade para ambas as membranas, polimérica e cerâmica, nos primeiros trinta minutos. Entretanto, mesmo não apresentando grandes variações, a concentração de óleo no permeado foi maior na membrana cerâmica com poros de 0,2 μ m, o que foi atribuído às incrustações na superfície da membrana.

CHAN *et al.* (2007) estudaram o efeito hidrodinâmico, com a introdução de gás inerte N₂ (*gas sparging*), no controle de incrustações e melhoria do fluxo de permeado em membranas submersas. Para a realização do trabalho os pesquisadores utilizaram membranas de fibra-oça com 12cm de comprimento e 1,6mm de diâmetro, em feixes de 8, 16 e 32 fibras/cm², com saídas do difusor de gás de 1 e 2mm localizado no centro do feixe e na parte inferior, e com vazão de 2, 10 e 35mL/min. O resultado deste trabalho permitiu um maior entendimento do mecanismo de incrustações em sistemas que utilizam membranas submersas. Para os feixes com menor quantidade de fibras as condições hidrodinâmicas impostas pela a inserção do gás foram favoráveis, reduzindo a incrustação e melhorando o fluxo de permeado.

VIGNESWARAN *et al.* (2007) verificaram os efeitos da pré-adsorção em carvão ativado em pó, taxa de aeração, fluxo de permeado, retrolavagem e remoção de carbono orgânico total (COT) num sistema de membranas submersas de poli(etileno) (PE), recoberta por uma camada hidrofílica, para tratamento de efluente doméstico. O carvão é adicionado para a remoção inicial de COT, enquanto a aeração é utilizada para duas funções: manter o carvão em suspensão e para reduzir a intensa incrustação pelo aumento do cisalhamento na superfície da membrana. Quando utilizadas concentrações entre 2 a 10g/L de carvão, em duas horas de permeação, os autores não observaram diferenças significativas com relação à eficiência de remoção de COT que ficou em torno de 85%, entretanto, a elevação do fluxo de aeração na faixa de 9,6 a 24 m³/(h·m²) promoveu redução de perda de carga acima de 50%. As membranas foram limpas através da imersão em solução com 2% de ácido cítrico, por duas horas, para a remoção

de ferro, manganês e alumínio. Já para a remoção de matéria orgânica aderida à membrana foram utilizadas soluções de hipoclorito de sódio 0,4% e hidróxido de sódio 4%. Os pesquisadores relatam que a frequência correta de retrolavagem é essencial para a conservação do desempenho das membranas em longo prazo. Neste sistema não houve avaliação da quantidade de lodo gerado pela inserção do carvão, que também acarreta em custos adicionais.

SARAVIA e FRIMMEL (2008) estudaram a remoção de substâncias de indústria farmacêutica, como carbamapexina e diclofenaco, com e sem a presença de outros compostos orgânicos dissolvidos, oriundos de um lago, em um sistema de membranas submersas de ultrafiltração de poli(éter sulfona) (PES) com carvão ativado em pó. O estudo revelou que a presença de matéria orgânica causa uma leve perda da adsorção dos compostos farmacêuticos e aumenta o nível de incrustação na membrana devido à interação da partícula adsorvida com o material da membrana, acarretando em declínio de fluxo.

BAEK *et al.* (2009) investigaram efeitos de pré-tratamento sob as incrustações na ultrafiltração submersa de efluente secundário utilizando membranas comerciais, hidrofóbica e hidrofílica. Os autores utilizaram a técnica de coagulação para pré-tratamento do efluente comparando o emprego de sulfato de alumínio e sulfato férrico como agentes coagulantes. Os testes foram realizados com e sem a presença dos agentes coagulantes. O resultado deste trabalho mostrou que houve maior declínio de fluxo para as membranas hidrofóbicas e este efeito foi atribuído a maior interação de substâncias, como lipídios e proteínas, com o material da membrana e revelou que o sulfato férrico promoveu maior eficiência na melhora do fluxo, porém os autores ressaltam que este tipo de coagulante produz precipitados mais pesados que o sulfato de alumínio, o que pode gerar maior quantidade de lodo, e sugerem a realização de estudos econômicos para avaliar o impacto da quantidade de lodo gerado.

BUETEHORN *et al.* (2010) avaliaram o efeito da diferença de pressão e da velocidade tangencial no declínio de fluxo na microfiltração submersa de efluente simulado em laboratório, composto por sílica e goma xantana. Na faixa de diferença de pressão estudada (1,25 e 1,3 bar), mantendo a velocidade tangencial fixa em 0,16 m/s,

não foram observadas diferenças significativas na queda do fluxo de permeado. Entretanto, na faixa de velocidade tangencial estudada (0,1 e 0,16m/s), mantendo a diferença de pressão em 1,25bar, observou-se melhora e maior estabilidade no fluxo de permeado com o aumento da velocidade. Neste estudo a concentração de goma xantana utilizada foi de 1g/L.

SOLTANI *et al.* (2010) avaliaram o grau de salinidade e o desempenho de um biorreator à membranas para o tratamento de água produzida. A degradação do óleo foi verificada somente com tempo de retenção de dez horas. Os autores relatam ainda que para esta degradação de óleo é necessário isolar e ambientar os microorganismos em locais de alta salinidade.

Em um projeto europeu de ampliação da utilização de membranas de microfiltração submersas para o tratamento de efluente urbano, GRELOT *et al.* (2010) avaliaram a origem e composição de incrustações e a permeabilidade da membrana em uma unidade piloto com membranas de PVDF. O resultado deste trabalho revelou que as incrustações possuem natureza majoritariamente orgânica, compostas principalmente por biopolímeros detectados entre dois procedimentos de limpeza no intervalo de uma semana. O experimento foi iniciado observando-se permeabilidade de 3.700 L/(h·m²·bar), chegando ao patamar de 1.040 L/(h·m²·bar) com a membrana incrustada. Os autores conseguiram recuperar, após limpeza com peróxido de hidrogênio, aproximadamente 45% da permeabilidade original, atingindo o valor de 1.730 L/(h·m²·bar).

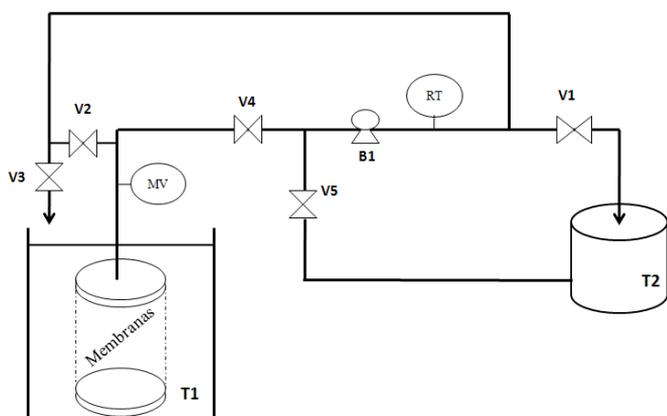
No trabalho de VIERO *et al.* (2007) foi utilizado biorreator com membranas de poli(éter imida) (PEI) em forma de fibra oca para o tratamento de lodo ativado investigando a frequência de retrolavagem com ar, entre 15 e 30 minutos de permeação, durante 30 segundos, com propósito de evitar perda de fluxo de permeado. Os autores verificaram que este tipo membrana possui a capacidade de remover em torno de 96% de COT, fornecendo uma corrente de permeado com concentração abaixo de 10 mg/L. A comparação com trabalhos da literatura que utilizaram membranas comerciais de PE, PES e PVDF evidenciou que a membrana de PEI fornece, sem comprometimento da qualidade, maiores fluxos de permeado.

Nos trabalhos de KOLTUNIEWICZ *et al.* (1995), OHYA *et al.* (1998), SEMINARIO *et al.* (2002), ZHAO *et al.* (2005), NANDI *et al.* (2009) podem ser encontradas avaliações de parâmetros como fluxo de permeado e rejeição, em membranas cerâmicas e poliméricas, abordando desde o material de confecção, à análise de mecanismos de incrustações em sistemas contendo efluentes oleosos.

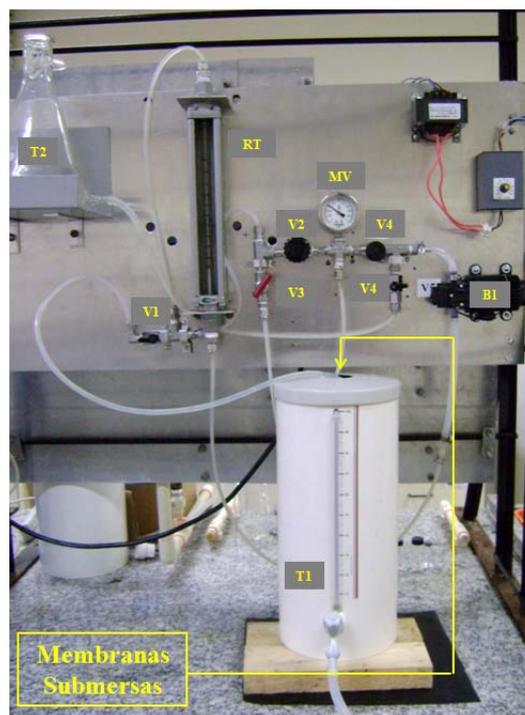
3.4 Materiais e métodos

3.4.1 Sistema de microfiltração com membranas submersas

Para a permeação de emulsões e água produzida, inicialmente, foi construído um sistema para operar com membranas submersas. A Figura 3.3 mostra o fluxograma e a representação real do sistema.



(a) Fluxograma



(b) Representação real do sistema

Figura 3.3: Sistema experimental de microfiltração com membranas submersas. (a) Fluxograma e (b) fotografia do sistema. V1, V2, V3, V4 e V5 são válvulas; T1 é o tanque de alimentação; T2 é o tanque de permeado e retrolavagem; B1 é a bomba; RT é o rotâmetro e; MV é manovacuômetro.

O sistema foi operado nas condições de permeação e retrolavagem, segundo os seguintes procedimentos:

1) Permeação

Durante os experimentos de permeação o sistema operou com a recirculação do permeado ou com alimentação contínua do tanque de alimentação. Em ambas as situações as válvulas V2 e V5 permaneceram fechadas enquanto V4 permaneceu aberta. Para o reciclo do permeado a válvula V3 era mantida aberta, enquanto que para a condição de alimentação e remoção de permeado contínua a válvula V3 era mantida fechada e a V1 aberta;

2) Retrolavagem

Para realização da retrolavagem do sistema as válvulas V2 e V5 permaneceram abertas enquanto as demais ficaram fechadas.

Os testes de permeação foram executados com e sem circulação do fluido (emulsão) no tanque de alimentação. Para a circulação, utilizou-se uma bomba não representada no sistema apresentado na Figura 3.3.

3.4.2 Caracterização das membranas

As membranas de microfiltração de fibra-oca utilizadas neste trabalho são baseadas em poli(éterimida) (PEI), fornecidas pela PAM Membranas Seletivas S/A, e foram utilizadas para o preparo de módulo de permeação na forma de “U”. As fibras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Quanta 200 – FEI Co.) e quanto à permeabilidade hidráulica.

Para a caracterização morfológica por MEV a amostra de membrana foi previamente tratada obedecendo à seguinte seqüência:

- 1) Imersão das membranas em nitrogênio líquido. Este procedimento é necessário para que as membranas sejam enrijecidas e não sofram deformação;

- 2) As amostras são colocadas em suporte de latão e fixadas por fita adesiva de dupla face para posterior metalização com ouro (*sputtering*, JFC-1500, *Jeol*);

Antes de medir a permeabilidade hidráulica das membranas, as mesmas foram compactadas. O teste de compactação é realizado submetendo as membranas à maior diferença de pressão selecionada para operação e, desta forma, em intervalos de tempo pré-determinados, acompanha-se a queda da vazão ou fluxo de permeado até valor constante, em regime permanente. Este teste é necessário para que a deformação natural da membrana não seja contabilizada com os efeitos inerentes aos PSM que levam à perda de fluxo. A Figura 3.4 apresenta um dos módulos utilizados nos testes de permeação.

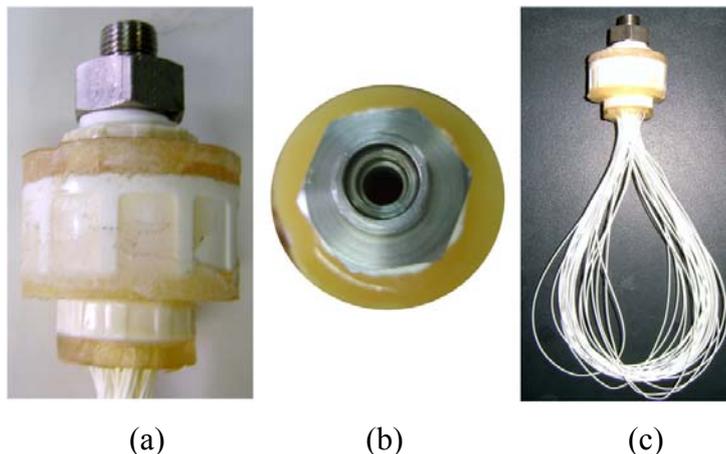


Figura 3.4: módulo de microfiltração em forma de “U”. (a) Adaptação para saída do permeado; (b) conexão para saída do permeado; (c) Feixe de fibras e adaptadores.

Após o procedimento de compactação, a medida de permeabilidade hidráulica é realizada submetendo a membrana a diferentes diferenças de pressão e obtendo-se o fluxo de água correspondente. Os dados adquiridos são, então, relacionados e o coeficiente angular da reta obtida é o valor da permeabilidade hidráulica.

3.4.3 Preparo da emulsão

Os testes de permeação foram realizados com emulsão sintetizada a partir do óleo cru e com o efluente real, denominado como a água produzida. A água produzida e o óleo, bem como suas características, foram fornecidos pela PETROBRAS S/A e as principais características do óleo são as seguintes:

- Grau API: 12,7;
- Densidade relativa (20/4°C): 0,9774;
- Viscosidade cinemática: 9950mm²/s.

A emulsão foi sintetizada utilizando o dispersor ULTRA-TURRAX T18 *Basic* fabricado por IKA® *Works*. A Figura 3.5 mostra o equipamento utilizado no preparo das emulsões. Devido à alta viscosidade e a intensa aderência do óleo nos equipamentos utilizados em seu manuseio, o óleo e a água foram aquecidos até a temperatura de 80°C para o preparo das emulsões. Após o aquecimento a água era transferida para um *becher* de quatro litros, o sistema foi colocado sob agitação de 24.000rpm e com o auxílio de um *becher* de 100mL, o óleo foi adicionado ao sistema em forma de gotas. O sistema permaneceu sob agitação durante 10 minutos. A escolha de velocidade e tempo de agitação baseou-se no trabalho de SCHULZ (2005), que utilizou óleo diesel comercial e petróleo de grau API 19,7.

No preparo da emulsão não foram utilizados agentes emulsificantes vide à quantidade substâncias presentes no óleo que exercem função semelhante (MUELLER *et al.* 1997; CHAKRABARTY *et al.* 2008).

Devido às características de alta adesão do óleo aos instrumentos utilizados em seu manuseio, a concentração considerada em cada teste foi posteriormente medida. A Figura 3.6 apresenta a fotografia do ULTRA-TURRAX com detalhe da haste. Posteriormente, na apresentação dos resultados experimentais, serão apresentadas as fotografias da emulsão, haste e *becher* com óleo aderido.

A estabilidade da emulsão foi verificada medindo as concentrações logo após atingir a temperatura ambiente do laboratório e periodicamente no intervalo de vinte e quatro horas.

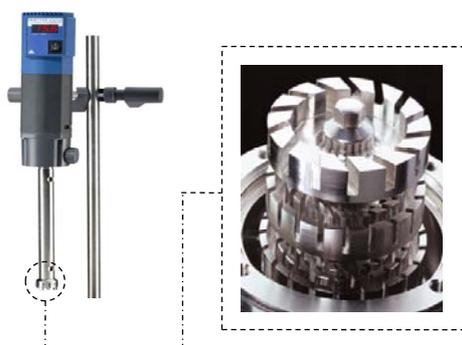


Figura 3.5: ULTRA-TURRAX T18 *Basic*

3.4.4 Medida de concentração de óleo

As medidas das concentrações de óleo foram realizadas no analisador de óleo e graxas (OCMA-350, HORIBA) e analisador de carbono orgânico total (TOC-V CPN, *Shimadzu*). As Figuras 3.6 e 3.7 mostram os analisadores utilizados nas medidas de concentrações de óleo.



Figura 3.6: HORIBA OCMA-350



Figura 3.7: TOC-V CPN *Analyser*

Segundo informações do fabricante, a técnica empregada para análise de óleos e graxas é a absorção de energia no espectro infravermelho nos comprimentos de onda de 2.941 e 2.857cm^{-1} , característica de ligações carbono-hidrogênio. Para evitar a

interferência da água, os hidrocarbonetos são extraídos com solvente fluoro-clorado indicado pelo fabricante (S-316) que não absorve energia na faixa de comprimento de onda em questão.

As extrações foram realizadas utilizando os seguintes instrumentos e reagentes:

- Funil de separação;
- Proveta graduada de 50mL;
- Balão volumétrico de 50mL;
- Haste suporte para o funil;
- Solvente S-316;
- Sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4);
- Óleo padrão para a medida de calibração;
- Cubeta padrão do equipamento HORIBA OCMA-350.

Antes das extrações o equipamento era devidamente calibrado realizando-se, seqüencialmente, as leituras de “branco”, com o solvente S-316, e na seqüencia com uma solução padrão de óleo de concentração 50mg/L preparada em balão volumétrico de 50mL. O óleo utilizado é adquirido junto com o equipamento e especificamente empregado na calibração do equipamento.

As extrações foram realizadas colocando-se com a proveta 30mL da amostra dentro do funil de separação. Em seguida, com mesma proveta, 50mL de solvente dividido em três partes 15, 15 e 20mL, foi misturado à amostra com agitação vigorosa. Ao final, após verificar visualmente a separação, a fase orgânica era percolada através de Na_2SO_4 para a remoção de água residual.

Após a realização das extrações, a concentração pode ser calculada mediante o valor indicado no visor do equipamento, dentro dos limites de 0 a 200mg/L, levando em consideração as diluições realizadas nas etapas de extração.

As medidas de carbono orgânico total em fase aquosa foram realizadas utilizando o equipamento TOC-V CPN *Analyser* que possui também a capacidade de

medir a concentração de carbono inorgânico. A metodologia adotada para medir a concentração de carbono orgânico por este equipamento é indireta e de forma automática. Inicialmente as amostras são devidamente colocadas em cubetas próprias do equipamento. Uma vez em operação, alíquotas são retiradas e oxidadas na temperatura de 680°C, resultando em dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O). Após esta etapa, os produtos de oxidação são conduzidos a um desumidificador para a remoção da água e a um removedor de halogênios (*Halogen Scrubber*), sendo apenas o CO₂ detectado por absorção na região do infravermelho e convertido em carbono total. Na mesma amostra, uma segunda alíquota é retirada e acidificada com ácido clorídrico (HCl) na concentração de 7,3% (2 molar). Ao adicionar HCl todo carbono inorgânico é convertido em CO₂, passando pelo removedor de halogênios e detectado por absorção na região de infravermelho. Finalmente a concentração de Carbono Orgânico Total (COT) é calculada pela diferença entre Carbono Total (CT) e Carbono Inorgânico (CI). Para análise de COT o equipamento foi programado para realizar cinco medidas para obter no mínimo uma triplicata com desvio inferior a 2%. Na ocorrência de desvios superiores a 2%, as duas medidas restantes eram executadas e o valor de concentração dado pela média das cinco medidas. As faixas de detecção do analisador de carbono estão situados entre 0 e 25.000mg/L, para carbono total, e 0 a 3.000mg/L para carbono inorgânico sendo o limite de detecção de 50µg/L.

Para a medida de concentração as seguintes nomenclaturas são utilizadas:

- COT: para carbono orgânico total obtido no TOC-V CPN *Analyser* e;
- O&G: óleos e graxas obtidos no HORIBA OCMA-350.

3.5 Resultados e discussão

3.5.1 Caracterização das membranas

3.5.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias das membranas de PEI são apresentadas na Figura 3.8, podendo ser observado a presença de macrovazios uniformemente distribuídos na seção transversal da membrana. Os diâmetros externo e interno da fibra são indicados nas

Figuras 3.8 (a) e (b). O diâmetro externo é utilizado para o cálculo de área efetiva de permeação. Pode-se observar a morfologia anisotrópica da membrana, com poros aumentando de tamanho em direção à superfície interna da fibra. O tamanho de alguns poros presentes na superfície externa são indicados na Figura 3.8 (d), observando-se que o tamanho médio de poros encontra-se na faixa informada pelo fabricante.

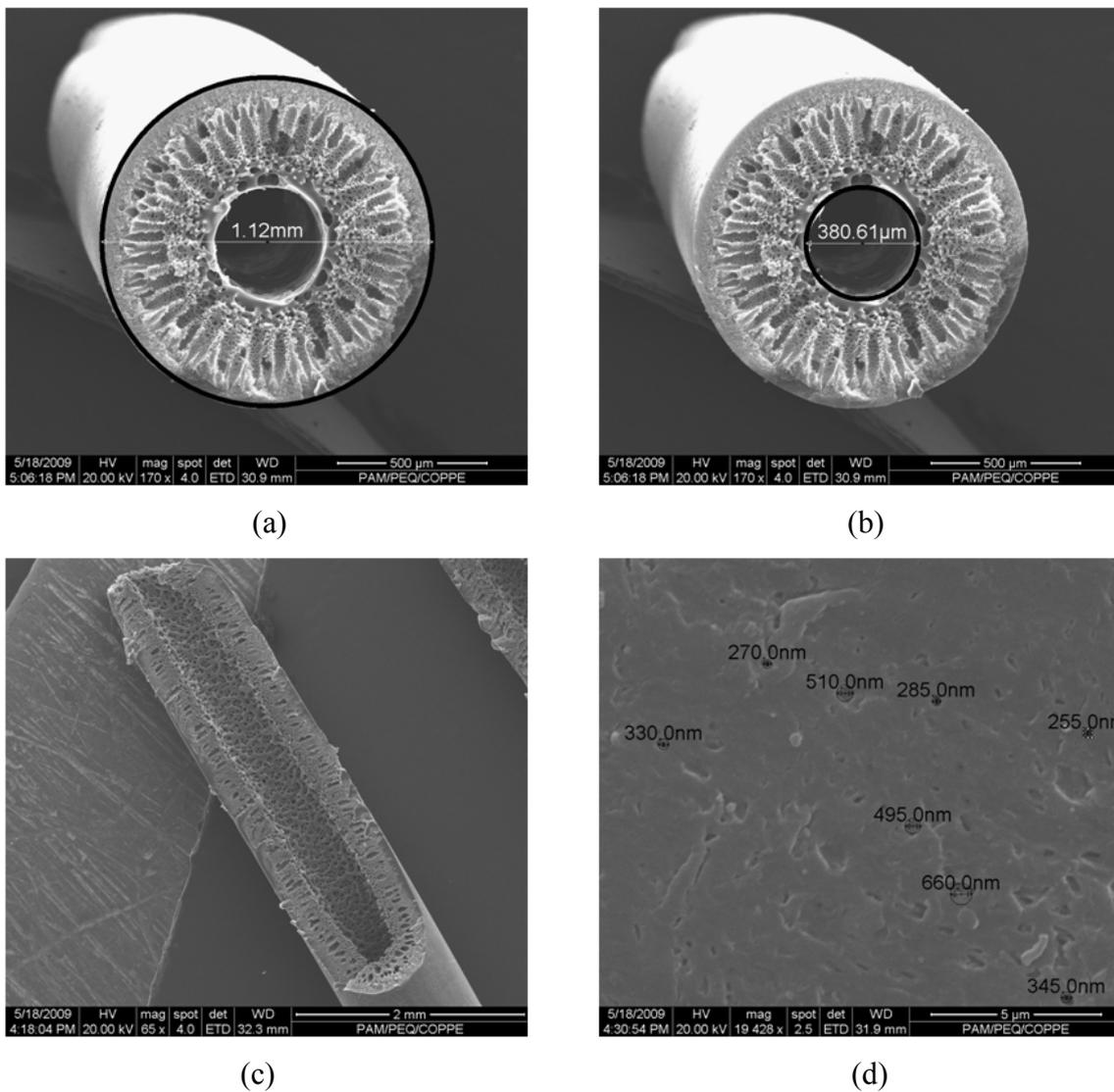


Figura 3.8: Fotomicrografias da membrana de PEI. (a) e (b): visualização, com aumento de 170 vezes dos diâmetros externo e interno, respectivamente. (c) detalhe, com aumento de 65 vezes, de um corte longitudinal da membrana. (d) poros na superfície externa da membrana com aumento, aproximado, de 20.000 vezes.

3.5.1.2 Permeabilidade hidráulica

Antes dos testes de permeação com o efluente sintético ou água produzida, as membranas de microfiltração foram compactadas com água destilada, deionizada e microfiltrada (ADDM). Para o cálculo da área de permeação, a membrana em forma de fibra-oca foi considerada como um cilindro de diâmetro externo de 1 milímetro. Inicialmente utilizou-se um feixe de membranas com comprimento de 20 centímetros com 40 fibras, fornecendo uma área de permeação de $0,025\text{m}^2$.

A compactação das membranas foi realizada aplicando uma diferença de pressão através da membrana (vácuo) de $-0,50\text{bar}$ e medindo-se a vazão de água durante uma hora. O gráfico da Figura 3.9 mostra o comportamento do fluxo permeado de água com o tempo, em que cada ponto representa a média consecutiva de três medidas de vazão.

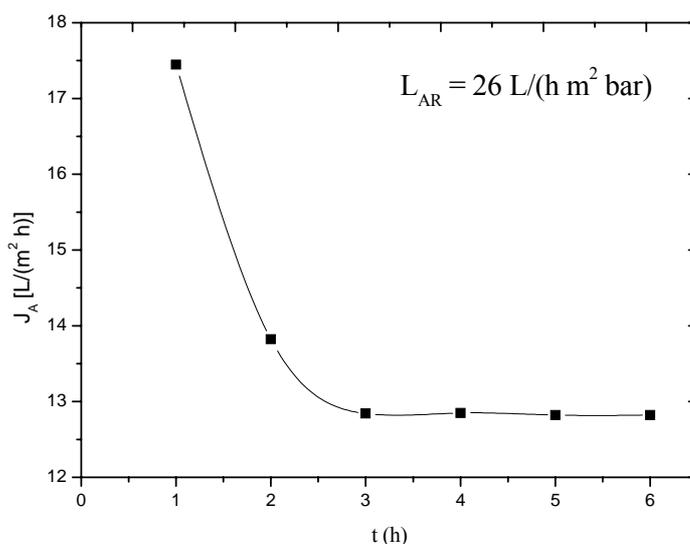


Figura 3.9: compactação das membranas de MF

No gráfico da Figura 3.9 J_A é o fluxo de água, t o tempo e L_{AR} é a permeabilidade hidráulica da membrana em regime estabelecido. Segundo o fabricante, a permeabilidade hidráulica de membranas de microfiltração de PEI, em forma de fibra-oca, encontram-se na faixa de 200 a 400 $\text{L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar})$. Desta forma, os valores obtidos foram considerados relativamente baixos, indicando a presença de alguma obstrução de

poros. Portanto, as membranas foram imersas em uma solução com 0,01% de hipoclorito de sódio (NaClO) durante vinte quatro horas. Após o procedimento de lavagem com hipoclorito, as membranas foram novamente lavadas com ADDM e, então, submetidas ao teste de permeabilidade hidráulica. A Figura 3.10 apresenta este resultado.

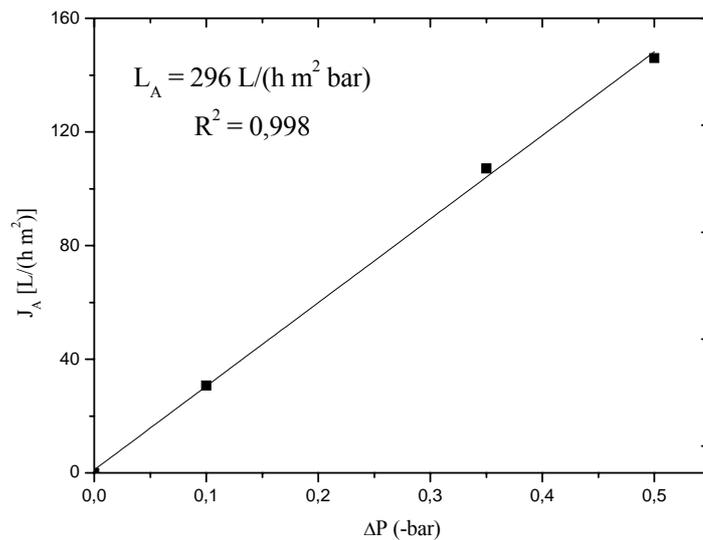
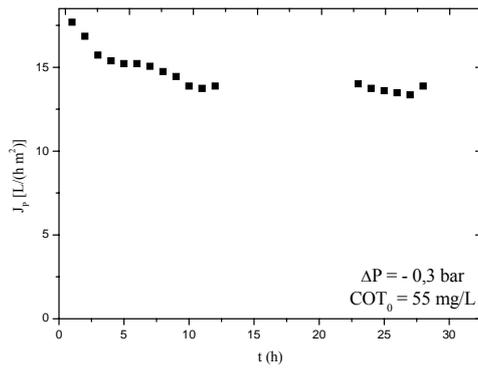


Figura 3.10: Medida de permeabilidade hidráulica

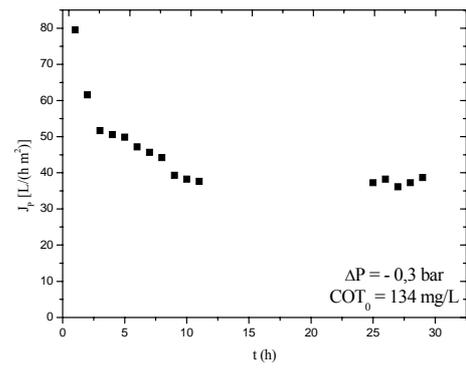
Pelo valor de permeabilidade obtido $L_A = 296 \text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar})$ encontra-se dentro da faixa para membranas de PEI e confirmando que havia obstrução dos poros da membrana, como salientado no teste de compactação.

3.5.2 Estabilidade do sistema: efeito da concentração

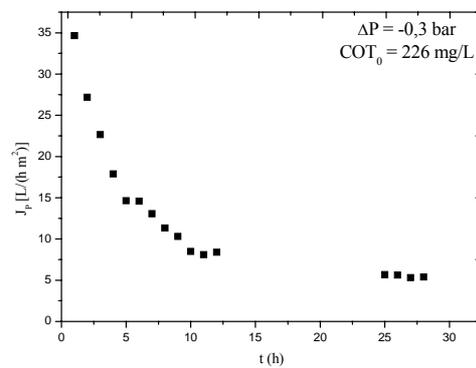
Foram realizados testes de permeação com o intuito de verificar a estabilidade do sistema de microfiltração submerso. O teste foi executado em três diferentes concentrações de emulsão sintetizada com óleo produção, mantendo a diferença de pressão fixa. Os resultados são mostrados nas Figuras 3.11.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.11: Estabilidade do fluxo permeado de fibras ocas de PEI, mantendo a diferença de pressão em -0,3 bar. Teor de óleo na emulsão (mg/L): (a) 55; (b) 134 e (c) 226

Como pode ser observado na Figura 3.11 houve quedas significativas no fluxo de permeado, em torno de 24, 56 e 86% para as concentrações de 55, 134 e 226mg/L, respectivamente. O aumento da concentração de óleo causa um maior número de colisões entre as partículas emulsionadas provocando uma maior coalescência das gotas próximo à superfície da membrana, intensificando os fenômenos relacionados a incrustação. O decréscimo de fluxo de permeado também pode estar relacionado a fenômenos como elevação da intensidade de polarização da concentração e mecanismos de obstrução de poros, como observado por KOLTUNIEWIZ *et al.* (1995), no estudo e análise da queda de fluxo em microfiltração de emulsão utilizando dodecano, e CHAKRABARTY *et al.* (2008) em estudos de ultrafiltração de emulsão preparada com óleo de produção oriundo de uma refinaria da Índia. NOROUZBAHARI *et al.* (2009)

ressaltam que a queda de fluxo em ultrafiltração de efluentes aquosos é dominada pela polarização da concentração.

3.5.3 Microfiltração de emulsão

Nesta etapa da tese foi estudada a microfiltração de emulsão analisando o efeito da variação do grau de salinidade e da velocidade de circulação da alimentação sobre o fluxo de permeado e a rejeição da membrana à fase oleosa. A limpeza das membranas também foi realizada.

Para os testes de variação da salinidade da emulsão foi utilizado cloreto de sódio (NaCl, Vetec Ltda) e a adição do sal deu-se antes do óleo, com a água aquecida.

3.5.3.1 MF com recirculação de permeado

Os testes iniciais com variação de salinidade na emulsão foram realizados com a alimentação estagnada e recirculação da corrente de permeado. Em intervalos de tempo de uma hora, durante seis horas de operação, alíquotas eram retiradas para a medida de concentração de carbono orgânico total e óleos e graxas. O teste foi realizado com um único módulo de membranas, compactadas com diferença de pressão de -0,45bar.

Após cada teste de permeação foi realizada uma retrolavagem com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M (VIGNESWARAN *et al.*, 2007; AL-OBEIDANI *et al.*, 2008) durante 15 minutos e diferença de pressão positiva de 0,7 bar. Em seguida, as membranas eram lavadas com água limpa e imersas em solução 1% de azida de sódio para evitar formação de biofilme. Antes de cada teste o módulo foi devidamente lavado (por dentro e fora das fibras, durante 10 minutos em cada lado) e a permeabilidade hidráulica novamente medida. Considerando o valor da permeabilidade hidráulica inicial, o procedimento de limpeza química recuperou o fluxo de permeado na faixa de 80 a 86%. A Figura 3.13 mostra as fotografias das membranas antes e após a lavagem.

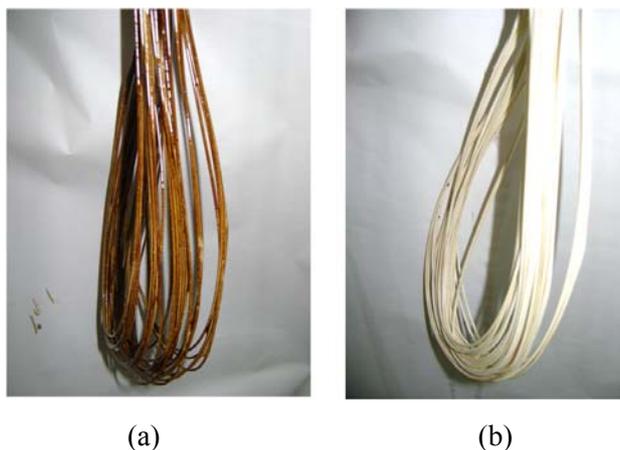


Figura 3.12: Membrana de microfiltração: (a) antes da limpeza e (b) após limpeza.

Durante a síntese de cada emulsão procurou-se adicionar a mesma quantidade de gotas de óleo ao *becher*. Entretanto, a quantidade de óleo que adere ao *becher* e na haste do TURRAX dificultou o preparo de emulsões com a mesma concentração. A Figura 3.13 mostra a emulsão, a haste do dispersor e o *becher* utilizados no preparo da emulsão.

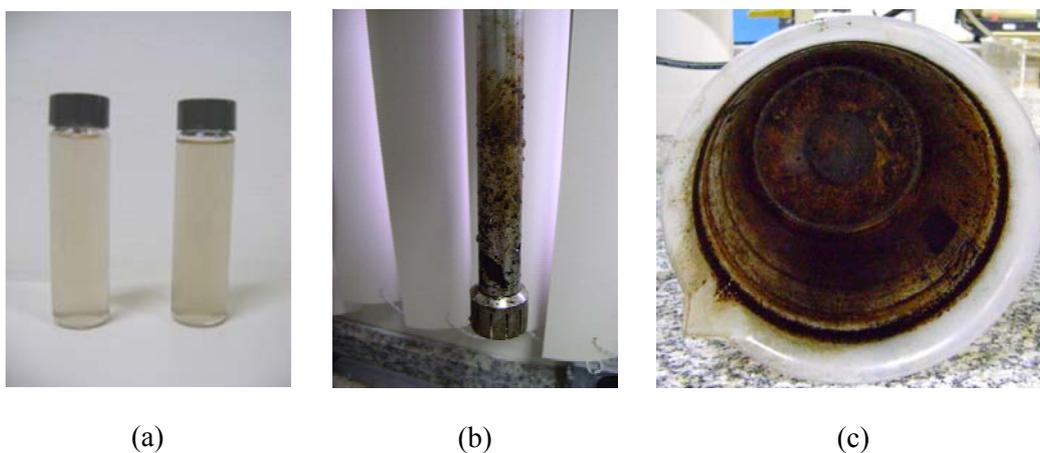


Figura 3.13: Fotografias da (a) emulsão após o preparo (esquerda) e após 24h (direita); (b) haste do dispersor e (c) becher com óleo aderido.

Como mostrado da Figura 3.13 é significativa a quantidade de óleo que adere aos equipamentos utilizados. Também é possível perceber, pela turbidez, que a emulsão é estável durante o período de análise. Além da turbidez a estabilidade da emulsão foi verificada pela medida de concentração de COT medindo a concentração quando a temperatura na temperatura de 25°C e após 24h.

Os gráficos da Figura 3.14 mostram os resultados de concentração de carbono orgânico total na alimentação (COT_A), no permeado (COT_P) e a rejeição percentual (R_{COT}), bem como as concentrações de cloreto de sódio estudadas. Os gráficos da Figura 3.15 mostram os resultados em termos da concentração de óleos e graxas na corrente de permeado e a rejeição resultante à fase oleosa.

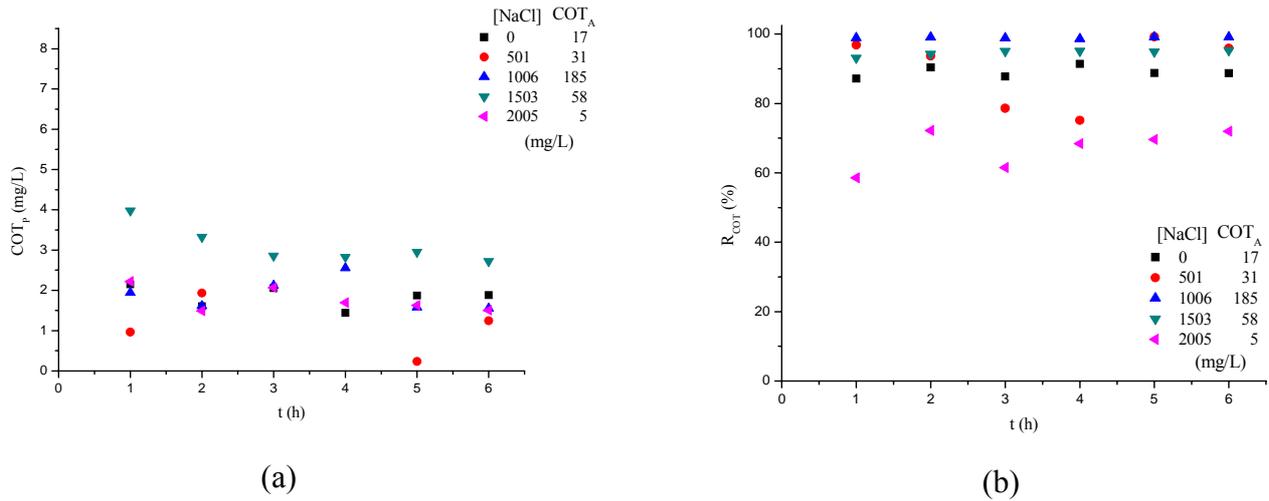


Figura 3.14: Estabilidade do processo de MF com diferentes teores de NaCl na alimentação: (a) carbono orgânico no permeado e (b) rejeição (COT). Recirculação do permeado e alimentação estagnada.

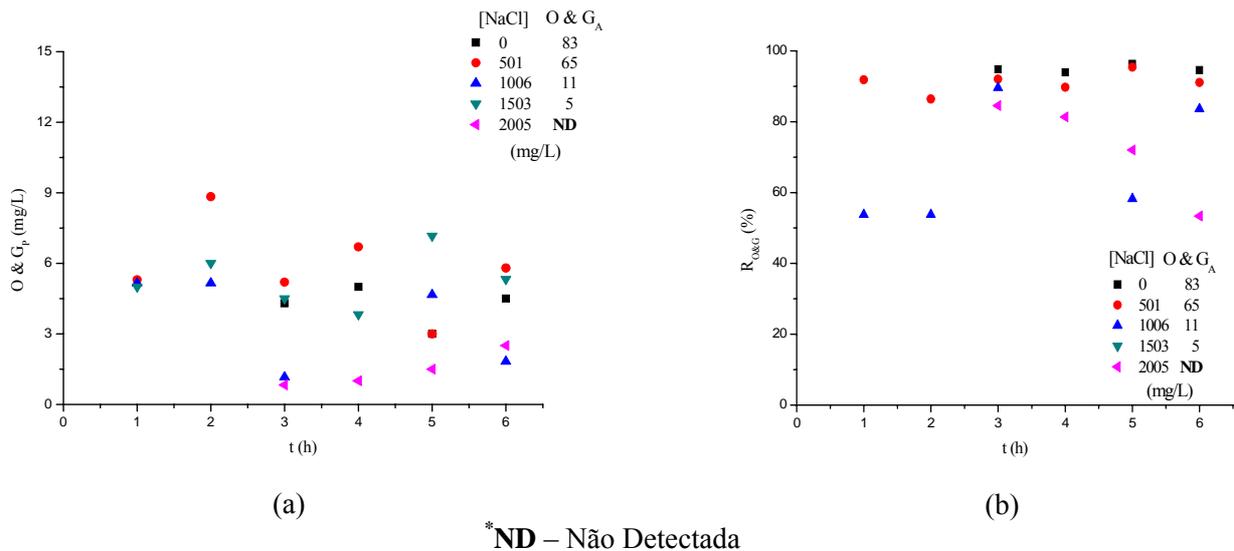


Figura 3.15: Estabilidade do processo de MF com diferentes teores de NaCl na alimentação: (a) O&G no permeado e (b) rejeição a O&G. Recirculação do permeado e alimentação estagnada.

O gráfico da Figura 3.16 mostra os fluxos de permeado obtidos em cada teste realizado.

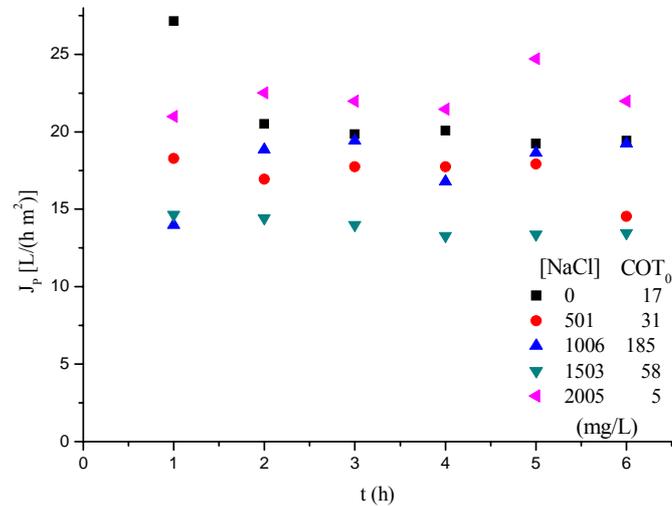


Figura 3.16: Fluxo de permeado de emulsões com diferentes salinidades. Recirculação do permeado e alimentação estagnada.

Nas Figuras 3.14, 3.15 e 3.16 observa-se, para ambas as técnicas de medida da fase emulsionada, que há decréscimo no permeado e no teor de óleo medido por ambos os métodos, havendo uma maior flutuação experimental para a medida de O&G. As diferenças das concentrações, tanto de alimentação como as obtidas de permeado, podem ser atribuídas à metodologia utilizada em cada um dos equipamentos. Na medida de O&G há etapas de utilização manual e podem ocorrer variações na eficiência da etapa de extração, intensificando as flutuações experimentais.

Para as duas metodologias não é possível identificar claramente o efeito do aumento da concentração de sal na rejeição de óleo, dificultado pela alta variação da concentração da alimentação. Entretanto, observa-se leve tendência a maiores rejeições quando há aumento da quantidade de cloreto de sódio. De acordo com SCHULZ o aumento da rejeição à fase oleosa está associada à elevação da tensão interfacial e com redução da dupla camada elétrica, que favorecem a coalescência das gotas.

Os resultados de fluxo de permeado e, principalmente, rejeição em relação a carbono orgânico total, estão dentro de patamares obtidos nos trabalhos de VIERO *et al.* (2007), que utilizaram um biorreator com membranas submersas de PEI em forma de fibra-oça e CAMPOS *et al.* (2002), que empregaram os processos de microfiltração e biológico combinados para o tratamento de água produzida. É válido ressaltar que as amostras de água produzida utilizadas no trabalho de CAMPOS apresentavam variabilidades significativas de composição para determinados componentes, em especial para COT (67%) e O&G (20%). Os autores ainda destacam que as altas concentrações de NaCl, característica deste tipo de efluente, dificulta o tratamento e, em particular, o processo biológico.

3.5.3.2 MF com recirculação da alimentação e do permeado

Para promover a recirculação da alimentação uma bomba foi adicionada ao sistema representado pela Figura 3.3b, mantendo a sucção na parte inferior do tanque de alimentação e o recalque na parte superior. Este teste teve como objetivo verificar o efeito da mudança da hidrodinâmica do sistema na rejeição da fase emulsionada e no fluxo de permeado. O número de Reynold (N_{Re}) mínimo no tanque de alimentação foi de 285 e o máximo de 1425. No ANEXO A se encontram os resultados referentes à calibração da bomba utilizada para a movimentação da alimentação. Neste trabalho os testes de permeação foram realizados com $N_{Re} = 1015$. Para o calculo de N_{Re} foi utilizada a seguinte expressão:

$$N_{Re} = \frac{\rho \cdot Q_B \cdot D_{Ba}}{\mu_A \cdot A_{Ba}} \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde ρ é a densidade da água, 1000 kg/m^3 ; Q_B é a vazão fornecida pela bomba, em m^3/s ; D_{Ba} é o diâmetro do tanque de alimentação, em m; μ_A é a viscosidade da água, em $\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$; e A_{Ba} é área da secção transversal do tanque de alimentação, em m^2 .

O teor de óleo no permeado e a rejeição em relação ao COT e O&G encontram-se nas Figuras 3.17 e 3.18, respectivamente. O fluxo permeado correspondente é apresentado na Figura 3.19. Cabe mencionar que nestes testes foi utilizado um outro

módulo com área aproximada de $0,04\text{m}^2$ e permeabilidade inicial de $348\text{ L}/(\text{h}\cdot\text{m}^2\cdot\text{bar})$. A lavagem das membranas foi executada da mesma forma que nos testes com a alimentação estagnada, obtendo-se recuperações de permeabilidade na faixa de 75 a 91%. Os resultados de permeabilidade após a limpeza encontram-se no ANEXO A.

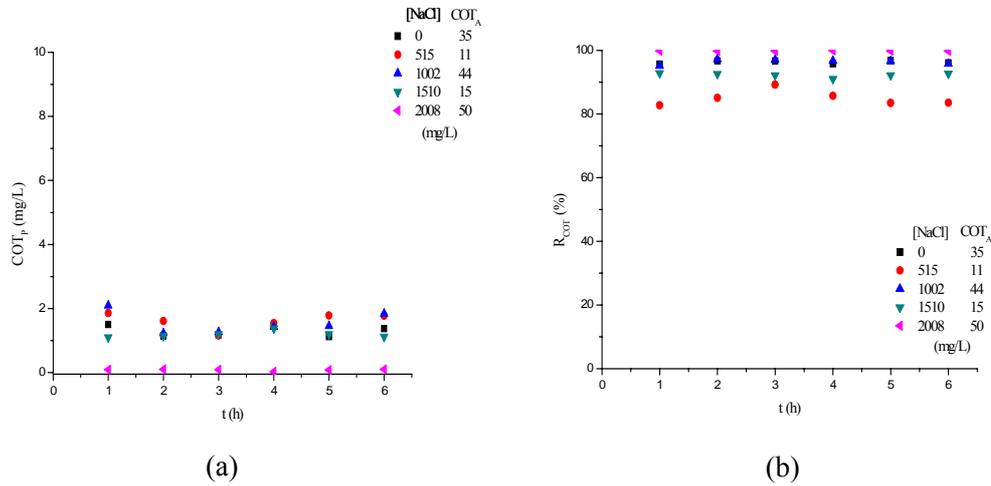


Figura 3.17: Estabilidade do processo de MF com diferentes teores de NaCl na alimentação: (a) carbono orgânico no permeado, (b) rejeição. Recirculação do permeado e alimentação.

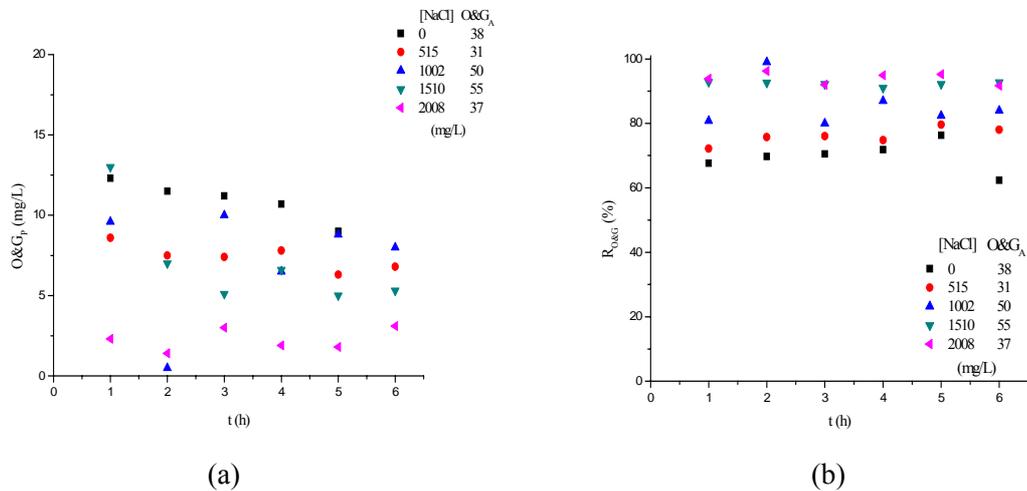


Figura 3.18: Estabilidade do processo de MF com diferentes teores de NaCl na alimentação: (a) óleos e graxas no permeado e (b) rejeição (O&G). Recirculação do permeado e alimentação.

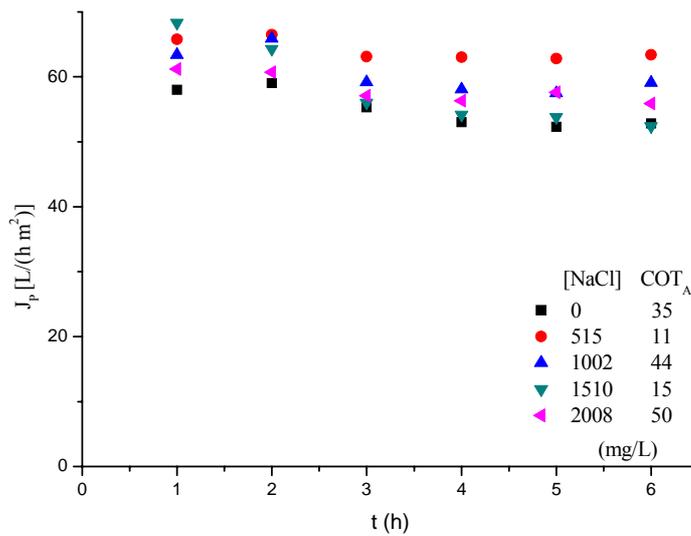


Figura 3.19: Fluxo de permeado de emulsões com diferentes salinidades e com recirculação do permeado e alimentação.

Como observado na permeação com o fluido estagnado, praticamente não há efeitos significativos na rejeição ou fluxo de permeado pela mudança da salinidade do meio. Entretanto, a tendência a maiores rejeições para emulsões com maior quantidade de sal é novamente observada nas Figuras 3.17b e 3.18b.

A circulação da alimentação promove maior estabilidade na concentração da corrente de permeado, promovendo maiores rejeições. Outro aspecto observado é o aumento significativo no fluxo permeado quando há circulação da alimentação. O gráfico da Figura 3.20 mostra a comparação do fluxo de permeado obtido para as permeações realizadas com e sem a circulação da alimentação.

Os resultados obtidos na permeação de emulsão com a alimentação estagnada indicam que, para esta forma de operação, como esperado, os efeitos de polarização da concentração são mais acentuados e, segundo WAKEMAN *et al.* (2002) este fenômeno é potencializado devido aos altos fluxos de permeado obtidos por membranas de microfiltração, o que acarreta em maior acúmulo de espécies na superfície da membrana, e aos baixos coeficientes de transferência de massa, característicos de sistemas que contém macromoléculas e partículas menores como colóides e emulsões.

De acordo com WINZELER *et al.* (1993) o aumento da velocidade do fluido promove maior cisalhamento reduzindo a camada polarizada e a formação de incrustações na superfície da membrana.

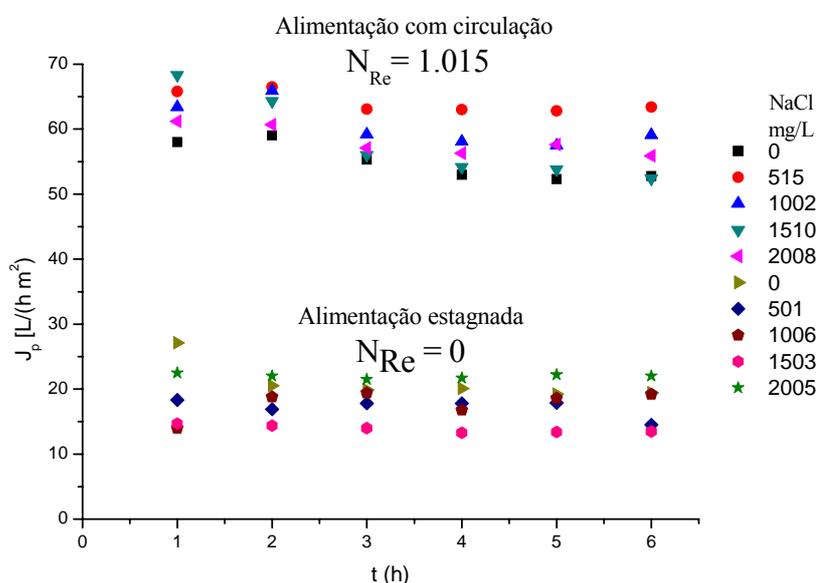


Figura 3.20: Comparação dos fluxos de permeados nos testes com e sem circulação da alimentação

3.5.3.3 MF de água produzida sem recirculação de permeado

Nesta etapa do trabalho foram realizadas permeações com a emulsão sintética e com o efluente real (água produzida). O objetivo deste teste também foi obter volumes suficientes de permeado para avaliação de remoção de substâncias dissolvidas por adsorção em carvão ativado e por osmose inversa. Os testes de microfiltração foram realizados com a circulação da alimentação, mantendo $N_{Re} = 1015$, mas sem recirculação do permeado.

Foram sintetizadas emulsões cujas concentrações, com base em COT, ficaram em torno de 330mg/L para a alimentação e 30mg/L para o permeado. As amostras de água produzida foram fornecidas em bombonas de 20L e, enquanto permaneceram sem uso, ficaram armazenadas em temperatura próxima de 4°C. As concentrações da fase emulsionada nas amostras de água produzida foram medidas no início de cada teste e,

em termos de COT, ficaram na faixa de 35 a 70mg/L. As amostras dos permeados de água produzida foram mantidas em temperatura aproximada de 25°C e a concentração de carbono orgânico ficou entre 29 e 51mg/L. Os testes com a emulsão sintética e a água produzida tiveram duração de 48h e foram executados com alimentação contínua do tanque de alimentação, de maneira que as membranas permanecessem sempre submersas. A Tabela 3.2 resume os valores e as faixas de concentração obtidas para a emulsão sintética e para a água produzida.

Tabela 3.2: Resumo das concentrações da emulsão sintética e da água produzida e dos permeados correspondentes.

	Carbono Orgânico Total (mg/L)	
	Alimentação	Permeado
Emulsão sintética	331	30
Água produzida	35 – 70	29 – 51

A condutividade da água produzida foi medida para cada bombona fornecida e apresentou o valor médio, com pequenas oscilações, em torno de 3,9mS/cm. Este valor permaneceu praticamente o mesmo na corrente do permeado e, por este motivo, optou-se em sintetizar as emulsões com valores de condutividade próximos ao da água produzida utilizando cloreto de sódio como eletrólito padrão.

Os valores de rejeição para a emulsão sintética são equivalentes aos observados nos testes anteriores. Entretanto, para a água produzida observou-se valores muito menores, indicando que há presença de componentes solúveis que não são retidos pela membrana de microfiltração. Este resultado justifica a necessidade de utilizar acoplamento de processos, como a adsorção em carvão ativado e a osmose inversa, para reduzir o teor de componentes orgânicos e possibilitar o reúso do efluente.

CAPÍTULO 4

ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

Neste capítulo serão discutidos os principais aspectos que norteiam o fenômeno de adsorção. Uma revisão da literatura envolvendo o tratamento de efluentes orgânicos com carvão ativado também será apresentada. Ao final, a metodologia utilizada nos testes com carvão ativado é descrita e os resultados obtidos são discutidos.

4.1 Introdução

Adsorção é o processo de transferência de massa entre uma superfície sólida e uma fase fluida, líquida ou gasosa, que possui a capacidade de enriquecer determinadas espécies na interface sólido-fluido. Segundo BANSAL *et al.* (2005) a adsorção é caracterizada por desbalanceamento de forças causado pela aproximação do sistema sólido-fluido e ocorre devido à tendência do sólido em atrair e reter em sua superfície moléculas, íons e átomos. O sólido utilizado no processo de adsorção é chamado de adsorvente e as substâncias adsorvidas de adsorvato.

De acordo com SALIM *et al.* (2005), dependendo da natureza das forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em duas categorias: física ou química. A adsorção física, também chamada de fisissorção, ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. Este tipo de adsorção é rápida e reversível, resultante de fracas interações intermoleculares do adsorvente e adsorvato e, como não há formação ou quebra de ligações, a natureza química do sólido não é alterada. A adsorção física é não específica e ocorre praticamente em qualquer sistema adsorvente-adsorvato formando multicamadas adsorvidas. A adsorção química, ou quimissorção envolve a troca ou compartilhamento de elétrons entre moléculas de adsorvato e adsorvente resultando em uma reação química. A força envolvida na quimissorção é mais forte comparada a fisissorção e é da ordem de uma ligação química (40 a 400 kJ/mol). Além de alterar quimicamente a superfície do sólido adsorvente, a adsorção química é específica, restrita a uma única camada adsorvida, e depende fortemente de fatores como a natureza do adsorvente e do

adsorvato, da reatividade da superfície, da área superficial do adsorvato, temperatura e pressão do sistema (BANSAL *et al.*, 2005).

Os critérios de seleção de um material adsorvente não são claramente definidos, no entanto, segundo KNAEBEL é desejável que sólidos utilizados em processos de adsorção possuam as seguintes características: compatibilidade, boa capacidade e cinética de adsorção, seletividade, regenerabilidade e baixo custo.

Segundo COULSON *et al.* (2002) a adsorção pode ser utilizada para a remoção de traços de componentes oriundos de misturas gasosas. Os exemplos mais comuns são secagem de gases para prevenção de corrosão, condensação e reações químicas indesejadas. No tratamento de líquidos a adsorção é utilizada para a separação de substâncias, orgânicas e/ou inorgânicas, em baixa concentração e pode ser aplicada para a recuperação de um ou mais componentes ou remover componentes oriundos de efluentes industriais que são nocivos à natureza e saúde humana. O tratamento de água é um dos campos em que a adsorção encontra-se em nível avançado de estudo e aplicação. A Tabela 4.1 apresenta alguns materiais adsorventes.

Tabela 4.1: Materiais adsorventes e aplicações

Material	Aplicação
Sílica gel	Secagem de gases, refrigerantes, solventes orgânicos, dessecantes de embalagens.
Alumina ativada	Secagem de gases, remoção de boro-fluoreto e fluoreto em processos de alquilação.
Zeólitas	Separação de oxigênio do ar, secagem de gases, purificação de hidrogênio, separação de olefinas e aromáticos.
Carvão ativado	Recuperação de vapores de solventes orgânicos, remoção de odor de gases, remoção de CO ₂ , SO _x e NO _x , purificação de água com destaque para remoção de fenol, orgânicos em baixas concentrações, compostos halogenados, metais pesados e cloro livre.

Fonte: COULSON *et al.*, 2002. Com adaptações.

Dentre os sólidos adsorventes apresentados na tabela anterior o carvão ativado é amplamente utilizado por reunir, em bom número de casos, a maioria das características desejadas para um adsorvente.

4.2 Adsorção em carvão ativado

O carvão ativado é um material obtido pela carbonização de diversos materiais encontrados na natureza. De acordo com THOMAS *et al.* (1998) os materiais mais utilizados na confecção de carvão ativado são madeira, pneus reciclados, conchas, cascas de frutas e arroz, resíduos de refinaria e, segundo MARSH *et al.* (2006) o processo de ativação do carvão pode ser realizado térmica e/ou quimicamente e geralmente ocorre em altas temperaturas.

De acordo BANSAL *et al.* (2005) o carvão ativado possui características em particular que são a grande área superficial e alta porosidade, as quais influenciam diretamente na capacidade de adsorção. Além destes aspectos, os grupos químicos presentes em sua superfície determinam os tipos de interações com os adsorvatos, participando de forma mais específica da capacidade de adsorção do sólido. A Tabela 4.2 ilustra, resumidamente, as principais características físicas do carvão ativado.

Tabela 4.2: Características de carvão ativado

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro (nm)	< 2	2 - 50	> 50
Volume de poro (cm ³)	0,15 - 0,5	0,02 - 0,1	0,2 - 0,5
Área superficial (m ² /g)	100 - 1000	10 - 100	0,5 - 2

Fonte: THOMAS *et al.*, 1998.

De acordo com BANSAL *et al.* (2005) carvões ativados são versáteis e excelentes adsorventes e no tratamento de água a sua aplicação concentra-se em

remoção de cor, odor, sabor e na separação de compostos orgânicos e inorgânicos indesejáveis. Dependendo do processo de ativação, os grupos químicos presentes na superfície do carvão podem variar de acordo com a matéria prima precursora. A Figura 4.1 mostra grupos químicos encontrados na superfície de carvões ativados.

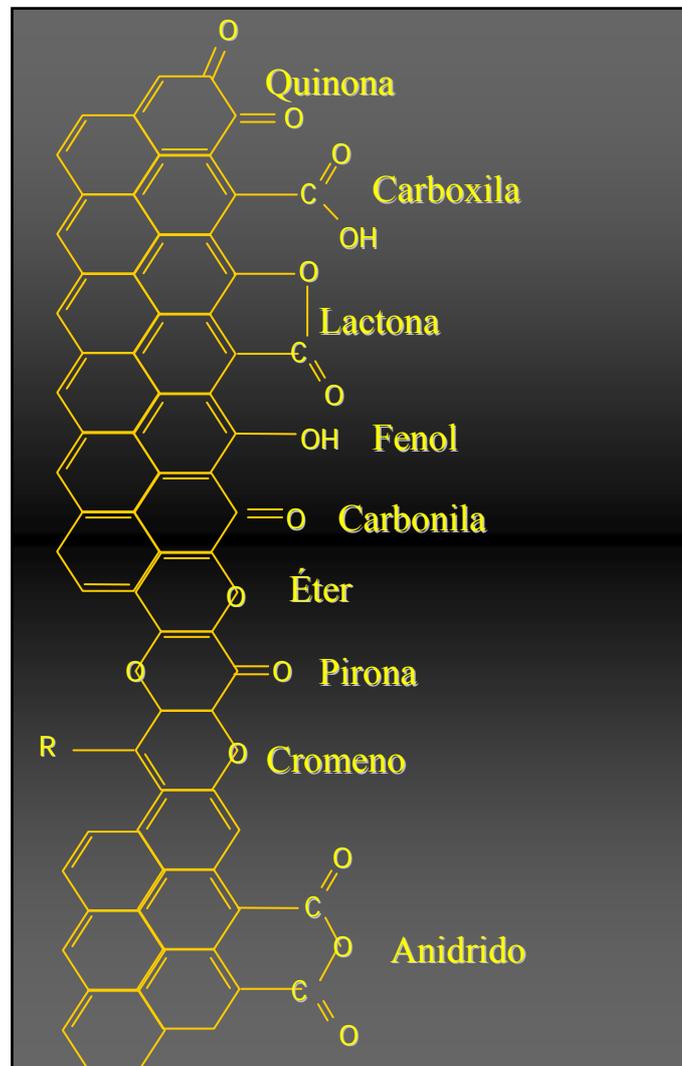


Figura 4.1: Grupos químicos presentes em carvões ativados, Fonte: FLORIDO (2008).

4.3 Equilíbrio e Isotermas de adsorção

Quando a superfície de um sólido é exposta a um gás ou líquido, as moléculas fluidas colidem com o sólido e são adsorvidas. Nos instantes iniciais, quando a superfície do sólido encontra-se praticamente com todos os sítios de adsorção vazios, a taxa de moléculas adsorvidas é alta. Porém, com passar do tempo, o grau de cobertura

da superfície aumenta e a taxa de adsorção decresce continuamente, ao passo que a taxa de dessorção começa a crescer até que seja alcançado o equilíbrio. No instante em que a taxa de adsorção é a igual à de dessorção o equilíbrio é alcançado e diz-se que o sólido está em equilíbrio com a fase fluida (BANSAL *et al.*, 2005).

Segundo COULSON *et al.* (2002) a capacidade de adsorção de um sólido adsorver uma determinada substância em fase líquida, envolve as três principais propriedades: concentração de adsorvato na fase fluida (C), a concentração do adsorvato na fase sólida (C_S) e a temperatura do sistema (T). Se uma dessas propriedades for mantida constante, as duas outras podem ser correlacionadas. A prática mais comum é manter a temperatura constante e representar num gráfico de equilíbrio C versus C_S obtendo-se, assim, uma isoterma de adsorção que é uma representação de dados de equilíbrio para uma dada temperatura fixa.

De acordo com EL-NAAS *et al.* (2010) diversos modelos teóricos e empíricos tem sido desenvolvidos para representar isotermas de adsorção. Entretanto, até os dias atuais, não existe um modelo simples capaz de descrever de forma plenamente satisfatória a maioria dos sistemas de adsorção. Apesar deste fato, as isotermas de Freundlich e Langmuir são exemplos de modelos frequentemente utilizados na descrição de dados de equilíbrio em sistemas líquidos que envolvem o tratamento de água e efluentes industriais.

4.3.1 Isoterma de Langmuir

O Modelo de Langmuir foi proposto no ano de 1918, sendo o primeiro a ser desenvolvido teoricamente e pode ser considerada como base da maioria dos tratamentos teóricos da adsorção. O modelo de Langmuir foi desenvolvido para adsorção de gases supondo um sistema de adsorção altamente idealizado, tendo como base as seguintes hipóteses (SALIM *et al.*, 2005; COULSON *et al.*, 2002):

1. Moléculas em fase gasosa são adsorvidas em sítios discretos cada um podendo acomodar apenas uma molécula;

2. Cada sítio de adsorção possui a mesma energia, independente das espécies e quantidade adsorvida;
3. Uma vez adsorvida, a molécula não migra para outro sítio da superfície do sólido;
4. A quantidade máxima adsorvida corresponde à formação da monocamada;
5. Não existem interações entre as moléculas adsorvidas e;
6. A velocidade de dessorção depende apenas da quantidade de material adsorvido.

Fundamentalmente, deve-se ressaltar que a quarta hipótese é a maior fonte de erros para a descrição de sistemas de adsorção física, pois, como abordado anteriormente, adsorção física não está restrita a monocamada. Para a quimissorção a segunda hipótese é a mais idealizada uma vez que considera a superfície energeticamente uniforme desconsiderando as interações entre as moléculas que compõem o filme adsorvido.

Segundo COULSON *et al.* (2002) em altas concentrações de fase gasosa a taxa de moléculas adsorvidas aumenta até o ponto no qual a adsorção é retardada pela redução do número de sítios disponíveis na superfície do sólido. Neste instante a taxa de adsorção é diretamente proporcional à quantidade de sítios não ocupados e à concentração da referida espécie. Ao passo que moléculas são adsorvidas outras são dessorvidas, caso possuam energia de ativação. Em uma temperatura fixa, a taxa de dessorção é proporcional à área ocupada por moléculas do adsorvato e quando as taxas de adsorção e dessorção são iguais, o equilíbrio dinâmico é estabelecido. Para a adsorção restrita a uma monocamada adsorvida, o equilíbrio pode assim ser descrito:

$$k_0\theta_0C = k_0(1 - \theta_1)C = k_1'\theta_1 \quad \text{Equação 4.1}$$

ou:

$$\theta_1 = \frac{B_0C}{1 + B_0C} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde C é concentração de adsorvato; θ_0 é a fração de sítios vazios; θ_1 é a fração de sítios ocupados para a formação da monocamada; $B_0 = k_0/k_1'$; k_0 é a constante da velocidade de adsorção; e k_1' é a constante da velocidade de dessorção.

A Equação 4.2 foi desenvolvida para adsorção em fase gasosa e convenientemente é expressa em termos de pressão parcial, podendo ser re-escrita como:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bP}{1 + bP} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde q é a concentração da fase adsorvida; q_m é a concentração da fase adsorvida quando a monocamada está completa; $b = B_0/(RT)$; e P é a pressão parcial do adsorvato.

A Equação 4.3 é conhecida como a Isoterma de Langmuir. A representação típica desta equação é representada no gráfico da Figura 4.2 e este comportamento pode representar os fenômenos de adsorção química ou física, levando em consideração as hipóteses listadas anteriormente. Como se pode observar no gráfico da Figura 4.2, uma pequena variação do valor da constante b provoca um aumento considerável na quantidade adsorvida, deslocando a curva e aumentando o valor de um ponto característico denominado de “joelho” da isoterma. O valor de b é um indicativo da afinidade do adsorvato pelo material que constitui o adsorvente e quanto maior o seu valor, mais o equilíbrio estará deslocado para o sentido da adsorção.

Para a adsorção em fase líquida a Isoterma de Langmuir pode ser representada pela Equação 4.4:

$$q = \frac{bq_m C_E}{1 + bC_E} \quad \text{Equação 4.4}$$

onde C_E é a concentração de equilíbrio.

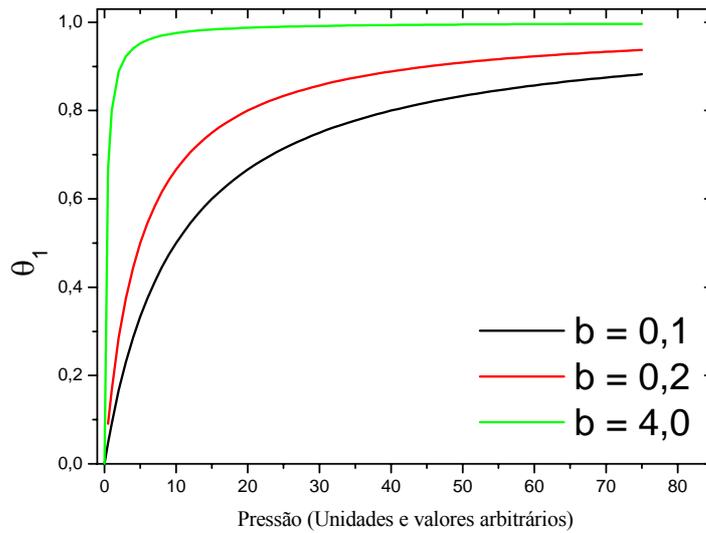


Figura 4.2: Isoterma de Langmuir

4.3.2 Isoterma de Freundlich

Segundo BANSAL *et al.* (2005) a isoterma de Freundlich é uma forma limitada da isoterma de Langmuir e somente pode ser aplicada em faixas de pressão moderadas. Nesta condição, o produto bP é muito menor que a unidade e, no denominador, pode ser desconsiderado, ou seja, $bP \cong 0$ e a Equação 4.3 resume-se a $q = q_m bP$, indicando que em baixas pressões a quantidade adsorvida é proporcional a pressão do sistema.

Em altas pressões o produto bP é muito maior que a unidade e o termo unitário da equação de Langmuir pode ser desconsiderado, ou seja, $bP \gg 1$ e a Equação 4.3 resume-se a $q = q_m$, indicando que a quantidade adsorvida é independente da pressão do sistema. Desta forma em intervalos de pressão moderadas, evidencia-se que a quantidade adsorvida pode ser representada por um expoente fracionário, $1/n$, que tenderá a variar de zero a unidade, dependendo da pressão estudada. Então a isoterma de Freundlich pode ser representada pela seguinte equação:

$$\frac{q}{q_m} = bP^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 4.5}$$

Para adsorção em fase líquida a equação anterior pode ser re-escrita da seguinte forma:

$$q = K(C_E)^{n^{-1}} \quad \text{Equação 4.6}$$

Segundo BANSAL *et al.* (2005) a constante n representa o parâmetro da heterogeneidade energética da superfície de adsorção e K está ligado à velocidade de adsorção.

De acordo com COULSON *et al.* (2002), apesar de sistemas líquidos serem menos entendidos que os gasosos, as equações de isothermas idealizadas para gases são aplicáveis a sistemas líquidos.

Segundo FOO *et al.* (2010) a isoterma de Freundlich é amplamente utilizada na em sistemas heterogêneos, especialmente na adsorção de compostos orgânicos e espécies altamente interativas com carvão ativado. A Figura 4.3 mostra a isoterma de Freundlich para a adsorção de íons níquel, em quatro tipos de carvão ativado comercial.

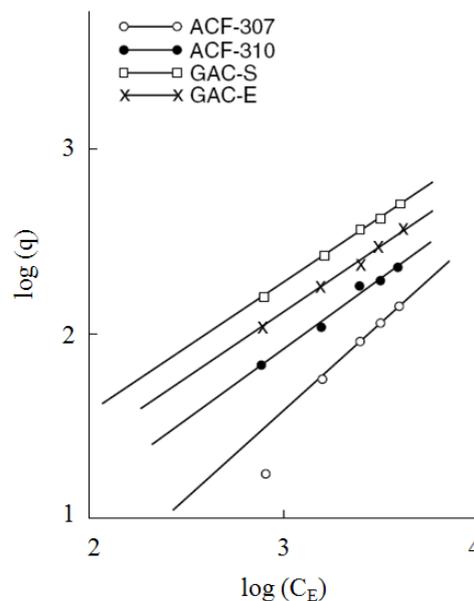


Figura 4.3: Isothermas de Freundlich na adsorção de níquel diferentes carvões ativados. Fonte: COULSON *et al.* (2002).

4.4 Revisão da literatura: tratamento de efluentes aquosos com carvão ativado

A adsorção em carvão ativado é amplamente utilizada na remoção e controle de matéria orgânica dissolvida e em baixas concentrações, oriunda de efluentes industriais e/ou presente em águas de abastecimento (LI *et al.*, 2002). Compostos orgânicos estão envolvidos em uma ampla variedade de processos de fabricação. A utilização destas substâncias gera efluentes com as mais variadas características principalmente nas indústrias envolvidas com setor petrolífero. A presença de substâncias que oferecem potenciais riscos ao meio ambiente, oriundas de efluentes da indústria do petróleo, faz com as empresas deste setor tenham atenção voltada para a minimização da quantidade produzida e, especialmente, nas atividades de gerenciamento (WANG *et al.*, 2005).

Segundo XING *et al.* (2008), por possuir grandes áreas superficiais, o carvão ativado granular é considerado um dos melhores adsorventes para aplicação na remoção de vários contaminantes orgânicos e pode produzir efluentes com alta qualidade em diversos campos de reúso. De acordo com EL-NAAS *et al.* (2010) a utilização do carvão ativado tem sido comprovada como um método eficaz para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de efluentes industriais, especialmente de refinarias.

PAVONI *et al.* (2006) realizaram testes de adsorção em carvão ativado utilizando 14 compostos organoclorados, com massas molares entre 84,93 e 284,78 g/mol, diclorometano e hexaclorobenzeno, respectivamente. Os pesquisadores avaliaram eficiência de remoção dos compostos utilizando cinco tipos de carvão comercial levantando os parâmetros da isoterma de Freundlich com a intenção de obter informações para ampliação de escala. Os pesquisadores realizaram testes cinéticos com concentração fixa de organoclorados, utilizando sete massas de carvão entre 1 e 50mg, e em coluna com altura de leitos de 16, 32 e 48cm, para cada um dos compostos. Para quaisquer dos carvões utilizados, os resultados mostraram que a eficiência de remoção permaneceu sempre acima de 90% e que não houve diferenças significativas entre os carvões utilizados.

ROOSTAEI *et al.* (2004) estudaram a adsorção de fenol em soluções aquosas avaliando os seguintes adsorventes: HiSiv 1000 (zeólita) e dois tipos de carvão ativado.

Os autores verificaram que a quantidade adsorvida variou de acordo com a natureza do adsorvente. Os pesquisadores avaliaram as isotermas de Langmuir e Freundlich. A Tabela 4.3 resume os valores dos parâmetros obtidos para os sólidos analisados na temperatura de 25°C:

Tabela 4.3: Parâmetros de Langmuir e Freundlich na adsorção de fenol

Adsorvente	Langmuir		Freundlich	
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	K (mg/g)(1/mg) ^{1/n}	1/n
Carvão ativado	309,7	0,0533	37,0	0,42
Carvão ativado (F-400)	205,1	0,042	36,3	0,319
HiSiv 1000	319,0	0,00055	0,047	1,252

EL-NAAS *et al.* (2010) realizaram um estudo comparativo entre carvão ativado comercial (BDH-AC) e preparado em laboratório (DP-AC) para a remoção de carbono orgânico oriundo de efluente de refinaria. Os autores realizaram testes cinéticos de adsorção nas temperaturas de 25, 40 e 60°C em concentrações relativamente altas: 3.490, 1.662 e 950mg/L, para obtenção de dados de equilíbrio e determinação dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich. Nos testes cinéticos foi verificado que não houve diferenças significativas na capacidade de remoção de carbono orgânico para os dois tipos de carvão. A Tabela 4.4 mostra os valores dos parâmetros obtidos para as isotermas de Langmuir e Freundlich neste trabalho.

Os autores relataram que as isotermas de Langmuir e Freundlich representaram de forma satisfatória os dados de equilíbrio de adsorção do efluente de refinaria em carvão ativado. Os pesquisadores ressaltam, ainda, que não houve grandes diferenças das capacidades de adsorção dos carvões utilizados e colocam o carvão ativado preparado em laboratório como uma potencial alternativa de uso específico para o tratamento deste efluente. A regeneração do carvão não foi objeto de avaliação, entretanto, os autores destacam sua importância citando trabalhos da literatura e

lembram que estudos de regeneração serão posteriormente avaliados em testes de coluna em leito fixo.

Tabela 4.4: Valores dos parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir obtidos no trabalho de EL-NAAS *et al.* (2010).

Isoterma	Parâmetro	25°C		40°C		60°C	
		BDH	DP	BDH	DP	BDH	DP
Langmuir	b (L/mg)	$1,62 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$
	q_m (mg/g)	252,81	191,58	293,65	217,82	331,19	214,95
	R^2	0,99	1	0,93	0,99	0,99	0,99
Freundlich	K	1,518	2,651	1,304	1,79	0,989	1,59
	1/n	0,716	0,6022	0,763	0,665	1,006	0,699
	R^2	0,98	0,99	0,92	0,97	1	0,98

AHMAD *et al.* (2010) estudaram a adsorção de um azo corante (*Reactive Black 5*) em coluna de leito fixo de carvão ativado granular preparado com resíduos de bambu, em escala de laboratório. Os autores avaliaram parâmetros como concentração, vazão de alimentação e altura do leito e suas implicações nas respectivas curvas de saturação. Os resultados deste estudo mostraram que o aumento da concentração e vazão de alimentação provoca um deslocamento ascendente da curva de saturação, já para a altura do leito os pesquisadores verificaram que, para uma determinada vazão e concentração fixas, o aumento da altura do leito é capaz de remover maiores quantidades de corante e concluem que esse fenômeno está associado ao maior tempo residência do corante no leito.

Outros estudos de adsorção de compostos orgânicos em leitos fixos de carvão ativado, onde são avaliados parâmetros como concentração, vazão de alimentação e altura de leito, podem ser encontrados nos trabalhos de WALKER *et al.* (1998), CHERN *et al.* (2003), TAN *et al.* (2008) e SINGH *et al.* (2009).

4.5 Materiais e métodos

4.5.1 Escolha do carvão adsorvente

A partir de estudos de adsorção utilizando a Isoterma de Freundlich, FLORIDO (2008) avaliou oito marcas de carvão ativado industriais para o tratamento de efluente de refinaria. O estudo não relata diferenças significativas com relação à capacidade de adsorção entre os carvões analisados.

Com base no estudo de FLORIDO o carvão ativado selecionado para o presente trabalho de tese foi o Carvão Ativado de Babaçu (CAB) na forma de grãos, requisitado à empresa TOBASA BIOINDUSTRIAL DE BABAÇU S.A.

4.5.2 Caracterização física do carvão ativado

A caracterização do CAB foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (Quanta 200, FEI co.), Picnometria e por análise da isoterma de BET no Núcleo de Catálise (NUCAT-COPPE/UFRJ). O CAB também foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho no Centro de Pesquisas da Petrobras – CENPES.

A picnometria é uma técnica simples, amplamente utilizada na determinação da densidade de sólidos. O método consiste simplesmente em adicionar uma massa conhecida de carvão (M_C) a um picnômetro e em seguida preenche-lo com um líquido de densidade conhecida, todos em temperatura igual e também conhecida. De acordo com a variação da massa de líquido (solvente), conhecendo o volume do picnômetro e utilizando a densidade do solvente (ρ_S) determina-se a variação do volume de líquido, sendo este exatamente o volume de carvão (V_C) adicionado. E assim a densidade do sólido pode ser calculada:

$$\rho_C = \frac{M_C}{V_C} = \frac{M_C}{V_P - \frac{M_S}{\rho_S}} \quad \text{Equação 4.7}$$

Onde ρ_c é a densidade do carvão; M_C é a massa de carvão; V_C é volume de carvão; V_P é volume do picnômetro, 10mL; M_S é a massa do solvente; e ρ_s é a densidade do solvente.

Inicialmente utilizou-se água destilada, deionizada e microfiltrada (ADDM) como solvente para a medida da densidade do carvão. No entanto, verificou-se que alguns grãos de carvão permaneciam na superfície da água, evidenciando algum evento indesejado, já que a densidade real de carvões é geralmente maior que a da água. A principal causa deste fenômeno pode estar associada à presença de ar nos poros do carvão. A partir de então utilizou-se Hexano P.A. ($\rho_s = 0,66\text{g/cm}^3$) como solvente e não foi percebida a presença de carvão na superfície do líquido e a densidade pôde ser medida. A Figura 4.4 mostra o picnômetro utilizado para a medida da densidade do carvão.



Figura 4.4: Picnômetro utilizado na medida da densidade do carvão ativado

Cabe ressaltar que foram realizadas cinco medidas e a média dos valores considerada como a densidade. Este é um dado necessário e será utilizado na etapa de simulação de adsorção em coluna.

A análise da adsorção de nitrogênio na temperatura de 77K foi realizada para cálculo da área superficial e do volume de poros, utilizando-se o equipamento *Micromeritics ASAP-2020 (Surface Area and Porosity Analyser)*.

4.5.3 Ensaio de adsorção

No projeto de colunas de adsorção é necessário o levantamento de dados de equilíbrio entre adsorvente/adsorvato para a construção de isotermas de adsorção cujos interesses são as equações de equilíbrio. O objetivo de obter as isotermas de adsorção encontra-se no desenvolvimento da equação da curva de adsorção, obtida pelo balanço de massa infinitesimal em um elemento da coluna de adsorção. E este fato também justifica a necessidade de realizar ensaios de adsorção para obtenção de dados de equilíbrio do sistema emulsão-carvão ativado de babaçu.

4.5.3.1 Teste em coluna

No teste em coluna a capacidade do adsorvente e a obtenção dos dados de equilíbrio são medidos pela curva de saturação. A Figura 4.5 mostra o perfil de concentração em uma coluna de leito fixo. Entretanto, para a obtenção dos dados são necessárias quantidades elevadas de massa de adsorvente e volumes de adsorvato, além da necessidade de regenerar ou substituir o adsorvente para obter maiores quantidades de dados de equilíbrio.

Na Figura 4.5 as linhas horizontais indicam a distribuição do adsorvato no leito no leito de adsorção. Considerando uma solução binária líquida, de concentração inicial C_0 , o líquido atravessará continuamente em sentido descendente o leito de adsorção, que inicialmente está isento de adsorvato. A camada superior adsorve rapidamente o adsorvato e, o que permaneceu em solução é removido pelas camadas mais inferiores fornecendo um efluente final praticamente isento do adsorvato, com concentração C_A .

Na medida em que a solução de alimentação é colocada na coluna, o leito vai ficando cada vez mais saturado e a zona de adsorção move-se para as partes mais inferiores da coluna. Entretanto, ainda, é possível obter efluentes sem a presença de adsorvato, de concentração C_B .

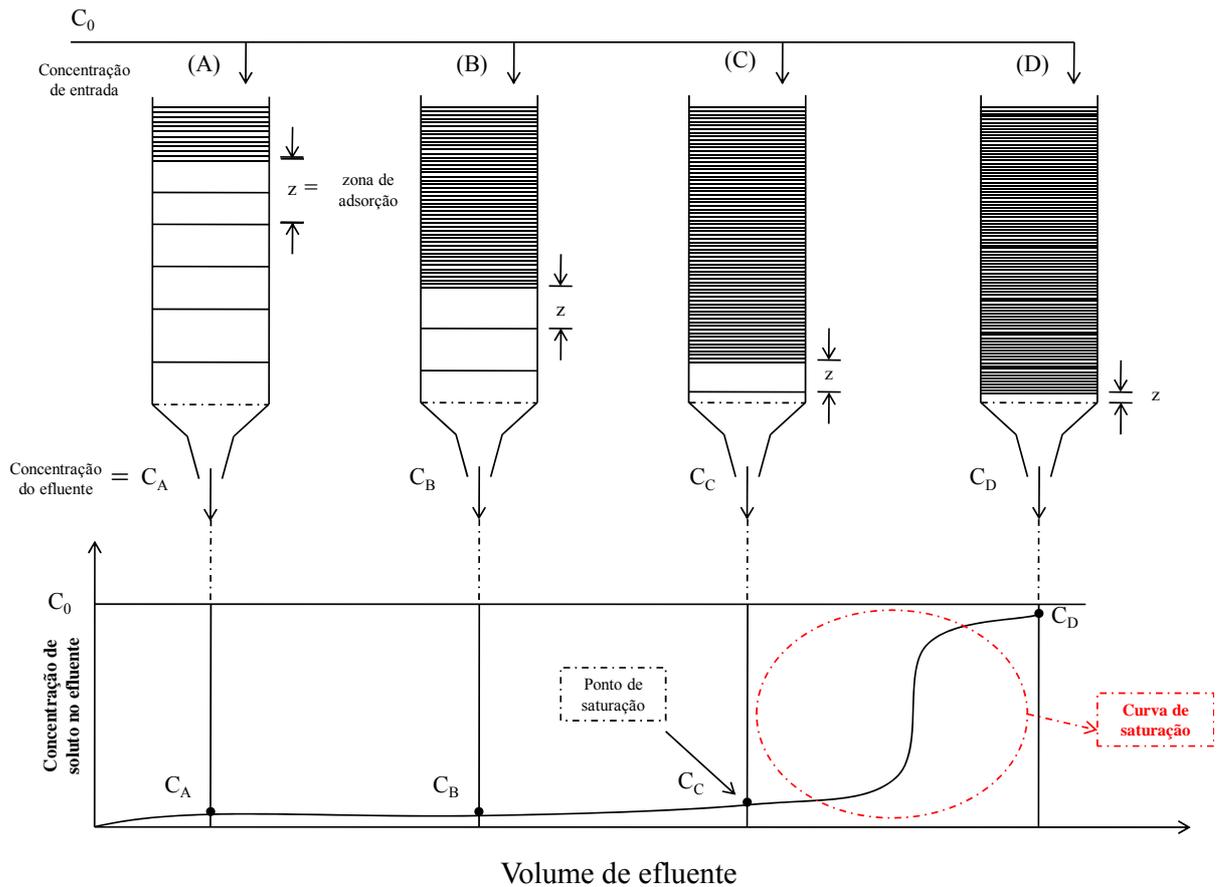


Figura 4.5: Representação da adsorção em coluna de leito fixo

No ponto C a quantidade de adsorvato no efluente sofre uma elevação abrupta alcançando um valor de concentração C_C . Este ponto é chamado de ponto de saturação ou ruptura. A partir desta condição a concentração de adsorvato no efluente sobe rapidamente e, no ponto D, atinge o valor da concentração inicial, C_0 . A curva situada entre os pontos C e D recebe o nome de curva de saturação. Esta região, em que ocorre o maior aumento da quantidade de adsorvato no efluente, é chamada de zona de transferência de massa que geralmente é definida dentro dos limites $0,05 \leq \frac{C_i}{C_0} \leq 0,95$.

O instante do surgimento da curva de saturação e o seu formato podem influenciar na operação de uma coluna de leito fixo para adsorção. Estas curvas, na maioria dos casos, aparecem em forma de “S”, entretanto, quando o processo de adsorção é infinitamente rápido podem apresentar-se em forma de degrau.

4.5.3.2 Banho finito

Outra forma para a obtenção de dados de equilíbrio é a técnica conhecida como banho finito que pode ser realizada de duas formas:

- **Primeira:** diferentes massas de carvão (M_C) são colocadas em contato com uma solução de concentração (C_0) e volume (V) fixos, sob agitação e temperatura também fixas, durante um determinado intervalo de tempo. A queda de concentração da solução, durante o intervalo de tempo considerado, indica a quantidade adsorvida na superfície do sólido. A concentração de equilíbrio (C_E) é alcançada a partir do instante em que a quantidade de adsorvato retirada da solução pelo adsorvente permanece constante, ou seja, é interrompida a transferência de massa da solução para a superfície do sólido e sua concentração de equilíbrio é medida. A massa adsorvida no equilíbrio por unidade de massa de adsorvente q_E , considerando apenas a adsorção de um adsorvato, pode ser calculada pela Equação 4.12, deduzida por simples balanço de massa entre as condições final e inicial.

$$q_E = \frac{V \cdot (C_0 - C_E)}{M_C} \quad \text{Equação 4.8}$$

- **Segunda:** uma massa fixa de adsorvente é colocada em contato com soluções de diferentes concentrações, sob agitação e temperatura fixa. Acompanha-se a queda de concentração até o equilíbrio onde é interrompida a transferência de massa. Neste ponto, a quantidade adsorvida em equilíbrio por unidade de massa de adsorvente pode ser obtida com o auxílio da Equação 4.8.

A segunda opção apresenta algumas desvantagens em termos operacionais com relação à primeira, pois, além da necessidade de maior tempo para o preparo de diferentes soluções inevitavelmente haverá a utilização de maiores quantidades de adsorvato. Por este motivo a primeira opção é a mais utilizada em testes de laboratório e foi escolhida para o levantamento dos dados de equilíbrio com o carvão ativado de babaçu.

Uma vez determinada as concentrações e as quantidades adsorvidas em equilíbrio por unidade de massa de carvão, em equilíbrio, as isotermas de adsorção podem ser construídas colocando em um gráfico os dados, C_E versus q_E .

Devido às características de variação de concentração da água produzida optou-se em utilizar emulsão sintetizada para o levantamento de dados de equilíbrio nos ensaios de adsorção. Todos os ensaios de adsorção foram realizados em frascos de vidro com 500mL de emulsão. Cada frasco foi devidamente vedado e agitado suficientemente para manter o carvão em suspensão na temperatura do laboratório, em torno de 25°C. Em intervalos de tempo pré-determinados a agitação era momentaneamente interrompida e, com auxílio de seringa de 20mL, alíquotas eram retiradas para a medida de carbono orgânico total. A Figura 4.6 mostra frascos utilizados dos testes de banho finito.



Figura 4.6: Frascos utilizados nos ensaios de adsorção em carvão ativado em banho finito.

Os dados de equilíbrio foram utilizados para a determinação dos parâmetros das isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir.

4.5.4 Teste em coluna com emulsão sintética e água produzida

A isoterma que melhor representou os dados de equilíbrio entre carvão ativado e emulsão sintetizada com óleo de produção foi utilizada na simulação dos testes em coluna. A adsorção em coluna foi avaliada utilizando a simulação desenvolvida em ambiente de programação *MathCad*® (*MathCad 13 – MathSoft, Inc.*) por BANDEIRA

(2007) e modificada no presente trabalho de tese. O desenvolvimento teórico do programa bem como as rotinas utilizadas em cada teste são mostradas ANEXO B.

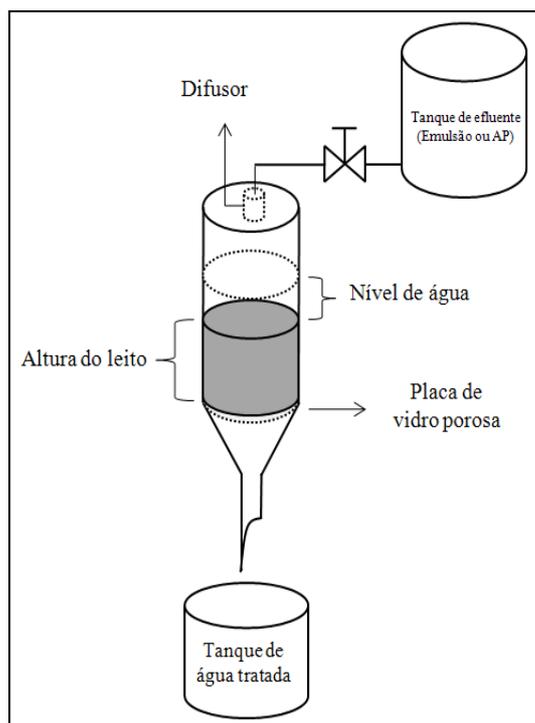
O teste de adsorção em coluna tem como objetivo avaliar a remoção de matéria orgânica dissolvida oriunda da unidade de microfiltração e também atuar com pré-tratamento para o processo de osmose inversa, como será visto no Capítulo 5.

Nos testes iniciais, utilizando carvão retirado diretamente da embalagem, foram obtidas concentrações de carbono orgânico relativamente altas na saída da coluna. Em alguns casos os valores situavam-se acima da concentração de alimentação. Foi observado nos instantes iniciais que havia carvão sendo lixiviado para o recipiente de armazenamento. Por estes motivos optou-se pré-tratar o carvão com solução de hidróxido de sódio (CHERN *et al.*, 2003), seguida de lavagem com água. A concentração de NaOH utilizada foi de 0,05mol/L.

Para cada teste de adsorção optou-se em colocar carvão sem uso na coluna. No presente trabalho não foi estudada a regeneração dos carvões, entretanto, é um teste de importante relevância. A Figura 4.7 mostra o fluxograma e a fotografia do sistema.

Nos testes foram utilizadas duas colunas de vidro: com diâmetros de 2 e 3cm e ambas com 30cm de altura e para os testes de acúmulo de efluente tratado por CAB foi utilizada uma coluna com 6cm de diâmetro e 30cm de altura.

Para os testes iniciais de adsorção em coluna, utilizou-se emulsão sintetizada apenas com iso-octano. Cabe ressaltar que não foram levantados dados de equilíbrio para o sistema de CAB e iso-octano e, para a simulação da adsorção de iso-octano, foi utilizada a isoterma obtida nos testes com emulsão sintetizada com óleo de produção.



(a)



(b)

Figura 4.7: Coluna de adsorção de compostos orgânicos. (a) Fluxograma do sistema de adsorção e (b) fotografia do sistema de adsorção

4.6 Resultados e discussão

4.6.1 Caracterização do carvão ativado de babaçu

4.6.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Diferentemente da microscopia eletrônica realizada para as membranas, para a visualização do carvão ativado de babaçu não foram necessárias as etapas de imersão em nitrogênio líquido e metalização. A Figura 4.8 mostra as fotomicrografias do carvão ativado de babaçu.

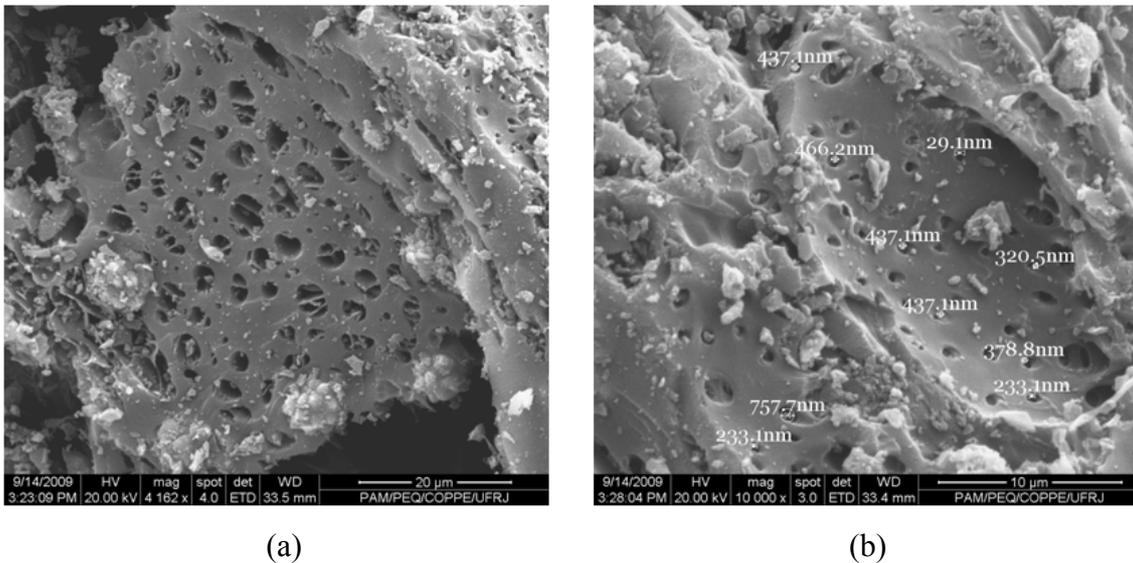


Figura 4.8: Fotomicrografia da superfície do carvão ativado de babaçu (a) ampliação de 4.160 vezes e (b) ampliação de 10.000 vezes.

Na resolução utilizada no MEV somente foi possível verificar a presença de macroporos na estrutura do carvão ativado de babaçu. Estudos indicam que o tamanho e quantidade de poros do carvão ativado é um fator que exerce forte influencia na adsorção de compostos orgânicos. Segundo LI *et al.* (2002) a presença de microporos é uma característica importante na remoção de compostos orgânicos em efluentes aquosos.

4.6.1.2 Picnometria

Antes de cada medida o CAB foi deixado durante 24h em estufa na temperatura de 60°C para a remoção de umidade. Em seguida cada amostra foi colocada sob vácuo em dessecador até atingir a temperatura ambiente do laboratório de 25°C. O valor médio obtido com as cinco medidas realizadas foi de 1,2g/cm³. Este valor encontra-se dentro da faixa da densidade de sólidos adsorventes. No ANEXO B são apresentados os dados densidade obtidos.

4.6.1.3 Medida de área superficial: adsorção de Nitrogênio

A Tabela 4.5 mostra os resultados obtidos referentes às características físicas de superfície do carvão ativado de babaçu, determinados através do ajuste da Isoterma de BET aos dados experimentais.

Tabela 4.5: Propriedades texturais do CAB

Área superficial (m ² /g)	Área total 735,3
	Microporo 617,7
	Externa 117,6
Tamanho do microporo (Å)	20,2
Volume microporoso (cm ³ /g)	0,29

Como pode ser observado na Tabela 4.5 o carvão de babaçu apresenta alta área superficial, no qual a área referente aos microporos representa aproximadamente 84% da área total do sólido. Característica relevante para sólidos utilizados como adsorventes nos processos de adsorção.

No ANEXO B encontram-se os valores obtidos na análise das propriedades texturais do carvão ativado de babaçu e o respectivo gráfico da Isoterma de BET.

4.6.1.4 Infravermelho

A Figura 4.9 apresenta o espectro de infravermelho (IV) do carvão ativado de babaçu.

De acordo com a Figura 4.9 o carvão ativado de babaçu apresenta grupos funcionais na região caracterizada por ligações do tipo C = O, C = C e C – O. Na Figura 4.1 pode-se observar que os grupos químicos associados às estas ligações químicas presentes no CAB são: anéis aromáticos, anidridos, éteres, fenóis, ácidos carboxílicos,

lactonas e quinonas. Resultados similares à espectroscopia de IV, baseado em carvão ativado preparado com casca do fruto de palmeira, podem ser encontrados no trabalho de TAM *et al.* (2008).

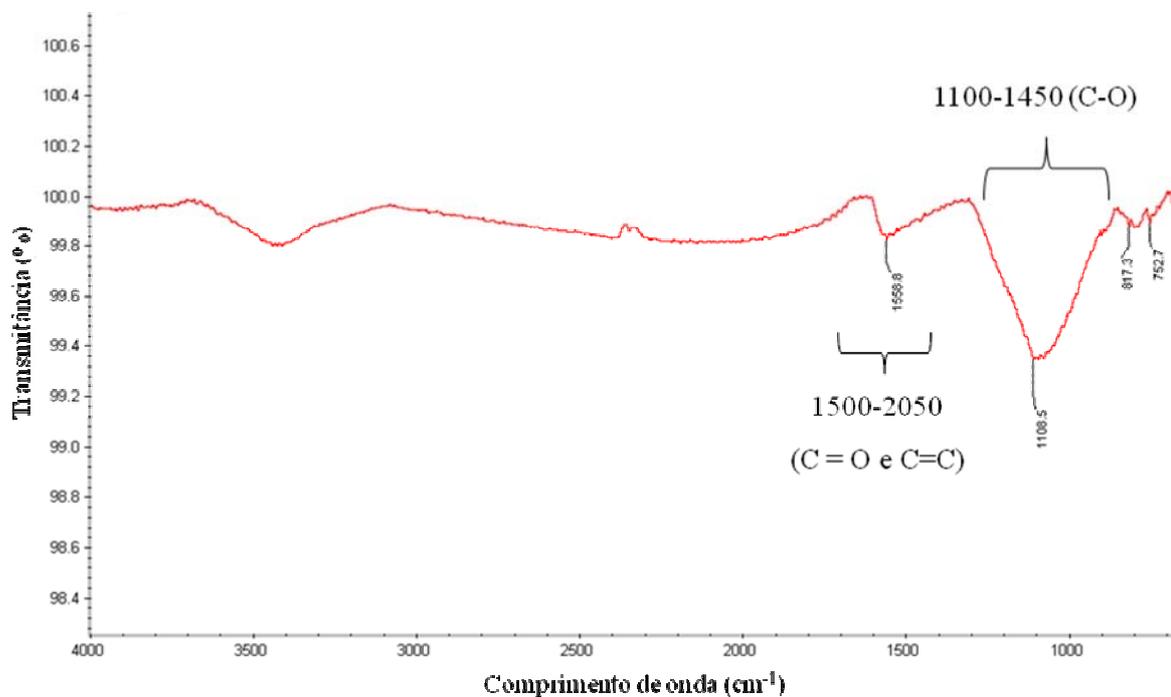
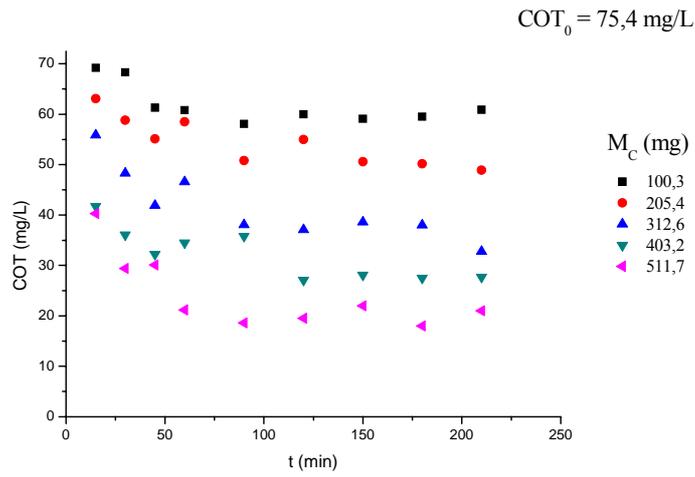


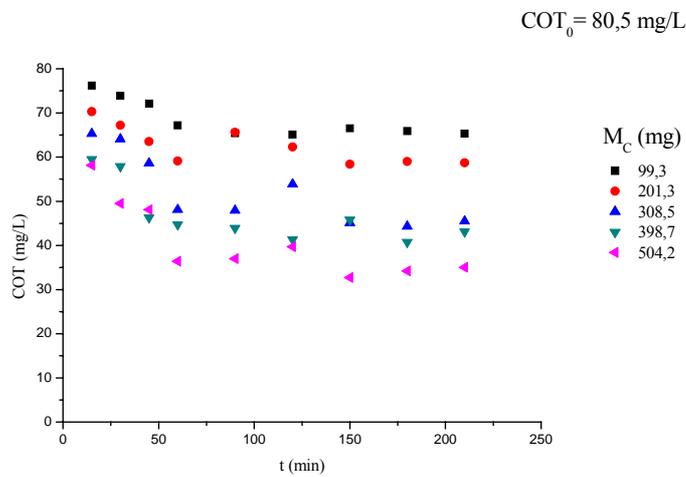
Figura 4.9: Espectroscopia de infravermelho do CAB

4.6.2 Ensaio de adsorção: banho finito

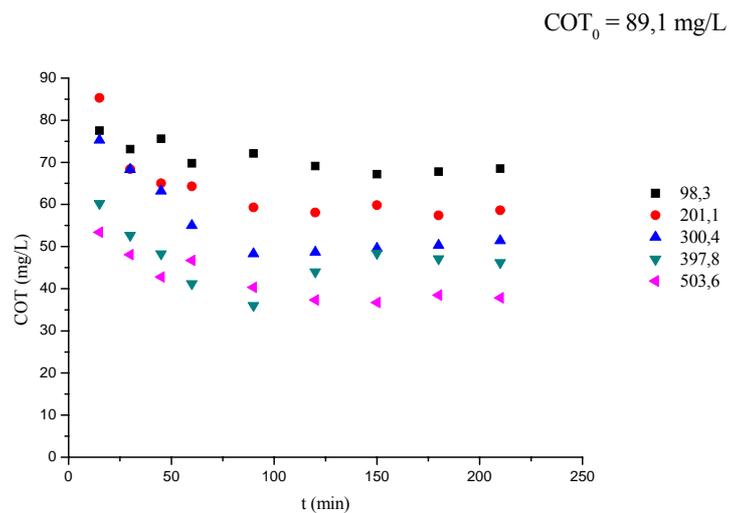
Foram realizados três ensaios de banho finito com emulsão sintetizada no laboratório com cinco frascos de vidro, todos devidamente vedados. Nos frascos procurou-se colocar massas de carvão intercaladas dentro da faixa de 100, 200, 300, 400 e 500mg de carvão. A cinética de adsorção foi acompanhada pela queda de concentração da fase aquosa. No instante em que a concentração de compostos orgânicos na emulsão não apresentava variação significativa, a concentração de equilíbrio foi lida graficamente e a quantidade adsorvida por massa de carvão, em equilíbrio com a fase líquida, foi calculada com o auxílio da Equação 4.8. Os gráficos apresentados na Figura 4.10 mostra o comportamento cinético para cada ensaio realizado, as concentrações iniciais e as massas de carvão utilizadas nos ensaios de banho finito na temperatura de 25°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.10: Ensaio de adsorção em carvão ativado utilizando banho finito. (a) ensaio 1; (b) ensaio 2; (c) ensaio 3.

Como observado na Figura 4.10 o aumento da quantidade de carvão em contato com o mesmo volume de líquido desloca no sentido descendente as curvas, ou seja, quanto maior a massa de carvão maior a quantidade adsorvida. O tempo de saturação do carvão ativado foi alcançado em torno de 120 minutos para todas as concentrações utilizadas. A Tabela 4.6 resume as concentrações de equilíbrio obtidas nos testes cinéticos bem como as quantidades adsorvidas por unidade de massa de adsorvente em equilíbrio.

Tabela 4.6: Resumo dos dados de equilíbrio da adsorção da emulsão sintética em carvão ativado de babaçu.

Ensaio 1	20	27	38	50	60
	0,074	0,094	0,121	0,184	0,376
Ensaio 2	33	41	45	58*	65
	0,047	0,050	0,058	0,056*	0,078
Ensaio 3	38	46	50	58	69
	0,051	0,054	0,065	0,077	0,102

* Ponto experimental não utilizado

	C_E (mg/L)		q_E (mg/mg)
--	-----------------	--	------------------

A representação dos dados de equilíbrio foi avaliada pelas isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir. Esta etapa teve como objetivo selecionar a isoterma que será utilizada para a simulação da coluna de adsorção. A Tabela 4.7 mostra os valores dos parâmetros obtidos e os respectivos coeficientes de correlação.

Como pode ser observado na Tabela 4.7 e pela análise dos dados de equilíbrio do sistema de adsorção, carvão ativado de babaçu e emulsão sintetizada com o óleo de produção, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. O modelo de Langmuir apresentou valores negativos para os Ensaio 1 e 3. Estes valores são incompatíveis, pois q_m representa a quantidade de massa adsorvida para a formação da monocamada e b , o parâmetro de interação entre adsorvente-adsorvato. Por estes motivos o modelo de Freundlich foi escolhido para o estudo de adsorção em coluna.

Tabela 4.7: Parâmetros das Isotermas de Freundlich e Langmuir

Isoterma T = 25°C	Parâmetro	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Langmuir	b (L/mg)	-0,003	0,016	-0,002
	q _m (mg/mg)	-0,979	0,132	-0,477
	R ²	0,941	0,742	0,933
Freundlich	K (mg/mg)(L/mg) ^{1/n}	0,001	0,003	0,0006
	1/n	1,35	0,78	1,22
	R ²	0,884	0,949	0,947

Para efeitos de cálculo os valores finais dos parâmetros, $1/n$ e K , da Isoterma de Freundlich foram considerados como a média obtida dos três ensaios, ou seja:

$$\frac{1}{n} = 1,12 \text{ e } K = 0,0016$$

4.6.3 Teste em coluna com carvão ativado de babaçu

4.6.3.1 Teste com iso-octano

Antes da avaliação experimental, a adsorção do iso-octano foi simulada. A rotina computacional desenvolvida para a simulação da adsorção que encontra-se no ANEXO B. A Tabela 4.8 apresenta as condições iniciais utilizadas na simulação de adsorção de iso-octano em coluna com carvão ativado de babaçu, enquanto a Figura 4.11 mostra a simulação da curva de saturação para a adsorção em questão e os dados experimentais correspondentes a concentração de iso-octano e a variação de vazão de entrada da coluna.

Tabela 4.8: adsorção de iso-octano em CAB

Altura do leito	3 cm
Diâmetro do leito	3 cm
Volume do leito	21,2 cm ³
Volume de carvão	10,8 cm ³
Porosidade do leito	0,49
Concentração inicial	23,7 mg/L
Vazão de alimentação*	5 L/h

*Utilizada no programa de simulação

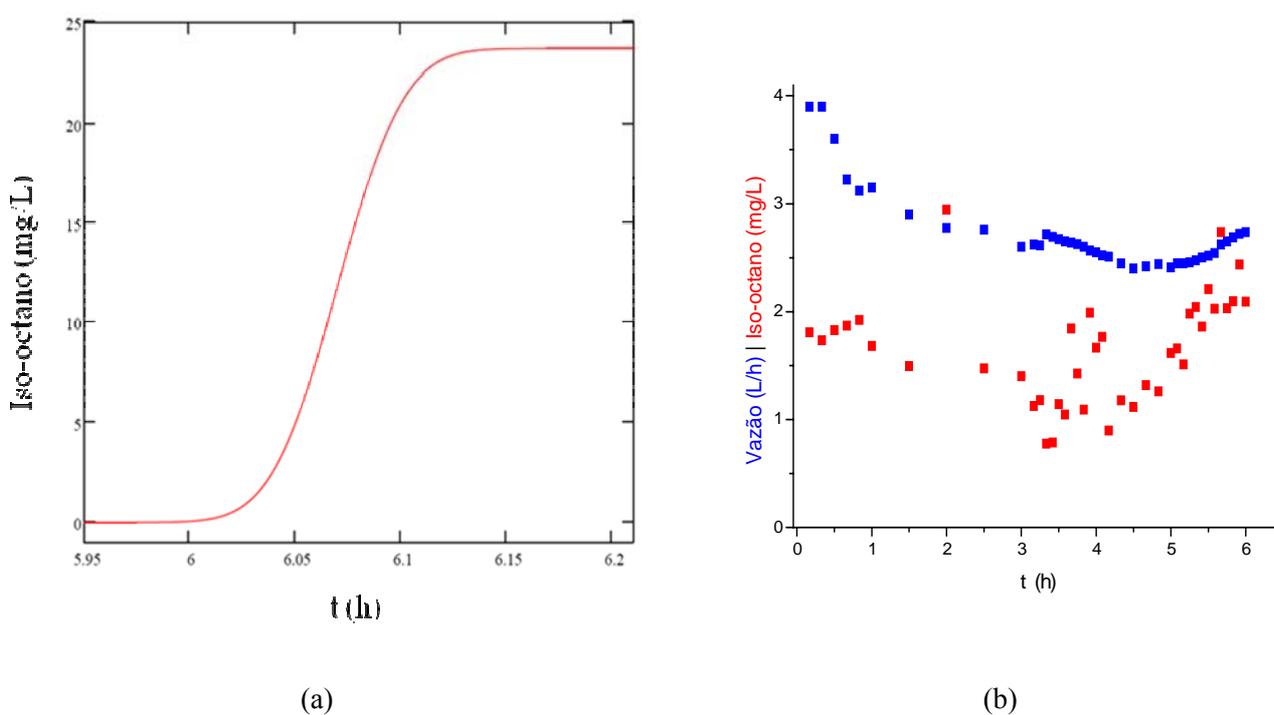


Figura 4.11: Adsorção de iso-octano em coluna de CAB. (a) Simulação da curva de saturação e (b) Dados experimentais: concentração do percolado e vazão de alimentação.

Durante o experimento foi constatado que vazões acima de 3,5L/h provocavam inundação da coluna e, por este motivo, a vazão foi reduzida como mostrado na Figura 4.11. Analisando os resultados experimentais se verifica nos instantes iniciais a presença de quantidades residuais de iso-octano e/ou carvão lixiviado em torno de 2mg/L. Mesmo não observada a completa saturação do leito, nota-se que decorridas 4 a 6h há uma leve elevação na concentração, indicando o início da curva de saturação com

o ponto de ruptura, como também é observado no gráfico de simulação. A água utilizada no preparo da emulsão foi analisada e apresentou concentração de COT em torno de 1mg/L.

Após o teste de coluna com carvão ativado e iso-octano, a coluna de vidro de 3cm de diâmetro foi substituída pela de 2cm. A altura do leito utilizada foi de 5cm. Devido ao fato de vazões de alimentação acima de 3,5L/h provocarem inundações optou-se em trabalhar com vazões menores nos testes de coluna com emulsão e água produzida, aumentando assim o tempo de residência do líquido no leito.

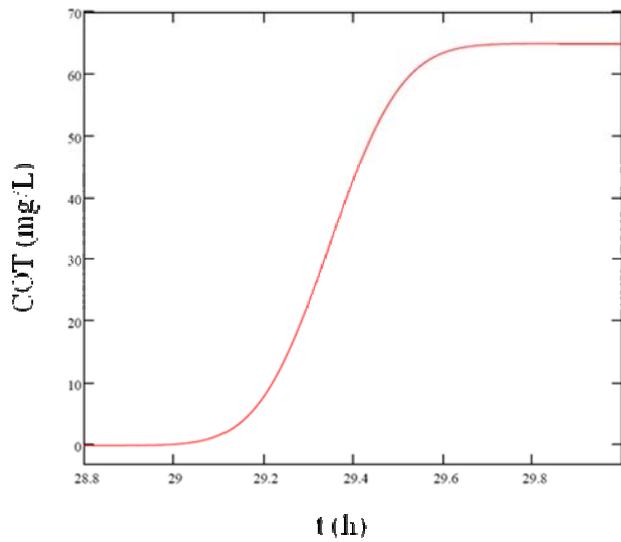
4.6.3.2 Teste com emulsão sintética e água produzida microfiltrada

Foram realizados três testes em coluna: dois com a emulsão sintetizada microfiltrada e um com água produzida microfiltrada. A Tabela 4.9 apresenta os dados relativos ao primeiro teste em coluna com emulsão sintetizada e a Figura 4.12 compara a simulação da adsorção em coluna com os respectivos dados experimentais.

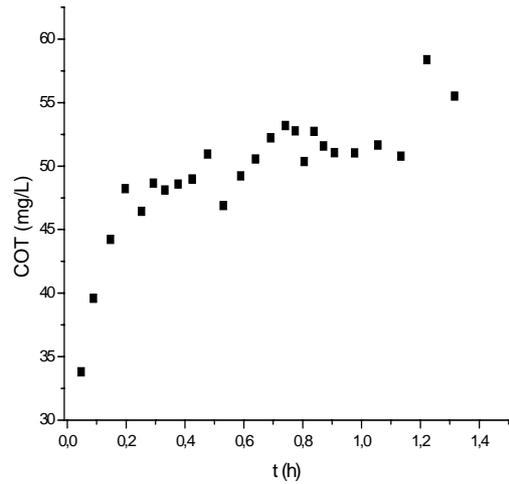
Tabela 4.9: Parâmetros da adsorção da emulsão sintética em coluna de CAB.

Características	1º e 2º ensaios
Volume do leito	15,7 cm ³
Volume de carvão	9,3 cm ³
Porosidade do leito	0,41
Concentração inicial	65 mg/L
Vazão de alimentação*	1,1 L/h

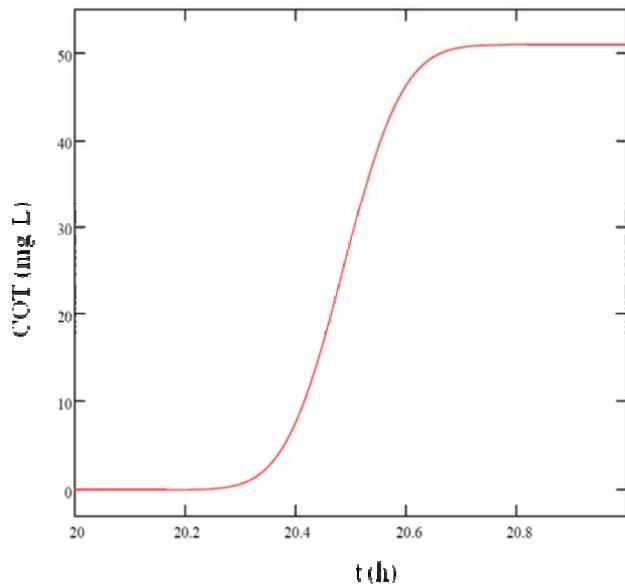
*Valor médio



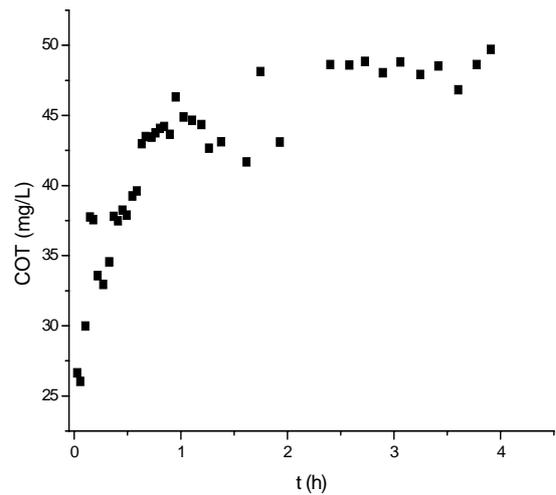
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.12: Adsorção de emulsão sintética em coluna de CAB. (a) Simulação da curva de saturação – 1º ensaio; (b) Concentração do efluente em função do tempo do 1º ensaio; (c) Simulação da curva de saturação – 2º ensaio; (d) Concentração do efluente em função do tempo do 2º ensaio.

Nos testes de adsorção de emulsão em coluna, notou-se o aumento da concentração logo nos instantes iniciais, indicando que a adsorção de óleo de produção emulsionado é um processo rápido e que utilizando os dados de equilíbrio de adsorção, a simulação não representou o comportamento observado.

4.6.3.3 Teste com água produzida

Para monitorar as concentrações iniciais de COT na saída da coluna a vazão de entrada foi reduzida. A Tabela 4.11 resume os parâmetros de adsorção de óleo presente em água produzida microfiltrada e a Figura 4.13 mostra a simulação e os dados obtidos experimentalmente.

Tabela 4.11: parâmetros de adsorção de COT

Volume do leito	15,7 cm ³
Volume de carvão	8,7 cm ³
Porosidade do leito	0,45
Concentração inicial	50,5 mg/L
Vazão de alimentação	0,79 L/h

*Valor médio

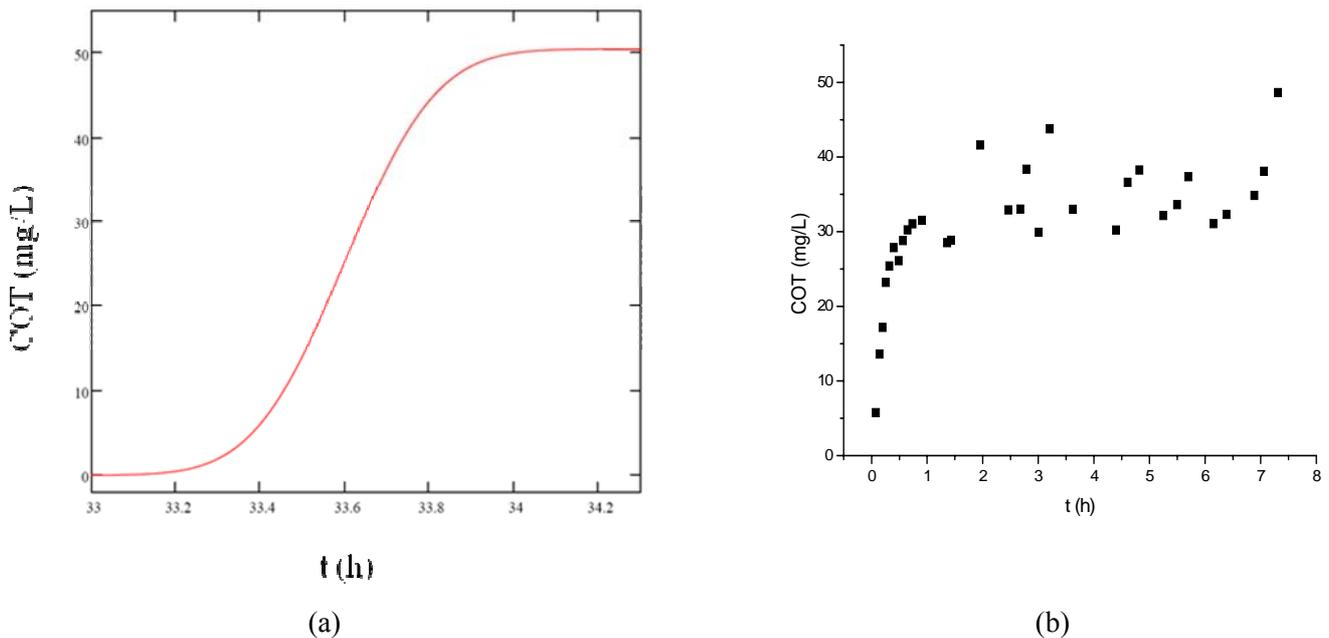


Figura 4.13: (a) simulação da adsorção de óleo presente na água produzida e (b) dados experimentais referentes à 2ª adsorção de emulsão em coluna

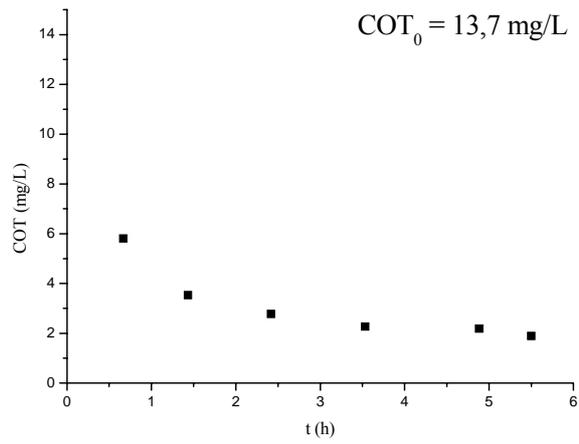
Como pode ser observado nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13, para as concentrações estudadas, a curva de saturação é atingida praticamente nos primeiros 60 minutos de teste, apresentando fortes desvios com relação às suas respectivas simulações. Essa rápida formação das curvas de saturação está associada ao baixo gradiente de

concentração, provavelmente, causado por transporte lento das moléculas da solução para a fase sólida microporosa, responsável pela maior capacidade adsorviva do CAB, como pode ser visto na Tabela 4.5 pela análise de BET. Este transporte lento faz com que as espécies que teoricamente deveriam ser adsorvidas, percorram o leito no sentido descendente de forma mais rápida, o que leva a formação da curva de saturação. Resultados similares referente às curvas de saturação foram obtidos por AHMAD *et al.* (2010) para a adsorção de azo corante e TAM *et al.* (2008) em adsorção de azul de metileno. Em ambos os trabalhos foram utilizados carvão ativado granular em coluna de leito fixo.

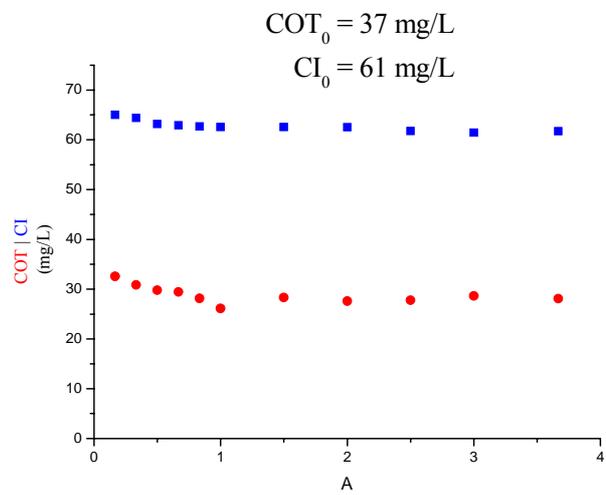
4.6.3.4 Adsorção de orgânicos da água produzida

Foram realizados testes de adsorção de água produzida e de emulsão sintética para posteriores avaliações na unidade de osmose inversa. Nesta etapa foi utilizada uma coluna de vidro de 6cm de diâmetro e 30cm de altura. A Figura 4.14 mostra os perfis de concentração de COT na saída da coluna para a emulsão sintética e para a água produzida.

Para emulsão sintética houve redução de 84% de COT, reduzindo a concentração de carbono orgânico total para valores em torno de 2 mg/L. Entretanto, para a água produzida, em termos de COT houve redução de 24% atingindo a concentração final de 28mg/L. A concentração de carbono inorgânico permaneceu praticamente inalterada em valores próximos de 60 mg/L, valores estes que são muito elevados e indicam que a adsorção em carvão não está sendo eficiente para a remoção dos componentes presentes da água produzida. O maior teor de CI na água produzida também indica que o processo de osmose inversa pode ser a melhor opção para o enquadramento do efluente visando o seu reúso.



(a)



(b)

Figura 4.14: Adsorção da emulsão sintética (a) e da água produzida (b) em coluna de carvão ativado.

CAPÍTULO 5

OSMOSE INVERSA

Neste Capítulo serão abordados os aspectos teóricos que envolvem o processo de Osmose Inversa (OI). Uma revisão da literatura com relação ao tratamento de água, especialmente para água produzida, será apresentada e discutida. Por fim, os resultados obtidos serão avaliados e discutidos.

5.1 Introdução

Osmose é o fenômeno natural que ocorre quando duas soluções de concentrações diferentes são separadas por uma membrana seletiva que permite a passagem apenas de determinadas moléculas (CATH *et al.*, 2006). Neste sentido, haverá uma movimentação de líquido (solvente) do meio menos concentrado para o mais concentrado, a fim de equilibrar as concentrações em cada lado. Uma vez atingido este estágio diz-se que foi alcançado o equilíbrio osmótico. A Figura 5.1 exemplifica esquematicamente o fenômeno de osmose.

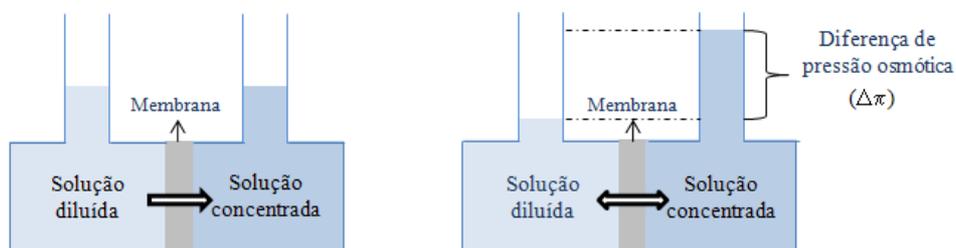


Figura 5.1: Fenômeno de osmose

Na Figura 5.1 $\Delta\pi$ é diferença de pressão osmótica.

Como o próprio nome introduz, a Osmose Inversa (OI) consiste em inverter o sentido osmótico natural e, para que isto ocorra, são necessárias diferenças de pressão que podem variar dentro da faixa de 15 a 80bar. A OI é o processo de separação com membrana que utiliza uma membrana densa (sem poros) e, por este motivo, é indicada para separação de moléculas orgânicas de baixa massa molar e sais inorgânicos (FRITZMANN *et al.*, 2007). A Figura 5.2 ilustra o fenômeno da osmose inversa.

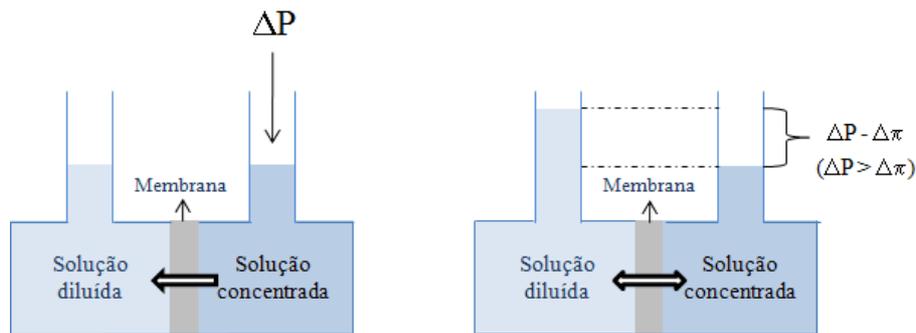


Figura 5.2: Fenômeno de osmose inversa

O fenômeno osmótico é conhecido há mais de um século. No ano de 1850, Pfeffer, Traube e outros pesquisadores estudaram o fenômeno osmótico com membranas animais, entretanto, somente décadas mais tarde, no ano de 1931, o processo foi patenteado como um método de dessalinização de água. No ano de 1959, Reid e Breton, mostraram que membranas de acetato de celulose, que possuem baixo custo de produção, poderiam realizar a dessalinização de águas salobras e marinhas, porém, o fato destas membranas possuírem espessuras que variavam entre 5 e 20 μm provocava alta resistência a transferência de componentes e baixo fluxo permeado, levando à aplicações de altas diferenças de pressão, o que acarretava em maior gasto energético (BAKER, 2004). No início da década de 1960, o desenvolvimento da técnica de inversão de fases para o preparo da membrana por Loeb e Sourirajan (BAKER, 2004) tornou possível a obtenção de membranas anisotrópicas, constituídas de uma fina região densa e de uma região mais espessa e porosa, e a obtenção de fluxos permeados mais elevados, mantendo a retenção elevada para as substâncias dissolvidas. Este desenvolvimento propiciou a utilização industrial dos processos de separação com membranas na dessalinização e em outros processos de separação.

Atualmente, as membranas de OI utilizadas comercialmente são formadas basicamente por acetato de celulose, amidas aromáticas e sulfonadas. Como as membranas de osmose inversa são confeccionadas para retenção de moléculas de baixa massa molar, é desejável que possuam, no mínimo, três características para um bom desempenho:

1. **Resistência térmica:** quando polímeros são submetidos a variações de temperatura sua mobilidade segmental é afetada e, como consequência, haverá uma maior passagem de substâncias indesejáveis acarretando em perda de seletividade;
2. **Resistência química:** membranas de osmose inversa são suscetíveis a ataques químicos de substâncias oxidantes, como as originadas pelo cloro livre (ClO) que podem degradar as membranas, causar perda de seletividade e aumento da frequência de reposição;
3. **Resistência mecânica:** como membranas de osmose inversa são submetidas à grandes diferenças de pressão a estabilidade mecânica é requerida para que não hajam rupturas e/ou fissuras.

Dados do BCC *Research* indicam que o mercado atual que envolve plantas industriais de osmose inversa é cerca de 2,5 bilhões de dólares, com expectativa de crescimento de aproximadamente de 30% para o ano de 2014, podendo chegar ao patamar de 4 bilhões de dólares.

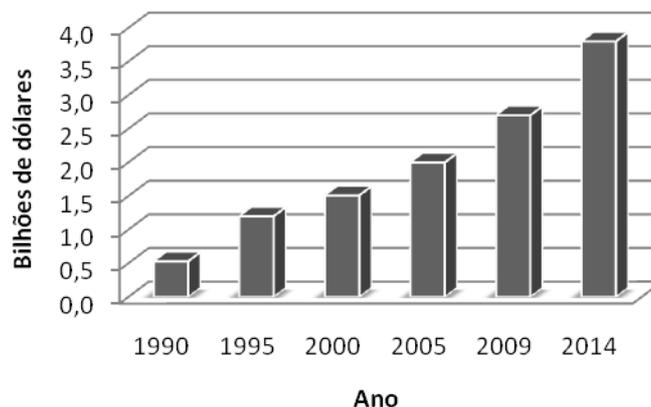


Figura 5.3: Evolução do mercado da osmose inversa. Fonte: BCC *Research*.

As aplicações do processo de osmose inversa são amplas, podendo ser destacado (HABERT *et al.*, 2006; CATH *et al.*, 2006):

- Dessalinização de águas;
- Tratamento de efluentes urbanos;

- Produção de água ultrapura para indústria eletrônica;
- Produção de água potável para reúso;
- Processamento de alimentos;
- Tratamento de água oleosas;

5.2 Transporte de massa em membranas de osmose inversa

Na osmose inversa o transporte de espécies segue o modelo de solução-difusão no qual as moléculas são solubilizadas no material da membrana e difundem até o lado de menor potencial, onde ocorre a desorção para a corrente fluida.

Como visto anteriormente, para que ocorra o transporte nas membranas de OI é necessário vencer uma barreira potencial causada pela pressão osmótica, que varia com a temperatura, concentração da solução e natureza de cada composto presente na solução. A Equação 5.1 descreve o transporte de solvente nas membranas de osmose inversa para uma solução.

$$J_p = L_p \cdot (\Delta P - \Delta \pi) \quad \text{Equação 5.1}$$

Na Equação 5.1 L_p representa a permeabilidade hidráulica da membrana, ΔP a diferença de pressão hidrostática e $\Delta \pi$ a diferença de pressão osmótica através da membrana. As seguintes situações são particularmente importantes:

- $\Delta P < \Delta \pi$: quando a diferença de pressão hidrostática é menor que a osmótica há a passagem de solvente para o meio mais concentrado, ocorrendo o fenômeno da osmose direta;
- $\Delta P = \Delta \pi$: quando os valores de diferença de pressão são iguais há o equilíbrio osmótico e não ocorrendo transporte de substâncias;
- $\Delta P > \Delta \pi$: quando o valor da pressão hidrostática excede o da pressão osmótica o fluxo é no sentido inverso da osmose constituindo o fenômeno da osmose inversa.

O fluxo de soluto pode ser descrito pela Equação 5.2:

$$J_S = B \cdot (C_{S_A} - C_{S_P}) \quad \text{Equação 5.2}$$

Onde J_S é o fluxo de soluto através da membrana, B é a permeabilidade do soluto, C_{S_A} e C_{S_P} são as concentrações do soluto na alimentação e permeado, respectivamente (BAKER, 2004).

De maneira geral, para membranas hidrofílicas, a concentração de soluto no permeado é muito menor comparada à da alimentação e desta forma a Equação 5.2 pode ser assim rescrita:

$$J_S = B \cdot C_{S_A} \quad \text{Equação 5.3}$$

Como descrito pelas equações 5.1 e 5.3, a força motriz que promove o fluxo de solvente é relacionada a diferença de pressão, enquanto a diferença de concentração está relacionada ao fluxo de soluto. Este fato revela que ao aumentar a diferença de pressão através da membrana haverá uma maior passagem de solvente através da membrana e, conseqüentemente, redução da concentração de soluto na corrente de permeado, ou seja, a seletividade da membrana aumenta com a diferença de pressão aplicada.

A seletividade pode ser medida de diferentes formas, entretanto, para os PSM que utilizam o gradiente de pressão como força motriz, o coeficiente de rejeição é preferencialmente utilizado (Equação 2.1).

A concentração de soluto na corrente de permeado pode ser escrita da seguinte forma:

$$C_{S_P} = \rho \cdot \frac{J_S}{J_P} \quad \text{Equação 5.4}$$

Onde ρ é a densidade do solvente. Considerando $R = 100 \cdot \left(1 - \frac{C_{S_P}}{C_{S_A}} \right)$ e

substituindo as equações 5.1 e 5.3, tem-se:

$$R = 100 \cdot \left[1 - \frac{\rho \cdot B}{L_p (\Delta P - \Delta \pi)} \right] \quad \text{Equação 5.5}$$

A Equação 5.5 mostra que a rejeição ao soluto aumenta com a diferença de pressão através da membrana e diminui com a densidade do solvente.

Os principais efeitos dos parâmetros de operação para permeação de soluções aquosas de cloreto de sódio através de membrana comercial de osmose inversa (SW30, *Dow Chemical*) são mostrados nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 (BAKER, 2004). A Figura 5.4 mostra a variação de fluxo e rejeição com a diferença de pressão aplicada para a permeação de uma solução aquosa de NaCl 3,5% na temperatura de 25°C.

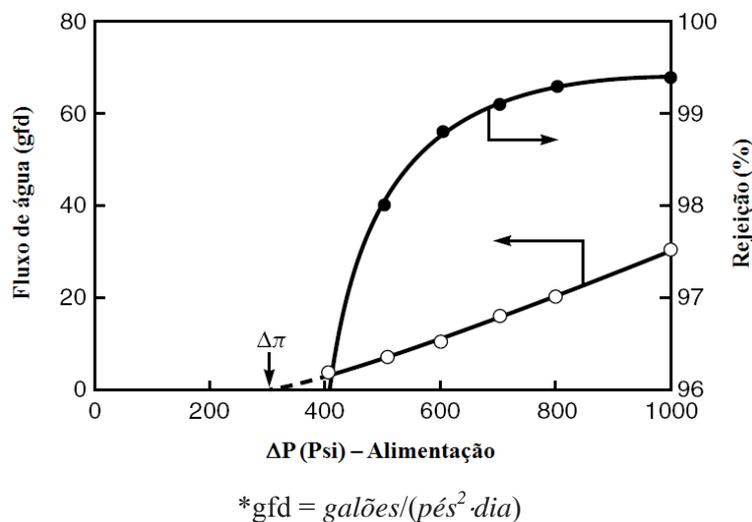


Figura 5.4: Variação fluxo de permeado e rejeição salina em função da diferença de pressão através da membrana (ΔP). Fonte: BAKER, 2004.

Como observado na Figura 5.4, para pressões muito próximas de 350psi o fluxo de água é praticamente zero e, a partir deste valor, aumenta linearmente com a diferença de pressão aplicada, conforme descrito pela Equação 5.1. Já a rejeição salina aumenta com a diferença de pressão através da membrana, alcançando patamares acima de 99%.

A Figura 5.5 mostra a variação do fluxo permeado de água e rejeição salina em função do aumento da concentração de NaCl na solução de alimentação, mantendo a diferença de pressão através da membrana e a temperaturas fixas em 1.000psi e 25°C, respectivamente.

A pressão osmótica pode ser calculada pela Equação de Van't Hoff

$$\pi = C \cdot R_g \cdot T$$

Equação 5.6

Onde π é a pressão osmótica, R_g é constante universal dos gases e T a temperatura que se encontra a solução de concentração C.

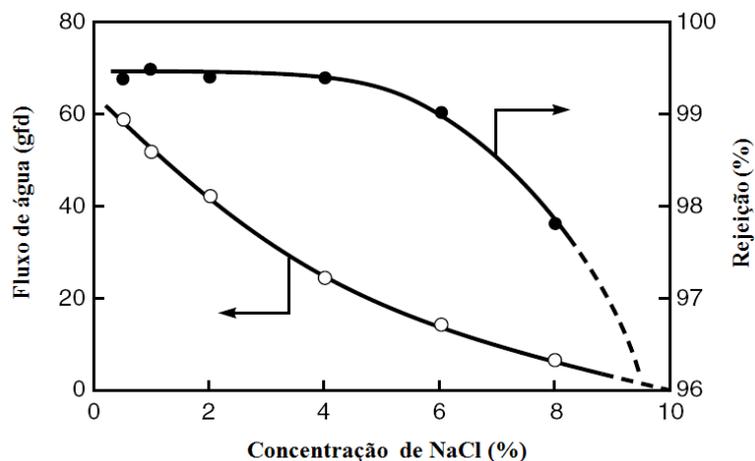


Figura 5.5: Variação fluxo de permeado e rejeição salina com concentração de soluto na alimentação (NaCl). Fonte: BAKER, 2004.

Como descrito na Equação 5.6, a pressão osmótica aumenta com a concentração do soluto, reduzindo o fluxo permeado de água, como mostrado na Figura 5.5. A rejeição salina diminui como consequência da redução do fluxo permeado de água.

A Figura 5.6 mostra o efeito da temperatura na permeação de uma solução 3,5% de NaCl, utilizando uma diferença de pressão de 1.000psi. A permeação da água e do sal são processos ativados e aumenta com a temperatura. Entretanto, o fluxo de soluto é

mais sensível ao efeito da temperatura, fazendo que a rejeição salina apresente uma leve queda.

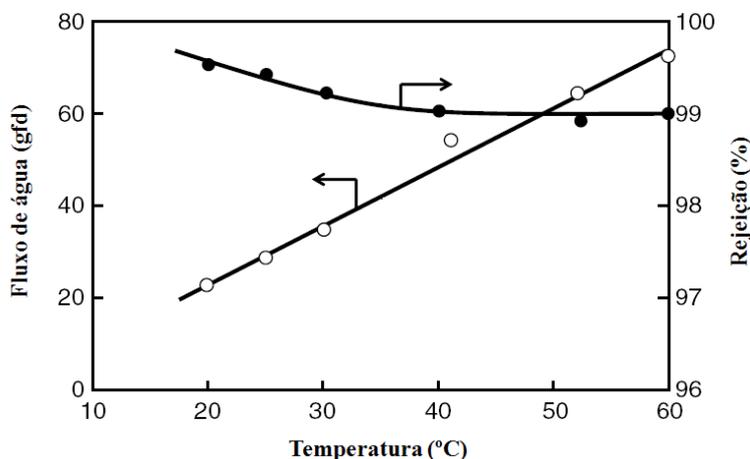


Figura 5.6: Variação do fluxo de permeado e rejeição salina com a temperatura de operação.

Fonte: BAKER, 2004.

5.3 Demanda de Energia, Pré-tratamento e Limpeza do processo de OI

A dessalinização de água é uma alternativa potencial para minimizar os efeitos causados pela insuficiência de recursos hídricos. Segundo FRITZMANN *et al.* (2007) as principais tecnologias de dessalinização são os processos térmicos (*Multi-Stage Flash distillation – MSF*) e os PSM. A maior quantidade plantas de dessalinização baseada em processos térmicos é encontrada em países do Oriente Médio onde há grande disponibilidade de combustível fóssil. A desvantagem dos processos térmicos é o alto consumo energético que, em tempos de aquecimento global não é atrativo ambientalmente, pois geram gases que poluem o meio ambiente e contribuem para a elevação da temperatura do Planeta. A eletrodialise e a nanofiltração são PSM utilizados em processos de dessalinização. Entretanto, o processo de OI representa a maior parcela de uso dos PSM em dessalinização e, de maneira geral, comparado aos processos térmicos, necessita de menor energia para realizar a separação desejada. A Tabela 5.1 apresenta de forma resumida a comparação da demanda energética entre os processos de osmose inversa e destilação.

Tabela 5.1: Comparação entre OI e Destilação em relação à quantidade de água tratada

	DESTILAÇÃO	OSMOSE INVERSA
Consumo de energia térmica (kWh/m ³)	12	-
Consumo de energia elétrica (kWh/m ³)	35	0,4 - 7
Teor de sais da alimentação (g/L)	30 - 100	1,0 - 45

Fonte: FRITZMANN *et al.*, 2007.

Como se pode observar na Tabela 5.1, o consumo energético por volume de água tratada é bem mais acentuado no processo de destilação. Porém, este possui a capacidade de tratar correntes com concentrações salinas relativamente elevadas.

Segundo DARWISH *et al.*, (2000) a questão do consumo energético é determinante na escolha de um processo de separação. Além de menor consumo energético, a osmose inversa viabiliza o acoplamento da utilização de fontes alternativas de energias como gravitacional e eólica (FADIGAS *et al.*, 2009).

Para minimizar os efeitos que causam perda de fluxo, redução da seletividade e degradação das membranas é comum pré-tratar a corrente de alimentação antes de submetê-la à unidade de OI. O pré-tratamento da corrente de alimentação pode ser realizado por métodos físicos, químicos e biológicos (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009).

Os métodos físicos geralmente são utilizados para a separação de substâncias de tamanho relativamente elevado. Já os químicos têm a importância focada na prevenção de formação de incrustações e precipitação de sais na membrana, que podem provocar perda de fluxo (FRITZMANN *et al.*, 2007).

A atividade biológica está relacionada a presença de microorganismos na corrente de alimentação, que podem aderir à membrana formando biofilme e

umentando a resistência à permeação dos componentes. Dependendo de sua natureza e intensidade a bioincrustação pode levar a degradações irreversíveis da membrana (KIM *et al.*, 2010). Para diminuir a presença de microorganismos na corrente de alimentação é comum realizar pré-tratamento à base de cloro livre. Como as membranas poliméricas são altamente sensíveis a cloro livre é necessário um outro estágio de pré-tratamento para remover o cloro livre residual.

Como a inserção de mais uma unidade de pré-tratamento implica em custos adicionais atualmente encontra-se em elevado nível de estudo e desenvolvimento a síntese de membranas resistentes a cloro livre. Nos trabalhos de SHINTANI *et al.* (2007), PAUL *et al.* (2008), RAMOS (2008), SHINTANI *et al.* (2009) e KIM *et al.* (2010) foi estudado a síntese de membranas de OI com resistência à substâncias oxidantes.

Além dos pré-tratamentos se desenvolvem procedimentos para a limpeza periódica das membranas. Dentre os métodos mais recentes, pesquisa-se a retrolavagem com membranas de osmose inversa, técnica também conhecida como choque osmótico, retrolavagem osmótica ou osmose direta com alta salinidade. Esta técnica consiste em submeter à corrente de alimentação uma solução salina de alta concentração tal que, sobreponha a pressão osmótica existente na interface membrana-solução, para provocar o fluxo do solvente, no caso a água, do permeado para a alimentação. A Figura 5.7 exemplifica o fenômeno de retrolavagem em membranas de osmose inversa e seus efeitos. Segundo AVRAHAM *et al.* (2006) o fato de a membrana não tolerar pressões mais elevadas no lado do permeado inviabiliza realização de retrolavagem da forma tradicional, como nas membranas porosas de microfiltração e ultrafiltração. Para a retrolavagem em membranas de OI LIBERMANN *et al.* (2005) sugerem uma solução de cloreto de sódio 25%. Os pesquisadores identificaram quatro efeitos nos segundos iniciais após a aplicação da retrolavagem: 1) Descolamento da camada incrustada; 2) Arraste da camada incrustada; 3) Remoção de microcristais depositados na superfície da membrana; e 4) Bio-choque osmótico.

Dentre os efeitos observados o quarto e último possui uma importância particular. O choque osmótico, causado pela solução salina de alta concentração,

promove a desidratação e posterior morte de microorganismos, como bactérias e fungos, que se encontram aderidos à superfície da membrana e provocam perdas de fluxo, seletividade e degradação das membranas. Atualmente, a prevenção do crescimento de microorganismos na superfície da membrana é realizada a base de biocidas. Por este motivo, a retrolavagem osmótica, aparece como uma alternativa potencial de substituição destes reagentes químicos, oferecendo vantagem econômica, pela não aquisição dos mesmos, e ambiental devido à eliminação de descarte final de efluente.

A retrolavagem osmótica vem sendo realizada em algumas plantas industriais e é aplicada, geralmente, uma vez por dia, a cada cinco dias de operação no tratamento de água salobra e os resultados mostram, mesmo para membranas com longos períodos de uso e operação, redução da perda de carga e maior rejeição salina (FRITZMANN *et al.*, 2007).

Alguns fabricantes de membranas de osmose inversa como *DOW*, Hydranautics, e Toray realizaram testes de retrolavagem, recomendando sua implementação (LIBERMANN *et al.*, 2005). A seguir, encontram-se algumas vantagens oferecidas na utilização da retrolavagem em membranas de OI: operação sem interrupção do processo; alta eficiência; baixo custo; facilidade de implementação em plantas que se encontram em operação; redução de aquisição de produtos de limpeza e; redução da frequência de reposição das membranas.

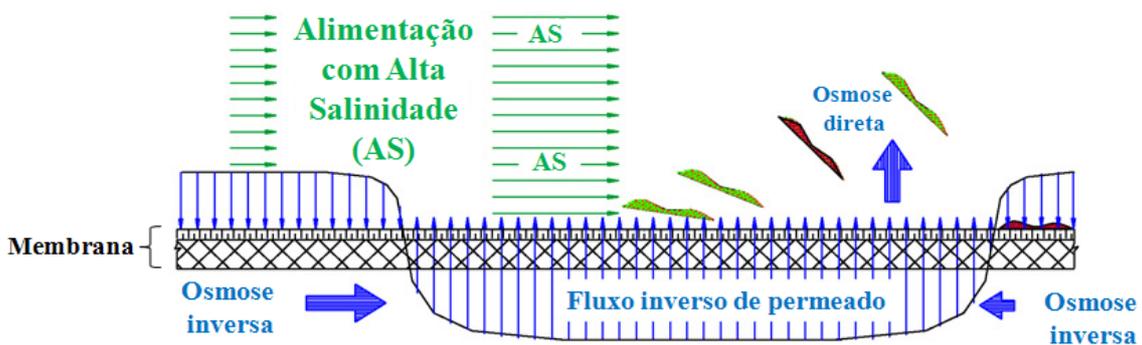


Figura 5.7: Fenômeno da retrolavagem osmótica

MI *et al.* (2010) avaliaram a eficiência da osmose direta como método de limpeza e recuperação de fluxo de permeado utilizando alginato de sódio como modelo

de matéria orgânica incrustante em membranas de acetato de celulose e poliamida. Os pesquisadores utilizaram uma solução com 4 molar de cloreto de sódio em velocidades tangenciais diferentes para a limpeza das membranas. O resultado do trabalho mostrou que foi possível recuperar, operando com velocidade de 21cm/s durante 15 minutos, cerca de 98% do fluxo original, colocando a osmose direta como um método eficiente para a limpeza das membranas.

Atualmente é observada na literatura a tendência em consolidar a osmose direta como um método de retrolavagem e recuperação do desempenho das membranas, tendo como principais objetivos minimizar aquisição e utilização de reagentes químicos.

Existem diversos outros métodos de limpeza das membranas de OI e de pré-tratamento da corrente de alimentação, mas a descrição destes métodos foge ao escopo deste trabalho.

5.4 Revisão da literatura: tratamento de efluentes oleosos e água produzida por OI

A crescente necessidade de recursos hídricos, acompanhado pelo avanço tecnológico no tratamento de efluentes oleosos, em especial a água produzida, torna o processo de dessalinização uma alternativa potencial para o fornecimento de água principalmente para reúso e irrigação (MELO *et al.*, 2010).

MURRAY-GULDE *et al.*, (2003) avaliaram o processo de OI no tratamento de água produzida com o propósito de reúso e aplicação em irrigação, comparando a qualidade da água com os padrões requeridos para irrigação. O processo de OI foi eficiente para diminuição de condutividade da água, acima de 96%, e redução da concentração de substâncias solúveis, como hidrocarbonetos, na faixa de 83 a 100%. Porém, houve a detecção de boro acima de níveis aceitáveis para irrigação. Os autores apontam o controle do pH da água produzida como o principal fator que influencia a eficiência de separação específica de boro.

A água produzida é composta por elevadas concentrações de sais e para utilização em irrigação utiliza-se a razão de adsorção de sódio (SAR – *Sodium*

Adsorption Ratio) como indicador de fitossensibilidade. Segundo SIRIVEDHIN *et al.*, (2004), a SAR é expressa pela seguinte equação:

$$SAR = \frac{[Na^+]}{\sqrt{[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]}} \quad \text{Equação 5.7}$$

Onde $[Na^+]$, $[Ca^{2+}]$ e $[Mg^{2+}]$ são as concentrações (mol/m^3) de sódio, cálcio e magnésio, respectivamente. MURRAY-GULDE *et al.* (2003) ressaltam que valores SAR situados na faixa de 2 a 10 podem causar problemas em culturas de abacate e uva, destacando que água com valores de SAR acima de 26 são inadequadas para utilização em irrigação de culturas.

JIAN *et al.* (1999) avaliaram os processos de ultrafiltração, coagulação, adsorção em carvão ativado, tratamento biológico e processos oxidativos avançados como pré-tratamento do processo de osmose inversa no tratamento de água do mar contaminada com óleo de produção. Dentre os processos avaliados, os autores indicam que o carvão ativado foi o pré-tratamento mais eficiente para remoção de óleo dissolvido, sendo a adsorção representada pela isoterma de adsorção Freundlich.

Um dos grandes problemas associados à dessalinização e ao tratamento de efluentes por OI é a presença de matéria orgânica, que influencia de maneira diversa a rejeição de solutos. Dependendo dos níveis de qualidade requerido para a água tratada, é necessário entender os mecanismos e fatores que afetam a rejeição de solutos devido à presença de matéria orgânica.

Segundo DREWES *et al.* (2003), o Departamento de Serviços de Saúde do Estado da Califórnia (*The State of California Department of Health Services*) utiliza a medida de Carbono Orgânico Total (COT) como parâmetro de monitoramento de água potável estabelecendo a concentração máxima de 0,5mg/L para águas com este fim. Neste trabalho os autores detectaram na corrente de permeado a presença de moléculas orgânicas ácidas e neutras, de baixa massa molar, em concentrações em torno de 1mg/L, após passarem por tratamento de microfiltração, nanofiltração e OI. Os pesquisadores

destacaram que cerca de 40 a 50% do COT detectado foi referente aos ácidos orgânicos de massa molar inferior a 500Da.

Segundo OZAKI *et al.* (2002) os métodos convencionais de tratamento de água não são economicamente viáveis para a remoção de substâncias orgânicas presentes em baixas concentrações. A OI é apontada como uma tecnologia efetiva para a remoção de substâncias orgânicas de baixa massa molar. Neste estudo os autores avaliaram os efeitos do pH e da massa molar na rejeição de compostos orgânicos em membranas comerciais de OI. Os resultados deste trabalho mostraram que a rejeição de compostos orgânicos está diretamente ligada à massa molar da espécie e que para moléculas orgânicas que não se dissociam, não há, para fins práticos, variação da rejeição específica destes compostos, entretanto, para as moléculas de uréia e ácido acético, que possuem massa molar bem próximas, houve aumento da rejeição na faixa de pH de 3 a 9 para o ácido acético, enquanto que a rejeição da uréia permaneceu praticamente constante. Os autores relataram que a baixa rejeição (35%) em valores de pH inferiores a 3 para o ácido acético é atribuído a sua não dissociação, além do fato de apresentar um grupo carboxila, que nesta faixa de pH interage com o material da membrana utilizada. Os pesquisadores observaram que com o aumento do pH para 9 houve praticamente a rejeição total (100%) do ácido acético e explicam que o aumento do pH eleva o grau de dissociação do ácido e intensifica a repulsão eletrostática devido à carga da membrana neste valor de pH.

AL-JESHI *et al.*, (2008) estudaram o tratamento de água oleosa utilizando membranas comerciais OI, TriSep X20 e *Osmonics* SG, investigando os efeitos de pH, temperatura e concentração de alimentação. O resultado deste trabalho mostrou que uma redução no pH de 10,5 para 4,0 provocou, para as duas membranas, uma redução de COT acima de 50% de óleo na corrente de permeado (de 11 para 4mg/L). Este resultado foi atribuído ao fenômeno de mudança da carga da superfície da membrana. Segundo os autores a temperatura não afetou significativamente a qualidade do permeado, porém, em 40°C houve uma leve queda de rejeição que foi justificada pela diminuição da viscosidade do óleo na alimentação. Neste trabalho as concentrações de óleo utilizadas foram relativamente altas, entre 1.290 e 5.160mg/L. Os pesquisadores verificaram que a variação da concentração não afetou sensivelmente a rejeição de óleo que ficou acima

de 99%. Apesar da rejeição ser elevada, a concentração de óleo na corrente permeado continua relativamente alta para determinadas aplicações.

Nos trabalhos de BÓDALO-SANTOYO *et al.* (2003), AFONSO *et al.* (2004), LIU *et al.* (2008) e CENGELÖGLU *et al.* (2008) podem ser encontrados estudos referentes a remoção de matéria orgânica, sais, e boro, utilizando membranas de OI.

5.5 Materiais e métodos

Os testes de OI têm como principal objetivo investigar a remoção de sais com baixa massa molar. Os efluentes utilizados foram emulsão sintética e a água produzida, tratadas previamente pelos processos de microfiltração e adsorção em Carvão Ativado de Babaçu (CAB). Como as amostras de água produzida possuíam condutividade 3,9mS/cm optou-se em utilizar a emulsão com condutividade próxima da AP ajustando, quando necessário, com cloreto de sódio.

No processo de OI avaliou-se o efeito da diferença de pressão e seus efeitos na rejeição, sendo utilizadas a emulsão sintética e a água produzida. As correntes de alimentação e permeado foram caracterizadas em termos de COT, CI e rejeição a NaCl. Para a água produzida (AP) também determinou-se, por absorção atômica, a rejeição específica dos cátions sódio, potássio, cálcio e magnésio.

5.5.1 Membranas de osmose inversa

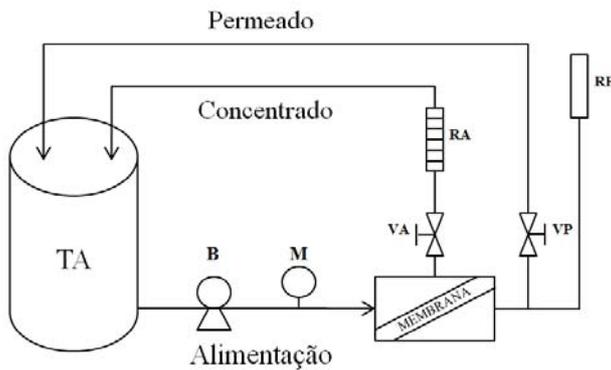
Os testes foram conduzidos com membranas comerciais de OI (BW30-2540, *Filmtec-Dow*) que, segundo o fabricante, apresenta uma camada seletiva composta por poli(amida). A membrana foi caracterizada em termos de rejeição salina e permeabilidade hidráulica. A Figura 5.8 mostra a fotografia de uma das membranas utilizadas nos testes de permeação.



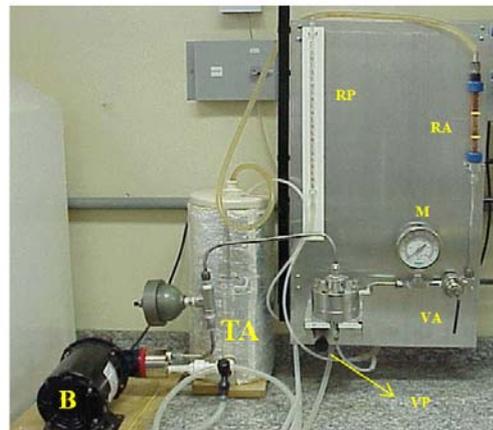
Figura 5.8: Membrana de OI e célula de permeação

5.5.2 Sistema de osmose inversa

A Figura 5.9 mostra o fluxograma e a representação real do sistema de OI.



(a)



(b)

Figura 5.9: Sistema de osmose inversa. (a) fluxograma do sistema e (b) fotografia do sistema.

Onde TA é o tanque de alimentação; B é a bomba; M é o manômetro; VA válvula da linha de concentrado; VP válvula da linha de permeado; RA rotâmetro da linha de concentrado; e RP medidor de vazão de permeado.

No tanque de alimentação foi colocada uma serpentina ligada a um banho termostático para controle da temperatura da solução alimentação. O sistema foi operado com recirculação das duas correntes, concentrado e permeado. Para a medida

de rejeição foram retiradas alíquotas de permeado em intervalos de tempo pré-estabelecidos foram determinadas as concentrações COT e Cl.

5.6 Resultados e discussão

5.6.1 Caracterização da membrana

5.6.1.1 Permeabilidade hidráulica

Assim como para as membranas de microfiltração, inicialmente, foi realizada a compactação da membrana de OI. O procedimento para medir a permeabilidade hidráulica das membranas de osmose inversa é o mesmo descrito no item 3.4.2. O gráfico da Figura 5.10 mostra a variação do fluxo de água com o tempo para pressão fixa de 30bar.

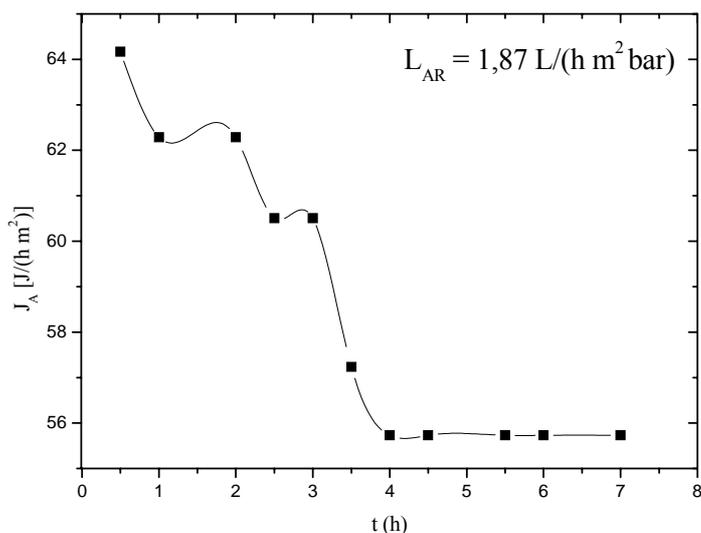


Figura 5.10: Variação do fluxo permeado, mantendo diferença de pressão constante, representando a compactação da membrana de OI

Ao final do teste de compactação foi obtida a permeabilidade hidráulica, $L_{AR}=1,87$ L/(h.m².bar), dividindo-se o fluxo pela diferença de pressão através da membrana, que foi de 30bar. O gráfico da Figura 5.11 mostra, após a etapa de compactação, a variação do fluxo de permeado com a pressão aplicada. A

permeabilidade média para os 12 testes realizados com as membranas foi de 1,91 L/(h·m²·bar).

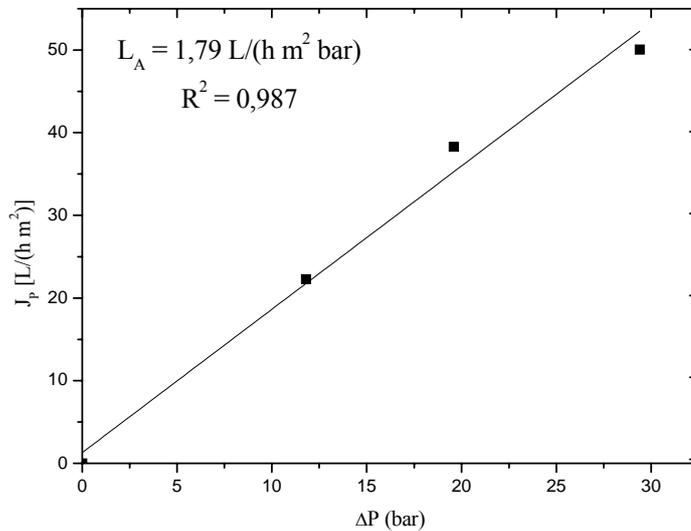


Figura 5.11: Permeabilidade hidráulica da membrana *Filmtec* BW30-2540

5.6.1.2 Rejeição salina (NaCl)

Para a caracterização da membrana quanto à rejeição salina foi preparada uma solução de cloreto de sódio de condutividade de 3,61mS/cm e concentração correspondente de 1.751mg/L, obtida pela curva de calibração construída na faixa de 0 a 2500mg/L. O gráfico da Figura 5.12 mostra o comportamento da rejeição salina com o tempo para uma diferença de pressão aplicada de 30bar e fluxo de permeado médio de 59 L/(h·m²). A rejeição média a cloreto de sódio obtida foi de 99% e encontra-se dentro da faixa informada pelo fornecedor.

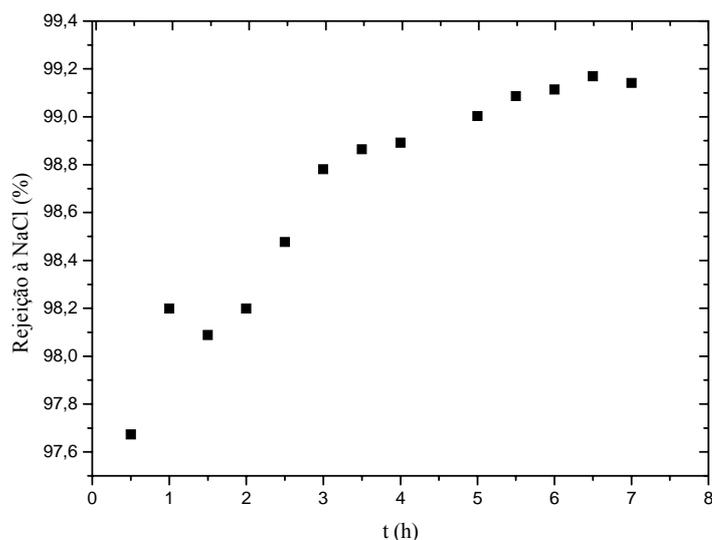


Figura 5.12: Rejeição de NaCl para membrana de OI *Filmtec* BW30-20540. $\Delta P = 30$ bar, Fluxo permeado médio = 59 L/h.m^2

5.6.2 Efeito da diferença de pressão na permeação da emulsão sintética

Na permeação da emulsão sintética foi avaliado o efeito da diferença de pressão através da membrana (15, 20 e 30 bar) sobre os parâmetros de rejeição, permeabilidade e fluxo de permeado. A emulsão foi previamente tratada por MF ou por MF e CAB.

5.6.2.1 Fluxo de permeado

Para cada teste realizado, o fluxo de permeado foi acompanhado durante o período aproximado de 25h. As Figuras 5.13 e 5.14 mostram o comportamento do fluxo de permeado no processo de OI para a emulsão pré-tratada com MF ou MF/CAB, respectivamente.

A concentração de COT e CI na corrente de alimentação da unidade de OI, pré-tratada por MF, ficaram em torno de 31 e 3 mg/L , respectivamente. No caso da alimentação pré-tratada por MF e CAB as concentrações médias de COT e CI foram 4 e 5 mg/L , respectivamente.

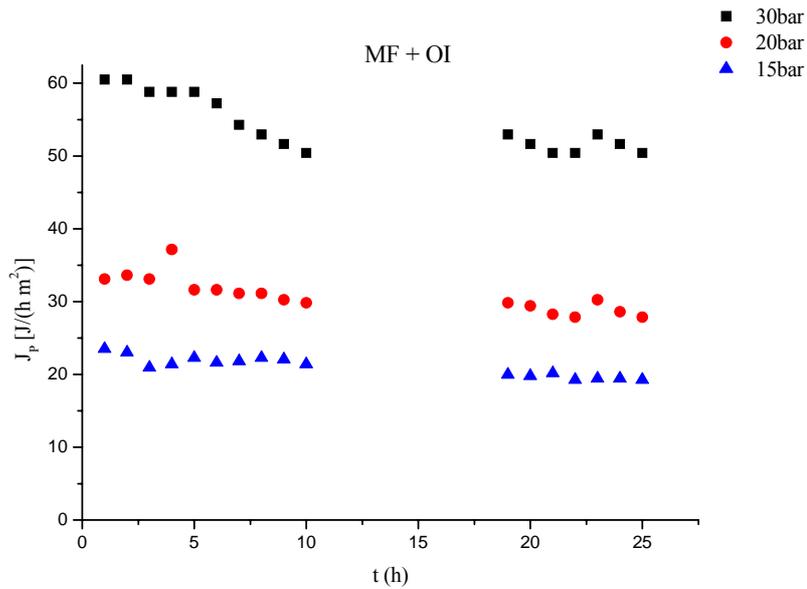


Figura 5.13: Fluxo de permeado no processo de OI após pré-tratamento da emulsão por MF.

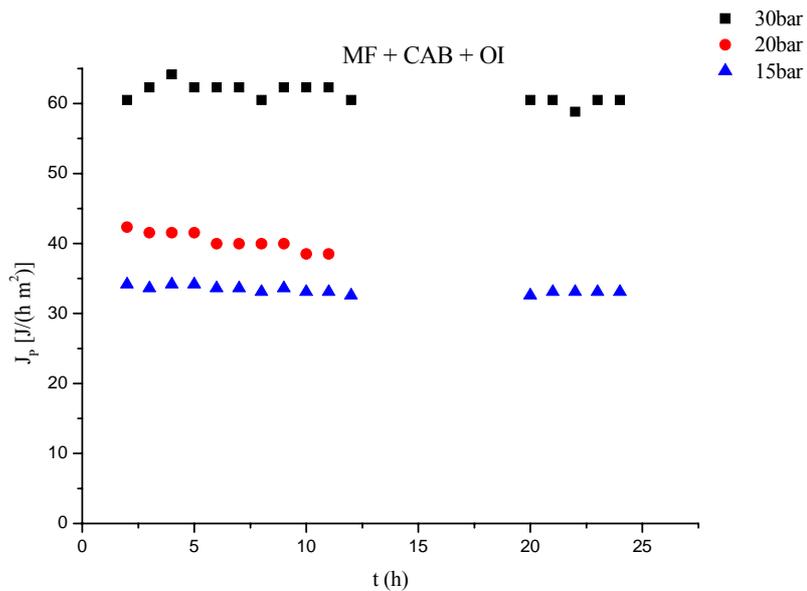


Figura 5.14: Fluxo de permeado no processo de OI após pré-tratamento da emulsão por MF/CAB.

Como observado nas Figuras 5.13 e 5.14 o fluxo de permeado aumenta com a diferença de pressão. Entretanto, comparando as figuras percebe-se o fluxo de permeado é maior quando a emulsão é pré-tratada por MF e CAB. Segundo BENITO-ALCÁZAR *et al.* (2010) o Carbono Orgânico Dissolvido (COD) é um dos principais parâmetros para monitoramento de qualidade da água e forte responsável pelo declínio fluxo em

sistemas de OI. De acordo com os autores, a matéria orgânica adsorve na superfície da membrana causando incrustações irreversíveis e, conseqüentemente, a perda de fluxo. Dentre os processos analisados, para o tratamento de efluente secundário de indústria petroquímica, os pesquisadores verificaram que o processo de nanofiltração acoplado com uma unidade de adsorção em carvão ativado como pré-tratamento forneceu água em melhor qualidade para o processo de osmose inversa.

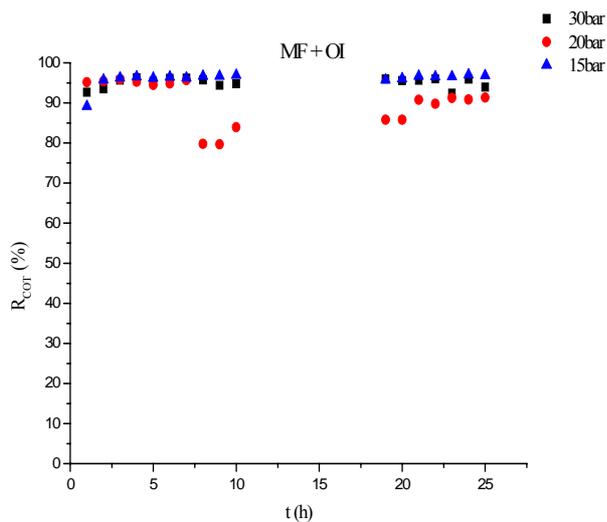
A remoção de COT para a emulsão sintética pré-tratada por CAB encontra-se próxima aos valores relatados por BENITO-ALCÁZAR *et al.* (2010). Os autores ainda relatam que concentrações de orgânicos acima de 30mg/L podem comprometer a eficiência de remoção destes compostos por carvão ativado.

5.6.2.2 Rejeição de carbono orgânico e inorgânico presentes na emulsão sintética

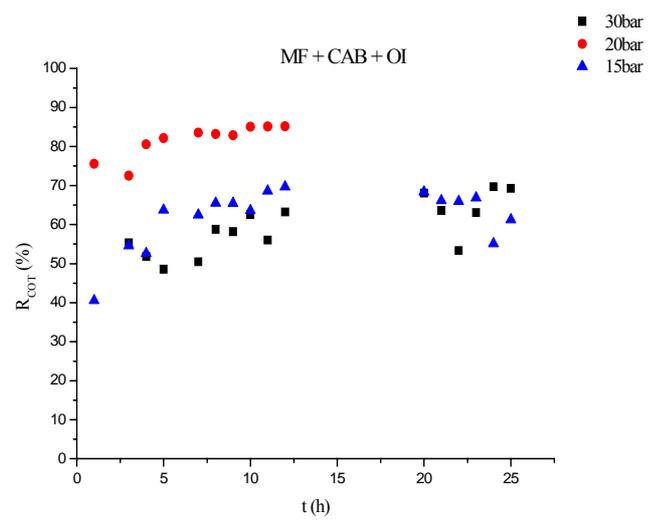
Outro parâmetro importante com relação à qualidade de água tratada por OI é a capacidade da membrana em rejeitar moléculas de baixa massa molar não removidas nas etapas de pré-tratamento. Os gráficos das Figuras 5.15 e 5.16 comparam, respectivamente, as rejeições obtidas no processo de OI para COT e CI, utilizando-se efluentes pré-tratados por MF ou por MF/CAB.

Como pode ser observado nas Figuras 5.15 e 5.16 o aumento da pressão resulta em menor rejeição. Entretanto, quando a alimentação foi pré-tratada por MF apresenta-se mais elevada e estável, evidenciando que as quantidades de carbono inorgânico dissolvido não adsorvidos pelo CAB, afetam diretamente a rejeição de compostos COT.

O fato das membranas de microfiltração não reterem substâncias solúveis fez com que praticamente toda a quantidade de CI fosse submetida à unidade de OI, implicando em maiores concentrações desta substância na superfície da membrana. A maior concentração também acarreta em maior variação da pressão osmótica, exercida de forma particular por esta substância, e da pressão hidrostática estudada.

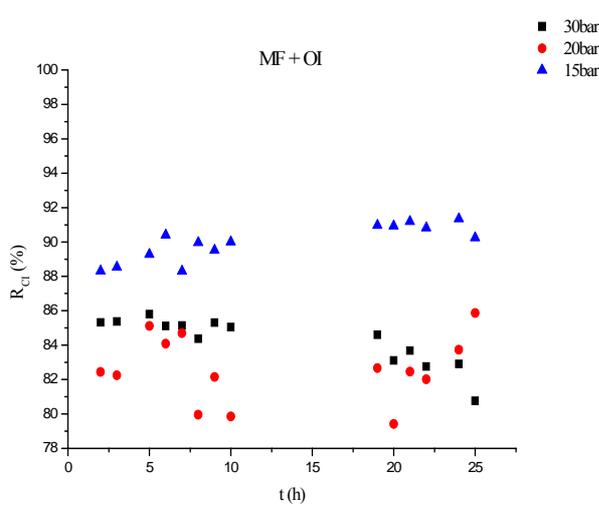


(a)

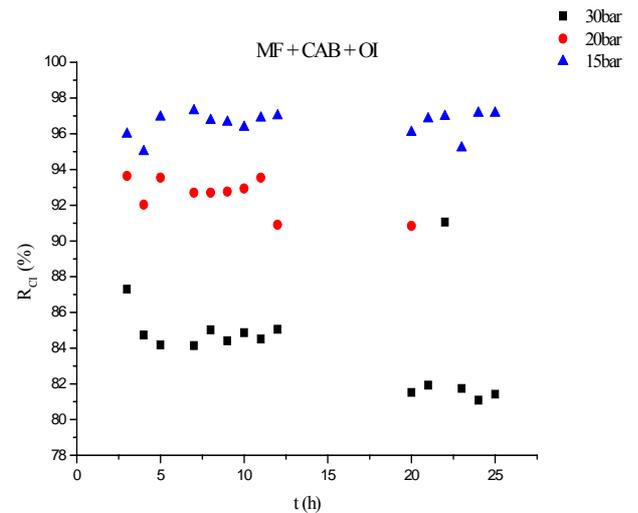


(b)

Figura 5.15: Rejeição da membrana de OI a COT presente na emulsão sintética pré-tratada por (a) MF e (b) MF/CAB.



(a)



(b)

Figura 5.16: Rejeição da membrana de OI a CI presente na emulsão sintética pré-tratada por (a) MF e (b) MF/CAB.

A rejeição de substâncias em soluções multicomponentes e a sua influência na separação de moléculas específicas é objeto de estudo em diversos trabalhos. Segundo TÖDTHEIDE *et al.* (1997) a presença de ácidos orgânicos afeta a rejeição de substâncias em soluções multicomponentes. Se o pH do meio atribuir à maioria das moléculas presentes em solução, a mesma carga da membrana, haverá uma maior

rejeição destas espécies, caso contrário, haverá menor rejeição. Por isso é necessário avaliar o pH das emulsões e analisar quimicamente a composição das correntes de alimentação.

5.6.2.3 Rejeição ao cloreto de sódio

Devido ao fato da água produzida apresentar altas concentrações de sais inorgânicos, sendo o cloreto de sódio o maior responsável pela salinidade e condutividade da água produzida, a separação deste sal em emulsões sintéticas foi também investigada. As Figuras 5.17 e 5.18 mostram a variação da rejeição de NaCl com a diferença de pressão aplicada para os pré-tratamentos realizados. É válido lembrar que a concentração foi medida indiretamente pela condutividade da emulsão tratada.

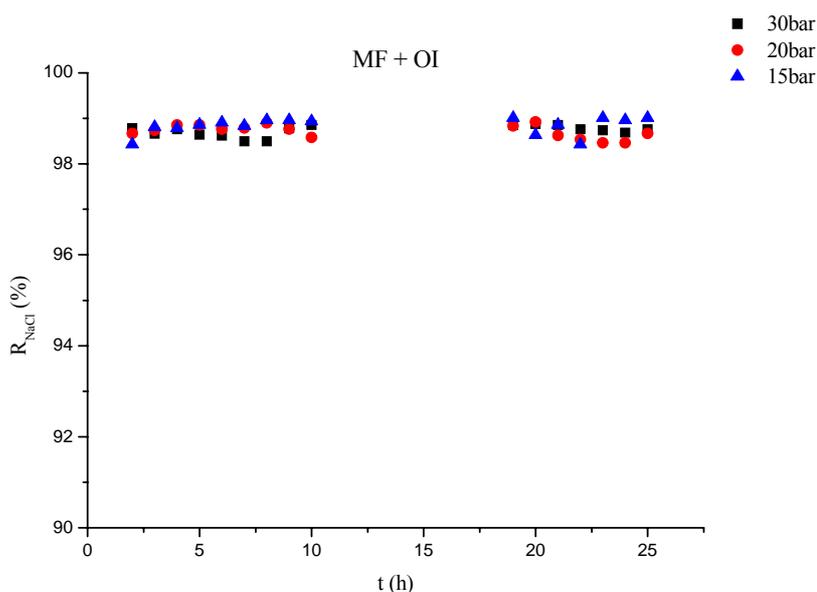


Figura 5.17: Rejeição da membrana BW30 ao cloreto de sódio utilizando emulsão sintética pré-tratada por MF.

Como mostrado nos gráficos das Figuras 5.17 e 5.18 a rejeição de cloreto de sódio estabeleceu-se dentro do intervalo de 98,2 e 99,1%. Os resultados obtidos não revelam diferenças significativas entre na rejeição de NaCl na faixa de pressão estudada. Entretanto, NOROUZBAHARI *et al.* (2009) relata que o desempenho de uma

unidade de OI é fortemente influenciado pela concentração de sais da alimentação. Em geral, a rejeição de sais dissolvidos no processo de OI deve ser avaliada considerando a concentração destes no efluente.

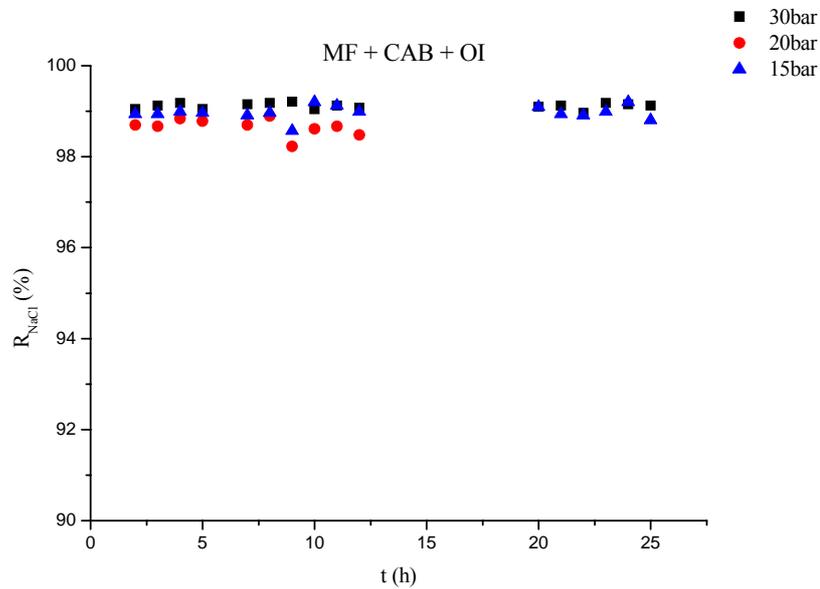


Figura 5.18: Rejeição da membrana BW30 ao cloreto de sódio utilizando emulsão sintética pré-tratada por MF/CAB.

As Figuras 5.19 e 5.20 mostram, respectivamente, as fotografias das membranas de OI após operação com a emulsão sintética pré-tratada por MF e por MF/CAB, nas diferentes diferenças de pressões utilizadas nos testes.

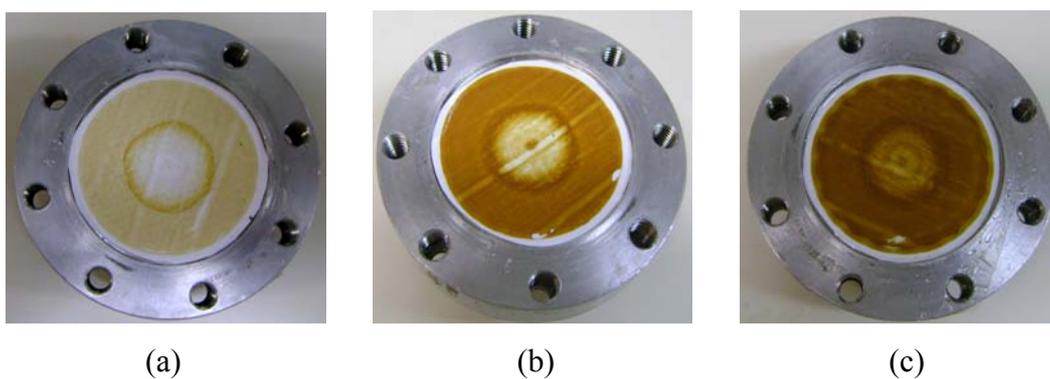


Figura 5.19: Fotografias da superfície das membranas após permeação da emulsão sintética pré-tratada por MF. Diferença de pressão (bar) através da membrana: (a) 15, (b) 20 e (c) 30.

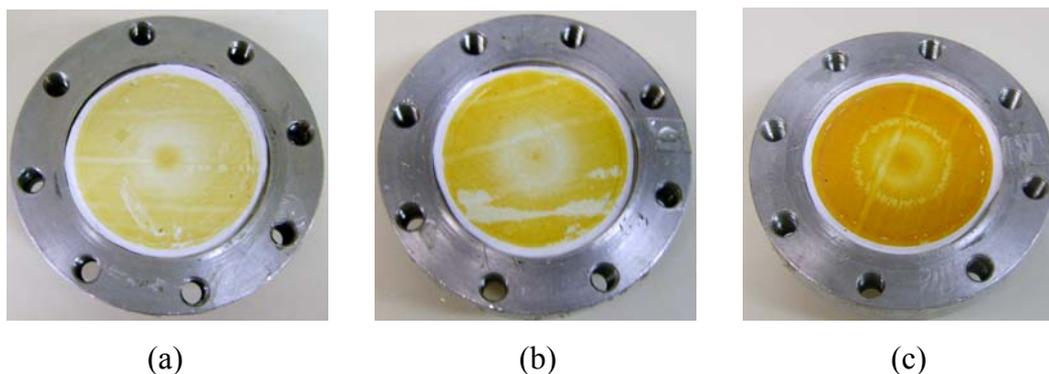


Figura 5.20: Fotografias da superfície das membranas após permeação da emulsão sintética pré-tratada por MF/CAB. Diferença de pressão (bar) através da membrana: (a) 15; (b) 20 e (c) 30.

Nas Figuras 5.19 e 5.20 observa-se, para ambos os pré-tratamentos, deposição sobre a superfície da membrana, intensificada com o aumento da diferença de pressão. Considerando que houve retenção de sólidos suspensos durante o processamento por microfiltração, a deposição observada deve ser relacionada a fase emulsionada ainda presente no efluente. Um outro aspecto que pode ser observado nestas figuras é que a inserção da etapa de adsorção em CAB, após o processo de MF, reduz a formação de incrustações na superfície da membrana, percebida pelas diferenças de coloração.

5.6.3 Permeação de água produzida por OI

Assim como na permeação da emulsão sintética, avaliou-se o efeito da diferença de pressão através da membrana na permeação de água produzida. Deve-se ressaltar que houve variabilidade nas concentrações dos compostos orgânicos presentes na água produzida, chegando a ultrapassar o limite máximo estabelecido na Tabela 3.2, no Capítulo 3.

5.6.3.1 Fluxo de permeado

O fluxo de permeado foi acompanhado durante o período aproximado de 25h nos testes permeação da água produzida na unidade de OI. As Figuras 5.21 e 5.22 mostram o comportamento do fluxo de permeado obtido para a água produzida pré-tratada com MF e MF/CAB, respectivamente.

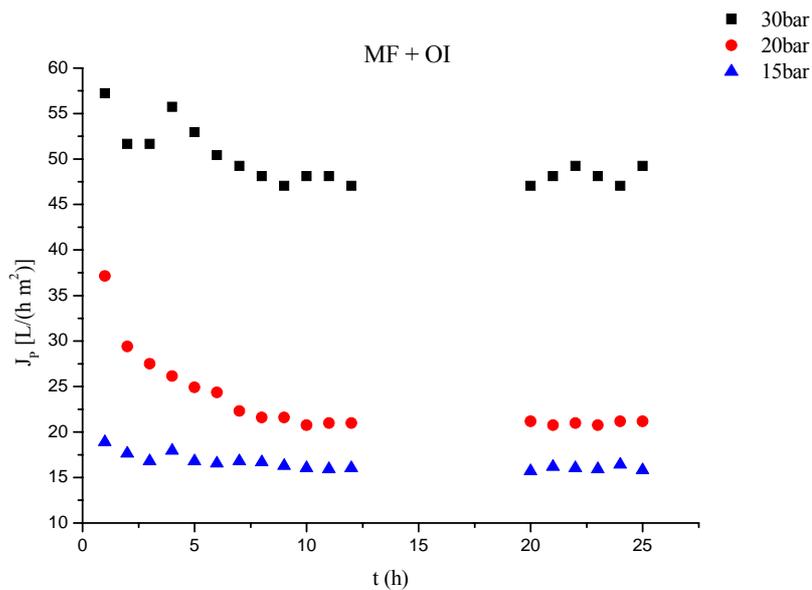


Figura 5.21: Fluxo de permeado durante a OI da água produzida pré-tratada por MF.

Analisando os fluxos de permeado obtidos nas diferentes faixas de pressão utilizadas, observa-se que a inserção de uma etapa de adsorção após a microfiltração reduz o declínio do fluxo de permeado, possibilitando operar em valores mais elevados de fluxo. Exceto na permeação de água produzida, pré-tratada por MF, com diferença de pressão de 30bar (Figura 5.21), os valores de fluxo de permeado foram mais elevados nos testes em que houve o pré-tratamento por adsorção em carvão ativado. De acordo com FAKHRU'L-RAZI *et al.* (2009) o carvão ativado remove compostos orgânicos dissolvidos oriundos de água produzida e contribui para a diminuição de formação de incrustações na superfície da membrana de OI.

Segundo KOYUNCU *et al.* (2003), em estudos de separação por nanofiltração, utilizando efluente de tinturaria sintetizado em laboratório, o declínio de fluxo permeado ocorreu devido à adsorção de moléculas orgânicas na superfície da membrana.

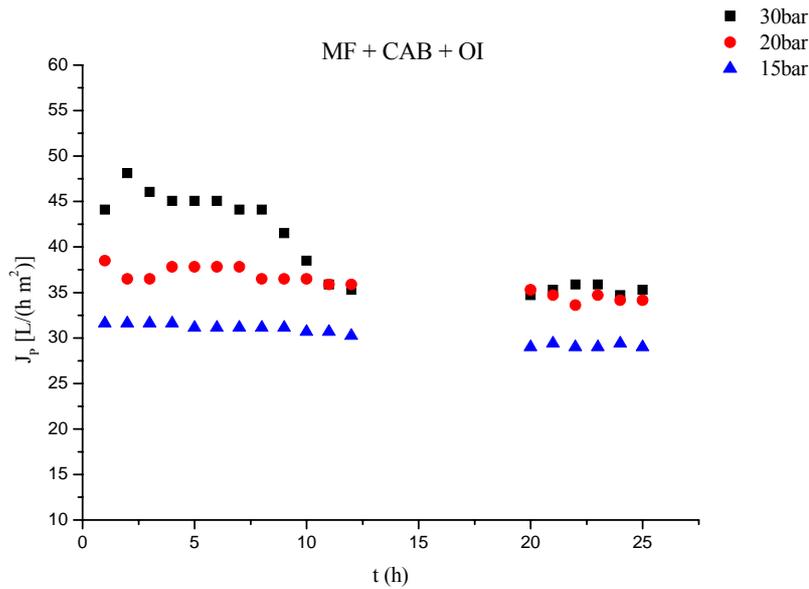


Figura 5.22: Fluxo de permeado durante a OI da água produzida pré-tratada por MF/CAB.

5.6.3.2 Rejeição de orgânico e inorgânico presentes na água produzida

A remoção de carbono orgânico e inorgânico da água produzida foi avaliada durante os testes de permeação por OI, utilizando água produzida pré-tratada por MF ou por MF/CAB. Os resultados são mostrados nas Figuras 5.23 e 5.24.

De acordo com SINGH (2010) o carbono orgânico dissolvido na AP pode ser representado por BTEX, compostos orgânicos alifáticos e ácidos graxos. Segundo o autor, os ácidos graxos são responsáveis por cerca de 90% de carbono orgânico total.

A Figura 5.23 (a) e (b) revela que a remoção de compostos orgânicos da água produzida é pouco afetada pela diferença de pressão aplicada, na maioria dos testes, permanecendo acima de 95%. A influência do tipo de pré-tratamento, MF ou MF/CAB, também não foi perceptível. Na Figura 5.23 (a) há uma queda na rejeição para a diferença de pressão de 20bar, que foi atribuída a flutuação experimental do sistema. Cabe mencionar que a água produzida, antes e depois da etapa de microfiltração, apresentou intenso odor, que foi relacionado à presença de carbono orgânico volátil (SINGH, 2010). A inclusão da etapa de adsorção em carvão ativado eliminou completamente o odor, evidenciando a remoção dos compostos orgânicos presentes na

água produzida. FASKNESS *et al.* (2004) relataram a presença significativa de compostos orgânicos tóxicos como BTEX e HPA, acima de 8mg/L. Dependendo da disposição final da água produzida há necessidade de avaliar seu potencial tóxico. Os fatores de relacionados à rejeição incompleta de solutos orgânicos não são totalmente elucidados, entretanto, BELLONA *et al.* (2004) relatam que elevados graus de recuperação (razão entre as vazões de permeado e alimentação) facilitam a permeação dos solutos através da membrana e a perda de seletividade.

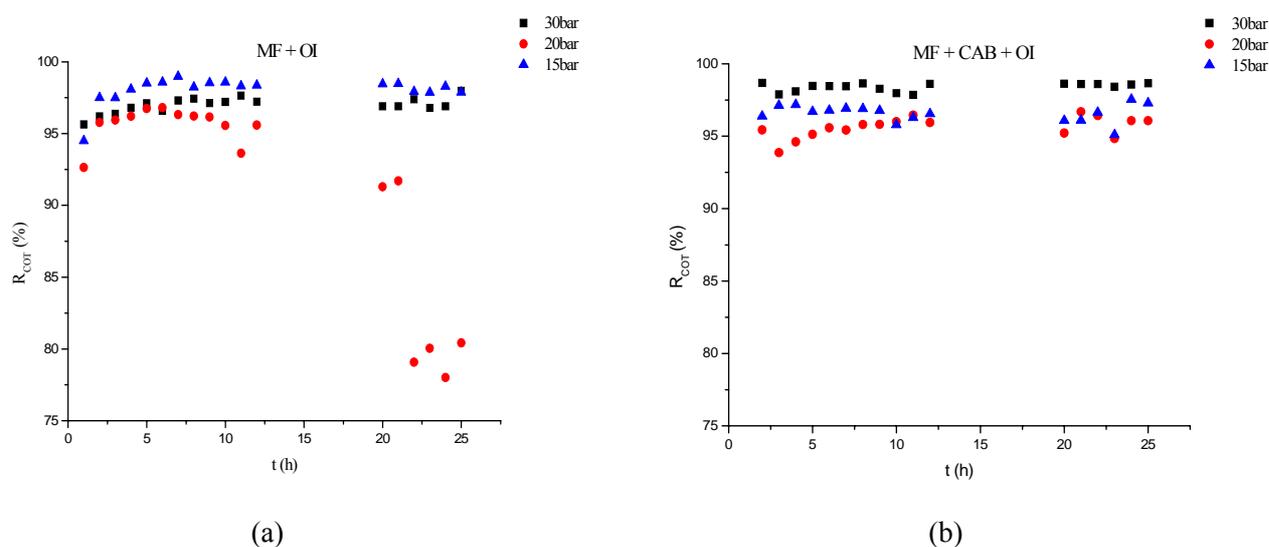


Figura 5.23: Rejeição de compostos orgânicos (COT) presentes na de água produzida após pré-tratamento por (a) MF e (b) MF/CAB.

A Figura 5.24 mostra a rejeição de carbono inorgânico durante os testes de OI com a água produzida. Cabe mencionar que o teor de CI presente na água produzida variou entre os testes de permeação. Por exemplo, para os testes em que a água produzida foi pré-tratada por MF, as concentrações iniciais de CI para as diferenças de pressão de 15, 20 e 30bar foram de 3, 95 e 70mg/L, respectivamente.

A rejeição relativamente baixa observada na Figura 5.24(a) para a diferença de pressão de 15bar e na Figura 5.24(b) para a diferença de pressão de 30bar são relacionadas a concentração reduzida de CI na alimentação. Nas outras condições a rejeição, para ambos pré-tratamentos, foi sempre acima de 98%. Notou-se também que a rejeição de carbono inorgânico é potencializada quando a quantidade de carbono

orgânico presente na água produzida é relativamente alta. Este fato indica que a camada orgânica retida na superfície da membrana atua como uma resistência adicional à permeação dos componentes relacionados ao carbono inorgânico.

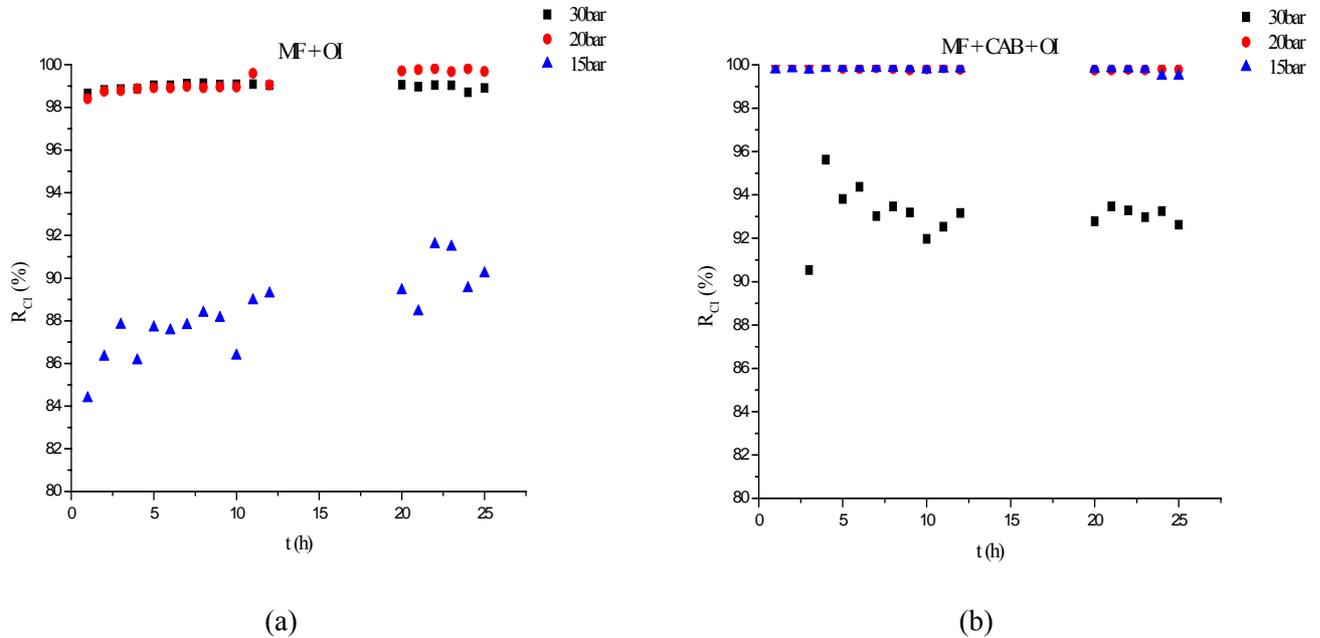


Figura 5.24: Rejeição de compostos presentes de água produzida, expressos pelo teor de carbono inorgânico (CI), após pré-tratamento por (a) MF e (b) MF/CAB

5.6.3.3 Rejeição de sais da água produzida

A rejeição de sais na água produzida foi estimada de acordo com as condutividades medidas nas correntes de alimentação e permeado. A estimativa da concentração foi realizada a partir da curva de calibração construída com cloreto de sódio dentro da faixa de 0 a 2.500mg/L. De acordo com FAKHRU'L-RAZI *et al.* (2009) a água produzida é caracterizada por elevadas concentrações de sais, tendo os cátions Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} como principais constituintes. As Figuras 5.25 e 5.26 mostram a rejeição de sais durante a OI da água produzida, utilizando com pré-tratamento MF ou MF/CAB, respectivamente.

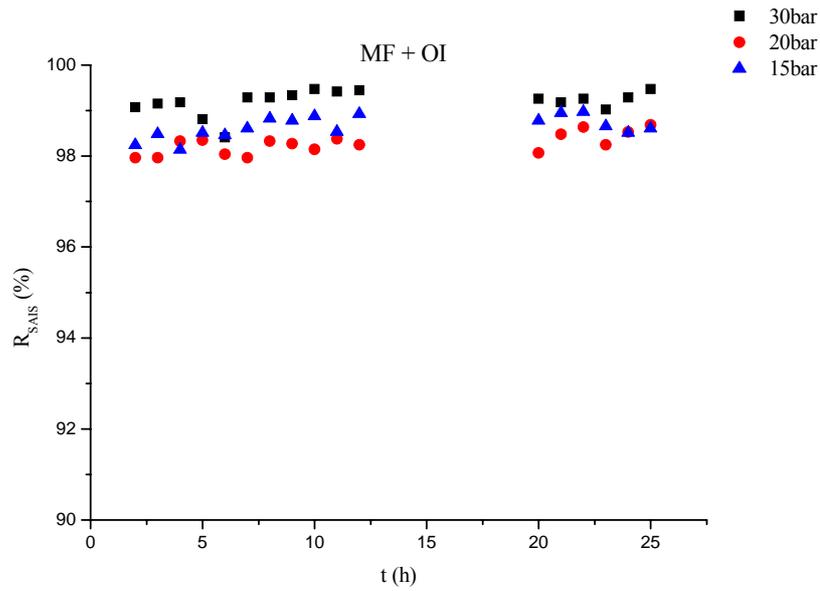


Figura 5.25: Rejeição de sais durante o processamento da água produzida por osmose inversa, utilizando MF como pré-tratamento.

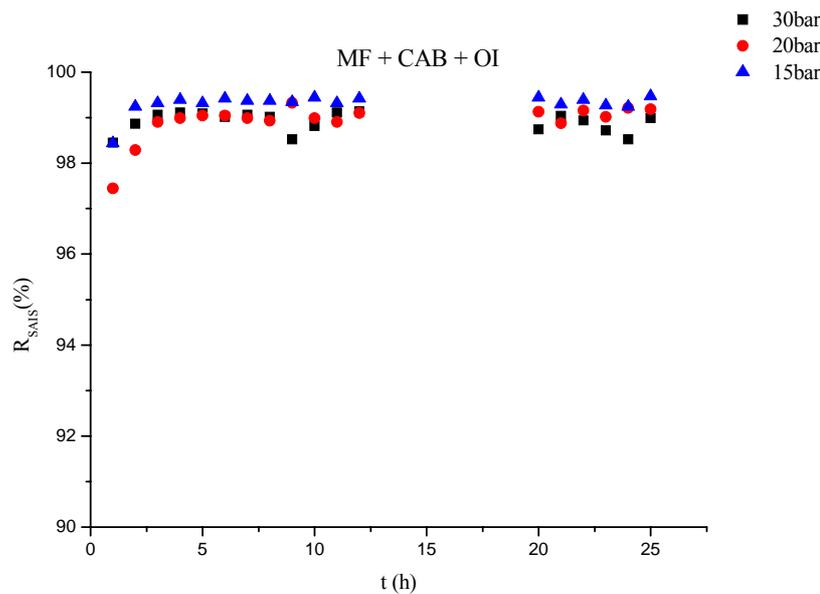


Figura 5.26: Rejeição de sais durante o processamento da água produzida por osmose inversa, utilizando MF/CAB como pré-tratamento.

As Figuras 5.25 e 5.26 mostram que a rejeição de sais foi sempre superior a 98% e mantida praticamente constante durante o período dos testes. Quando o pré-tratamento utilizado foi a MF, observa-se uma ligeira tendência de aumento com o tempo de processamento. Similar ao observado com a emulsão sintética, não foi possível observar influência da pressão sobre a concentração de sais no permeado.

As Figuras 5.27 e 5.28 mostram as fotografias das superfícies das membranas após os testes de permeação da água produzida na unidade de osmose inversa, utilizando como etapa de pré-tratamento MF o MF/CAB, respectivamente.

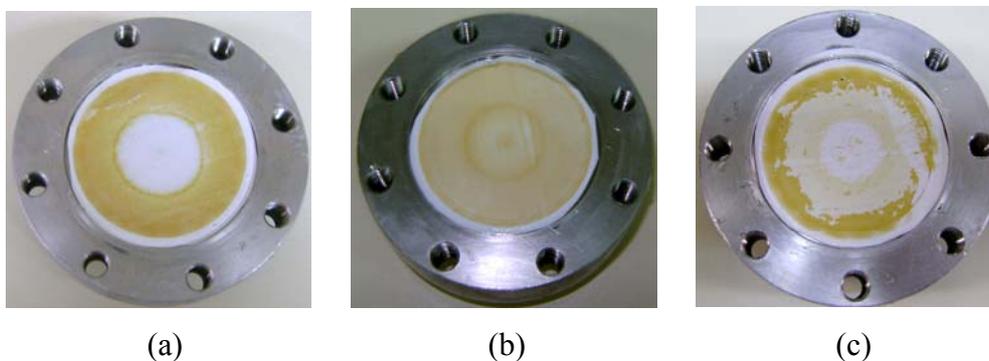


Figura 5.27: Fotografias da superfície das membranas após permeação da água produzida pré-tratada por MF. Diferença de pressão (bar) através da membrana: (a) 15, (b) 20 e (c) 30.

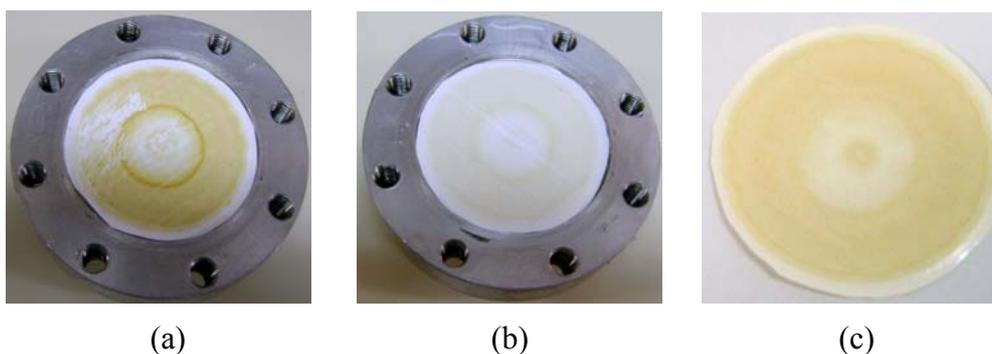


Figura 5.28: Fotografias da superfície das membranas após permeação da água produzida pré-tratada por MF/CAB. Diferença de pressão (bar) através da membrana: (a) 15, (b) 20 e (c) 30.

Assim como observado nos testes com emulsão sintética, há presença de deposição sobre a superfície das membranas, atribuída a coalescência dos compostos presentes na água produzida. Novamente, a utilização de uma etapa de adsorção em carvão ativado reduz (visualmente) a intensidade de incrustações.

5.6.3.4 Rejeição de cátions presentes na água produzida

As rejeições a cátions específicos presentes na água produzida foram determinadas por absorção atômica para sódio, potássio, cálcio e magnésio. A Tabela

5.2 resume os valores obtidos para a água produzida sem tratamento e após o processamento por osmose inversa com diferentes pré-tratamentos.

Tabela 5.2: Concentrações e rejeições de sais presentes na água produzida processada por osmose inversa com diferentes pré-tratamentos.

	AP	MF/OI	MF/CAB/OI	MF/OI	MF/CAB/OI
	Valores em mg/L			R(%)	
Na ⁺	95,9	1,89	0,8	98,0	99,2
K ⁺	54,8	0,86	0,74	98,4	98,6
Ca ²⁺	16	0,75	0,76	95,3	95,3
Mg ²⁺	8,4	0,14	0,98	98,3	88,3
SAR	4,86	0,53	0,14		

Base de cálculo em mol/m³ (SIRIVEDHIN *et al.*, 2004)

Os valores de concentração apresentados representam a média de três amostras retiradas no final de cada processo investigado (MF/OI e MF/CAB/OI). Não houve diferença significativa na concentração do permeado quando o processo de OI foi conduzido em diferentes pressões de operação. A Tabela 5.2 mostra que a remoção de Na⁺ na unidade de OI, na faixa de concentração exposta, é levemente aumentada pela utilização da unidade de carvão ativado, fato não observado para os outros cátions. Para o Mg²⁺ observou-se uma redução na retenção quando houve a etapa de adsorção em carvão ativado. Estes resultados podem ser consequência da troca com eventuais sítios iônicos presentes no carvão ativado ou devido a flutuação experimental relacionada à baixa concentração medida para os íons na corrente do permeado.

5.7 Avaliação do reúso de água produzida

Pesquisas recentes mostram o interesse em aumentar o campo de reúso da água produzida. Além de atividades tradicionais como a reinjeção para manter a pressão dos poços e recuperar o óleo, irrigação, pecuária, reinjeção em aquíferos subterrâneos são outros campos aplicação da água produzida tratada (FAKHURU'L-RAZI *et al.* 2009,

MELO *et al.*, 2010). Outra atividade de interesse, e talvez a mais recente, é a potabilização da água produzida (SINGH, 2010).

Cada aplicação de reúso, ou até mesmo o descarte final em mares, rios ou lagos, possuem sua própria característica com relação à presença de determinadas substâncias e/ou suas quantidades. Por exemplo: para a reinjeção em poços é necessário reduzir a dureza da água produzida (remoção dos cátions Ca^{2+} e Mg^{2+}) para minimizar os riscos de precipitação de sais destes cátions e assim evitar a precipitação dentro de tubulações, que pode provocar o entupimento ou até mesmo interrupção de operação.

Em atividades de irrigação é necessário avaliar o nível de salinidade. O processo de osmose inversa possui a capacidade de reter altas quantidades e fornecer água praticamente isenta de moléculas inorgânicas de baixa massa molar como sódio, cálcio e magnésio. Por este motivo e diferente da atividade de reinjeção, a falta destas substâncias pode causar problemas no desenvolvimento de culturas irrigadas. A razão de adsorção de sódio (SAR) é utilizada como indicativo do balanceamento necessário que deve haver entre as quantidades desses elementos, podendo ser aplicada para avaliar a salinidade da água produzida após o tratamento. Altos valores de SAR, por exemplo, atribuídos a quantidades excessivas de sódio em relação a cálcio, podem afetar negativamente a absorção de água pelos vegetais e, conseqüentemente, prejudicar o desenvolvimento das espécies (SIRIVEDHIN *et al.*, 2004). Devido ao fato da água produzida ser caracterizada por níveis elevados de sódio, após o tratamento por OI, pode haver a necessidade de equalizar as concentrações de cálcio, magnésio e outros nutrientes para fins de irrigação (MELO *et al.*, 2010).

Os valores de SAR apresentados da Tabela 5.2 após o processamento da água produzida por MF/OI ou por MF/CAB/OI, de acordo com MURRAY-GULDE *et al.* (2003), encontram-se dentro de patamares indicados para irrigação. Entretanto, a toxicidade da água tratada ainda deve ser avaliada. Em comparação com o trabalho de NOROUZBAHARI *et al.* (2009), verifica-se que as concentrações dos cátions na corrente do permeado de ambos os processos estudados (MF/OI ou MF/CAB/OI) encontram-se dentro de patamares de irrigação e reúso industrial.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 Microfiltração

Nos testes de microfiltração com membranas submersas, observou-se que a circulação da alimentação é fundamental para melhoria das condições de transferência de massa e para manutenção da estabilidade do processo. As membranas submersas possibilitam operar mantendo a diferença de pressão através da membrana uniforme, reduzindo efeitos de incrustação, além de facilitar a execução dos procedimentos de limpeza. Os resultados de permeação mostram que a salinidade do meio interfere pouco no fluxo permeado, entre 53 a 68L/(h·m²), mas há uma tendência à queda de rejeição para a fase oleosa com o aumento da concentração de NaCl. Em geral, a rejeição ficou na faixa de 64 a 98% para O&G e 81 a 99% para COT. A redução na rejeição é relacionada ao aumento da concentração de óleo na superfície da membrana, possibilitando uma maior coalescência próximo à interface membrana-emulsão e potencializando a passagem de substâncias orgânicas para o permeado. Em condições com maiores concentrações da fase oleosa observa-se redução no valor do fluxo permeado em regime estabelecido, o que foi atribuído ao aumento da intensidade da polarização da concentração. As concentrações médias obtidas para o permeado da microfiltração em termos de COT e O&G foram, respectivamente, 1,1 e 6,8mg/L.

6.2 Adsorção

O carvão ativado de babaçu utilizado neste estudo apresentou boa capacidade de adsorção para os compostos orgânicos dissolvidos oriundos do permeado da unidade de microfiltração, presentes na emulsão sintetizada. Para a água produzida não foi observada a mesma capacidade. Entretanto, mesmo não obtendo a mesma eficiência para a adsorção de compostos orgânicos da água produzida, observou-se nos testes na unidade de OI que os maiores fluxos de permeado obtidos foram quando o pré-tratamento utilizado foi realizado por MF e adsorção em CAB mostrando que esta sequência de pré-tratamento é promissora para o tratamento da água produzida para aplicação em reúso.

As análises de espectroscopia revelaram que os grupos químicos presentes no carvão ativado de babaçu estão majoritariamente associados às ligações carbono-oxigênio.

Nos ensaios cinéticos verificou-se que a remoção de compostos orgânicos é proporcional à massa de carvão. Para as concentrações de equilíbrio foi verificado que o melhor ajuste dos dados experimentais foi pelo modelo de Freundlich.

Para os testes em coluna de adsorção foi verificado que a saturação ocorreu mais rapidamente do que o previsto por simulação, tanto para emulsão como para a água produzida. Este fato pode estar relacionado à cinética de adsorção do carvão ativado de babaçu e/ou a não adsorção dos compostos orgânicos na área microporosa que corresponde a cerca de 84% da área total do CAB. Este fato revela que existem influências difusionais dos compostos orgânicos presentes na emulsão sintética/água produzida que podem impactar no projeto de coluna de adsorção.

6.3 Osmose inversa

Nos testes de osmose inversa com emulsão e água produzida, como esperado, o fluxo permeado aumentou com a diferença de pressão através da membrana indicando a ausência de efeitos severos de incrustação. Entretanto, foram observados fluxos mais elevados quando o pré-tratamento ocorreu seqüencialmente por MF/CAB do que apenas por MF. A estabilidade do fluxo permeado com o tempo de operação também foi mais evidente quando foi utilizada a seqüência MF/CAB como pré-tratamento. Este fato indica que a adsorção em CAB reduz a deposição de compostos sobre a superfície da membrana de OI, o que foi associado à remoção de orgânicos e/ou orgânicos específicos.

Verificou-se que a presença de quantidades moderadas de matéria orgânica na alimentação da osmose inversa não afeta a rejeição de cloreto de sódio, que para ambos os pré-tratamentos da emulsão sintética e da água produzida, ficou acima de 98%.

A caracterização da água produzida revela, em termos da presença dos cátions sódio, potássio, cálcio e magnésio, que existe a possibilidade de aplicação em reúso como, por exemplo, em irrigação de culturas, como indicado pela razão de adsorção de sódio inferior a 1,0.

6.4 Integração dos processos

O trabalho mostrou que a integração dos processos de Microfiltração submersa, adsorção em Carvão Ativado de Babaçu e osmose inversa é uma alternativa viável para o tratamento de água produzida. A MF e adsorção em CAB foi a melhor seqüência de pré-tratamento para a unidade de OI. Ao final dos testes de OI e com base na avaliação específica da remoção dos cátions sódio, cálcio e magnésio e pela razão de adsorção de sódio verificou-se que a água produzida tratada pode ser aplicada em atividades de reúso como irrigação.

6.5 Sugestões para trabalhos futuros

Realizar análise econômica dos tratamentos de microfiltração submersa, adsorção em carvão ativado e osmose inversa no tratamento de água produzida e efluentes oleosos;

Caracterizar quimicamente a água produzida e investigar o efeito específico de seus componentes;

Microfiltração

- Avaliar a remoção de óleo emulsionado em maiores velocidades de alimentação com as membranas de submersas;
- Utilizar membranas compostas por outros polímeros e comparar a eficiência de separação com as membranas submersas de PEI.

Adsorção em carvão ativado

- Caracterizar a granulometria e avaliar sua influência na adsorção de compostos orgânicos;

- Investigar o comportamento da adsorção de compostos orgânicos oriundos da água produzida em função do pH;
- Investigar a separação de compostos orgânicos da água produzida com outros tipos de carvões comerciais;
- Avaliar a toxicidade da água produzida na entrada e na saída da coluna de carvão ativado.

Osmose inversa

- Estudar os mecanismos que levam à rejeição incompleta de compostos orgânicos presentes na água produzida;
- Avaliar a toxicidade da água produzida antes e após o tratamento com as membranas de OI;
- Avaliar a integridade das membranas de osmose inversa após cada tratamento.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFONSO, M. D., JABER, J. O., MOHSEN, M. S., “Brackish groundwater treatment by reverse osmosis in Jordan”, *Desalination*, v. 164, n. 2, pp. 157-171, 2004.
- AHMAD, A., HAMEED, B., “Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 175, n. 1-3, pp. 298-303, 2010.
- AL-JESHI, S., NEVILLE, A., “An experimental evaluation of reverse osmosis membrane performance in oily water”, *Desalination*, v. 228, n. 1-3, pp. 287-294, 2008.
- ALMEIDA, K. M., Aplicação dos processos de pervaporação e fenton para a remoção de estireno e reúso de água de processo, Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 2007.
- AL-OBEIDANI, S., AL-HINAI, H., GOOSEN, M., *et al.*, “Chemical cleaning of oil contaminated polyethylene hollow fiber microfiltration membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 307, n. 2, pp. 299-308, 2008.
- ARTHUR, J. D., LANGHUS, B. G., PATEL, C., “Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment Technologies”, Tech. rep., National Energy Technology Laboratory, 2005.
- AVRAHAM, N., DOSORETZB, C., SEMIATB, R., “Osmotic backwash process in RO membranes”, *Desalination*, v. 199, pp. 387-389, 2006.
- BAEK, S.-O., CHANG, I.-S., “Pretreatments to control membrane fouling in membrane filtration of secondary effluents”, *Desalination*, v. 244, pp. 153-163, 2009.
- BAKER, R. W., *Membrane Technology and Applications*. Second Edition, 2004.

- BANDEIRA, L. F. M., Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processo de osmose inversa e adsorção, Dissertação de Mestrado, Programa de Engenharia Química – COPPE/UFRJ, 2007.
- BANSAL, R. C., GOYAL, M., Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, 2005.
- BELLONA, C., DREWES, J. E., XU, P., et al., “Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review”, *Water Research*, v. 38, n. 12, pp. 2795-2809, 2004.
- BENRACHEDI, K., BENSOUALI, K., HOUCHATI, H., “Coupling ultrafiltration with adsorption on activated carbon coffee for use as a reverse osmosis pretreatment”, *Desalination*, v. 239, pp. 122-129, 2009.
- BENITO-ALCÁZAR, C., VICENTE-VELA, M. C., GONZÁLVEZ-ZAFRILLA, J. M., et al., “Study of different pretreatment for reverse osmosis reclamation of petrochemical secondary effluent”, *Journal Hazardous Materials*, 2010.
- BÓDALO-SANTOYO, A., GÓMEZ-CARRASCO, J. L., GÓMEZ-GÓMEZ, E., et al., “Applications of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial wastewater”, *Desalination*, v. 155, pp. 101-108, 2003.
- BUETEHORN, S., CARSTENSEN, F., WINTGENS, T., et al., “Permeate flux decline in cross-flow microfiltration at constant pressure”, *Desalination*, v. 250, pp. 985-990, 2010.
- ÇAKMAKCE, M., KAYAALP, N., KOYUNCU, I., “Desalination of produced water from oil production fields by membrane process”, *Desalination*, v. 222, pp. 176-186, 2008.

- CENGELOGLU, Y., ARSLAN, G., TOR, A., *et al.*, “Removal of boron from water by using reverse osmosis”, *Separation and Purification Technology*, v. 64, n. 2, pp. 141-146, 2008.
- CAMPOS, J. C., BORGES, R. M. H., FILHO, A. M. O., *et al.*, “Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes”, *Water Research*, v. 36, n. 1, pp. 95-104, 2002.
- CATH, T. Y., CHILDRESS, A. E., ELIMELECH, M., “Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments”, *Journal of Membrane Science*, v. 281, pp. 70-87, 2006.
- CHAKRABARTY, B., GHOSHAL, A., PURKAIT, M., “Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane”, *Journal of Membrane Science*, v. 325, n. 1, pp. 427-437, 2008.
- CHAN, C., BÉRUBÉ, P., HALL, E., “Shear profiles inside gas sparged submerged hollow fiber membrane modules”, *Journal of Membrane Science*, v. 297, pp. 104-120, 2007.
- CHERN, J.-M., CHIEN, Y.-W., “Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves”, *Water Research*, v. 37, n. 10, pp. 2347-2356, 2003.
- COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F., *Particle Technology and Separation Processes*. Chemical Engineering, 2002.
- FERRO, B. D, SMITH, M., “Global Onshore and Offshore Water Production”, 2007.
- DARWISH, M., AL-NAJEM, N. M., “Energy consumption by multi-stage ash and reverse osmosis desalters”, *Applied Thermal Engineering*, v. 20, pp. 399-416, 2000.

- DREWES, J. E., REINHARD, M., FOX, P., “Comparing microfiltration reverse osmosis and soil-aquifer treatment for indirect potable reuse of water”, *Water Research*, v. 37, pp. 3612-3621, 2003.
- EKINS, P., VANNER, R., FIREBRACE, J., “Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications”, *Journal of Cleaner Production*, v. 15, pp. 1302-1315.
- EL-NAAS, M. H., AL-ZUHAIR, S., ALHAIJA, M. A., “Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 173, n. 1-3, pp. 750-757, 2010.
- FADIGAS, E., DIAS, J., “Desalination of water by reverse osmosis using gravitational potential energy and wind energy”, *Desalination*, v. 237, pp. 140-146, 2009.
- FAKHRU'L-RAZI, A., PENDASHTEH, A., ABDULLAH, L. C., *et al.*, “Review of technologies for oil and gas produced water treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 2-3, pp. 530-551, 2009.
- FAKSNESS, L.-G., GRINI, P. G., DALING, P. S., “Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water”, *Marine Pollution Bulletin*, v. 48, n. 7-8, pp. 731-742, 2004.
- FILLO, J. P., KORAIIDO, S. M., EVANS, J. M., “Sources, characteristics, and management of produced water from natural gas production and storage operations, in: Produced Water Technological/Environmental Issue and Solutions, James P. Ray F. Rainer Engelhardt, Electronic Version”, pp. 151-162, 1992.
- FLORIDO, P. L., “Tratamento de Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas”, Exame de qualificação ao Doutorado, Programa de Engenharia Química - COPPE/UFRJ, 2008.

- FOO, K., HAMEED, B., “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, pp. 2-10, 2010.
- FRITZMANN, C., LÖWENBERG, J., WINTGENS, T., *et al.*, “State-of-the art of reverse osmosis desalination”, *Desalination*, v. 216, pp. 1-76, 2007.
- GRELOT, A., GRELIER, P., VINCELET, C., *et al.*, “Fouling characterisation of a PVDF membrane”, *Desalination*, v. 250, pp. 707-711, 2010.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NÓBREGA, R., *Processos de Separação por Membranas. e-Papers*, 2006.
- HLAVACEK, M., “Break-up of oil-in-water emulsions induced by permeation through a microfiltration membrane”, *Journal of Membrane Science*, v. 102, pp. 1-7, 1995.
- HONG, A. C., FANE, A. G., , *et al.*, “The effects of intermittent permeate flow and crossflow on membrane coalescence of oil-in-water emulsions”, *Desalination*, v. 144, pp. 185-191, 2002.
- HWANG, K.-J., CHAN, C.-S., TUNG, K.-L., “Effect of backwash on the performance of submerged membrane filtration”, *Journal of Membrane Science*, v. 330, n. 1-2, pp. 349-356, 2009.
- JIAN, W., KITANAKA, A., NISHIJIMA, W., *et al.*, “Removal of oil pollutants in seawater as pretreatment of reverse osmosis desalination process”, *Water Research*, v. 33, n. 8, pp. 1857-1863, 1999.
- KIM, Y. K., LEE, S. Y., KIM, D. H., *et al.*, “Preparation and characterization of thermally crosslinked chlorine resistant thin film composite polyamide membranes for reverse osmosis”, *Desalination*, v. 250, n. 2, pp. 865 - 867, 2010.
- KIM, J., CAI, Z., BENJAMIN, M. M., “NOM fouling mechanisms in a hybrid adsorption/membrane system”, *Journal of Membrane Science*, v. 349, n. 1-2, pp. 35 - 43, 2010.

- KNAEBEL, K. S., “Adsorbente Selection”, Adsorption Research, Dublin.
- KOLTUNIEWICZ, A. B., FIELD, R. W., ARNOT, T. C., “Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsion. Part I: Experimental study and analysis of flux decline”, *Journal of Membrane Science*, v. 102, pp. 193-207, 1995, Engineering of Membrane Processes II Environmental Applications.
- KOYUNCU, I., TOPACIK, D., “Effects of operating conditions on the salt rejection of nanofiltration membranes in reactive dye/salt mixtures”, *Separation and Purification Technology*, v. 33, n. 3, pp. 283 - 294, 2003.
- LI, L., QUINLIVAN, P. A., KNAPPE, D. R. U., “Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution”, *Carbon*, v. 40, n. 12, pp. 2085 - 2100, 2002.
- LIBERMAN, B., LIBERMAN, I., “Replacing membrane CIP by Direct Osmosis cleaning”. In: *The International Desalination & Water Reuse Quarterly*, 2005.
- LIU, N., LI, L., MCPHERSON, B., *et al.*, “Removal of organics from produced water by reverse osmosis using MFI-type zeolite membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 325, n. 1, pp. 357-361, 2008.
- MARSH, H., RODRIGUEZ-REINOSO, F., *Activated Carbon (Electronic Version)*. Elsevier Editor, 2006.
- MELO, M., SCHLUTER, H., FERREIRA, J., *et al.*, “Advanced performance evaluation of a reverse osmosis treatment for oilfield produced water aiming reuse”, *Desalination*, v. 250, pp. 1016-1018, 2010.
- MI, B., ELIMELECH, M., “Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents”, *Journal of Membrane Science*, v. 348, n. 1-2, pp. 337-345, 2010.

- M'NIF, A., BOUGUECHAB, S., HAMROUNIA, B., *et al.*, “Coupling of membrane processes for brackish water desalination”, *Desalination*, v. 203, pp. 331-336, 2007.
- MUELLER, J., CEN, Y., DAVIS, R. H., “Crossflow microfiltration of oily water”, *Journal of Membrane Science*, v. 129, 221-235, 1997.
- MURRAY-GULDE, C., HEATLEY, J. E., KARANFIL, T., *et al.*, “Performance of a hybrid reverse osmosis-constructed wetland treatment system for brackish oilfield produced water”, *Water Research*, v. 37, n. 3, pp. 705-713, 2003.
- NANDI, B., MOPARTHI, A., UPPALURI, R., *et al.*, “Treatment of oily wastewater using low cost ceramic membrane: Comparative assessment of pore blocking and artificial neural network models”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. In Press, Corrected Proof, 2009.
- NOROUZBAHARI, S., ROOSTAAZAD, R., HESAMPOUR, M., “Crude oil desalter effluent treatment by a hybrid UF/RO membrane separation process”, *Desalination*, v. 238, n. 1-3, pp. 174 - 182, 2009.
- OHYA, H., KIM, J. J., CHINEN, A., *et al.*, “Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane”, *Journal of Membrane Science*, v. 145, n. 1, pp. 1-14, 1998.
- OLIVEIRA, D. R., “Pré-Tratamento do processo de osmose inversa utilizando microfiltração e investigação de técnicas de limpeza e recuperação de membranas, Dissertação de Mestrado, Programa de Engenharia Química – COPPE/UFRJ, 2007.
- OZAKI, H., SHARMA, K., SAKTAYWIN, W., “Performance of an ultralow-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: Effects of interference parameters”, *Desalination*, v. 144, pp. 287-294, 2002.

- PAUL, M., PARK, H. B., FREEMAN, B. D., *et al.*, “Synthesis and crosslinking of partially disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers as candidates for chlorine resistant reverse osmosis membranes”, *Polymer*, v. 49, n. 9, pp. 2243-2252, 2008.
- PAVONI, B., DRUSIAN, D., GIACOMETTI, A., *et al.*, “Assessment of organic chlorinated compound removal from aqueous matrices by adsorption on activated carbon”, *Water Research*, v. 40, n. 19, pp. 3571-3579, 2006.
- PORCIÚNCULA, C. B., “Simulação Fluidodinâmica Computacional de Processos de Separação por Membranas”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- RAMIREZ, J. A., DAVIS, R. H., “Application of cross-flow microfiltration with rapid backpulsing to wastewater treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, v. 63, n. 2-3, pp. 179-197, 1998.
- RAMOS, G. M., “Fibras ocas compostas para osmose inversa e nanofiltração baseadas em poli(álcool vinílico) com resistência a agentes oxidantes e incrustações orgânicas, Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Química COPPE/UFRJ, 2008.
- RAVANCHI, M. T., KAGHAZCHI, T., KARGARI, A., “Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review”, *Desalination*, v. 235, n. 1-3, pp. 199-244, 2009.
- ROOSTAEI, N., TEZEL, F. H., “Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption”, *Journal of Environmental Management*, v. 70, n. 2, pp. 157-164, 2004.
- SALIM, V. M. M., BORGES, C. P., ALVES, T. L. M., *et al.*, “Fenômenos Interfaciais”, Escola Piloto - Programa de Engenharia Química – COPPE/UFRJ, 2005.

- SANTOS, S. K., “Processo fotocatalítico acoplado à microfiltração para degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes, Dissertação de Mestrado, Programa de Engenharia Química – COPPE/UFRJ, 2007.
- SARAVIA, F., FRIMMEL, F., “Role of NOM in the performance of adsorption membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals”, *Desalination*, v. 224, n. 1-3, pp. 168 - 171, 2008.
- SCHULZ, C. K., Tratamento de Efluentes Oleosos utilizando Processos de Separação por Membranas, Tese de Doutorado, Programa de Engenharia Química - COPPE/UFRJ, 2005.
- SEMINARIO, L., ROZAS, R., BÓRQUEZ, R., *et al.*, “Pore blocking and permeability reduction in cross-flow microfiltration”, *Journal of Membrane Science*, v. 209, n. 1, pp. 121-142, 2002.
- SHINTANI, T., MATSUYAMA, H., KURATAB, N., “Development of a chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membrane”, *Desalination*, v. 207, pp. 340-348, 2007.
- SHINTANI, T., MATSUYAMA, H., KURATA, N., “Effect of heat treatment on performance of chlorine-resistant polyamide reverse osmosis membranes”, *Desalination*, v. 247, n. 1-3, pp. 370-377, 2009.
- SINGH, S., SRIVASTAVA, V. C., MALL, I. D., “Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 332, n. 1, pp. 50 - 56, 2009.
- SINGH, R., “Oil and gas: Produced water treatment for beneficial uses”, *Filtration & Separation*, v. 47, n. 1, pp. 20 - 23, 2010.

- SOLTANI, S., MOWLA, D., VOSSOUGH, M., *et al.*, “Experimental investigation of oily water treatment by membrane bioreactor”, *Desalination*, v. 250, pp. 598-600, 2010.
- SIRIVEDHIN, T., MCCUE, J., DALLBAUMAN, L., “Reclaiming produced water for beneficial use: salt removal by electrodialysis”, *Journal of Membrane Science*, v. 243, n. 1-2, pp. 335-343, 2004.
- TAN, I., AHMAD, A., HAMEED, B., “Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies”, *Desalination*, v. 225, n. 1-3, pp. 13-28, 2008.
- TELLEZ, G. T., NIRMALAKHANDAN, N., GARDEA-TORRESDEY, J. L., “Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water”, *Advances in Environmental Research*, v. 6, pp. 455-470, 2002.
- THOMAS, W. J., CRITTENDEN, B., “Adsorption Technology and Design”. *Elsevier*, 1998.
- TÖDYHEIDE, V., LAUFENBERG, G., KUNZ, B., “Waste water treatment using reverse osmosis: real osmotic pressure and chemical functionality as influencing parameters on the retention of carbonxylic acids in multicomponent systems”, *Desalination*, v. 110, pp. 213-222, 1997.
- VEIL, J. A., PUDER, M. G., ELCOCK, D., REDWEIK, R. J. J., “A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane”, *U.S. Department of Energy*, 2004.
- VIERO, A. F., JR., G. L. S., NOBREGA, R., “The use of polyetherimide hollow fibres in a submerged membrane bioreactor operating with air backwashing”, *Journal of Membrane Science*, v. 302, n. 1-2, pp. 127 - 135, 2007.

- VIGNESWARAN, S., GUO, W., SMITH, P., *et al.*, “Submerged membrane adsorption hybrid system (SMAHS): process control and optimization of operating parameters”, *Desalination*, v. 202, n. 1-3, pp. 392-399, 2007, Wastewater Reclamation and Reuse for Sustainability.
- WAKEMAN, R. J., WILLIAMS, C. J., “Additional techniques to improve microfiltration”, *Separation and Purification Technology*, v. 26, n. 1, pp. 3-18, 2002.
- WALKER, G. M., WEATHERLEY, L. R., “Fixed bed adsorption of acid dyes onto activated carbon”, *Environmental Pollution*, v. 99, n. 1, pp. 133-136, 1998.
- WANG, Y., ZHU, J., ZHAO, C., *et al.*, “Removal of trace organic compounds from wastewater by ultrasonic enhancement on adsorption”, *Desalination*, v. 186, n. 1-3, pp. 89 - 96, 2005.
- WINZELER, H. B., BELFORT, G., “Enhanced performance for pressure-driven membrane processes: the argument for uid instabilities”, *Journal Membrane of Science*, v. 80, pp. 35-47, 1993.
- XING, W., NGO, H., KIM, S., *et al.*, “Adsorption and bioadsorption of granular activated carbon (GAC) for dissolved organic carbon (DOC) removal in wastewater”, *Bioresource Technology*, v. 99, n. 18, pp. 8674 - 8678, 2008.
- ZHAO, Y., TAN, Y., WONG, F.-S., *et al.*, “Formation of dynamic membranes for oily water separation by crossow filtration”, *Separation and Purification Technology*, v. 44, n. 3, pp. 212-220, 2005.

CAPÍTULO 8

ANEXOS

MICROFILTRAÇÃO

1) CALIBRAÇÃO DA BOMBA

Dimensões do barrilete

$$D = 0,145 \text{ m}$$

$$L = 0,320 \text{ m}$$

$$A = 0,017 \text{ m}^2$$

Dados aproximados do fluido

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu = 0,001 \text{ kg/(m}\cdot\text{s)}$$

Calibração da bomba para microfiltração									
POSIÇÃO DA ROTAÇÃO									
V (m ³)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Tempo em segundos								
0,0005	19	12	8	6	8	3	4	4	4
0,0010	34	19	13	11	5	6	7	7	7
0,0015	48	26	17	14	10	9	10	10	10
0,0020	63	34	23	18	12	12	13	13	13
0,0025	77	41	28	22	16	16	15	15	16
0,0030	92	49	33	26	20	18	20	20	19
0,0035	107	55	38	30	23	21	22	22	22
0,0040	122	61	42	34	26	25	24	24	25
0,0045	137	69	48	37	30	28	26	26	27
0,0050	152	78	52	41	33	30	28	28	30

$$N_{Re} = \frac{\rho \cdot Q_{Bomba} \cdot D_{Barrilete}}{\mu \cdot A_{Barrilete}}$$

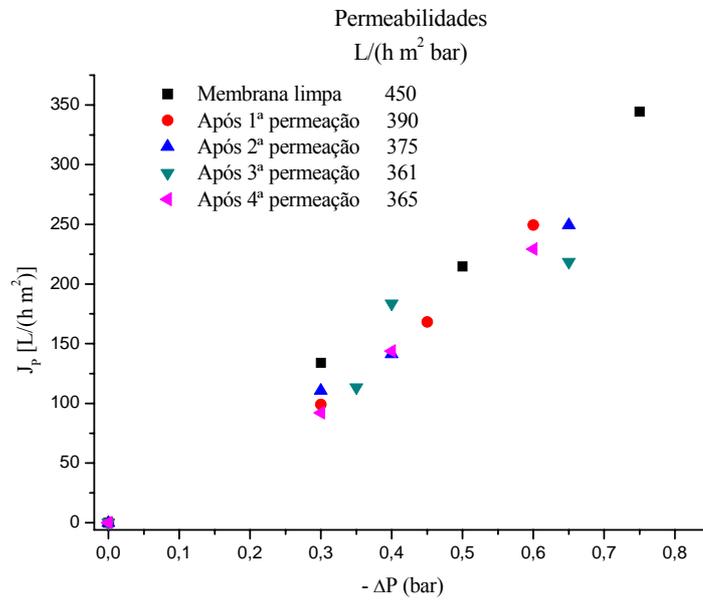
POSIÇÃO DA ROTAÇÃO								
2	3	4	5	6	7	8	9	10
Vazão (m ³ /s)								
2,6E-05	4,2E-05	6,3E-05	8,3E-05	6,3E-05	1,7E-04	1,3E-04	1,3E-04	1,3E-04
2,9E-05	5,3E-05	7,7E-05	9,1E-05	2,0E-04	1,7E-04	1,4E-04	1,4E-04	1,4E-04
3,1E-05	5,8E-05	8,8E-05	1,1E-04	1,5E-04	1,7E-04	1,5E-04	1,5E-04	1,5E-04
3,2E-05	5,9E-05	8,7E-05	1,1E-04	1,7E-04	1,7E-04	1,5E-04	1,5E-04	1,5E-04
3,2E-05	6,1E-05	8,9E-05	1,1E-04	1,6E-04	1,6E-04	1,7E-04	1,7E-04	1,6E-04
3,3E-05	6,1E-05	9,1E-05	1,2E-04	1,5E-04	1,7E-04	1,5E-04	1,5E-04	1,6E-04
3,3E-05	6,4E-05	9,2E-05	1,2E-04	1,5E-04	1,7E-04	1,6E-04	1,6E-04	1,6E-04
3,3E-05	6,6E-05	9,5E-05	1,2E-04	1,5E-04	1,6E-04	1,7E-04	1,7E-04	1,6E-04
3,3E-05	6,5E-05	9,4E-05	1,2E-04	1,5E-04	1,6E-04	1,7E-04	1,7E-04	1,7E-04
3,3E-05	6,4E-05	9,6E-05	1,2E-04	1,5E-04	1,7E-04	1,8E-04	1,8E-04	1,7E-04

Médias 3,24E-05 6,22E-05 9,16E-05 1,16E-04 1,54E-04 1,64E-04 1,62E-04 1,62E-04 1,59E-04

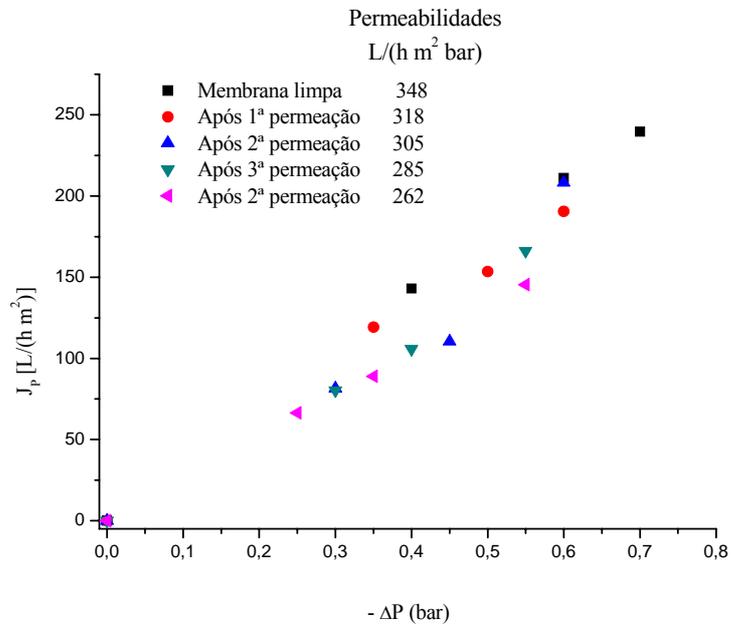
Reynold 285 546 804 1015 1351 1438 1425 1425 1394

2) PERMEABILIDADES APÓS RETROLAVAGEM

Fluido estagnado



Fluido recirculado



ANEXO B

Simulação de coluna de adsorção de carvão ativado de babaçu para remoção de óleo dissolvido em água produzida

Referências: Coulson & Richardson (2002), Bandeira (2007), Massarani (1997)

CARVÃO DE BABAÇU

Modificado por Jader C. da Silva

Considerações:

- Equilíbrio;
- Concentração em mg/L;
- Temperatura constante;
- Leito fixo;
- Adsorvato único (Carvão ativado).

Para a elaboração de um modelo matemático utilizado no dimensionamento e na simulação do comportamento do leito de adsorção, realiza-se um balanço de massa no volume de controle, conforme mostrado na Figura 1.

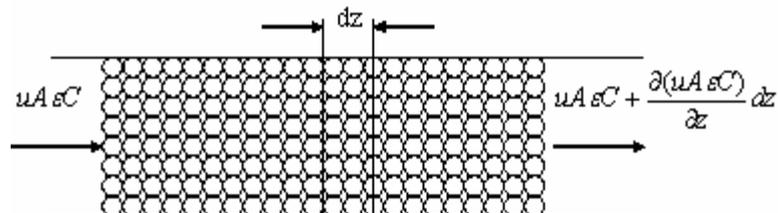


Figura 1: balanço de massa em um leito de adsorção

Onde:

u = velocidade intersticial (m/s)

A = área transversal do meio (m^2)

ε = porosidade do leito

C = concentração de carbono orgânico (mg/L)

O balanço de massa do adsorvato no fluido ao longo do leito pode ser expresso da seguinte forma:

$$uA\varepsilon C - \left[uA\varepsilon C + \frac{\partial(uA\varepsilon C)}{\partial z} dz \right] = \frac{\partial(\varepsilon AC dz)}{\partial t} + \text{perdas}$$

As perdas são pertinentes: remoção de carbono orgânico da fase líquida (FL) devido à adsorção.

Taxa de remoção de óleo da FL = Taxa de aumento óleo na fase sólida (FC)

$$\text{Taxa de adsorção} = \frac{\partial((1-\varepsilon)AC_s dz)}{\partial t},$$

Em que:

$$\left(\frac{\partial(uC)}{\partial z}\right)_t + \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z = -\frac{1}{m}\left(\frac{\partial C_s}{\partial t}\right)_z, \text{ onde } m = \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \text{ ou}$$

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{m} f'(C) \frac{\partial C}{\partial t}, \text{ onde } C_s = f'(C) \text{ é a isoterma de adsorção.}$$

Considerando que a variação da concentração na fase líquida e a removida pela fase sólida devem ser equivalentes, tem-se:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z = -\left(\frac{\partial C_s}{\partial z}\right)_t \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_C \text{ e } \left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_t = -\left(\frac{\partial C_s}{\partial z}\right)_t, \text{ então:}$$

$$\left\{ u - \underbrace{\left[1 + \frac{1}{m} f'(C)\right]}_{=0} \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_C \right\} \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \text{ ou seja,}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_C = \frac{u}{1 + \frac{1}{m} f'(C)} \Rightarrow z - z_0 = \frac{u \cdot t}{1 + \frac{1}{m} f'(C)}$$

Considerando baixas vazões e dispersão axial, temos (Levenspiel e Bischoff)

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \text{erf} \left[\frac{\left(\frac{u \cdot z}{4D_L}\right)^{\frac{1}{2}} (t - t_{\min})}{(t \cdot t_{\min})^{\frac{1}{2}}} \right] \right\}, \text{ onde } t_{\min} = \frac{z}{u} \left(1 + \frac{1}{m} \frac{C_{S00}}{C_0} \right)$$

CÁLCULOS UTILIZADOS NA ADSORÇÃO DE ISO-OCTANO

DADOS DE ENTRADA

Vazão de operação (Q, L/h):	Q := 5
Diâmetro da coluna (Di, m):	Di := 0.03
Altura do leito (z, m):	z := 0.03
Porosidade do leito (-):	$\varepsilon := 0.49$
Parâmetros da Isoterma de adsorção (Freundlich),	n := 0.893 k := 0.0016
Coefficiente de difusão (m ² /s):	D := 10 ⁻⁹
Concentração inicial (C ₀ , mg/L)	Co := 23.7
Densidade do adsorvente (Kg/m ³ , g/L)	pad := 1200

$$i := 0 .. 100000$$

$$u = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\frac{\pi \cdot D_i^2}{4} \cdot \varepsilon} = \frac{4Q}{\pi \cdot \varepsilon \cdot D_i^2} \underbrace{\left(\frac{1h}{3600s} \right) \times \left(\frac{1m^3}{1000L} \right)}_{\text{CORREÇÃO}} = \frac{4}{3,1415 \cdot 3600 \cdot 1000} \cdot \frac{Q}{\varepsilon \cdot D_i^2}$$

$$u := \left(3.537 \cdot 10^{-7} \right) \cdot \frac{Q}{\varepsilon \cdot D_i^2} \quad u = 4.01 \times 10^{-3} \quad \text{m/s} \quad m := \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$$

$$m = 0.961 \quad \text{Adimensional}$$

$$q = K \cdot (C_0)^{\frac{1}{n}} \equiv [\text{mg de óleo} / \text{mg de carvão}]$$

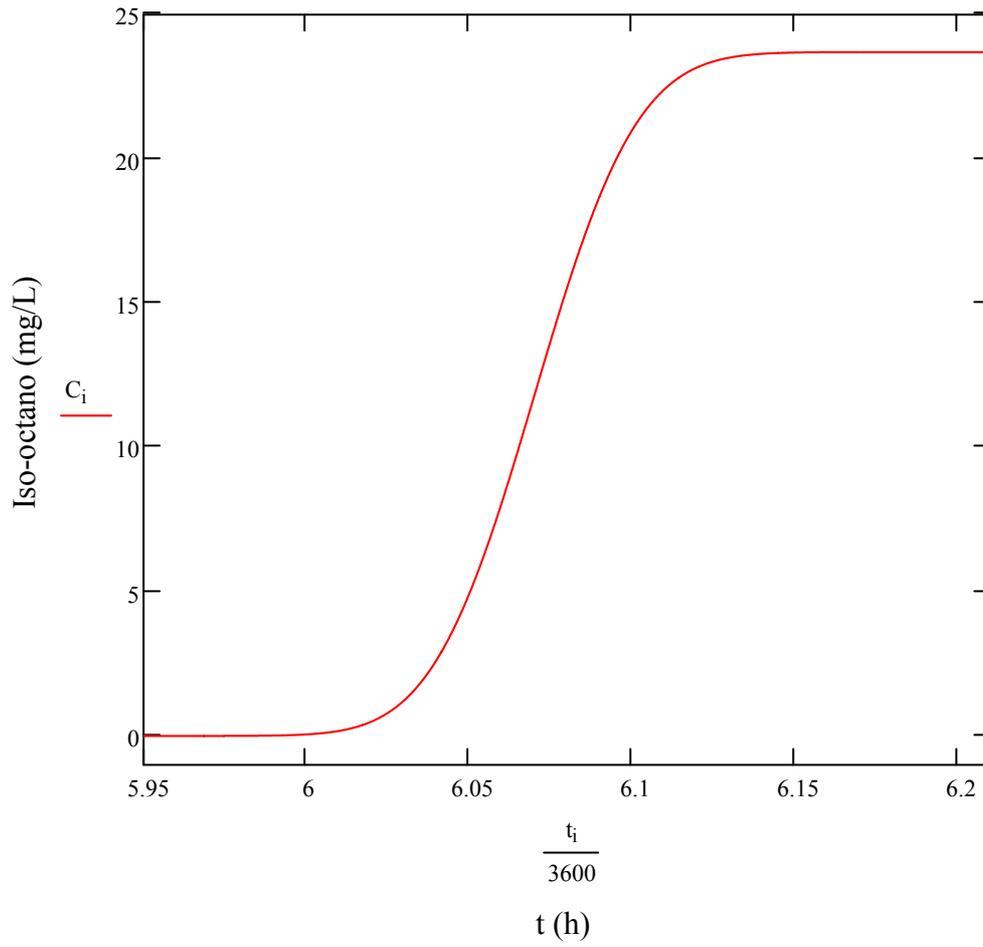
$$q := k \cdot C_0^{\frac{1}{n}} \quad q = 0.055 \quad \text{mg de óleo} / \text{mg de carvão}$$

$$C_{s_{00}} = \rho_{ad} \cdot q = \left[\frac{kg}{m^3} \right] \times \underbrace{\left[\frac{10^6 mg}{1kg} \right] \times \left[\frac{1m^3}{1000L} \right]}_{\text{CORREÇÃO}} \equiv 1000 \rho_{ad} \cdot q$$

$$C_{soo} := 1000 \rho_{ad} \cdot q \quad C_{soo} = 6.649 \times 10^4 \quad \text{mg de óleo} / \text{L}$$

$$t_{min} := \left(1 + \frac{1}{m} \cdot \frac{C_{soo}}{C_0} \right) \cdot \frac{z}{u} \quad t_{min} = 2.185 \times 10^4 \quad \text{s} \quad t_1 := \frac{2t_{min}}{100000} \cdot i + 500$$

$$C_i := \frac{C_0}{2} \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \left[\left(\frac{u \cdot z}{4 \cdot D} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{t_i - t_{\min}}{(t_i \cdot t_{\min})^{\frac{1}{2}}} \right] \right]$$



CÁLCULOS PARA PROJETO DO LEITO DE ADSORÇÃO DE ÓLEO DISSOLVIDO
1º ENSAIO

DADOS DE ENTRADA

Vazão de operação (Q, L/h):	Q := 1
Diâmetro da coluna (Di, m):	Di := 0.02
Altura do leito (z, m):	z := 0.05
Porosidade do leito (-):	$\varepsilon := 0.41$
Parâmetros da Isoterma de adsorção (Freundlich),	n := 0.893 k := 0.0016
Coefficiente de difusão (m ² /s):	D := 10 ⁻⁹
Concentração inicial (C ₀ , mg/L)	Co := 65
Densidade do adsorvente (Kg/m ³ , g/L)	pad := 1200

$$i := 0..100000$$

$$u = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\frac{\pi \cdot D_i^2}{4} \cdot \varepsilon} = \frac{4Q}{\pi \cdot \varepsilon \cdot D_i^2} \underbrace{\left(\frac{1h}{3600s} \right) \times \left(\frac{1m^3}{1000L} \right)}_{CORREÇÃO} = \frac{4}{3,1415 \cdot 3600 \cdot 1000} \cdot \frac{Q}{\varepsilon \cdot D_i^2}$$

$$u := (3.537 \cdot 10^{-7}) \cdot \frac{Q}{\varepsilon \cdot D_i^2} \quad u = 2.157 \times 10^{-3} \text{ m/s} \quad m := \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$$

$$m = 0.695 \quad \text{Adimensional}$$

$$q = K \cdot (C_0)^{\frac{1}{n}} \equiv [\text{mg de óleo} / \text{mg de carvão}]$$

$$q := k \cdot C_0^{\frac{1}{n}} \quad q = 0.171 \quad \text{mg de óleo} / \text{mg de carvão}$$

$$C_{s00} = \rho_{ad} \cdot q = \left[\frac{kg}{m^3} \right] \times \underbrace{\left[\frac{10^6 mg}{1kg} \right] \times \left[\frac{1m^3}{1000L} \right]}_{CORREÇÃO} \equiv 1000 \rho_{ad} \cdot q$$

$$C_{soo} := 1000 \rho_{ad} \cdot q \quad C_{soo} = 2.058 \times 10^5 \text{ mg de óleo} / L$$

$$t_{min} := \left(1 + \frac{1}{m} \cdot \frac{C_{soo}}{C_0} \right) \cdot \frac{z}{u} \quad t_{min} = 1.056 \times 10^5 \text{ s} \quad t_1 := \frac{2t_{min}}{100000} \cdot i + 500$$

CÁLCULOS PARA PROJETO DO LEITO DE ADSORÇÃO DE ÓLEO DISSOLVIDO
2º ENSAIO

DADOS DE ENTRADA

Vazão de operação (Q, L/h):	Q := 1.25
Diâmetro da coluna (Di, m):	Di := 0.02
Altura do leito (z, m):	z := 0.05
Porosidade do leito (-):	$\varepsilon := 0.47$
Parâmetros da Isoterma de adsorção (Freundlich),	n := 0.893 k := 0.0016
Coefficiente de difusão (m ² /s):	D := 10 ⁻⁹
Concentração inicial (C ₀ , mg/L)	Co := 51
Densidade do adsorvente (Kg/m ³ , g/L)	pad := 1200

$$i := 0..100000$$

$$u = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\frac{\pi \cdot D_i^2}{4} \cdot \varepsilon} = \frac{4Q}{\pi \cdot \varepsilon \cdot D_i^2} \underbrace{\left(\frac{1h}{3600s} \right) \times \left(\frac{1m^3}{1000L} \right)}_{\text{CORREÇÃO}} = \frac{4}{3,1415 \cdot 3600 \cdot 1000} \cdot \frac{Q}{\varepsilon \cdot D_i^2}$$

$$u := (3.537 \cdot 10^{-7}) \cdot \frac{Q}{\varepsilon \cdot D_i^2} \quad u = 2.352 \times 10^{-3} \text{ m/s} \quad m := \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$$

$$m = 0.887 \quad \text{Adimensional}$$

$$q = K \cdot (C_0)^{\frac{1}{n}} \equiv [\text{mg de óleo} / \text{mg de carvão}]$$

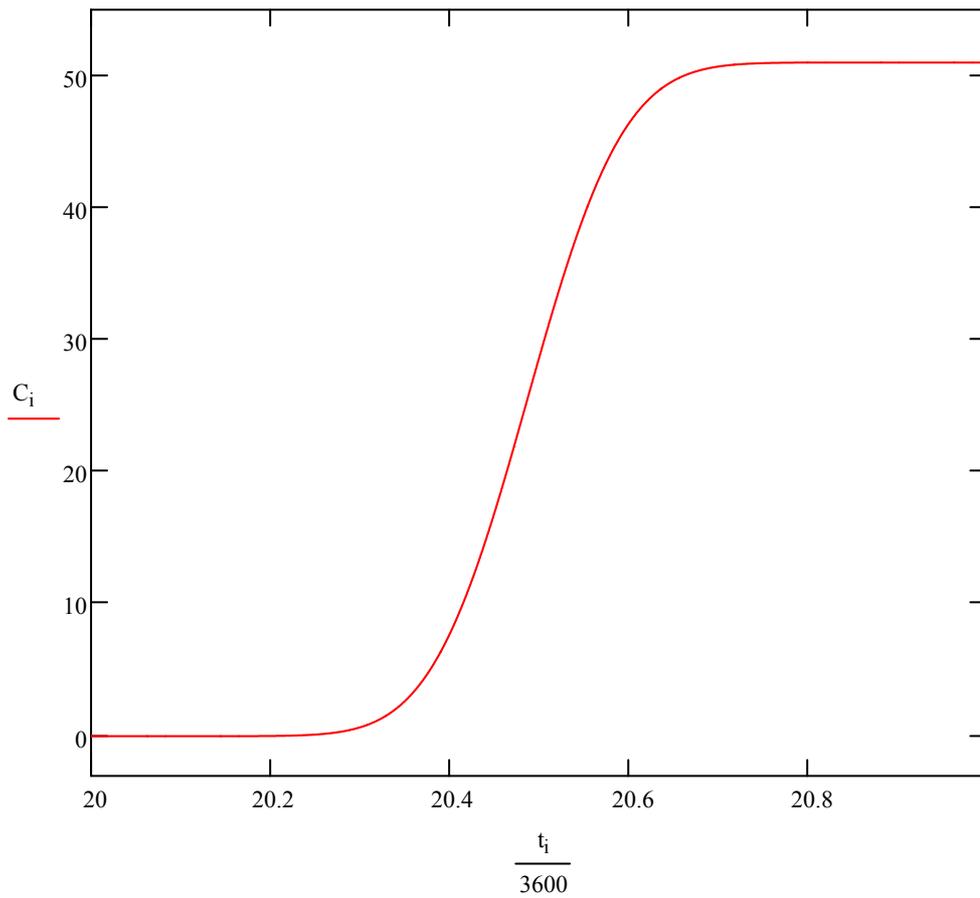
$$q := k \cdot C_0^{\frac{1}{n}} \quad q = 0.131 \quad \text{mg de óleo} / \text{mg de carvão}$$

$$C_{s_{00}} = \rho_{ad} \cdot q = \left[\frac{kg}{m^3} \right] \times \underbrace{\left[\frac{10^6 mg}{1kg} \right] \times \left[\frac{1m^3}{1000L} \right]}_{\text{CORREÇÃO}} \equiv 1000 \rho_{ad} \cdot q$$

$$C_{soo} := 1000 \rho_{ad} \cdot q \quad C_{soo} = 1.568 \times 10^5 \text{ mg de óleo} / \text{L}$$

$$t_{min} := \left(1 + \frac{1}{m} \cdot \frac{C_{soo}}{C_0} \right) \cdot \frac{z}{u} \quad t_{min} = 7.375 \times 10^4 \text{ s} \quad t_1 := \frac{2t_{min}}{100000} \cdot i + 500$$

$$C_i := \frac{C_o}{2} \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \left(\left(\frac{u \cdot z}{4 \cdot D} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{t_i - t_{\min}}{(t_i \cdot t_{\min})^{\frac{1}{2}}} \right) \right]$$



CÁLCULOS PARA PROJETO DO LEITO DE ADSORÇÃO
COMPOSTOS ORGÂNICOS DA ÁGUA PRODUZIDA

DADOS DE ENTRADA

Vazão de operação (Q, L/h):	Q := 0.79
Diâmetro da coluna (Di, m):	Di := 0.02
Altura do leito (z, m):	z := 0.05
Porosidade do leito (-):	$\varepsilon := 0.45$
Parâmetros da Isoterma de adsorção (Freundlich),	n := 0.893 k := 0.0016
Coefficiente de difusão (m ² /s):	D := 10 ⁻⁹
Concentração inicial (C ₀ , mg/L)	Co := 50.5
Densidade do adsorvente (Kg/m ³ , g/L)	pad := 1200

i := 0 .. 100000

$$u = \frac{Q}{A} = \frac{Q}{\frac{\pi \cdot D_i^2}{4} \cdot \varepsilon} = \frac{4Q}{\pi \cdot \varepsilon \cdot D_i^2} \underbrace{\left(\frac{1h}{3600s} \right) \times \left(\frac{1m^3}{1000L} \right)}_{\text{CORREÇÃO}} = \frac{4}{3,1415 \cdot 3600 \cdot 1000} \cdot \frac{Q}{\varepsilon \cdot D_i^2}$$

$$u := (3.537 \cdot 10^{-7}) \cdot \frac{Q}{\varepsilon \cdot D_i^2} \quad u = 1.552 \times 10^{-3} \text{ m/s} \quad m := \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$$

m = 0.818 **Adimensional**

$$q = K \cdot (C_0)^{\frac{1}{n}} \equiv [\text{mg de óleo} / \text{mg de carvão}]$$

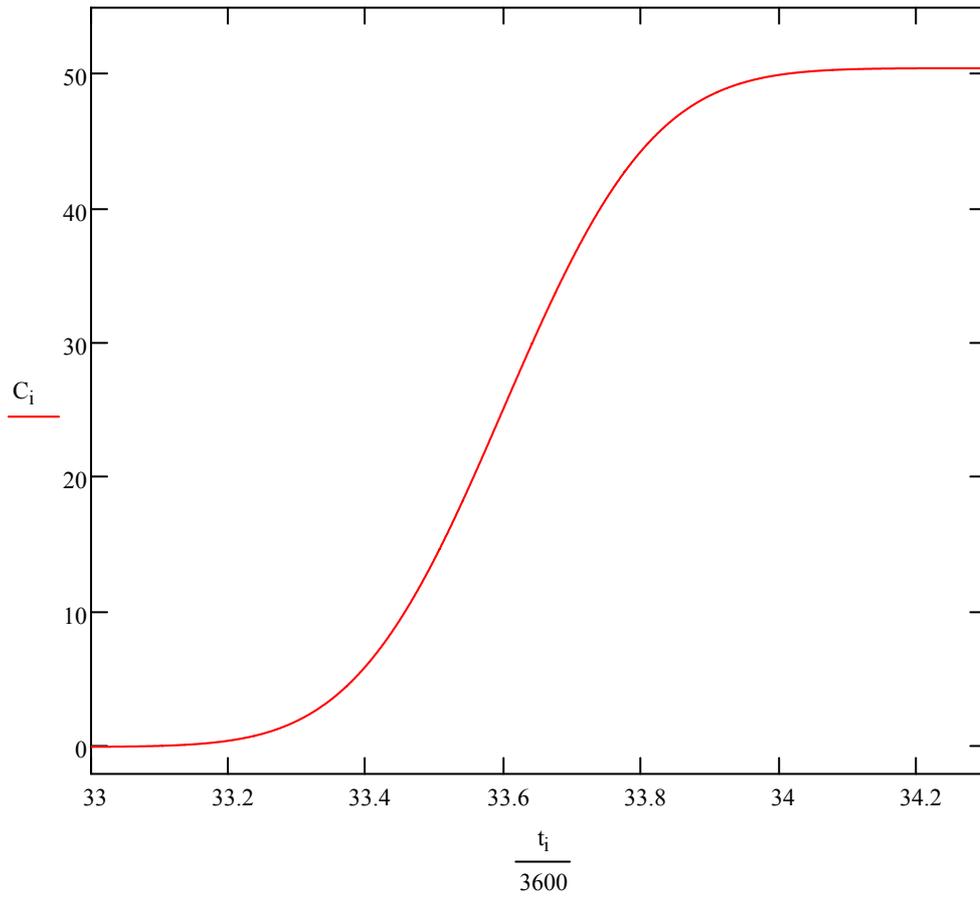
$$q := k \cdot C_0^{\frac{1}{n}} \quad q = 0.129 \quad \text{mg de óleo} / \text{mg de carvão}$$

$$C_{s00} = \rho_{ad} \cdot q = \left[\frac{kg}{m^3} \right] \times \underbrace{\left[\frac{10^6 mg}{1kg} \right] \times \left[\frac{1m^3}{1000L} \right]}_{\text{CORREÇÃO}} \equiv 1000 \rho_{ad} \cdot q$$

Csoo := 1000pad·q Csoo = 1.551 × 10⁵ mg de óleo / L

$$t_{min} := \left(1 + \frac{1}{m} \cdot \frac{C_{soo}}{C_0} \right) \cdot \frac{z}{u} \quad t_{min} = 1.21 \times 10^5 \text{ s} \quad t_1 := \frac{2t_{min}}{100000} \cdot i + 500$$

$$C_i := \frac{C_o}{2} \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \left(\left(\frac{u \cdot z}{4 \cdot D} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{t_i - t_{\min}}{(t_i \cdot t_{\min})^{\frac{1}{2}}} \right) \right]$$



MEDIDA DE DENSIDADE - CARVÃO DE BABAÇU

T = 25°C (O carvão foi colocado na estufa durante 24h na temperatura de 60°C)

1 = Picnômetro

c = carvão

V₁ = 10,0 mL

2 = Picnômetro + Carvão

s = solvente (HEXANO)

3 = Picnômetro + Carvão + Solvente

ρ_s = 0,660 g/cm³

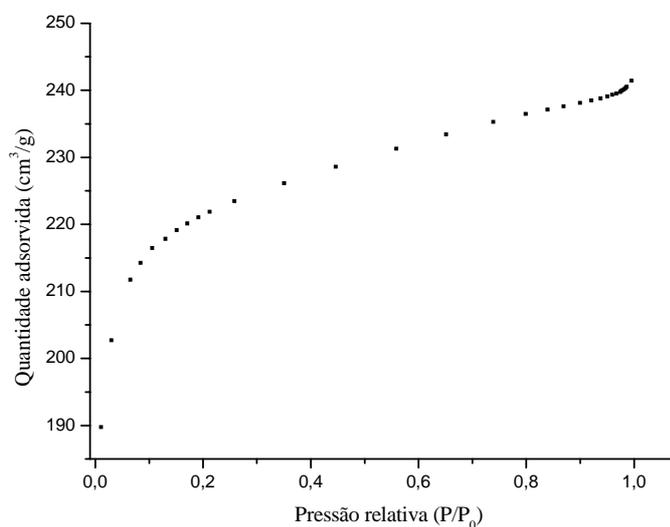
OBSERVAÇÃO: as massas estão em gramas, os volumes em centímetro cúbico e a densidade em grama por centímetro cúbico.

1ª medida				ρ = 1,2159 g/cm³
M ₁ =	18,5851	M _C = 0,2406	V _C = 0,1979	
M ₂ =	18,8257	M _S = 6,4694	V _S = 9,8021	
M ₃ =	25,2951			
2ª medida				ρ = 1,1798 g/cm³
M ₁ =	18,5855	M _C = 0,2340	V _C = 0,1983	
M ₂ =	18,8195	M _S = 6,4691	V _S = 9,8017	
M ₃ =	25,2886			
3ª medida				ρ = 1,1934 g/cm³
M ₁ =	18,5891	M _C = 0,2394	V _C = 0,2006	
M ₂ =	18,8285	M _S = 6,4676	V _S = 9,7994	
M ₃ =	25,2961			
4ª medida				ρ = 1,2079 g/cm³
M ₁ =	18,5856	M _C = 0,2553	V _C = 0,2114	
M ₂ =	18,8409	M _S = 6,4605	V _S = 9,7886	
M ₃ =	25,3014			
5ª medida				ρ = 1,2135 g/cm³
M ₁ =	18,5851	M _C = 0,2541	V _C = 0,2094	
M ₂ =	18,8392	M _S = 6,4618	V _S = 9,7906	
M ₃ =	25,3010			

ρ_M = 1,2021 g/cm³

Adsorção de N₂ – ISOTERMA DE BET

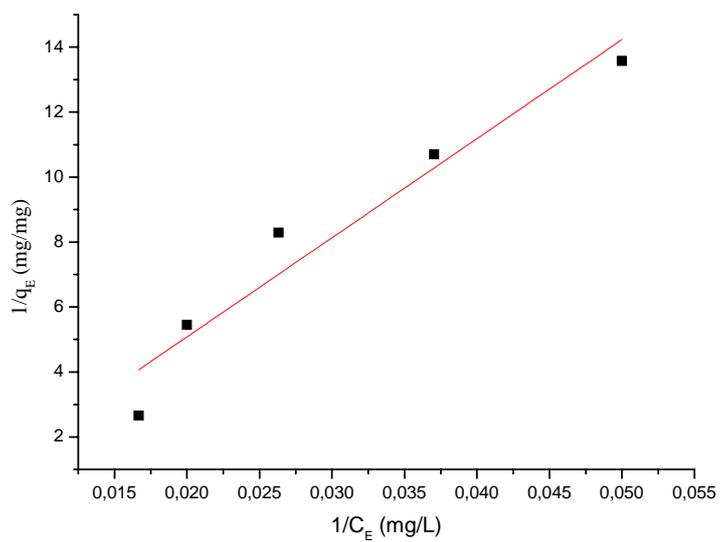
ADSORÇÃO DE N ₂ EM CARVÃO DE BABACU	
Pressão Relativa (P/P ₀)	Quantidade adsorvida (cm ³ /g)
0,010	189,758
0,030	202,704
0,065	211,749
0,084	214,272
0,106	216,473
0,130	217,856
0,151	219,128
0,171	220,135
0,191	221,038
0,212	221,868
0,258	223,493
0,351	226,168
0,446	228,589
0,559	231,304
0,651	233,418
0,738	235,297
0,799	236,483
0,840	237,135
0,869	237,624
0,900	238,114
0,921	238,500
0,938	238,815
0,950	239,103
0,959	239,327
0,967	239,518
0,974	239,757
0,977	239,928
0,981	240,128
0,984	240,313
0,986	240,500
0,995	241,425



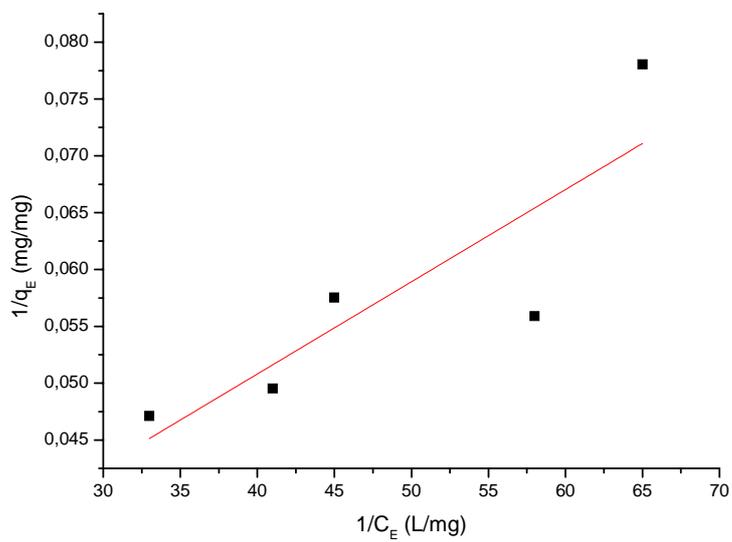
ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Langmuir

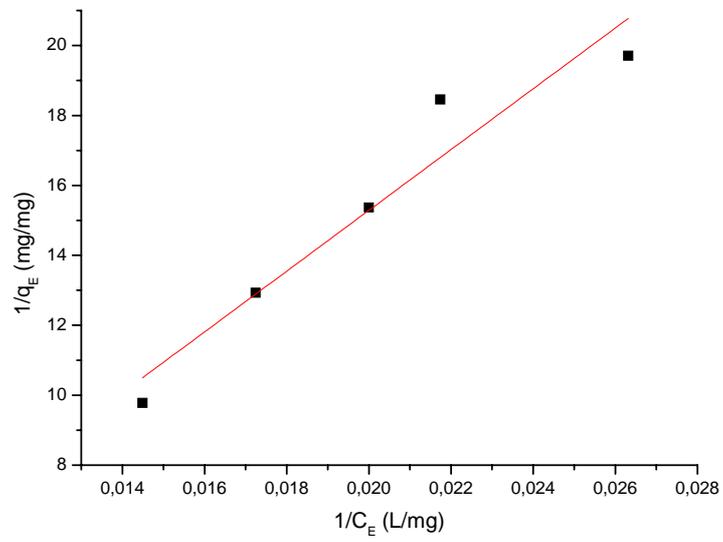
Ensaio 1



Ensaio 2

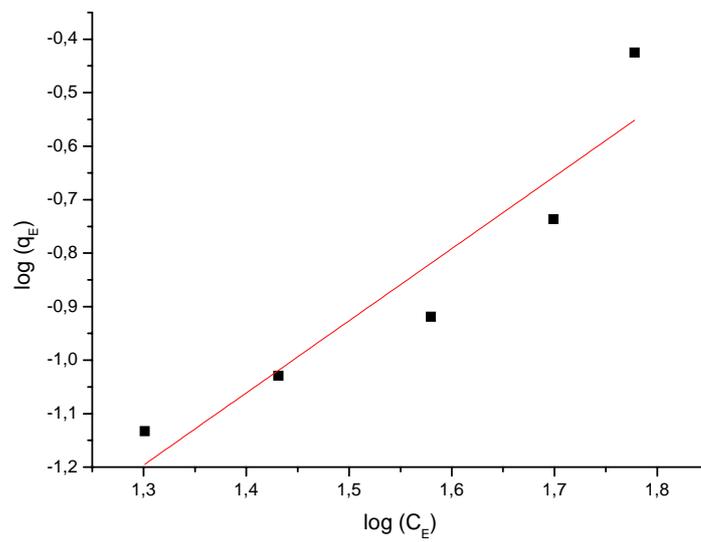


Ensaio 3

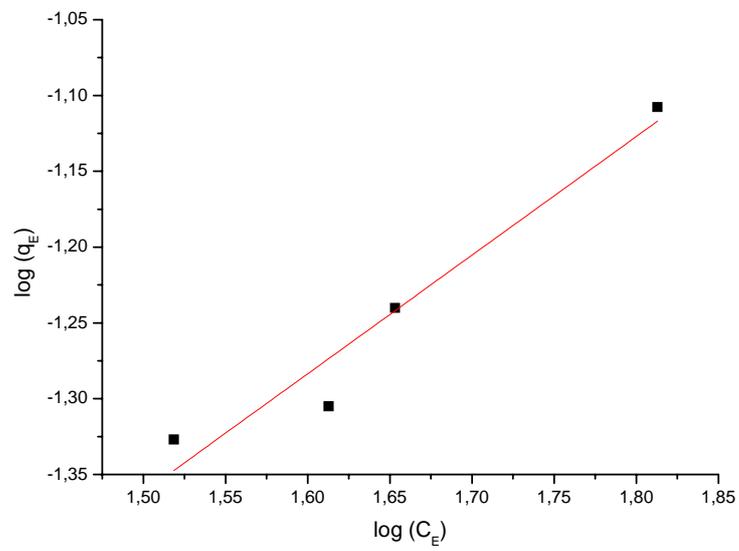


Freundlich

Ensaio 1



Ensaio 2



Ensaio 3

