

Sarah Mozzaquatro Pasini

**REMOÇÃO DE HIDROCARBONETO DE ÁGUA PRODUZIDA
SINTÉTICA UTILIZANDO TENSOATIVO E MEMBRANAS**

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau
de mestre em Engenharia Química.
Orientador: Prof. Dr. Antônio
Augusto Ulson de Souza

Coorientadores: Prof^a Dr^a. Débora
de Oliveira e Prof^a Dr^a. Selene
Maria de Arruda Guelli Ulson de
Souza

Florianópolis
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Pasini, Sarah Mozzaquatro

Remoção de Hidrocarboneto de Água Produzida Sintética Utilizando Tensoativo e Membranas / Sarah Mozzaquatro Pasini / orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza, coorientadora, Selene M. A. Guelli Ulson de Souza – Florianópolis, SC, 2014

131 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Ultrafiltração. 3. Decano. 4. Tensoativos. 5. Águas produzidas. De Souza. Antônio Augusto Ulson. I. Universidade Federal de Santa Catarina. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Sarah Mozzaquatro Pasini

REMOÇÃO DE HIDROCARBONETO DE ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA UTILIZANDO TENSOATIVOS E MEMBRANAS

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2014.

Prof. Ricardo Antônio Francisco Machado, Dr.
Coordenador do Curso

Prof. Antônio Augusto Ulson de Souza, Dr.
Orientador

Prof^a. Dr^a. Débora de Oliveira
coorientadora

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
coorientadora

Banca Examinadora:

Prof. José Antonio Ribeiro de Souza, Dr.

Prof. José Carlos Cunha Petrus, Dr.

Prof. Marco Di Luccio, Dr.

Aos meus pais, Marta e Alfeu por me apoiarem e serem presentes em todos os momentos de minha vida, pelo amor incondicional, compreensão, enfim, por simplesmente me aceitarem do jeito que sou. Sem vocês eu não teria conseguido!

A minha irmã Marcela por ser mais que isso, por a ser a amiga presente e amorosa de todas as horas. Obrigada por todos os conselhos. E ao meu irmão Thomaz, por simplesmente estar presente em minha vida. Tu tens um lugar especial no meu coração. A minha vó, que é minha segunda mãe. Obrigada pela criação, bondade e amor, não sei viver sem tua presença na minha vida. Ao Felipe, por mostrar-me que é possível amar. Obrigada pelo amor e pela presença e por fazer cada momento valer a pena.

Pai, Mãe, Vó, Marcela, Thomaz e Felipe, vocês têm papel fundamental na minha vida! Amo vocês.

As minhas amigas de tantos anos, Marcela Andrea, Angélica e Ana Paula, pela, não só, amizade, mas por toda hospitalidade e compreensão mútua.

AGRADECIMENTOS

Aos professores, Antônio Augusto Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e Debora de Oliveira, pela ajuda no decorrer da pesquisa e pela confiança depositada em mim para desenvolver esse trabalho.

A Universidade Federal de Santa Catarina, pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e ao Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos (LABSIN) e ao Laboratório de Transferência de Massa (LABMASSA), pela infraestrutura disponibilizada para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos amigos que tiver a oportunidade de conhecer Aline, Tiago, Letícia, Vera, Silvia, Bia, Ana Silvia, Micheline, com certeza serão amizades para sempre. Em especial, um agradecimento ao Tarcísio, que, sem dúvidas tornou-se um irmão para mim. Obrigada, Tar por fazer meus dias em Florianópolis melhores e cheios de carinho. Conte comigo sempre. Eu te amo!

Agradeço aos colegas do LABSIN/LABMASSA pela ajuda e companhia no laboratório e nas aulas.

A Deus por proporcionar a vida, a saúde e disposição para a realização desse trabalho.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar o tratamento da água produzida, oriunda da indústria de petróleo, para remoção de óleo e graxas por meio da tecnologia de membranas e uso de tensoativos. Com a crescente demanda por petróleo e seus derivados, é cada vez maior a produção de efluentes na indústria petroquímica. Esse efluente é indesejável e necessita de um gerenciamento adequado antes de sua disposição final, atendendo requisitos legais da legislação para seu descarte (CONAMA) ou ainda, requisitos técnicos para injeção dessa água tratada em poços de petróleo. Nesse trabalho foi avaliada a remoção de óleos e graxas no efluente sintético, o fluxo de filtração e a incrustação, se causada, na membrana. A membrana utilizada foi de ultrafiltração com massa molar de corte de 2 kDa, polimérica, fabricada pela *Osmonics*. Para as filtrações foram analisados três tipos de tensoativos, um aniônico, catiônico e não iônico, e a presença ou não de sal no efluente. Os maiores valores de fluxo ocorreram para a filtração com tensoativo aniônico e os menores valores para o catiônico. Com relação ao fluxo, ainda foi possível perceber que para os três casos, essa variável foi dependente da pressão. A maior polarização por concentração foi perceptível nos ensaios utilizando o surfactante aniônico, para os outros dois casos foi observado o *fouling*. Para o tensoativo catiônico, o *fouling* foi influenciado pela pressão, já para o tipo não iônico, nenhuma variável foi estatisticamente significativa nessa análise. Para ambos os tensoativos, o *fouling* teve valores elevados para a presença de sal e aumento da quantidade de tensoativo. A filtração com o tensoativo aniônico conduziu a percentuais de remoção do contaminante de 82% a 96%, para o catiônico foi de 87% a 95% e para o não iônico, os percentuais foram de 70% a 95%. As análises realizadas, incluindo análise de fluxo e incrustação, mostraram que o processo de membranas juntamente com o uso de tensoativos mostrou ser eficiente para a remoção do contaminante decano no efluente.

Palavras-chave: Ultrafiltração. Decano. Tensoativos. Águas produzidas.

ABSTRACT

The work aims to study the treatment of produced water that comes from the oil industry, for removing oil and grease by means of membrane technology and the use of surfactants. With the increasing of demand for oil, it is increasing the production of effluents in the petrochemical industry. This effluent is undesirable and needs appropriate management before its final disposal, meeting legal requirements for its disposal legislation (CONAMA) or even technical requirements for this treated water injection in oil wells. In this study, we evaluated the removal of oils and greases in the synthetic effluent, flux filtration and fouling, caused the membrane. An ultrafiltration membrane was used with MWCO of 2 KD manufactured polymeric film, by Osmonic. For these filtrations there were analyzed three types of surfactants (anionic, cationic and nonionic), and presence or absence of salt in the effluent. The highest values for flux filtration occurred with anionic surfactant and lower values, for the cationic. With respect to the flux, it was still possible to see that for all three cases, this variable was dependent on the pressure. The highest values of concentration polarization in the tests were using anionic surfactant; for the other two cases, fouling was observed. For the cationic surfactant, the fouling was influenced by pressure; as for the non-ionic type, no variable was statistically significant in this analysis. For both surfactants, fouling had higher values for the presence of salt and increasing the amount of surfactant. Filtrations with the anionic surfactant lead to removal percentage 82%-96 %; for the cationic, from 87 to 95%; and for non-ionic, the percentages were from 70% to 95 %. All analyzes, including the analysis of flux and fouling process, have shown that the membranes technology, with the use of surfactants, is efficient for the removal of contaminant present in the effluent.

Keywords: Ultrafiltration. Decane. Surfactants. Produced waters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sistema de produção de óleo.	29
Figura 2: Molécula de tensoativo.	37
Figura 3: Comportamento do tensoativo entre as fases, em função da tensão. ...	39
Figura 4: CMC com base em algumas propriedades físicas.	40
Figura 5: Ilustração da micela direta e inversa.	41
Figura 6: Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões.	43
Figura 7: Correntes envolvidas nos processos de separação por membranas. ...	46
Figura 8: Esquema do transporte do permeado.	46
Figura 9: Esquema que apresenta a diferença das membranas segundo o tamanho dos solutos que ficam retidos.	48
Figura 10: Comparação entre filtração frontal e tangencial.	50
Figura 11: Curva típica de fluxo permeado.	53
Figura 12: Polarização de concentração na superfície da membrana.	54
Figura 13: Comparação da variação do fluxo permeado ao longo do tempo para o processo de filtração convencional e tangencial.	56
Figura 14: Estrutura do Dodecil sulfato de sódio (SDS).	61
Figura 15: Estrutura molecular do Brometo Cetil trimetil amônio (CTAB).	62
Figura 16: Estrutura molecular do Triton x-305 em solução.	62
Figura 17: Célula de filtração desmontada utilizada durante os ensaios.	63
Figura 18: Célula de filtração utilizada nos experimentos.	64
Figura 19: Fluxograma simplificado para os experimentos realizados na célula de filtração.	68
Figura 20: Concentração micelar crítica do tensoativo aniônico (SDS).	71
Figura 21: Concentração micelar crítica do tensoativo catiônico (CTAB).	72
Figura 22: Concentração micelar crítica do tensoativo não iônico (Triton X-305 70%).	73
Figura 23: Caracterização da membrana de UF para os fluxos utilizados nos ensaios.	74
Figura 24: Permeabilidade hidráulica da membrana utilizada nos experimentos.	74
Figura 25: Curvas de calibração para o contaminante em presença do tensoativo aniônico (SDS) em 1xCMC.	76
Figura 26: Curvas de calibração para o contaminante em presença do tensoativo aniônico (SDS) em 2xCMC.	76
Figura 27: Curvas de calibração para o contaminante em presença do tensoativo aniônico (SDS) em 1xCMC e sal.	77
Figura 28: Curvas de calibração para o contaminante em presença do tensoativo aniônico (SDS) em 2xCMC e sal.	77
Figura 29: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo catiônico (CTAB) em 1xCMC.	78
Figura 30: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo catiônico (CTAB) em 2xCMC.	79

Figura 31: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo catiônico (CTAB) em 1xCMC e sal.	79
Figura 32: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo catiônico (CTAB) em 2xCMC e sal.	80
Figura 33: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo não iônico (Triton X-305) em 1xCMC.	81
Figura 34: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo não iônico (Triton X-305) em 2xCMC.	81
Figura 35: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo não iônico (Triton X-305) em 1xCMC e sal.	82
Figura 36: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo não iônico (Triton X-305) em 2xCMC e sal.	82
Figura 37: Estabilidade da emulsão decano e tensoativo aniônico (SDS).	83
Figura 38: Estabilidade da emulsão decano e tensoativo catiônico (CTAB).	84
Figura 39: Estabilidade da emulsão decano e tensoativo não iônico (Triton X-305).....	84
Figura 40: Fluxo referente à filtração com o tensoativo aniônico.....	88
Figura 41: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo aniônico (SDS) ($p < 0,05$) em termos do fluxo.	88
Figura 42: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise do fluxo para o tensoativo aniônico, em termos de fluxo.	89
Figura 43: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo aniônico (SDS) ($p < 0,05$), em termos do percentual de remoção de contaminante.	90
Figura 44: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise da remoção para o tensoativo aniônico (SDS).	91
Figura 45: Remoção do contaminante para os ensaios com tensoativo aniônico e sal.	92
Figura 46: Fluxo referente à filtração com o tensoativo catiônico.	94
Figura 47: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados na UF do efluente com tensoativo catiônico (CTAB) ($p < 0,05$), em termos de fluxo.	95
Figura 48: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise do fluxo para o tensoativo catiônico.	96
Figura 49: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo catiônico (CTAB) ($p < 0,05$), em termos de <i>fouling</i>	97
Figura 50: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise do <i>fouling</i> para o tensoativo catiônico.	98
Figura 51: Análise do <i>fouling</i> na filtração com tensoativo catiônico.	98
Figura 52: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo catiônico ($p < 0,05$), em termos de percentual de remoção de decano.	99

Figura 53: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise da remoção para o tensoativo catiônico.	100
Figura 54: Superfície de resposta para a análise da remoção para o tensoativo catiônico.	101
Figura 55: Curva de contorno com vista superior para a análise da remoção para o tensoativo catiônico.	101
Figura 56: Remoção do contaminante para os ensaios com tensoativo catiônico.	102
Figura 57: Fluxo referente à filtração com o tensoativo não iônico.	104
Figura 58: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo não iônico (Triton x-305) ($p < 0,05$), em termos de fluxo.	105
Figura 59: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise do fluxo para o tensoativo não iônico.	106
Figura 60: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo não iônico ($p < 0,05$), em termos de <i>fouling</i>	107
Figura 61: Análise do <i>fouling</i> na filtração com tensoativo não iônico.	108
Figura 62: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo não iônico ($p < 0,05$), em termos de percentual de remoção.	109
Figura 63: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise da remoção para o tensoativo não iônico.	110
Figura 64: Superfície de resposta para a análise da remoção para o tensoativo não iônico.	110
Figura 65: Curva de contorno com vista superior para a análise da remoção para o tensoativo não iônico.	111
Figura 66: Remoção do contaminante para os ensaios com tensoativo não iônico.	111
Figura 67: Resistência total para a filtração com o tensoativo aniônico (SDS).	115
Figura 68: Resistência total para a filtração com o tensoativo catiônico (CTAB).	115
Figura 69: Resistência total para a filtração com o tensoativo não-iônico (Triton X-305).	116
Figura 70: Resistência da membrana (R_w) para os ensaios de filtração.	116
Figura 71: Resistência da polarização (R_p) para os ensaios de filtração.	117
Figura 72: Resistência do <i>fouling</i> (R_{wf}) para os ensaios de filtração.	117
Figura 73: Eficiência de recuperação de fluxo para a filtração com tensoativo catiônico (CTAB).	118
Figura 74: Eficiência de recuperação de fluxo para a filtração com tensoativo não iônico (Triton X-305 70%).	118
Figura 75: Eficiência de recuperação de fluxo das membranas para a filtração com tensoativos catiônico e não iônico.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise do óleo cru (% em massa).....	27
Tabela 2: Análise físico-química da água produzida coletada na Petrobras, Unidade Sergipe/Alagoas.	32
Tabela 3: Concentração média de ânions em água produzida e água do mar.	33
Tabela 4: Teor de metais pesados na água do mar e em águas produzidas no Mar do Norte.	33
Tabela 5: Aparência da emulsão.	43
Tabela 6 – Algumas aplicações de processos de separação com membranas.	48
Tabela 7 Equações importantes do processo de membranas.	50
Tabela 8: Vantagens do processo de separação de membranas.	59
Tabela 9: Desvantagens do processo de filtração por membranas.	60
Tabela 10: Principais características da membrana de ultrafiltração utilizada.	61
Tabela 11: Matriz do Delineamento 2 ³ com variáveis codificadas.	67
Tabela 12: Codificação e valores das variáveis utilizadas no delineamento central 2 ³	67
Tabela 13: Concentração micelar crítica dos tensoativos utilizados nos ensaios.	73
Tabela 14: Curvas de calibração para o contaminante em presença do SDS e sal.	78
Tabela 15: Curvas de calibração para o contaminante em presença do CTAB e sal.	80
Tabela 16: Curvas de calibração para o contaminante em presença do Triton X – 305 e sal.	83
Tabela 17: Variáveis e respostas do planejamento para o tensoativo aniônico (SDS).	86
Tabela 18: ANOVA para as variáveis estudadas na análise do fluxo para o tensoativo aniônico.	89
Tabela 19: ANOVA para as variáveis estudadas na análise da remoção para o tensoativo aniônico.	90
Tabela 20: Valores das respostas usadas no planejamento para o tensoativo catiônico.	93
Tabela 21: ANOVA para as variáveis estudadas na análise do fluxo para o tensoativo catiônico.	95
Tabela 22: ANOVA para as variáveis estudadas na análise do <i>fouling</i> para o tensoativo catiônico.	97
Tabela 23: ANOVA para as variáveis estudadas na análise da remoção de decano para o tensoativo catiônico.	100
Tabela 24: Valores das respostas usadas no planejamento para o tensoativo não iônico.	103
Tabela 25: ANOVA para as variáveis estudadas na análise do fluxo para o tensoativo não iônico.	105
Tabela 26: ANOVA para as variáveis estudadas na análise do <i>fouling</i> para o tensoativo não iônico.	107

Tabela 27: ANOVA para as variáveis estudadas na análise da remoção para o tensoativo não iônico.....	109
Tabela 28: ANOVA para R_w (%) da filtração com o tensoativo aniônico.....	112
Tabela 29: ANOVA para R_w (%) da filtração com o tensoativo catiônico.....	112
Tabela 30: ANOVA para R_w (%) da filtração com o tensoativo não iônico.....	112
Tabela 31: ANOVA para R_p (%) da filtração com o tensoativo aniônico.....	113
Tabela 32: ANOVA para R_p (%) da filtração com o tensoativo catiônico.....	113
Tabela 33: ANOVA para R_p (%) da filtração com o tensoativo não iônico.....	114
Tabela 34: ANOVA para R_{wf} (%) da filtração com o tensoativo catiônico.....	114
Tabela 35: ANOVA para R_{wf} (%) da filtração com o tensoativo não iônico.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CMC – Concentração micelar crítica
CTAB - Brometo de cetil trimetil amônio
DQO - *Demanda química de oxigênio*
FC – Fator de concentração
O/A – Óleo em água
PSM – Processo de separação por membranas
Rp – Resistência da polarização por concentração
Rt – Resistência total
Rw – Resistência da membrana
Rwf – Resistência do fouling
SDS - Dodecil sulfato de sódio
TOC – Carbono orgânico total
TOG – Teor de óleos e graxas
UF – Ultrafiltração

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
1.1. Contexto e Motivação	25
1.2. Objetivos	25
1.2.1. Objetivo geral	25
1.2.2. Objetivos específicos	26
1.3. Estrutura do Trabalho	26
2. TEORIA E REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1. Petróleo	27
2.2. A Indústria petroquímica	28
2.2.1. Efluentes Líquidos da Indústria Petroquímica	29
2.3. Água produzida	30
2.3.1. Tratamentos disponíveis para a água produzida	35
2.4. Tensoativos	37
2.4.1. Mecanismo de ação dos tensoativos	38
2.4.2. Concentração micelar crítica	39
2.5. Emulsões	41
2.5.1. Tipos de emulsão	44
2.5.2. Emulsão óleo/água	44
2.6. Processos de separação por membranas	45
2.6.1. Definição e característica gerais do processo	45
2.6.2. Modo de operação	48
2.6.3. Características das membranas	51
2.6.4. Fenômenos do processo	52
2.6.5. Resistências do processo	58
2.6.6. Vantagens do processo	59
2.6.7. Desvantagens do processo	59
2.7. Considerações parciais	60
3. MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1. Materiais	61

3.1.1.	Membrana utilizada	61
3.1.2.	Reagentes utilizados	61
3.1.3.	Efluente utilizado para a filtração	62
3.1.4.	Equipamentos	63
3.2.	Métodos	64
3.2.1.	Condições operacionais	64
3.2.2.	Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC)	65
3.2.3.	Testes iniciais para preparo do efluente	65
3.2.4.	Curvas de calibração	65
3.2.5.	Determinação espectrofotométrica	66
3.2.6.	Preparação do efluente	66
3.2.7.	Estudo das condições de operação	67
3.2.8.	Tratamentos iniciais com a membrana	69
3.2.9.	Limpeza do sistema de bancada	69
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.1.	Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) do DS.71	
4.2.	Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) do Brometo Cetiltriethylamônio	71
4.3.	Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) do TRITON X-305 70%	72
4.4.	Caracterização das membranas de ultrafiltração	73
4.5.	Curvas de calibração	75
4.5.1.	Curva de calibração do decano em tensoativos e asl	75
4.6.	Testes de estabilidade	83
4.7.	Ensaio de Filtração	85
4.7.1.	Filtração com o tensoativo aniônico (SDS)	85
4.7.2.	Filtração com tensoativo catiônico (CTAB)	92
4.7.3.	Filtração com tensoativo não iônico (Triton X-305 70%)	102
4.7.4.	Resistências envolvidas no processo de filtração	112

4.7.5.	Estudo da limpeza nas membranas depois de cada tensoativo	118
5.	CONCLUSÕES	121
5.1.	Sugestões para trabalhos futuros	122
	REFERÊNCIAS	123

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contexto e Motivação

Assuntos relacionados às questões ambientais têm sido muito discutidos atualmente. É visível a crescente atividade humana sobre o meio ambiente, e esse tem sido cotidianamente agredido de forma, muitas vezes, irreversível. A busca por tecnologia e melhoria na qualidade dos processos, materiais, técnicas e a sensibilização do pessoal técnico envolvido resulta prioritariamente da necessidade de adaptação às exigências legais explicitadas através da Resolução CONAMA Nº 20.

Na indústria do petróleo vários segmentos podem agredir ao meio ambiente, como por exemplo, no segmento de extração, o poluente mais relevante, principalmente devido a seu volume produzido, é a água produzida juntamente com o petróleo. Essa água produzida contém geralmente alta salinidade, gotículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados e, até mesmo, radioatividade. Com base nestes aspectos, esse efluente consiste em um poluente de difícil descarte.

Com base nessas pesquisas anteriores, este presente estudo apresenta uma alternativa para a remoção de óleos e graxas, provenientes da água produzida durante a extração do petróleo, utilizando tensoativos devido sua forte característica de formação de micelas com o contaminante, favorecendo a remoção do mesmo e a tecnologia de membranas para a minimização de sua toxicidade ao meio ambiente.

Este trabalho foi desenvolvido em sistema de bancada no LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa juntamente com o LABSIN – Laboratório de Simulação Numérica de Sistemas Químicos, ambos pertencentes ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar o tratamento de água produzida sintética, na remoção do contaminante decano, por ultrafiltração em presença de sal e surfactantes.

1.2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o desempenho dos processos, através da análise do fluxo, remoção e fouling na membrana, de ultrafiltração para separação do contaminante destes efluentes sintéticos em escala de bancada, em diferentes condições operacionais, como pressão, presença ou não de sal e concentração de tensoativo.
- Avaliar a eficiência da limpeza química com a solução de hidróxido de sódio na filtração com os tensoativos, na presença ou não de sal.

1.3. Estrutura do Trabalho

O trabalho será apresentado na forma de capítulos. Primeiramente, a revisão bibliográfica acerca do tema proposto, abordando os assuntos envolvidos, desde conceitos básicos de petróleo, indústria petroquímica e efluentes oriundos desta, como também, emulsões, tensoativos e processos com membranas. No Capítulo 3, são descritos os materiais e métodos utilizados na pesquisa. O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho e as discussões referentes aos mesmos. O Capítulo 5 apresenta as conclusões advindas da consecução do trabalho.

2. TEORIA E REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Petróleo

A palavra “*petróleo*” tem sua origem do Latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), ou seja, óleo que vem de pedra (THOMAS, 2004). Esse é um composto constituído por uma mistura de grupos funcionais, sendo eles, em sua maioria, os hidrocarbonetos - estrutura atômica de carbonos e hidrogênio. Sua composição varia bastante e tem-se grande acúmulo de gás presente nos poços de petróleo.

Em sua forma bruta, o petróleo pode variar desde líquidos incolores até materiais viscosos e escuros. A maioria deles é sólida à temperatura ambiente, segundo Ryder (2002). Sua cor pode variar de negro a castanho escuro e tem o caráter oleoso, inflamável, menos denso que a água e apresenta cheiro característico. Ressalta-se que os vários tipos de petróleo variam de acordo com a porcentagem de carbono e hidrogênio, e pequenas frações de outros compostos, como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Por outro lado, os hidrocarbonetos podem ser classificados pela sua estrutura, como saturados, insaturados (olefinas) e aromáticos (THOMAS, 2004). Independente das variações físicas ou químicas, segundo Gomes (2009), quase todos os tipos de petróleo variam de 82 a 87% de carbono em massa e 12 a 15% de hidrogênio. A Tabela 1 apresenta a composição de um óleo cru típico.

Tabela 1: Análise do óleo cru (% em massa).

Elemento	Composição (%)
Hidrogênio	11 – 14
Carbono	83 – 87
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2
Metais	Até 0,3

Fonte: Adaptação de Thomas (2004).

Thomas (2004) descreve que o petróleo é um produto que leva milhares de anos para formar-se e está concentrado no subsolo ou nas grandes profundidades dos oceanos. Sua formação é o resultado da ação da própria natureza, que transforma em óleo e gás, os restos de animais e vegetais depositados há milhares de anos no fundo de antigos mares e lagos. No decorrer de anos, outras camadas vão depositando-se sobre

esses restos de animais e vegetais, e com a ação do tempo, calor e pressão, transforma aquela matéria orgânica em petróleo. Por isso, o petróleo não é encontrado em qualquer lugar, apenas onde ocorreu esse acúmulo de materiais.

Mesmo nessas regiões sedimentárias, o petróleo só pode aparecer onde existem rochas impermeáveis, ou seja, que permitam seu acúmulo em maiores quantidades nos poros das rochas, e assim constituem as jazidas. Sendo assim, é preciso, antes da perfuração para a procura de petróleo, estudar as camadas do solo e a constituição das rochas (CURBELO, 2002).

Existem duas teorias a respeito da origem do petróleo: origem mineral, por *Moissan e Sabatier* e origem orgânica, por *Engler e Hofer*. Essa última, por sua vez, a mais aceita e que consegue razoavelmente explicar todos os fatos. A teoria mineral, por sua vez, diz que o petróleo formou-se a partir de carburetos de alumínio e cálcio, os quais foram submetidos à hidrólise, dando origem aos hidrocarbonetos. Esses, sob pressão e aquecimento, teriam se polimerizado e se condensado, originando o que se conhece como petróleo (GOMES, 2009).

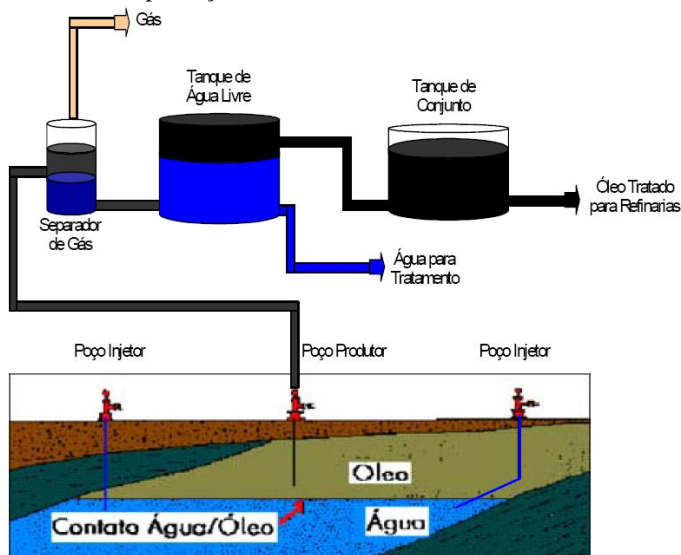
2.2. A Indústria petroquímica

A indústria petroquímica tem início com o estudo da história geológica de uma área, essas observações das rochas são importantes para prever a probabilidade de rochas e reservatórios. Assim, se for comprovada a existência de petróleo e se essa produção for viável industrialmente, ocorre produção do campo petrolífero (CURBELO, 2002).

Depois desses estudos preliminares, é escolhido o ponto adequado para testar determinadas situações no subsolo, é perfurado um poço para verificar se realmente existe acúmulo de petróleo. Esse primeiro poço é chamado de *pioneiro*. Quando se realiza descoberta de petróleo com o pioneiro, são perfurados outros poços para estabelecer os limites de campo, esses são chamados de *poços de delimitação ou extensão*. Todos esses poços são, conjuntamente, classificados como *exploratórios*. Sendo assim, caso seja confirmada a existência de área com volume comercialmente aproveitável de óleo, novos poços são perfurados, *poços de desenvolvimento*, com espaçamento regular e com distância entre cada poço de 400 metros. Em alguns casos, os poços pioneiros e de delimitação são também aproveitados para produzir (CEPA, 1999).

Após a abertura do poço, os fluidos produzidos são transferidos para um sistema de separação. Para separar o gás natural dos líquidos são utilizados os separadores bifásicos, ao passo que os trifásicos separam o gás natural dos hidrocarbonetos líquidos e a água produzida. Depois da separação da água, óleo, gás e sólidos produzidos, é necessária uma unidade de processamento e refino da mistura de hidrocarbonetos, para a obtenção dos componentes que serão utilizados nas mais diversas aplicações (combustíveis, lubrificantes, plásticos, fertilizantes). As técnicas para esse refino são destilação, craqueamento térmico, alquilação e craqueamento catalítico. Após o refino, as distribuidoras são responsáveis pela comercialização desses produtos finais das estações e refinarias, tais como: gás natural, gás residual, GLP, gasolina, nafta, querosene, lubrificantes e outros destilados (THOMAS, 2004). A Figura 1 apresenta, de forma sucinta, o sistema de produção de óleo.

Figura 1: Sistema de produção de óleo.



Fonte: GOMES (2009).

2.2.1. Efluentes Líquidos da Indústria Petroquímica

É importante destacar que a indústria petroquímica gera uma série de efluentes que podem conter muitos contaminantes químicos, como:

metais pesados, ferro, sólidos em suspensão, óleos e gorduras e hidrocarbonetos (totais, livres e emulsionados), cianetos, soluções cáusticas e ácidas, sulfídricas, fenólicas, amoniacais, inibidores de auto-oxidação e polimerização, entre outros íons inorgânicos. Esses efluentes requerem cuidados especiais de manuseio e deposição, podendo exigir processos de tratamento específicos (THOMAS, 2004).

Óleos livres e emulsionados provenientes de rupturas, derrames, descargas de reservatórios e de outras origens fazem parte desses efluentes. Thomas (2004) ainda cita outros resíduos comuns, como: lamas cáusticas e águas alcalinas; lamas ácidas e águas ácidas; emulsões ligadas ao tratamento químico; condensados dos destiladores; lamas depositadas no fundo dos reservatórios; coque da tubagem, torres e outros equipamentos; gases ácidos; resíduos de catalisadores e lamas da filtração; produtos químicos específicos resultantes do processamento de subprodutos; águas de arrefecimento.

Para Thomas (2004), Huang (1996) e Henderson *et al.* (1999), há quantidade de águas residuais gerada em todas as etapas do processo de produção. Na própria extração do petróleo, considerável quantidade de água é injetada nos poços visando o aumento da pressão. Além disso, já existe uma quantidade de água misturada ao próprio óleo. A quantidade de água gerada com óleo associado varia muito durante o processo de produção. No início da produção, um campo produz em torno de 5 a 15% da corrente produzida. Entretanto, à medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, o volume de água pode aumentar significativamente, correspondendo a uma faixa de 75 a 90%.

Para campos que têm permanecido em operação por um longo período de tempo (campos maduros), essa produção excessiva de água é um problema grave. Segundo Stephenson (1991), o volume de água produzida nesse tipo de campo pode exceder 10 vezes o volume de óleo produzido.

2.3. Água produzida

A água produzida tem esse nome por estar associada à produção de petróleo, ela consiste em um subproduto indesejável e que está sempre presente na extração (ROCHA *et al.*, 2012). Ela é também conhecida como *água de formação* ou *água conata* e é formada quando grandes quantidades de água contidas nas rochas subterrâneas são produzidas junto com o petróleo. É a água que está no reservatório desde a sua formação, por isso ela está em contato direto com diversos minerais.

Para Thomas (2004), diversos fatores devem ser levados em conta para se estabelecer um gerenciamento cuidadoso desse efluente como o volume de água produzida, que é sempre crescente em virtude da maturação das jazidas e da utilização de processos de recuperação secundários; o conteúdo salino; a presença de óleo residual e de produtos químicos.

Pode-se dizer que a água produzida é a maior fonte de poluição quando se refere às atividades petrolíferas, pois contém muitos contaminantes, incluindo hidrocarbonetos, metais pesados e aditivos químicos (ANDRADE, 2009; LAWRENCE *et al.*, 1995; STEPHENSON, 1992). Compostos aromáticos, tais como o benzeno, o tolueno, o etil benzeno, isômeros de xileno, fenóis, etc., destacam-se como as espécies mais solúveis e tóxicas presentes na água produzida (THOMAS, 2004; VEIL *et al.*, 2004; BADER, 2006).

A água produzida pode apresentar tendências corrosivas devido à produção de H_2S , além da facilidade de formação de incrustação no caso em que ela venha a ser reinjetada. Somado a isso, pode possuir alto teor de sólidos devido a uma possível produção de sedimentos finos da formação. Como esta água é produzida juntamente ao óleo explorado do reservatório ela apresentará altos teores de óleo e graxas, e isto implicará na necessidade de um tratamento especial, sendo essencial a passagem da mesma por uma planta de tratamento de superfície. Por isso tornam-se necessários tratamentos para adequar o teor de sólidos, óleos e graxas a fim de não afetar o meio ambiente em caso de descarte. Ou ainda, não danificar os equipamentos da planta no caso de reinjeção desta água (THOMAS, 2004).

O impacto ambiental é avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos presentes. Alguns destes constituintes permanecerão dissolvidos, enquanto outros são convertidos, seja por decomposição, evaporação, transformação em outro composto não tóxico, deposição no fundo do mar. Os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles associados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte, por interagirem diretamente com a vida presente neste meio (LIMA *et al.*, 2008 e LORGE *et al.*, 2011).

Oliveira (2000) e Thomas (2004) citam em seus trabalhos que diferentes fatores podem influenciar na quantidade de óleo presente nas águas de produção. Dentre estes fatores destacam-se o pH, a salinidade, a temperatura, a razão óleo/água e o tipo e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção. Alguns parâmetros são mais relevantes, e por isso, utilizados por vários autores para a caracterização da água produzida, como é o caso da salinidade,

dureza e, principalmente, teor de óleos e graxas (TOG), sendo este o principal parâmetro no que tange ao descarte da água produzida.

A composição da água produzida varia de cada efluente em particular, pois depende das características e profundidade do campo produtor de óleo. Foi possível observar pela Tabela 1 a composição físico-química dessa água produzida, na qual vale ressaltar que existem diferentes composições em virtude da região de formação do petróleo. Este fato pode ser melhor visualizado na Tabela 2 (BADER, 2006).

Tabela 2: Análise físico-química da água produzida coletada na Petrobras, Unidade Sergipe/Alagoas.

Característica	Faixa de Resultado (mg/L)	
	Mínimo	Máximo
Salinidade	28.445	142.914
Densidade a 20/4	1,020	1,125
pH	6,4	7,2
Bário	10	868
Alcalinidade Total	72	638
Dureza Total	5.240	50.336
Cloretos	17.240	86.614
Ferro Total	0,2	46,2
Cálcio	1.318	17.808
Magnésio	459	1.440
Estrôncio	25	846
Sódio	13.009	60.348
Potássio	245	1.149
Bicarbonatos	88	684
Sulfatos	5	227
Alumínio Total	3,2	7,7
Cromo Total	< 0,01	0,1
Manganês Total	0,6	20,5
Cádmio	< 0,01	0,01
Chumbo	< 0,01	0,07
Cobre Total	< 0,01	0,20
Níquel	< 0,01	0,04
Zinco	< 0,01	2,42
TOG	100	500

Fonte: Adaptação de Gomes (2009), apud Petrobras (2009).

O parâmetro óleos e graxas é o mais importante no que diz respeito ao descarte da água produzida. A Resolução CONAMA n°. 393, de 08/08/2007, dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Esta resolução cita que o descarte de água produzida deverá obedecer à

concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Composição da água produzida

- Compostos inorgânicos

As águas produzidas apresentam em sua constituição diferentes concentrações de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+}) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-), íons responsáveis pelo potencial de incrustação destas águas. As concentrações médias de constituintes aniônicos da água produzida e da água do mar são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração média de ânions em água produzida e água do mar.

Íon (concentração mg/L)	Água produzida	Água do mar
Bicarbonato	771	28
Sulfato	325	900
Sulfeto	140	-
Nitrato	1	0,67
Fosfato	0	0,09

Fonte: SEGUI (2009).

Hansen e Davies (1994) determinaram a concentração típica de diferentes metais pesados dissolvidos nas águas produzidas nos campos de petróleo e gás do Mar do Norte (Tabela 4).

Tabela 4: Teor de metais pesados na água do mar e em águas produzidas no Mar do Norte.

Metal	Teor de metais pesados ($\mu\text{g/L}$)	
	Água produzida	
	Típica	Faixa
Cádmio	50	0-100
Cromo	100	0-390
Cobre	800	1-1500
Chumbo	500	0-1500
Mercúrio	3	0-10
Níquel	900	0-1700
Prata	80	0-150
Zinco	1000	0-5000

Fonte: HANSEN E DAVIS (1994).

- Produtos Químicos

Segundo Oliveira (2000), esses produtos químicos são os chamados de aditivos e são empregados para prevenir problemas operacionais. Os principais aditivos adicionados são: inibidores de incrustação e corrosão, biocidas, desemulsificantes, aditivos para o tratamento da água (coagulantes e floculantes) e antiespumantes.

- Compostos orgânicos

Esses podem ser divididos em quatro grupos principais: alifáticos (incluindo naftênicos), aromáticos, polares e ácidos graxos. A quantidade relativa e a distribuição de peso molecular destes compostos variam para cada poço. Os compostos alifáticos de maior interesse são aqueles mais leves ($< C_5$), pois são os mais solúveis em água e contribuem para o total de carbono orgânico volátil. Compostos aromáticos (como benzeno, tolueno, xileno e naftalenos) e os aromáticos polinucleares de alta massa molecular, estão presentes e são relativamente solúveis na água. Compostos polares, como os fenóis estão presentes em pequenas quantidades no petróleo, logo sua concentração na água produzida é menor do que a dos compostos aromáticos (OLIVEIRA, 2000).

Teor de óleos e graxas (TOG)

Define-se teor de óleos e graxas como a quantidade de hidrocarbonetos presentes na água produzida. Embora em pequenas quantidades, os contaminantes orgânicos são de difícil remoção, pois são estáveis à luz, ao calor, biologicamente não degradáveis. Também impedem a transferência de oxigênio da atmosfera para a água, pois diminuem a área de contato entre as duas superfícies (RODRIGUES, 2008). Como procedimentos analíticos para mensurar o teor de óleos e graxas podem-se citar: espectroscopia de infravermelho, colorimetria e fluorescência, cromatografia gasosa, cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta eficiência.

De acordo com o CONAMA N°20/Art.21, o teor de óleos e graxas em efluentes não deve exceder 20 mg/L. Como consequência disso, empresas vêm promovendo diversos estudos no sentido de melhorar seus sistemas de tratamento de efluentes em plataformas de extração de petróleo (SILVA *et al.*, 2012).

Para a água de injeção, o CENPES (Centro de Pesquisas da Petrobras) analisou seu TOG e sugeriu classificação em: óleos e graxas de 0,0-2,40 mg/L em uma classificação boa, óleos e graxas de 2,50-5,00

mg/L em tolerável e de classificação ruim > 5,00 mg/L. Essa classificação é importante, pois o óleo remanescente pode bloquear os espaços porosos da rocha, especialmente os de baixa permeabilidade. Isto pode ocorrer pelo fato das frações de óleo pesado que esteja na água formar borras ou fixar partículas inorgânicas nas paredes desses espaços porosos (CURBELO, 2002).

Em geral, as unidades adotam o valor de até 5 mg/L para esse índice, independentemente da natureza do óleo em questão e da permeabilidade do intervalo receptor. Em reservatórios de alta permeabilidade, o valor desse índice pode ser bem mais elevado mesmo se o óleo for polar. Portanto, é essencial, considerar o valor da polaridade relativa do óleo e o da permeabilidade do receptor. Quanto maior a permeabilidade e menor a polaridade menos rigor deve ser exigido à quantidade de óleo presente na água de injeção (CURBELO, 2002).

O processo de separação entre o óleo e a água produzida não é simples. Ao ser separada a água apresenta gotículas de óleo disperso, sendo necessários tratamentos para que o seu descarte ou mesmo reúso estejam de acordo com as normas estabelecidas pelos órgãos ambientais. Deste modo, toda a água produzida obtida deve ser gerenciada como um material de alto risco pela indústria do petróleo (BADER, 2006).

2.3.1. Tratamentos disponíveis para a água produzida

Segundo Curbelo (2002), muitos são os sistemas utilizados no tratamento de águas produzidas com a finalidade de reduzir a concentração de óleo disperso para que depois essas águas possam ser descartadas no ambiente ou injetadas em poços para recuperação de petróleo.

Existem diversas técnicas para tratamento de efluentes oleosos, as mais comuns incluem demulsificação química, ajuste de pH, sedimentação pela gravidade ou centrifugação, filtração, tratamentos térmicos, demulsificação eletrostática e técnicas utilizando membranas (SUN *et al.*, 1998).

Algumas formas de tratamento dessas águas produzidas consistem em:

Adsorção

Esse processo baseia-se no princípio de que uma superfície sólida, em contato com um fluido, tem tendência a acumular uma

camada superficial de moléculas de soluto, devido ao desequilíbrio de forças superficiais existentes (HENDERSON *et al.*, 1999).

De acordo com Braga (2008), o fenômeno da adsorção está intimamente ligado à tensão superficial das soluções e a sua intensidade depende da temperatura, da natureza e da concentração da substância adsorvida (o adsorbato), da natureza e estado de agregação do adsorvente (o sólido finamente dividido) e do fluido em contato com o adsorvente. O fluido, a superfície e os componentes retidos pela superfície são os principais elementos da adsorção.

Os adsorventes mais utilizados industrialmente são o carvão ativado, sílica-gel, alumina ativada e peneiras moleculares. Entretanto, métodos alternativos vêm sendo estudados como os filtros de casca de noz. Esses tipos de filtros são tipicamente utilizados como parte de uma cadeia de tratamento global, peça de separação terciária (BAKER, 2004).

Flotação

Conforme Silva *et al.* (2012) e Thomas (2004), a flotação é um dos processos mais utilizados para recuperação de óleo na água produzida por separação gravitacional. É um processo que, além de eficiente, tem um custo menor em relação aos outros métodos. Basicamente, esse processo segue as seguintes etapas: geração de bolhas de gás, contato entre a bolha de gás e as de óleo, ascensão das gotas de óleo e, por fim, a remoção deste. Essa ascensão ocorre por diferencial de densidade entre as fases. A eficiência dessa remoção é influenciada pelo tamanho das bolhas formadas. Essa variação do tamanho da bolha torna dependente do pH e do material do eletrodo (GOMES, 2009).

Processo eletroquímico

É um processo onde, através da ação do próprio elétron, as substâncias nocivas são removidas ou transformadas (por reações de oxirredução) em substâncias menos tóxicas. A tecnologia eletroquímica apresenta as seguintes vantagens: sistemas altamente reproduzíveis, de fácil controle, facilidade de montagem e plantas compactas. Resultados indicam que a tecnologia eletroquímica também pode ser aplicada na remoção de metais pela eletrodeposição. Os resultados confirmam a aplicabilidade da tecnologia eletroquímica no tratamento da água produzida de petróleo (ZANTA *et al.*, 2003). De um modo geral, a abordagem eletroquímica pode ser considerada mais eficaz por causa dos problemas menores de incrustações eletródicas e/ou corrosão.

Filtração

Esse processo pode ocorrer de forma rápida ou lenta, dependendo da taxa de filtração, teor dos contaminantes e qualidade final do efluente. Ela, quando lenta, apresenta melhores resultados final, a fim de aumentar a produtividade, a filtração é precedida por unidades de pré-tratamento (DI BERNARDO *et al.*, 1999).

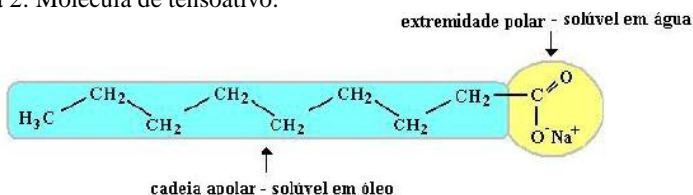
A utilização de processos de filtração de membrana, tais como microfiltração, osmose, ultrafiltração, nano filtração e osmose inversa oferecem muitas vantagens para o tratamento de água produzida. Esses equipamentos apresentam um espaço menor, custos de energia são muitas vezes inferiores e que a planta pode ser altamente automatizada. Tanto membranas poliméricas ou de cerâmica têm sido utilizadas para o tratamento da água produzida. Enquanto as membranas poliméricas são geralmente mais baratas do que as cerâmicas, elas não podem ser utilizadas a temperaturas muito acima de 50 °C (MONDAL, 2008).

2.4. Tensoativos

São substâncias capazes, devido à sua estrutura química e propriedades, adsorverem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial.

Estas substâncias possuem, na mesma molécula, grupos polares (hidrofílicos), com afinidade pela água, e grupos apolares (hidrofóbicos), com afinidade por compostos orgânicos (entre eles, óleo), como mostra a Figura 3 (ROSEN, 1989).

Figura 2: Molécula de tensoativo.



FONTE: CURBELO 2006.

Os tensoativos têm como principal objetivo agir como conciliador entre compostos sem afinidade, pela alteração da tensão interfacial. De acordo com a natureza do grupo hidrofílico, os tensoativos podem ser classificados em três grupos principais: tensoativos iônicos, não iônicos e anfóteros (CURBELO, 2006).

- *Tensoativos iônicos*

Estes tensoativos são caracterizados em função da carga elétrica da parte hidrofílica, classificando-se em:

- *Tensoativos aniônicos*

São aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, quando estão dissociados em água, originam íons carregados negativamente na superfície ativa. Nesse tipo de tensoativos, estão os sabões, compostos sulfonados e sulfonatos (DANTAS *et al.*, 2001).

- *Tensoativos catiônicos*

Possuem um ou mais grupamentos funcionais que, quando esses tensoativos se dissociam em água originam íons carregados positivamente na superfície ativa. Os principais representantes desta classe são os sais quaternários de amônio (ROSEN, 1989).

- *Tensoativos não iônicos*

São aqueles que não formam íons em solução aquosa, seu grupo hidrofílico é formado por grupos polares não ionizáveis, como álcool, glicol, mercaptanas, éter e éster. Esses tensoativos apresentam características particulares, são compatíveis quimicamente com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades são pouco afetadas pelo pH. Estes aspectos combinados aumentam, consideravelmente, as suas possibilidades de aplicação, tornando-os bastante atrativos industrialmente. (CURBELO, 2006).

- *Tensoativos anfóteros*

Possuem duplo caráter iônico, eles possuem, a valores de pH menores que 4, propriedades dos tensoativos catiônicos, valores de pH entre 4 e 9, atuam como tensoativos não iônicos e para valores de pH de 9 a 10, como tensoativos aniônicos. (ROSEN, 1989).

2.4.1. Mecanismo de ação dos tensoativos

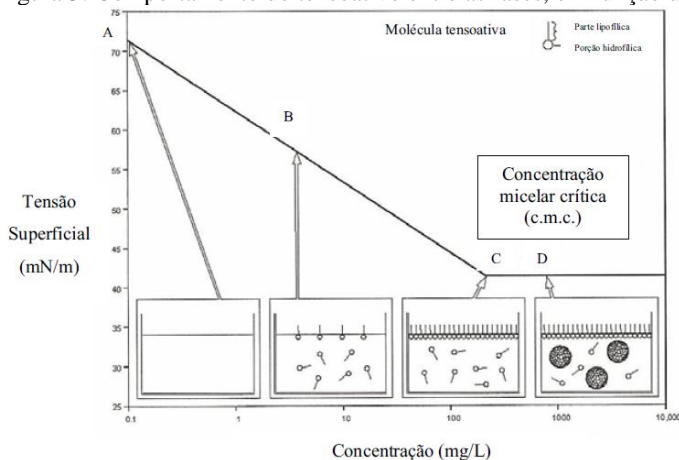
Segundo Curbelo (2006), os tensoativos tendem a concentrar-se na interface de um sistema, quando em baixas concentrações, em virtude da dupla característica de afinidade presente na molécula do tensoativo. A molécula orienta-se com a parte hidrofóbica voltada para o ar (ou

outra substância de pouca afinidade com a água) e a parte hidrofílica voltada para a fase aquosa. Quando em altas concentrações, os tensoativos saturam a interface encontrando-se, também, no seio da solução em forma de monômeros ou/e micelas.

2.4.2. Concentração micelar crítica

O aumento da concentração de tensoativo reduz a tensão superficial até um valor determinado, a partir do qual, por mais que se acrescente tensoativo, não ocorre mais alteração dessa propriedade do líquido. Isso ocorre porque a interface está saturada. A partir dessa concentração de tensoativo, as moléculas em excesso formarão agregados moleculares na fase aquosa ou na fase oleosa, dependendo do tipo de surfactante, denominado de micelas. Essas tem seu aparecimento dado em uma concentração conhecida chamada concentração micelar crítica (CMC) (Figura 5) (ROSEN, 1989).

Figura 3: Comportamento do tensoativo entre as fases, em função da tensão.



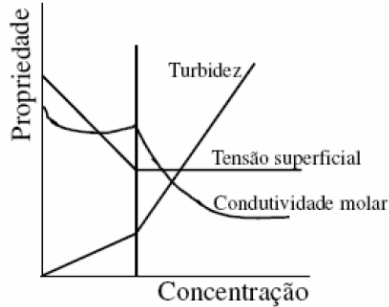
Fonte: SANTOS *et al.* (2007).

Pode-se ver na Figura 3 que, no ponto A, não existe tensoativo no meio aquoso, à medida que é adicionado formam-se monômeros na interface (ponto B), a partir do ponto C a interfase é saturada, formando um filme, e em D as micelas começam a aparecer ao atingir a concentração micelar crítica.

A CMC é influenciada basicamente por três fatores: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica. Ela pode ser determinada,

geralmente, por gráficos que se baseiam na mudança brusca de propriedades físico-químicas, como: condutividade, tensão interfacial, tensão superficial, pressão osmótica, espalhamento de luz, viscosidade, capacidade de solubilização de solutos, como mostra a Figura 4 (CURBELO, 2006).

Figura 4: CMC com base em algumas propriedades físicas.

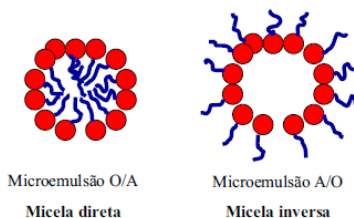


Fonte: CURBELO, 2006.

Em soluções diluídas, os tensoativos atuam como eletrólitos típicos na forma de monômeros, orientam-se preferencialmente nas interfaces de forma a reduzir a tensão interfacial. A água atrai, por forças eletrostáticas, os grupos polares enquanto que a parte hidrofóbica é repelida pela fase aquosa (TORAL, 1973). À medida que se aumenta a quantidade de tensoativo tende-se a um valor limite de concentração que determina a saturação na interface. A partir daí, as moléculas não podem mais se adsorver e inicia-se o processo de formação espontânea de agregados moleculares chamados de micelas.

Para esses agregados iônicos, pode-se ter chamada estrutura *micela direta*, na qual a parte hidrofóbica do tensoativo se agrupa no interior da micela de forma a se ter um mínimo de superfície em contato com a água, enquanto que as extremidades polares ficam dirigidas para o meio aquoso. Quando ocorre o contrário, as cabeças polares voltadas para o centro e as cadeias carbônicas voltadas para o meio, a estrutura formada é denominada *micela inversa* (Figura 5) (ROSEN, 1989).

Figura 5: Ilustração da micela direta e inversa.



Fonte: SILVA, 2010

2.5. Emulsões

Definindo primeiramente coloides como uma ampla classe de materiais onde sua estrutura básica consiste de uma dispersão de um líquido em outro, no qual a fase dispersa possui tamanho típico de poucas moléculas até vários micrômetros. Emulsões exibem comportamento de coloides metaestáveis, isto é, movimento browniano, transições de fase reversíveis como resultado da interação das gotas, e transições de fase irreversíveis que geralmente envolvem sua destruição (CAPEK, 2004).

A definição de emulsão consiste em sistemas heterogêneos, ou seja, em uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, na qual uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal no geral, excedendo $0,1 \mu\text{m}$ (SHAW, 1975). A fase finamente dividida é chamada fase interna ou dispersa e a fase externa é chamada de fase contínua ou meio de dispersão (CAPEK, 2004).

A propriedade física mais importante de uma emulsão é sua estabilidade. De acordo com Schulz (2005) emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, que podem apresentar estabilidade cinética, a dispersão da fase oleosa em meio aquoso, provoca um aumento da energia interfacial do sistema. Estabilidade pode ser definida como resistência às mudanças físicas ou na capacidade deste manter sua homogeneidade durante certo período de tempo (CAMPOS *et al.*, 2012). A estabilização pode ser alcançada mecanicamente ou pela adição de emulsificantes, proteínas ou agentes espessantes de emulsão.

Segundo Campos *et al.* (2012), a estabilidade das emulsões pode ser decorrente além de fatores termodinâmicos associados à energia interfacial, de fatores químicos e estruturais associados ao filme adsorvido na interface líquido-líquido, de forças eletrostáticas de longo alcance e da presença de partículas sólidas finamente divididas.

Também afetam a estabilidade das emulsões, os volumes relativos das fases líquidas, o tamanho de gotas da fase dispersa e a viscosidade (SHAW, 1975).

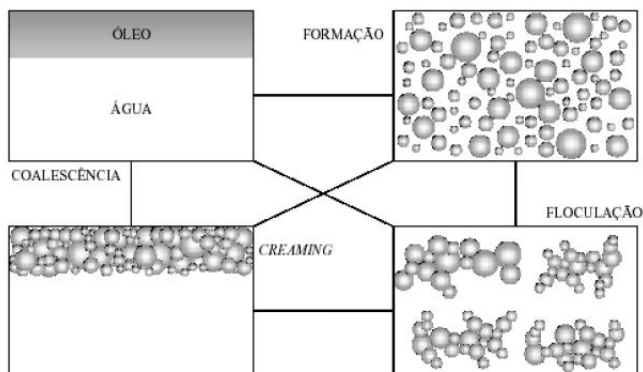
As emulsões estabilizadas fisicamente são aquelas formadas sem adição de substâncias surfactantes, ou seja, a estabilidade é mantida por cargas elétricas inerentes ao sistema ou outras forças referentes à influência de agentes estabilizantes. A estabilidade deste tipo de emulsão é fortemente afetada pela fração em volume da fase dispersa em relação à fase contínua, viscosidade da fase externa e principalmente pela distribuição de tamanho e carga superficial das gotas (SHAW, 1975).

Segundo Lelinski (1993), as gotas de óleo estabilizadas quimicamente comportam-se mais como partículas sólidas do que as estabilizadas fisicamente devido à sua alta densidade de carga superficial e seu menor tamanho. A adsorção de surfactantes pode ser explicada pela interação entre as cadeias de hidrocarbonetos do surfactante e as moléculas constituintes da fase oleosa.

Ainda de acordo com Lelinski (1993), as gotículas de óleo apresentam carga superficial negativa (Figura 10). O surgimento dessa carga superficial é decorrente de dois fatores: ionização ou dissociação de grupos superficiais e adsorção específica de íons da solução na superfície das gotas. A adsorção de íons a partir da solução também pode ocorrer em sítios superficiais com carga contrária.

O processo de desestabilização de uma emulsão é governado por quatro diferentes fenômenos (Figura 6): coagulação, floculação, sedimentação e coalescência. O “*creaming*” é quando ocorre o deslocamento das gotas para a superfície da fase contínua em função da diferença de densidade entre as duas fases, não necessariamente decorrente da coagulação e/ou floculação das gotas. O aspecto principal que caracteriza o *creaming* é a manutenção da integridade física das gotas (SHAW, 1975).

Figura 6: Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões.



Fonte: Adaptado por Gomes (2009).

O tamanho da partícula interna pode variar e o sistema é termodinamicamente instável à medida que a fase interna tenta, constantemente, aglomerar-se e se separar como uma segunda fase. Agentes emulsificantes são usados para retardar essa separação inevitável (LYSSANT, 1974).

A viscosidade da emulsão e aparência são fatores que dependem do tamanho das partículas da fase dispersa e a proporção entre as fases internas e externas. Na Tabela 5 pode-se ver essa dependência do tamanho da partícula com a aparência da mistura.

Tabela 5: Aparência da emulsão.

Tamanho de partícula	Aparência
>1	Branco
0,1 – 1	Azul esbranquiçado
0,05 – 0,1	Semitransparente
<0,05	Transparente

Fonte: Lyssant, 1974.

Têm-se as microemulsões quando a tensão interfacial obtida é muito pequena e as partículas dispersas também se tornam muito pequenas e, sua formação e estabilidade são compreendidas considerando a formação de interfaces com tensão muito baixa, a ponto de se conseguir a estabilidade termodinâmica do sistema bifásico. A formação de muitas partículas pequenas causa um aumento na entropia e, portanto, uma redução na energia livre. Este aumento de entropia é

mais do que suficiente para compensar o aumento (de menor escala) da energia livre causado pelo aumento de área, desde que a tensão interfacial seja muito pequena.

2.5.1. Tipos de emulsão

Segundo Schulz (2005), elas podem ser classificadas em função da polaridade da fase dispersa no meio dispersante ou da concentração da fase dispersa no sistema. De acordo com a polaridade as emulsões podem ser de um líquido não polar em um líquido polar (emulsão óleo/água: O/A), ou podem ser de um líquido polar em um líquido não polar (emulsão água/óleo: A/O). Existem ainda as emulsões múltiplas, onde a partícula dispersa já é uma emulsão (A/O/A ou O/A/O). Ainda de acordo com a concentração, as emulsões são classificadas em:

- Diluídas (concentração da fase dispersa $< 0,1\%$ v/v)
- Concentradas (concentração da fase dispersa entre 0,1 e 74% v/v)
- Altamente concentradas (concentração da fase dispersa $> 74\%$)

2.5.2. Emulsão óleo/água

Esse tipo de emulsão ocorre quando se opta por um emulsificante mais solúvel na fase aquosa. Caso, tensoativos aniônicos ou catiônicos são usados, a porção lipofílica da molécula será adsorvida na superfície fase oleosa dispersa e a porção hidrofílica ficará na interface O/A. A carga desenvolvida na superfície das gotas de óleo causará repulsão das partículas carregadas semelhantemente e isso prevenirá a coalescência, conferindo estabilidade ao sistema. Quando os tipos não iônicos são usados, a estabilização é devido à hidratação e às ligações hidrogênio da porção hidrofílica da molécula de emulsificante (LYSSANT, 1974).

É preciso considerar que a força do filme (resultado da formação de complexos) e a compactação do mesmo são os fatores mais importantes que afetam a estabilidade desse tipo de emulsão.

As forças de Van der Waals são as forças responsáveis pela formação de complexos entre os resíduos hidrofóbicos e as ligações hidrogênio entre os grupos polares das moléculas. Como o agente ativo forma um filme protetor em volta da gota de óleo, ele não pode ser muito solúvel em água, se não ele migra preferencialmente para água e forma uma nova micela. Se isso acontece, as gotas de óleo sem cargas protetoras coalescem e a emulsão quebra. De forma que, os melhores

agentes emulsificantes possuem um equilíbrio de solubilidade entre as fases aquosas e oleosas.

Assim é necessário utilizar quantidade de surfactante suficiente para envolver cada gota de óleo, para formar uma emulsão estável. Se a concentração for muito elevada, no entanto, como citado anteriormente, isso influirá negativamente na estabilidade do sistema. Um emulsificante que é igualmente solúvel em óleo e em água também produz emulsões instáveis à medida que as micelas tendem a serem formadas em ambas as fases e o surfactante fornece pouca proteção para as gotas dispersas.

2.6. Processos de separação por membranas

2.6.1. Definição e característica gerais do processo

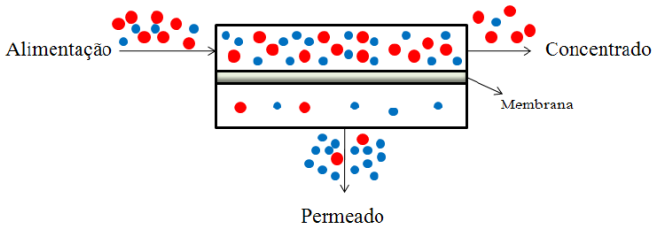
Barreira permosseletiva, ou seja, interface entre duas fases, isso quer dizer, meios filtrantes capazes de promover a separação de substâncias. É permosseletiva, pois é capaz de restringir, de forma total ou parcialmente, a passagem de espécies presentes nas fases (HABERT *et al.*, 1997).

Assim, pode-se definir o processo de separação por membranas (PSM) como sendo a separação de uma mistura por meio de uma barreira semipermeável, em que o solvente é forçado a atravessar a membrana pela aplicação de uma força motriz, por exemplo, diferença de potencial químico ou elétrico, no caso de ser químico, essa força motriz pode ser movida pela pressão, concentração ou diferença de temperatura. Devido à sua característica de permosseletividade, os objetivos para o uso de membranas são separar, purificar, fracionar ou concentrar soluções líquidas ou gasosas (HABERT *et al.*, 1997).

Nesse processo, a corrente de alimentação é separada em duas novas correntes, o permeado que é parte do efluente de alimentação que passou através da membrana, sendo a mais diluída e o concentrado que é a parte da alimentação que não passou pela mesma (MULDER, 1991).

Quanto menores os poros da membrana, maior deve ser a diferença de pressão aplicada, para promover o transporte das substâncias. A Figura 7 exemplifica a divisão da corrente de alimentação realizada pela membrana (HABERT *et al.*, 1997).

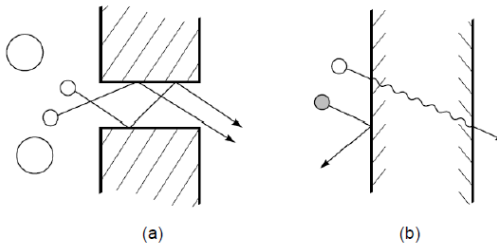
Figura 7: Correntes envolvidas nos processos de separação por membranas.



Fonte: SILVA, 2010.

Segundo Baker (2004), a propriedade mais importante das membranas é a habilidade de controlar o fluxo de permeação de diferentes espécies. Existem dois modelos para descrever esse mecanismo de permeação. Um deles é o poro-fluxo, onde o permeado é transportado por poros estreitos devido à força motriz convectiva, na qual a separação ocorre devido à restrição de alguns poros aos componentes da alimentação, Figura 8 (a). O outro modelo é o da solução - difusão, onde o permeado dissolve-se no material da membrana e então se difunde através dele, na direção do menor gradiente de concentração, Figura 8 (b). O permeado é separado devido à diferença de solubilidade dos materiais da membrana e de sua difusividade.

Figura 8: Esquema do transporte do permeado.



Fonte: BAKER, 2004.

O primeiro modelo é baseado na *Lei de Darcy (Equação 1)* e o segundo, na *Lei de Fick (Equação 2)*.

$$J_i = K' \cdot c_i \cdot dP/dx \quad (1)$$

Onde:

J_i é o fluxo do componente i ;
 dP/dx é o gradiente de pressão do poro;
 c_i é a concentração do componente i ;
 K' é o coeficiente que representa a natureza do meio

$$J_i = - D_i \cdot dc_i/dx \quad (2)$$

Onde:

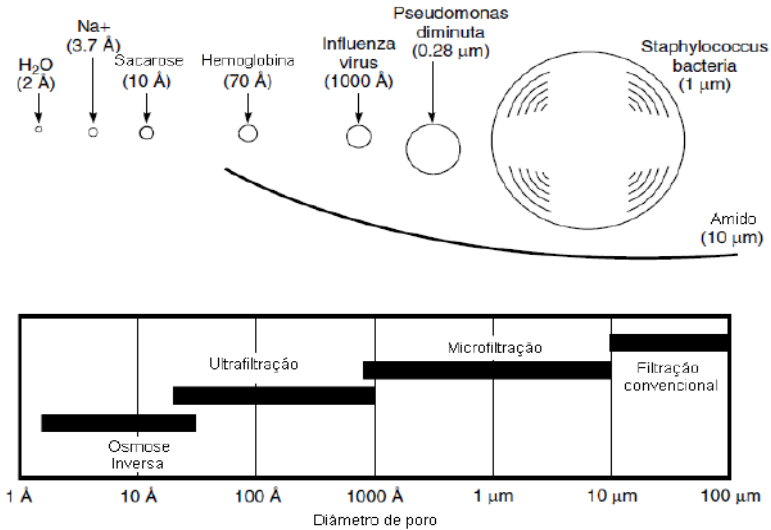
dc_i/dx é o gradiente de concentração do componente i ;
 D_i é o coeficiente de difusão.

O sinal negativo do modelo de difusão indica que a difusão diminui com o gradiente de concentração. O primeiro modelo, afirma que existem poros relativamente grandes e fixos e que não apresentam variações de posição ou volume. Para o segundo modelo, as moléculas difundem-se pelos poros discretos formados nos espaços entre as cadeias poliméricas. A transição entre um modelo e outro está na faixa de 5-10 Å de diâmetro.

Segundo as características do mecanismo de separação por membranas, os processos são agrupados conforme o tamanho dos poros da mesma e ocorre da seguinte forma (BAKER, 2004) (Tabela 6):

- Ultrafiltração e microfiltração: modelo que rege é o de poro-fluxo;
- Osmose inversa, per vaporação e separação de gases: modelo da solução-difusão e ocorre por espaços entre as cadeias que formam as redes de polímeros, de até 5 Å de diâmetro, e que se ajustam conforme a temperatura.
- Nanofiltração: tem como modelo um intermediário entre a ultrafiltração e a osmose inversa

Figura 9: Esquema que apresenta a diferença das membranas segundo o tamanho dos solutos que ficam retidos.



Fonte: BAKER, 2004.

Tabela 6 – Algumas aplicações de processos de separação com membranas.

ÁREA	APLICAÇÕES
Tratamento de Águas e Efluentes	Dessalinização e desmineralização, tratamento de esgotos municipais, recuperação de produtos
Química	Quebra do azeótropo benzeno/hexano, recuperação de H ₂ – síntese da amônia, fracionamento CO ₂ /CH ₄
Biotecnologia e Farmacêutica	Desidratação do etanol, purificação de enzimas, fracionamento de proteínas, esterilização de meios de fermentação
Alimentícia	Concentração de leite, concentração do soro de queijo e sucos, clarificação de sucos, vinhos e cervejas

Fonte: Habert *et al.* (1997).

2.6.2. Modo de operação

Os processos com membranas podem ser operados de duas formas, ou seja, a alimentação pode ocorrer de modo frontal, ou tangencial, em que a alimentação escoia paralelamente à superfície da

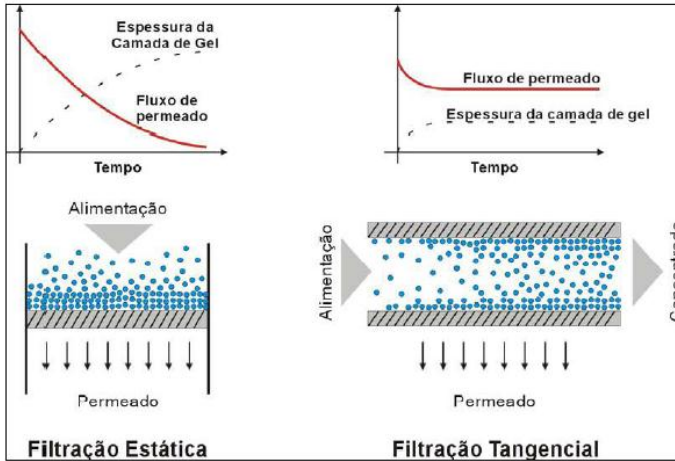
membrana. Quando se trata de um solvente puro e sem interação com o material que compõe a membrana, o fluxo de permeado deve permanecer constante com o tempo para esses dois modos de operação, considerando uma determinada pressão (HABERT *et al.*, 2006).

A filtração frontal é um modo de operação transiente, pois a concentração de soluto adjacente à membrana aumenta com o tempo, nessa filtração os materiais retidos acumulam-se na superfície da membrana (RAMIREZ & DAVIS, 1998; BARBOSA, 2009). Esse tipo de alimentação possui três fatores limitantes à capacidade do sistema, que são a resistência inerente do meio filtrante, a obstrução deste meio pelos compostos retidos e a formação de uma torta. À medida que a espessura da torta aumenta, eleva-se a resistência ao fluxo de permeado. Quando essa resistência total ao escoamento torna-se muito alta, são necessárias paradas no sistema para a remoção da torta, ou mesmo, para a troca do sistema (BRIAO & TAVARES, 2007).

Na filtração em escoamento tangencial permanece a condição de regime estacionário de transferência de massa e a alimentação escoam paralelamente, enquanto que o permeado é transportado transversalmente, ambos em relação à superfície da membrana. Esse modo de operação limita o acúmulo da quantidade de material retido na superfície da membrana. Essa característica tem elevado o interesse por esse tipo de operação em processos industriais (RAMIREZ & DAVIS, 1998; BARBOSA, 2009). Nessa filtração, uma parte do soluto da solução acumula-se devido aos fenômenos de colmatação e polarização de concentração, sendo a outra parcela conduzida para fora do módulo pela corrente de concentrado ou rejeito, evitando a formação da torta de filtração (MULDER, 1991).

Segundo Barbosa (2009), cada elemento de membrana é caracterizado por uma pressão de filtração (pressão de transmembrana P_f), por uma perda de carga (P) e um rendimento (Y).

Figura 10: Comparação entre filtração frontal e tangencial.



Fonte: SILVA, 2010.

Tabela 7 Equações importantes do processo de membranas.

Característica	Equação	Definição
Pressão de filtração	$P_f = (P_a + P_c) / (2 - P_p)$ (3)	P_a é a pressão afluente P_c é a pressão de saída do concentrado P_p é a pressão de saída do permeado
Perda de carga na membrana	$\Delta P = P_a - P_c$ (4)	
Vazão total de permeado	$Q_p = J_p \cdot A$ (5)	J_p é o produto do fluxo do permeado A é a área da membrana
Rendimento do módulo de membrana	$Y(\%) = 100 \cdot J_p / J_a$ (6)	J_p é o fluxo do permeado J_a é o fluxo da alimentação
Recuperação do fluxo do permeado	$RF = \frac{V_{\text{permeado}}}{V_{\text{alimentação}}} \cdot 100\%$ (7)	$V_{\text{alimentação}}$ é o volume da alimentação V_{permeado} é o volume da permeado

Fonte: BARBOSA, 2009.

Os rendimentos obtidos em módulos de ultrafiltração e microfiltração operados em escoamento tangencial variam de 0,5 a 5%.

Arranjos modulares de microfiltração (em paralelo ou em série) alcançam rendimentos elevados (acima de 90%).

Segundo Barbosa (2009) e Brião & Tavares (2007), a seletividade pode ser expressa pela retenção (R). A seletividade é representada pela retenção para misturas líquidas aquosas em que o soluto é retido parcialmente ou completamente pela membrana. O fator de separação é usualmente utilizado para misturas gasosas e de líquidos orgânicos, onde o soluto passa preferencialmente pela membrana. A retenção é dada por:

$$R = \frac{(C_a - C_p)}{C_a} = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (8)$$

Onde:

C_a é a concentração de soluto na alimentação;

C_p é a concentração de soluto no permeado.

Quando a retenção (R) é igual a zero 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. E para R igual a 1 significa que a concentração da espécie na corrente de permeado é muito que menor comparada com a da alimentação, informando que a membrana foi capaz de reter totalmente a espécie de interesse (WU & LEE, 1999).

O Fator de Concentração (FC) foi calculado conforme (BRIÃO & TAVARES, 2007 apud BALLANEC *et al.*, 2002).

$$FC = \frac{V_o}{V_r} = \frac{V_o}{V_o - V_p} \quad (9)$$

Onde:

V_o volume inicial de efluente;

V_r volume final de rejeito;

V_p volume de permeado.

2.6.3. Características das membranas

Segundo Mulder (1991), estas características dependem do material que é feita a membrana e da técnica usada na sua fabricação.

POROSIDADE

Definida como a razão entre o volume dos poros e o volume da membrana. Quanto maior a porosidade da membrana, menor será a resistência ao fluxo de solvente através da membrana. Uma maior porosidade superficial não implica necessariamente a redução da rejeição de um determinado soluto, uma vez que o aumento na porosidade pode ser devido ao maior número de poros e não a um aumento em seus diâmetros médios (HABERT *et al.*, 2006).

ESPESSURA

A influência da espessura está relacionada com a resistência da subcamada, que é a região onde se formam os maiores poros. Considerando membranas com as mesmas características morfológicas, quanto maior for a espessura da subcamada, maior será a resistência ao fluxo de solvente, e menor a taxa de permeação (CARVALHO, 2008).

DIÂMETRO DE POROS

A determinação do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros é de grande importância na avaliação e caracterização de membranas microporosas, em particular membranas de ultrafiltração (CARVALHO, 2008 apud BOTTINO *et al.*, 1989).

PERMEABILIDADE

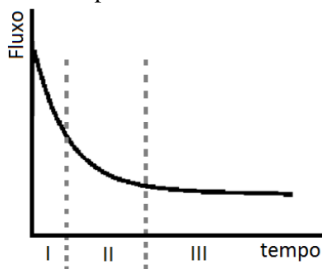
A permeabilidade permite quantificar o material que atravessa a membrana. O fluxo de permeado normalmente vem expresso em L/hm^2 ou kg/hm^2 , de forma a comparar a permeabilidade de membranas com diferentes áreas. Essa permeabilidade depende das condições de operação e das características da solução a ser filtrada.

2.6.4. Fenômenos do processo

A curva do fluxo de permeado pelo tempo pode ser descrita em três estágios. O primeiro é caracterizado por uma queda brusca do fluxo nos primeiros minutos, conseqüente da polarização dos solutos por concentração. Nesse estágio, a perda do fluxo é reversível. No segundo estágio, a variação do fluxo é decrescente, variando com o diâmetro do poro da membrana. Inicia-se a precipitação dos solutos acumulados na polarização que leva ao bloqueio dos poros e à adsorção dos componentes na membrana, ocasionando a formação da camada polarizada e da incrustação. A diminuição do fluxo devido à incrustação é irreversível. O terceiro estágio é a consolidação da incrustação. O fluxo decresce contínua e lentamente (MONTEIRO, 2011).

Pode-se citar como fenômenos principais do processo: o fouling, compactação, deteriorização e polarização. Esses são fenômenos inerentes ao processo, porém não devem ser consideradas desvantagens.

Figura 11: Curva típica de fluxo permeado.



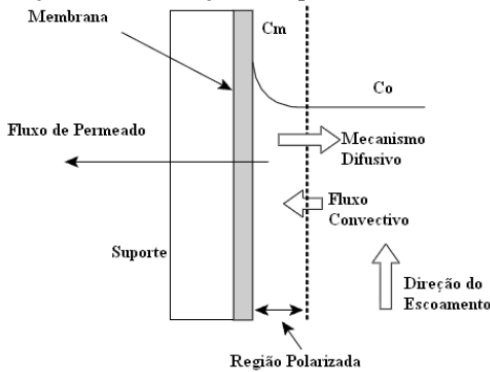
Fonte: MONTEIRO, 2011.

POLARIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

O escoamento convectivo da alimentação em direção à superfície da membrana no processo resulta em um aumento da concentração local do soluto na superfície da mesma quando comparada ao da solução de alimentação. Essa diferença gera um perfil de concentração, favorecendo a difusão do soluto da superfície da membrana à solução. Esta difusão do soluto promove um fluxo da superfície da membrana em direção ao seio da solução (BHATTACHARJEE & DATTA, 1996). Assim, verifica-se que a rejeição parcial de soluto, conduz ao acúmulo de material à superfície da membrana, formando-se um gradiente de concentração de soluto em solução junto à superfície da membrana, que gera uma resistência adicional à transferência de massa através da membrana, ou seja, diminuição do fluxo permeado com o passar do tempo. A resistência ao fluxo permeado aumenta à medida que aumenta essa espessura da camada polarizada (CARVALHO, 2008).

Esse gradiente de concentração provoca uma retrodifusão das espécies acumuladas em direção ao fluxo circulante e, após algum tempo, vai ser estabelecido um estado estacionário ou pseudoestacionário de tal forma que, a concentração das espécies retidas varia entre as concentrações C_b , no fluido circulante, e a concentração C_m à superfície da membrana. Como mostrado na Figura 18 (JÖNSSON & JÖNSSON, 1995).

Figura 12: Polarização de concentração na superfície da membrana



Fonte: MONTEIRO, 2011.

A partir da formação da polarização de concentração, uma situação de equilíbrio ocorre quando a concentração do soluto próxima à superfície filtrante excede seu limite de solubilidade, ocorrendo então a formação da camada polarizada, devido à precipitação por saturação especialmente de macromoléculas (SONG, 1998).

O aumento da pressão ocasiona aumento de fluxo de permeado, para condições de baixa pressão. A partir de determinado valor de pressão, qualquer aumento adicional corresponde aumento da espessura da camada polarizada. Do ponto de vista prático, um sistema de membrana deve ser operado em pressões inferiores à menor pressão que leve o fluxo de permeado ao seu valor limite (HABERT *et al.*, 2006).

No caso da filtração convencional, mesmo havendo o retorno das substâncias ao seio da solução, a tendência é o aumento constante da concentração de compostos próximo à membrana, sendo o regime de operação transiente, pois o fluxo não estabiliza (BARBOSA, 2009). No caso da filtração em fluxo cruzado, o gradiente de concentração se estabelece rapidamente. Por este motivo o sistema pode ser operado em condições de regime estabelecido. A espessura da camada polarizada que se deposita sobre a membrana é determinada pela concentração e composição da solução problema e pelas condições hidrodinâmicas de operação do sistema (JÖNSSON & JÖNSSON, 1995). Na filtração tangencial, a polarização de concentração é função direta das condições hidrodinâmicas do escoamento da solução de alimentação. Normalmente, para uma determinada pressão, a polarização de concentração é menor quando se utiliza velocidades de escoamento maiores.

FOULING

O fouling é definido como a deposição de partículas retidas, coloides, emulsões, suspensões, macromoléculas ou sais, dentro ou sobre a superfície da membrana (HABERT *et al.*, 1997). Esse é um processo que conduz a uma diminuição gradual do fluxo de permeado e pode ser caracterizado como um fenômeno reversível, quando puder ser removido através de limpeza química e/ou mecânica, caso contrário é considerado irreversível. Isso quando ocorrem interações físico-químicas entre a membrana e os componentes presentes no fluido de alimentação (CARVALHO, 2008). Esse fenômeno também inclui adsorção, bloqueio de poros, precipitação e formação de torta.

Mesmo na filtração tangencial é possível observar um decréscimo contínuo do fluxo permeado com o tempo, sendo esta queda atribuída ao fouling. Quando se trabalha com uma solução ou suspensão suas consequências são total ou parcialmente irreversíveis.

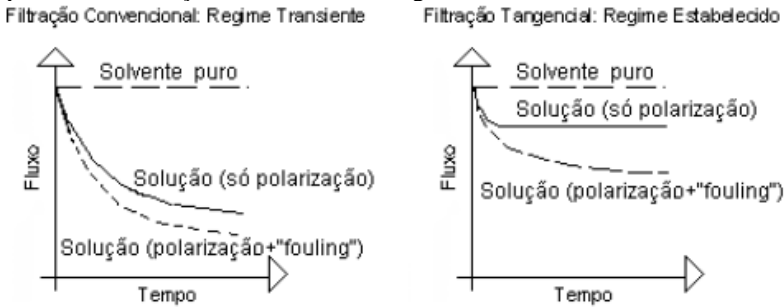
Principais fenômenos que contribuem para o processo do fouling são (HABERT *et al.*, 1997):

- Bloqueio dos poros da membrana;
- Adsorção de partículas na superfície da membrana (ou interior dos poros) devido a interações entre os solutos presentes na solução a ser tratada e o material da membrana;
- Formação de camada gel (altas concentrações de soluto na superfície da membrana podem causar sua precipitação, formando tal camada).

Outro fator que influencia o fouling é a pressão, esse aumento da mesma pode ocasionar um aumento da espessura da camada que se deposita sobre a membrana, conseqüentemente a compactação da membrana e maior adsorção de substâncias nos poros da mesma. Conclui-se que o efeito da pressão sobre o fluxo permeado é compensado por um aumento da espessura da camada polarizada ou da torta. Desta forma, o fluxo deixa de aumentar linearmente com a pressão, podendo até diminuir com o aumento da mesma (BARBOSA, 2009).

Na Figura 13 é demonstrada a influência da polarização de concentração e do “fouling” na redução do fluxo permeado ao longo do tempo na filtração convencional e na tangencial.

Figura 13: Comparação da variação do fluxo permeado ao longo do tempo para o processo de filtração convencional e tangencial.



Fonte: Barbosa (2009).

Essa incrustação só é recuperada com a limpeza química da membrana. Muitos fatores interferem na extensão do fouling, como, segundo Habert *et al.* (2006): Propriedades físico-químicas e morfologia da membrana (natureza da membrana, distribuição e tamanho de poros); Propriedades físico-químicas da solução a ser filtrada (pH, estrutura química e concentração das espécies presentes); Parâmetros de operação (pressão aplicada, temperatura e velocidade).

A diferença entre os fenômenos de polarização por concentração e o fouling é a dependência desses processos com o tempo. Polarização por concentração é dependente de parâmetros operacionais, tais como pressão, temperatura, concentração da alimentação e velocidade tangencial, mas não é função do tempo. “Fouling” é parcialmente dependente destes parâmetros, principalmente da concentração da alimentação, mas é também dependente do tempo do processo (BARBOSA, 2009).

Métodos utilizados para redução dos efeitos provocados pelo fouling

Devido à complexidade do fenômeno de *fouling*, os métodos utilizados na sua prevenção ou redução apenas podem ser descritos abaixo por Carvalho (2008):

- Pré-tratamento da solução de alimentação

A redução do *fouling* pode ser conseguida efetuando um pré-tratamento adequado como: tratamento térmico, ajuste de pH, adição de agentes complexantes, clarificação química, e, até mesmo, em alguns casos uma pré-filtração. O método de pré-tratamento necessário dependem, essencialmente, do material de que é composta a membrana,

do tipo do módulo, do grau de separação e da qualidade de permeado exigido e da composição da solução de alimentação.

- Propriedades da Membrana

Uma alteração nas propriedades da membrana, nomeadamente uma distribuição mais estreita do tamanho de poros ou o uso de membranas hidrofílicas pode reduzir de forma significativa o fouling. Membranas carregadas negativamente também podem ajudar especialmente na presença de coloides carregados negativamente na alimentação.

- Limpeza

As limpezas hidráulicas, mecânica e química são os métodos de limpeza mais utilizados. A escolha do método mais adequado depende, principalmente, da configuração do módulo, do tipo da membrana, da resistência química da membrana e do tipo de agente causador do fouling. Dentre os métodos, a limpeza química é a mais importante, envolvendo a aplicação de uma grande variedade de agentes químicos que podem ser usados separadamente ou em conjunto, como: ácidos fortes (HCl), ou os fracos (ácido cítrico), bases (NaOH), enzimas (proteases, amilases, gluconases) e agentes complexantes (EDTA). Os agentes químicos utilizados na limpeza devem ser compatíveis com o material de que é feita a membrana e devem ser escolhidos de acordo com as substâncias causadoras do fenômeno. Os limites das condições normais de operação (pressão, temperatura e fluxo) não devem ser excedidos durante o processo de limpeza, a fim de evitar danos irreversíveis na membrana. A concentração do reagente e o tempo de limpeza são também importantes (MULDER, 1991).

O controle da formação da zona de polarização e da camada de gel pode ser feito através do aumento da velocidade tangencial, provocando maior turbulência. A agitação e a mistura da solução, próximo à superfície da membrana, arrasta parte significativa dos sólidos aumentando a taxa de permeação. Além deste método, a aplicação de baixas pressões e a escolha do material constituinte da membrana são outros fatores bastante efetivos, que reduzem a adsorção de solutos (JÖNSSON & JÖNSSON, 1995).

2.6.5. Resistências do processo

Defini-se como resistências em série do processo de ultrafiltração como a resistência total (R_t) sendo dado pela equação 10 e 11:

$$R_t = R_m + R_{wf} + R_p \quad (10)$$

$$R_p = R_t - R_w - R_{wf} \quad (11)$$

Onde:

R_t : Resistência total do processo

R_w : Resistência da membrana

R_{wf} : resistência do fouling

R_p : resistência da polarização

Para o cálculo dessas resistências pode-se definir R_t na equação 12.

$$R_t = P_t / (\mu_p * J_f) \quad (12)$$

Onde:

P_t : pressão transmembrana

μ_p : viscosidade do permeado

J_f : fluxo final

Definindo a R_w na equação 13.

$$R_w = P_t / (\mu_w * J_w) \quad (13)$$

Onde:

μ_w : viscosidade da água

J_w : fluxo com a membrana limpa

Definindo a R_{wf} na equação 14.

$$R_{wf} = [P_t / (\mu_w * J_{wf})] - R_w \quad (14)$$

Onde:

J_{wf} : fluxo de água filtrada que passa pela membrana após processo de retirada da camada polarizada.

2.6.6. Vantagens do processo

A Tabela 8 apresenta vantagens da técnica de separação por membranas sobre as técnicas convencionais.

Tabela 8: Vantagens do processo de separação de membranas.

Economia de Energia	Sem necessidade de mudança de fase.
Processo contínuo	Pouco ou nenhum acúmulo ocorre no processo, e esse opera continuamente em estado estacionário, sem necessidade de ciclos de regeneração.
Meio ambiente	Não é necessário o uso de aditivos que possam contaminar a solução de alimentação, ou levar a uma etapa posterior de purificação do produto.
Seletividade	Na maioria dos casos, processos combinados, envolvendo processos clássicos e processos com membranas, cada qual atuando onde é mais eficiente, tem se mostrado como a opção mais econômica e vantajosa.
Separação de compostos termolábeis	PSM são operados à temperatura ambiente, podendo ser aplicados no fracionamento de misturas envolvendo substâncias termossensíveis.
Simplicidade de operação e escalonamento	Simple operacionalmente e em termos de escalonamento. Os sistemas são modulares e os dados para o dimensionamento de uma planta podem ser obtidos a partir de equipamentos pilotos. A operação é simples e não necessita de intensiva mão de obra.

Fonte: RAVANCHI *et al.* (2009).

2.6.7. Desvantagens do processo

A Tabela 9 mostra alguns inconvenientes do uso da filtração por membranas.

Tabela 9: Desvantagens do processo de filtração por membranas.

Fenômenos do processo	Ocorrência de polarização por concentração e fouling
Custo elevado	Porém, os custos associados à aplicação desta tecnologia vêm sendo reduzidos e, se bem operadas, as membranas vêm apresentando maior vida útil e fluxo permeado mais estável e elevado.
Troca periódica dos módulos	Devido às pesquisas na área de desenvolvimento de membranas, essa frequência de substituição dos módulos vem diminuindo.

Fonte: VIANA (2004).

2.7. Considerações parciais

Finalmente, o presente trabalho tem como finalidade apresentar um novo processo para a remoção de óleos e graxas de efluentes, utilizando a tecnologia de membranas e uso de tensoativos. Na literatura, Kong & Li (1999) utilizaram membranas poliméricas em um sistema a 40 °C para a remoção de óleos e graxas e encontraram remoções de 77%. Li *et al.* (2008) utilizou membranas zeolíticas suportadas por alumina em um sistema de osmose reversa utilizando membranas para a remoção de orgânicos de efluentes e as remoções encontradas foram maiores de 98%. Sun (1998) estudou a remoção de orgânicos de membranas de vidro porosas encontrando rejeições de 96% aproximadamente. Já Schulz (2005) também utilizou membranas de ultrafiltração para a remoção e adicionou o sal cloreto de sódio para analisar sua influência e encontrou rejeição superior a 98%. Abadi *et al.* (2011) também alcançaram valores de rejeição elevados, em torno de 95%, para a remoção de óleo com membranas cerâmicas.

Neste contexto, essa pesquisa representa uma contribuição no sentido de avaliar o comportamento das membranas de ultrafiltração, visando à remoção de óleos e graxas de efluentes provenientes do petróleo. O uso de membranas tem sido muito estudado por consistir em uma tecnologia de fácil operação e resulta em um permeado de grande qualidade. O uso de tensoativos também é bastante prático e econômico. Assim, esse trabalho pode representar uma importante contribuição para a área.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os testes foram realizados em escala de bancada com o uso de efluentes sintéticos.

3.1. Materiais

3.1.1. Membrana utilizada

Na tabela 10 estão as principais características da membrana utilizada no processo de filtração.

Tabela 10: Principais características da membrana de ultrafiltração utilizada.

Membrana		Polímero	Pressão de operação	Tamanho dos poros	Permeabilidade de (L/h.m ²)
Fabricante	Tipo				
Osmonics	GK	Thin film proprietary	4,8 bar	2 kD	20

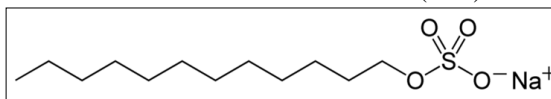
3.1.2. Reagentes utilizados

Os seguintes reagentes foram utilizados no decorrer do trabalho: cloreto de sódio (NaCl) de massa molar 58,44 g/mol, fabricado pela *Vetec Química Fina Ltda* e hidróxido de sódio (NaOH) de massa molar 39,997 g/mol, fabricado pela *Cromato Produtos Químicos Ltda*. Também foram utilizados três tipos de tensoativos:

- *Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)*

Tensoativo aniônico 90% puro, de fórmula química C₁₂H₂₅NaO₄S (Figura 14), massa molar de 288,38 g/mol e produzido por *Vetec Química Fina Ltda*. O produto é de fácil dissolução em água e não afeta suas propriedades de viscosidade nem de cor.

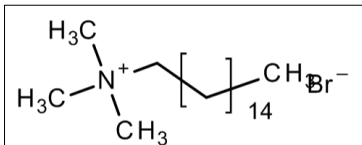
Figura 14: Estrutura do Dodecil sulfato de sódio (SDS).



- *Brometo Cetil trietil amônio (CTBA)*

Tensoativo catiônico, fórmula química $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ (Figura 15) e com massa molar de 364,45 g/mol, fabricado pela *Vetec Química Fina LTDA*. Apresenta um pouco de dificuldade de dissolução em água.

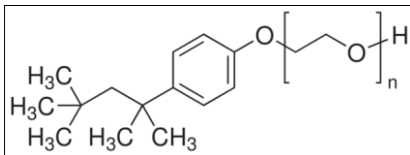
Figura 15: Estrutura molecular do Brometo Cetil trimetil amônio (CTAB).



- *Triton X-305 (70%)*

Tensoativo não iônico, fórmula química $C_{74}H_{144}O_{31}$ (Figura 16) e massa molar 1502 g/mol e densidade de 1,092 g/mL, fabricado pela *Sigma-Aldrich*. Solúvel em água e bastante viscoso.

Figura 16: Estrutura molecular do Triton x-305 em solução.



O contaminante escolhido foi o decano (pureza de 99%), fórmula química $C_{10}H_{22}$, massa molar de 142,29 g/mol, massa específica de $0,73 \text{ g/cm}^3$ e industrializado por *Sigma-Aldrich*. A justificativa do uso deste como contaminante foi o fato de ser o de maior cadeia carbônica, disponível no laboratório.

3.1.3. Efluente utilizado para a filtração

Os efluentes utilizados nos ensaios de filtração foram efluentes sintéticos. Estes consistiam em emulsões, devido sua polaridade, e para seu preparo foram utilizados água destilada, 200 mg/L de decano e os diferentes tipos de tensoativos citados anteriormente. As concentrações dos tensoativos analisadas, para os três tipos foram de 1 e 2 vezes a sua concentração micelar crítica. Por fim, foram feitas análises adicionando o sal NaCl na mistura de hidrocarboneto e tensoativo. Concentrações apresentadas na tabela 12.

3.1.4. Equipamentos

Sistemas de Permeação em Escala de Bancada

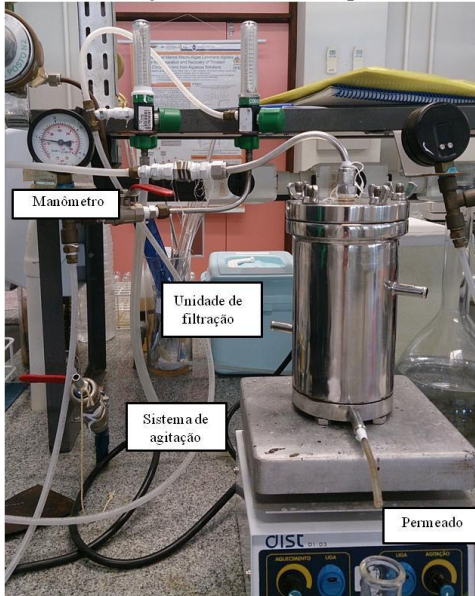
Para o desenvolvimento desse trabalho foi utilizada uma célula de filtração operando em escoamento perpendicular e sistema de agitação para experimentos de bancada, conforme mostrado nas Figuras 17 e 18.

O sistema de permeação possui volume interno de 370 cm^3 e área filtrante de $22,06 \text{ cm}^2$, sendo confeccionado em aço inox, material resistente a altas pressões. A pressão do sistema foi exercida pela introdução de nitrogênio comercial, regulada por um manômetro, para controle da pressão. Esse aparato apresenta também um sistema de agitação magnética, desenvolvido para proporcionar agitação uniforme. O agitador não entra em contato com a membrana, sendo a barra magnética localizada 5 mm acima da membrana, evitando danos a mesma.

Figura 17: Célula de filtração desmontada utilizada durante os ensaios.



Figura 18: Célula de filtração utilizada nos experimentos.



Equipamentos utilizados

- Espectrofotômetro (Shimadzu, modelo UV mini 1240).
- Balança analítica (Mettler Toledo - modelo AB204S).
- Agitador magnético (Dist).
- Homogeneizador Turrax (IKA, modelo T25 Digital).
- Condutivímetro de bancada (Tecnopon, modelo mCA-150P).
- Equipamento de ultrassom (Unique, modelo 1450 USC).

3.2. Métodos

3.2.1. Condições operacionais

Foram utilizadas diferentes condições operacionais para as membranas testadas. Considerando o volume e agitação de filtração constante e a temperatura de 25 °C para todos os testes, variaram-se a pressão do sistema, a quantidade de tensoativo e a presença de sal (NaCl).

3.2.2. Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC)

Antes de iniciar os ensaios de filtração, foi necessário determinar a concentração micelar crítica dos tensoativos a fim de encontrar a exata concentração de formação das micelas no presente contaminante para a remoção do mesmo. O método utilizado foi o de condutividade.

Sabe-se que a Concentração Micelar Crítica (CMC) é definida como a concentração do tensoativo corresponde à repentina mudança do perfil de condutividade específica. Em virtude disso, para se determinar a CMC foi realizada uma curva para o contaminante proposto (decano), utilizando-se os surfactantes mencionados anteriormente. Primeiramente, o equipamento foi calibrado, conforme o manual, utilizando-se uma solução padrão de KCl de 0,01 mol/L com condutividade conhecida de $1413 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 25°C .

Para dar início aos testes de condutividade, foi preparada uma solução de contaminante e água destilada. Nessa mistura, foram adicionadas, com a ajuda de pipetas automáticas, quantidades conhecidas do tensoativo e então foi realizada a leitura do valor da condutividade resultante da solução. Essas medidas foram realizadas em triplicata para os tensoativos SDS e CTBA e duplicata para o Triton x-305. O resultado gerou um gráfico com uma inflexão, esse ponto é capaz de caracterizar a CMC do surfactante respectivo.

3.2.3. Testes iniciais para preparo do efluente

Foram realizados testes preliminares para definir a melhor metodologia para o preparo dos efluentes. Estes testes consistiram em analisar a estabilidade das emulsões em diferentes tempos de permanência sob ação do Turrax e/ou ultrassom. Foram analisadas emulsões sob ação de 10 e 40 min de permanência e realizadas medidas de absorvância. As medidas de absorvância foram coletadas até 60 horas após as emulsões serem submetidas ao ultrassom. A quantidade de sal estipulada foi de 0,5 mol/L, concentração da água do mar.

3.2.4. Curvas de calibração

Todas as análises de redução do teor de contaminante foram realizadas utilizando-se o aparelho de espectrofotometria *UV mini 1240 Shimadzu*. Os resultados de reduções dos compostos indesejáveis foram calculados em função da absorvância inicial do efluente e a absorção da amostra após a filtração. No caso deste trabalho, para esse método, fez-

se a varredura de 190 a 1100 nm. A área abaixo da curva obtida foi calculada pelo método de Simpson com a ajuda de planilhas do Excel.

Contaminante

Foram obtidas as curvas de calibração para o contaminante em presença de cada um dos tensoativos pelo método da área descrito a cima. Para a obtenção destas curvas, misturas de contaminante, água destilada e tensoativo foram feitas com diferentes concentrações de contaminante e lidas no espectrofotômetro. As curvas foram confeccionadas para 1 e 2 vezes a CMC para cada um dos tensoativos a fim de observar se a concentração de tensoativo influência na remoção de contaminante, resultando em 6 curvas de calibração. O equipamento era zerado com uma solução aquosa de tensoativos a fim de se ler apenas o composto poluente.

Após esta etapa, novamente misturas de contaminante, água destilada, tensoativo e sal foram preparadas com diferentes concentrações de contaminante e lidas no espectrofotômetro. As curvas foram confeccionadas para 1 e 2 vezes a CMC para cada um dos tensoativos, resultando em mais 6 curvas de calibração. O equipamento era zerado com uma solução aquosa de tensoativos (e o sal no caso dos experimentos com o mesmo) a fim de se ler apenas o composto poluente.

3.2.5. Determinação espectrofotométrica

A leitura objetivava determinar a concentração final de poluente. Dessa forma, amostra do permeado e da alimentação, no final da filtração, eram colocados no espectro para a varredura. Com a área calculada e a equação obtida pelas curvas de calibração foi possível obter a quantidade do contaminante presente nas amostras.

3.2.6. Preparação do efluente

As emulsões foram preparadas a partir de uma solução de tensoativo em sua concentração micelar crítica (1 ou 2 vezes) e sal em erlenmeyer de 200 mL e nesses a adição de 200 mg/L de contaminante com o auxílio de um pipetador automático. Para o preparo do efluente com SDS e CTAB foi utilizado o ultrassom por 20 min para a formação da emulsão, no caso do Triton, foi utilizado primeiramente o homogeneizador Turrax por 1 min na velocidade 24000 rpm e depois o ultrassom por mais 20 min. A etapa de preparo dos efluentes foi

realizada sempre com os mesmos materiais, reagentes e vidrarias, de forma a minimizar contaminações e possíveis erros.

Logo após, a solução foi adicionada à célula de filtração e procedeu-se o ensaio por uma hora, coletando-se amostras de permeado a cada 10 min.

3.2.7. Estudo das condições de operação

O trabalho teve seu estudo baseado em um delineamento central 2^3 constituído por oito ensaios lineares nos níveis -1 e +1 e três ensaios no ponto central, totalizando 11 experimentos, como pode ser observado na Tabela 11. As variáveis independentes foram: quantidade de tensoativo, presença de sal (NaCl) e a pressão do sistema, sendo seus níveis e codificação apresentados na Tabela 12.

Tabela 11: Matriz do Delineamento 2^3 com variáveis codificadas.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	(0)	(0)	(0)
10	(0)	(0)	(0)
11	(0)	(0)	(0)

Tabela 12: Codificação e valores das variáveis utilizadas no delineamento central 2^3 .

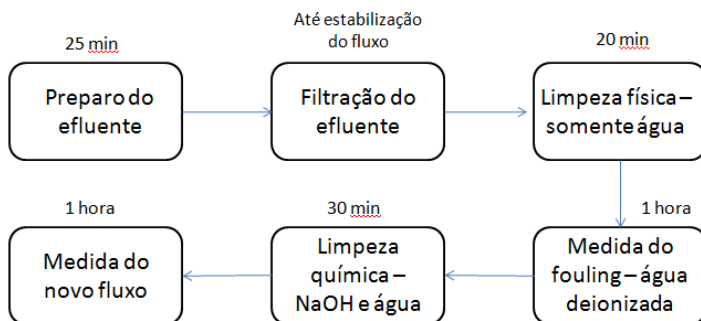
Níveis	X ₁ Quantidade de tensoativo (xCMC)	X ₂ Presença de sal (mol/L)	X ₃ Pressão (bar)
-1	1	0	5
0*	1,5	0,25	7,5
1	2	0,5	10

*ponto central

Os ensaios de ultrafiltração foram realizados em uma das células de filtração com escoamento perpendicular (área útil de $22,14 \text{ cm}^2$) do LABMASSA, sob diferentes condições operacionais. Durante a filtração, amostras de permeado foram coletadas durante 10 minutos em Erlenmeyers. Após cada coleta, entre a troca dos frascos, amostras de permeado foram coletadas e pesadas em balança analítica para a quantificação do fluxo permeado, expresso em $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

A leitura das amostras de permeado foi feita no espectrofotômetro. Utilizou-se apenas água destilada como referência para o equipamento. A Figura 19 apresenta um fluxograma simplificado da sequência de passos realizado em cada experimento.

Figura 19: Fluxograma simplificado para os experimentos realizados na célula de filtração.



Depois do preparo do efluente no ultrassom e no turrax, o efluente passa para a célula de filtração até que seu fluxo estabilize-se, isso variou nos experimentos, mas o tempo de filtração em média foi de 110 min. Depois da filtração, a membrana passa por uma limpeza física que consiste em lava-la com água destilada e depois realizar um ensaio de permeação. Depois disso então é possível medir o fouling reversível da membrana onde se mede o fluxo da mesma com água deionizada por uma hora.

Em seguida, foi realizada a limpeza química para eliminar as incrustações, para isso foi feita uma filtração com solução de NaOH por 10 min, seguida de outra filtração com água deionizada por mais 20 min. Finalmente, foi realizada uma nova medida de fluxo.

3.2.8. Tratamentos iniciais com a membrana

Condicionamento da membrana

O condicionamento da membrana é de grande importância antes de se realizar os experimentos, durante esse processo a membrana sofre o efeito da compactação. Esse efeito causa uma compactação da região esponjosa da mesma, o que provoca uma queda significativa no fluxo nos instantes decorrentes. Antes da compactação propriamente dita, arbitrou-se cortar a membrana do tamanho da célula de filtração foi submersa em álcool 70% por 48 horas a fim de umidificar os poros desta. Após, ela foi lavada com água destilada e colocada na célula de filtração.

A compactação de uma membrana é realizada variando-se a pressão em intervalos regulares de tempo. Nessa pesquisa, a compactação foi realizada no período de 3 horas, dando início com a pressão de 5 bar. A cada hora aumentou-se 5 bar, logo após as 3 horas, a pressão final foi de 15 bar. Depois disso, a membrana torna-se apta ao uso.

Após este processo de compactação, a membrana permaneceu na unidade sendo imediatamente submersa em água, a fim de evitar ressecamentos, o que poderia provocar o retorno parcial de sua forma original, havendo a necessidade de realizar novamente a sua compactação.

Caracterização das membranas

Após o processo de compactação da membrana citado no item anterior, é necessária sua caracterização. Esta consiste em fazer um fluxo de água deionizada passar pela membrana, a fim de verificar o fluxo mássico através da mesma.

Com base nisso, foi realizado um ensaio a fim de determinar o fluxo inicial da membrana. Foi estabelecido esse ensaio de duração de 1 h e amostras de permeado foram coletadas e pesadas a cada 10 min de ensaio para se observar a variação do fluxo permeado. Para realizar a caracterização da membrana de ultrafiltração utilizaram-se as pressões de 5, 7,5 e 10 bar.

3.2.9. Limpeza do sistema de bancada

A limpeza das membranas é de fundamental importância, pois tem o objetivo de eliminar as incrustações, fazendo a restauração, parcial ou totalmente, do fluxo permeado inicial. Esta limpeza pode ser

realizada pela filtração com soluções básicas e ácidas, e após filtração com água destilada até que o permeado atinja um valor de pH neutro, com condições operacionais de baixa pressão e alta agitação.

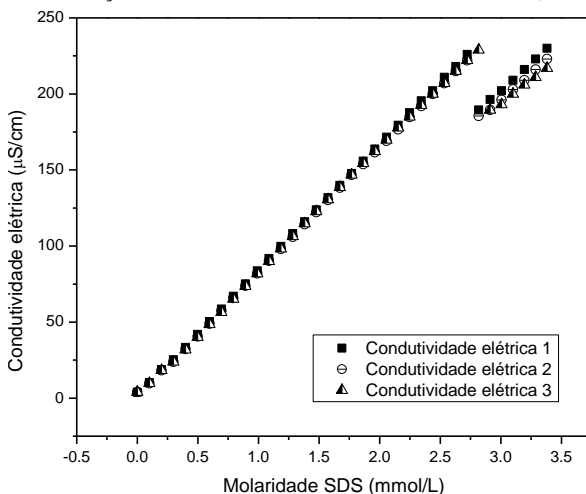
Nessa pesquisa, foi realizada a limpeza da membrana com solução de hidróxido de sódio 1 M, depois disso, era realizada uma filtração com água destilada para lavar a membrana antes de um novo ensaio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) do SDS

A determinação da CMC foi realizada pela titulação potenciométrica de SDS em uma solução de água e hidrocarboneto a uma concentração de 200 ppm. A titulação potenciométrica do decano forneceu uma CMC de SDS de, aproximadamente, 2,7 mmol/L ou 770 mg/L, como apresentado na Figura 20.

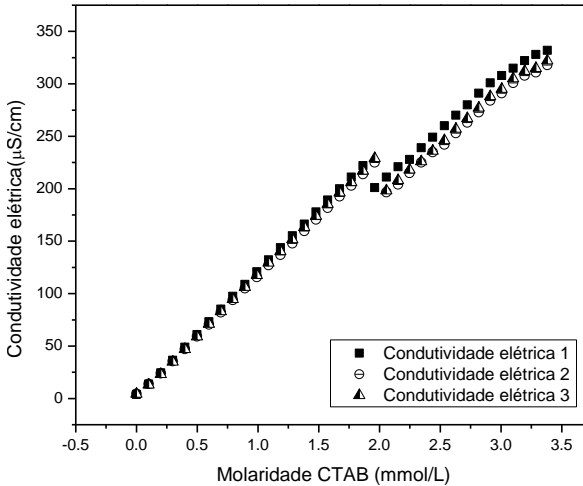
Figura 20: Concentração micelar crítica do tensoativo aniônico (SDS).



4.2. Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) do Brometo Cetiltriethylamônio

De forma análoga ao SDS, a determinação da CMC foi realizada pela titulação potenciométrica de brometo cetiltriethylamônio em uma solução de água e hidrocarboneto a uma concentração de 200 mg/L. A titulação potenciométrica do decano forneceu uma CMC para o CTAB de aproximadamente 2 mmol/L ou 728,9 mg/L, como apresentado na Figura 21.

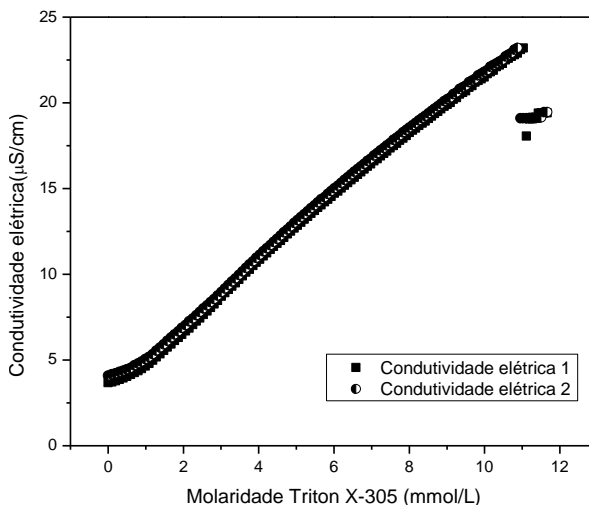
Figura 21: Concentração micelar crítica do tensoativo catiônico (CTAB).



4.3. Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) do TRITON X-305 70%

De forma análoga aos outros dois tensoativos anteriormente analisados, pôde-se determinar também, pela titulação potenciométrica do decano, a CMC do Triton X-305. A análise forneceu uma CMC de Triton X-305 de aproximadamente 11 mmol/L ou 1652 mg/L , como apresentado na Figura 22.

Figura 22: Concentração micelar crítica do tensoativo não iônico (Triton X-305 70%).



Comparando com valores da literatura, pode-se perceber pela tabela 13, que os valores encontrados nessa pesquisa não condizem com os encontrados na literatura, isso porque, os autores citados utilizam a CMC dos tensoativos em água e não em presença de contaminantes.

Tabela 13: Concentração micelar crítica dos tensoativos utilizados nos ensaios.

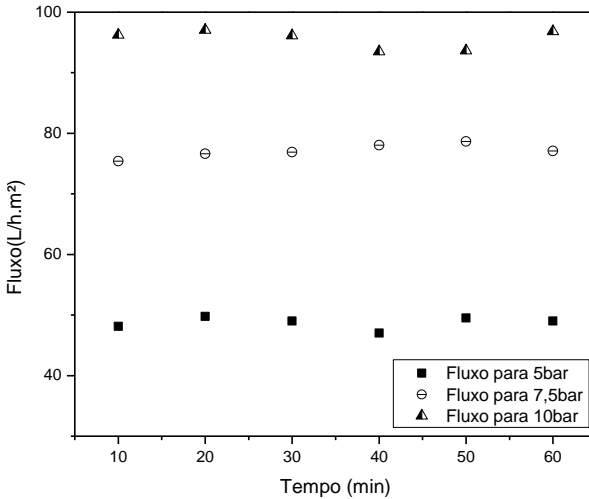
Tensoativo	CMC encontrada (mg/L)	Valor da literatura (mg/L)	Referência
SDS	770	2307	Tominaga et al., 2004
CTAB	728,9	328	
Triton X-305 70%	1652	391	Chibisov et al., 2003
		1916	Ficha técnica da DOW

4.4. Caracterização das membranas de ultrafiltração

A caracterização das membranas foi realizada logo após o processo de compactação destas, consistindo em uma filtração com água deionizada. O gráfico a seguir, Figura 23, mostra a resposta obtida foi aproximadamente um fluxo linear. As vazões para cada uma das

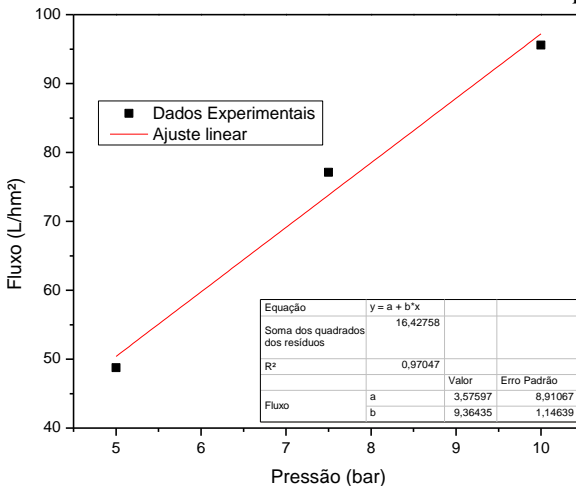
pressões estudadas foram de 0,108 L/h para 5 bar, 0,170 L/h para 7,5 bar e 0,211 L/h para 10 bar.

Figura 23: Caracterização da membrana de UF para os fluxos utilizados nos ensaios.



A Figura 24 apresenta a permeabilidade hidráulica da membrana utilizada nos experimentos.

Figura 24: Permeabilidade hidráulica da membrana utilizada nos experimentos.



O valor da permeabilidade hidráulica inicial da membrana de UF foi de 9,364 L/(m².h.bar). O valor informado pelo fabricante foi de 4,20 L/(m².h.bar). Barbosa (2009) encontrou a permeabilidade em uma membrana de UF (50 kDa, Polisulfona, PAM Membranas Seletivas Ltda.) de 77,9 L/(m².h.bar). Benitez *et al.* (2009), medindo a permeabilidade hidráulica em uma membrana (20 kDa, PES, GE Osmonics), observaram o valor de 64,8 L/(m².h.bar). Howe *et al.* (2007) mediram a permeabilidade de uma membrana de fibra oca de 100 kDa e o valor encontrado foi de 306 L/(m².h.bar). Como o MWCO da membrana utilizada no presente estudo é menor do que as utilizadas pelos autores citados, isso demonstra que a permeabilidade encontrada está dentro do esperado.

4.5. Curvas de calibração

4.5.1. Curva de calibração do decano em tensoativos e sal

Curva de calibração do decano, tensoativo aniônico (SDS) e sal

A fim de analisar a quantidade de poluente que atravessava a membrana, análises espectrofotométricas foram realizadas e os valores de concentração foram obtidos pelas curvas de calibração.

As Figuras 25 à 28 apresentam as curvas de calibração para o contaminante na presença de tensoativo aniônico e sal. A Tabela 14 mostra as equações das curvas de calibração para cada um dos casos, mostra, também, o fator de correlação dos dados referente a cada uma das equações.

Figura 25: Curvas de calibração para o contaminante em presença do tensoativo aniônico (SDS) em 1xCMC

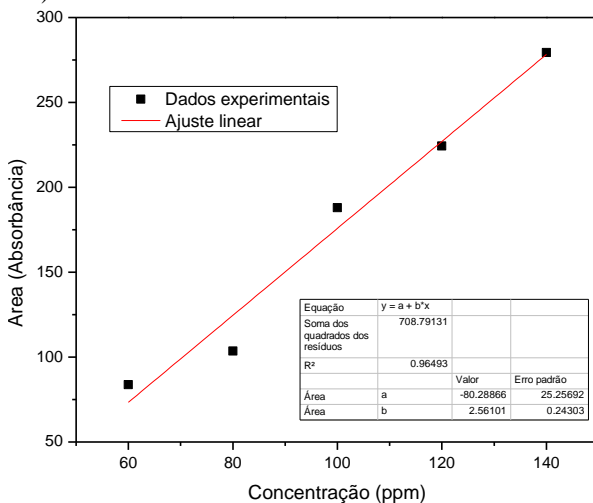


Figura 26: Curvas de calibração para o contaminante em presença do tensoativo aniônico (SDS) em 2xCMC

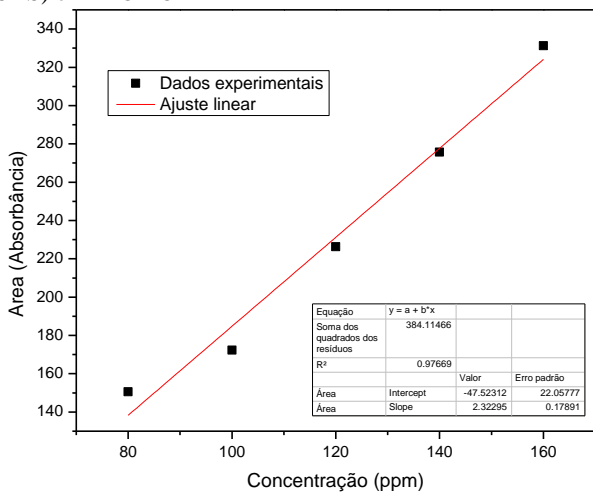


Figura 27: Curvas de calibração para o contaminante em presença do tensoativo aniônico (SDS) em 1xCMC e sal

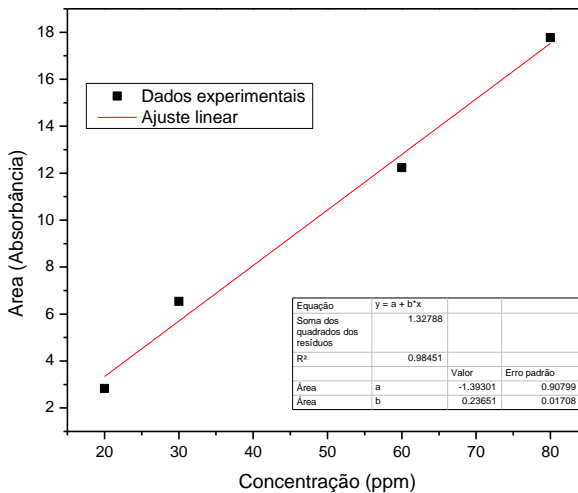
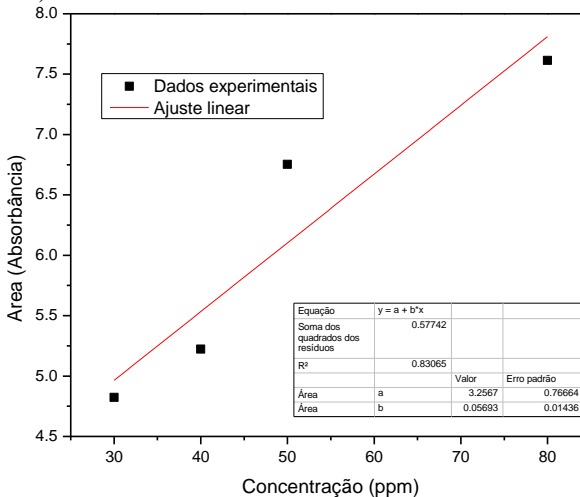


Figura 28: Curvas de calibração para o contaminante em presença do tensoativo aniônico (SDS) em 2xCMC e sal



Onde 1 CMC quer dizer a concentração micelar crítica em solução e 2CMC, o dobro desta.

Tabela 14: Curvas de calibração para o contaminante em presença do SDS e sal.

<i>Curva de Calibração – SDS</i>	<i>Equação</i>	<i>Fator de correlação dos dados (R²)</i>
1CMC	$y = 2,561x - 80,289$	0,97
2CMC	$y = 2,3229x - 47,523$	0,98
1CMC + sal	$y = 0,2365x - 1,393$	0,99
2CMC + sal	$y = 0,00569x + 3,2567$	0,83

Curva de calibração decano, tensoativo catiônico (CTAB) e sal

As Figuras 29 à 32 apresentam a curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo catiônico e sal. A Tabela 15 mostra as equações das curvas de calibração para cada um dos casos e o fator de correlação dos dados referente a cada uma das equações.

Figura 29: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo catiônico (CTAB) em 1xCMC.

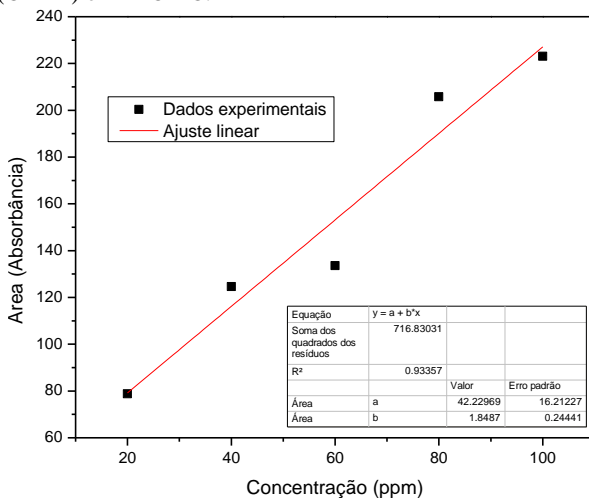


Figura 30: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo catiônico (CTAB) em 2xCMC.

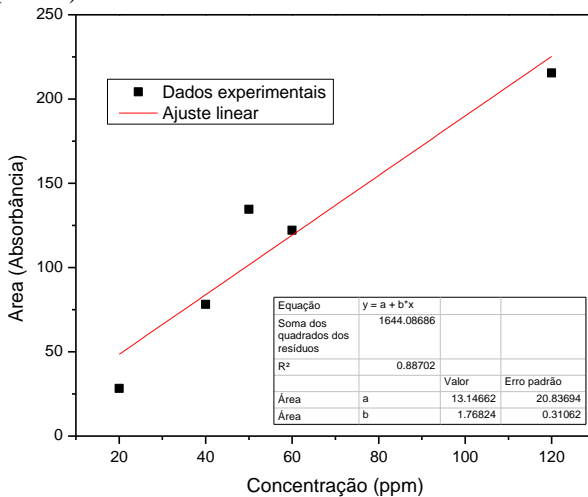


Figura 31: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo catiônico (CTAB) em 1xCMC e sal.

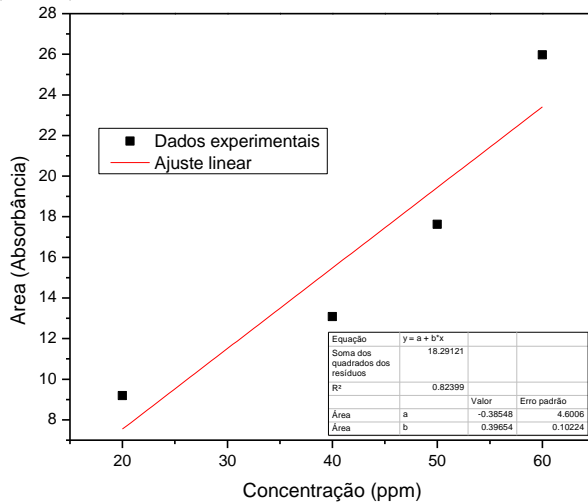


Figura 32: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo catiônico (CTAB) em 2xCMC e sal.

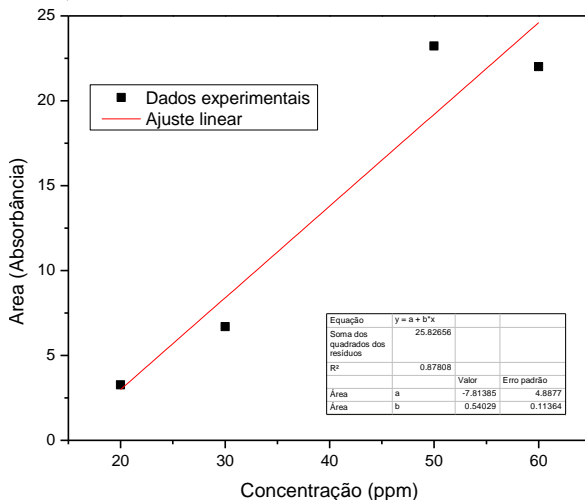


Tabela 15: Curvas de calibração para o contaminante em presença do CTAB e sal.

Curva de Calibração – CTAB	Equação	Fator de correlação dos dados (R²)
1CMC	$y = 1,8487x + 42,23$	0,93
2CMC	$y = 1,7682x + 13,147$	0,89
1CMC + sal	$y = 0,3965x - 0,3855$	0,82
2CMC + sal	$y = 0,5403x - 7,8139$	0,88

Curva de calibração de decano, tensoativo não iônico (Triton X-305) e sal

As Figuras 33 à 36 apresentam a curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo não iônico e sal. A Tabela 16 mostra as equações das curvas de calibração para cada um dos casos e o fator de correlação dos dados referente a cada uma das equações.

Figura 33: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo não iônico (Triton X-305) em 1xCMC.

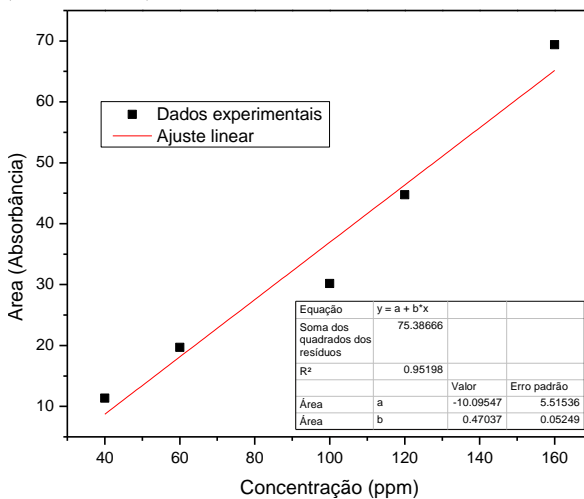


Figura 34: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo não iônico (Triton X-305) em 2xCMC.

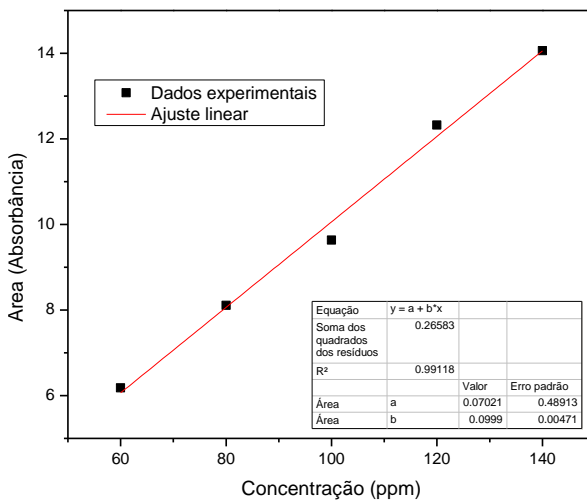


Figura 35: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo não iônico (Triton X-305) em 1xCMC e sal.

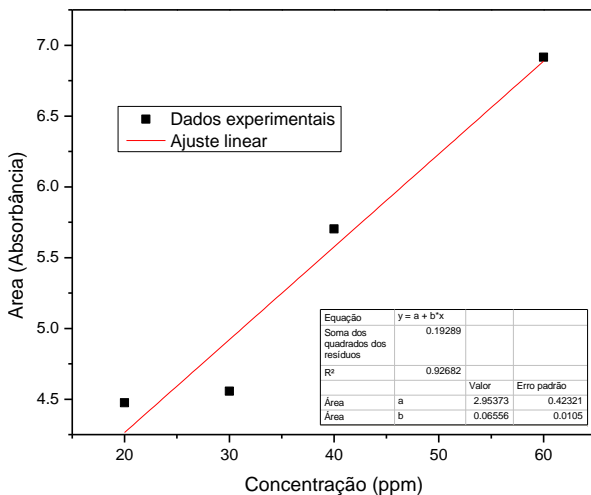


Figura 36: Curva de calibração para o contaminante em presença do tensoativo não iônico (Triton X-305) em 2xCMC e sal.

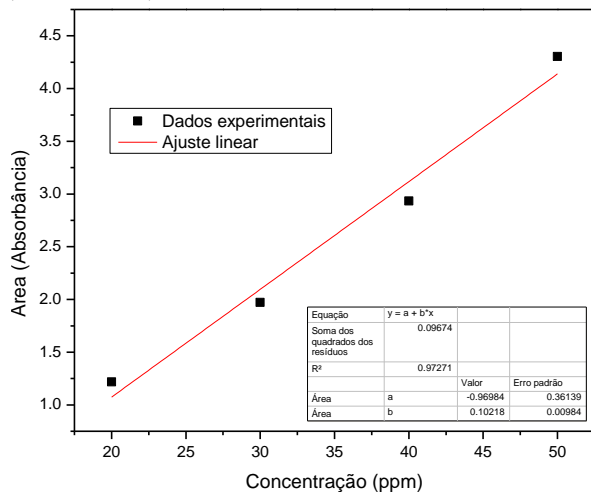


Tabela 16: Curvas de calibração para o contaminante em presença do Triton X – 305 e sal.

Curva de Calibração – Triton X – 305 70%	Equação	Fator de correlação dos dados (R ²)
1CMC	$y = 0,4704x - 10,095$	0,95
2CMC	$y = 0,0999x + 0,0702$	0,99
1CMC + sal	$y = 0,0656x + 2,9537$	0,93
2CMC + sal	$y = 0,1022x - 0,9698$	0,97

4.6. Testes de estabilidade

Foram realizados testes com a finalidade de analisar a estabilidade das emulsões visando determinar a metodologia mais adequada para obtenção do efluente sintético a ser utilizado na etapa de filtração. As Figuras 37, 38 e 39 apresentam o comportamento obtido para cada um dos tensoativos.

Figura 37: Estabilidade da emulsão decano e tensoativo aniônico (SDS).

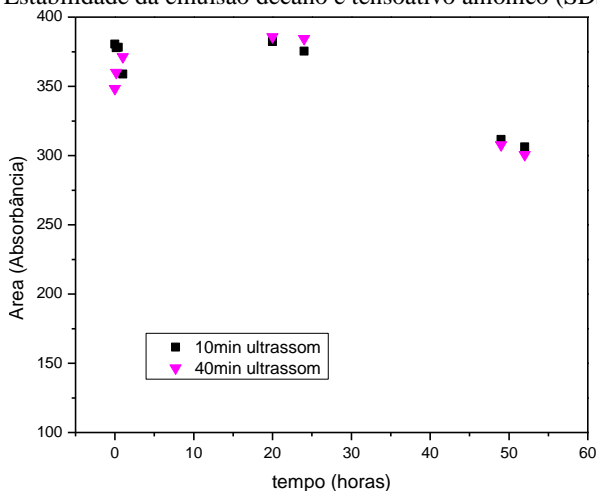


Figura 38: Estabilidade da emulsão decano e tensoativo catiônico (CTAB).

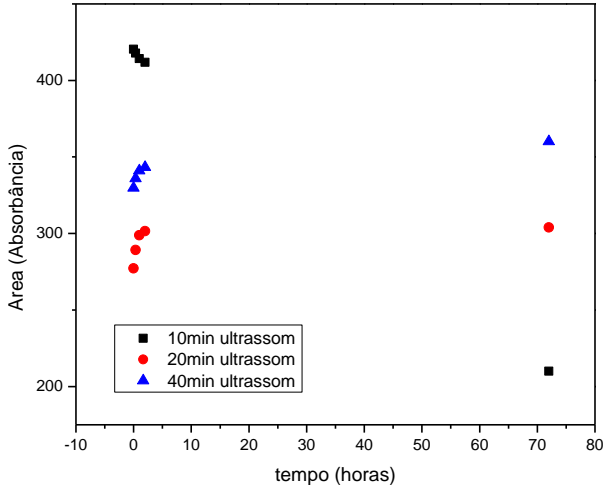
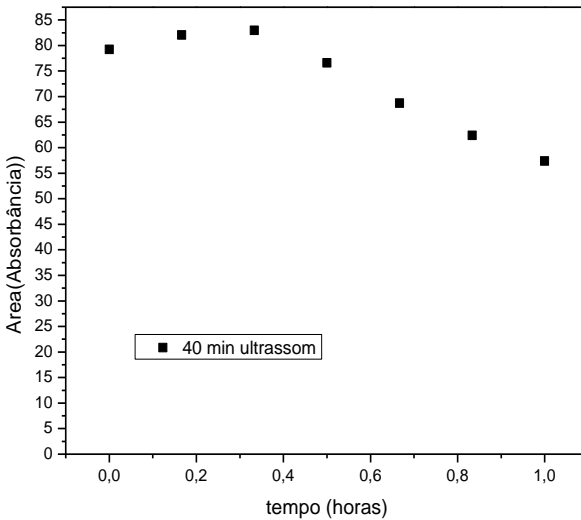


Figura 39: Estabilidade da emulsão decano e tensoativo não iônico (Triton X-305).



Pode ser observado que a misturas usando tensoativo aniônico e catiônico foram mais estáveis em comparação à com o uso do tensoativo não iônico. As misturas com os surfactantes catiônico e aniônico apresentaram valores de absorbância estáveis até tempos maiores que 50

h, já o tempo de permanência no ultrassom não causou diferença significativa no valor da absorbância. Logo se optou por um tempo intermediário, 20 min. Para a mistura utilizando o surfactante não iônico, o valor da absorbância tem uma constância em seu valor até 0,5 h. Utilizaram-se tempos de permanência no ultrassom de 20 min. Porém, antes disso, a mistura foi colocada no homogeneizador Turrax na máxima velocidade de agitação.

4.7. Ensaio de Filtração

Foram realizados ensaios de ultrafiltração para cada um dos tipos de tensoativos, a fim de analisar as melhores condições de operação.

4.7.1. Filtração com o tensoativo aniônico (SDS)

Nos testes foram filtrados 300 mL de efluente, mantendo-se constante as condições operacionais seguindo o planejamento: pressão de 5 até 10 bar, temperatura 25 °C. Na tabela 17, tem-se as variáveis do planejamento e as respostas em termos de remoção de contaminante, fluxo e resistências da membrana (R_w) e Resistência à polarização (R_p).

Tabela 17: Variáveis e respostas do planejamento para o tensoativo aniônico (SDS).

	Tensoativo (xCMC)	NaCl (mol/L)	Pressão (bar)	Remoção (%)	Fluxo inicial*	Fluxo final*	Rw (%)	Rp (%)
1	1,0	0,00	5,0	81,17	42,26	38,11	0,78	0,22
2	2,0	0,00	5,0	86,40	40,12	28,85	0,59	0,41
3	1,0	0,50	5,0	92,29	45,07	40,83	0,84	0,16
4	2,0	0,50	5,0	96,78	36,12	29,51	0,61	0,40
5	1,0	0,00	10,0	82,60	90,29	62,56	0,66	0,35
6	2,0	0,00	10,0	88,86	96,12	53,56	0,56	0,44
7	1,0	0,50	10,0	97,17	92,00	46,51	0,49	0,51
8	2,0	0,50	10,0	97,00	89,16	46,97	0,49	0,51
9	1,5	0,25	7,5	95,47	71,34	53,32	0,56	0,44
10	1,5	0,25	7,5	95,66	70,79	55,95	0,59	0,42
11	1,5	0,25	7,5	95,56	70,85	51,57	0,54	0,46

*Unidade de fluxo (L/(m².h)).

Análise do fluxo para a filtração com tensoativo aniônico (SDS)

O controle do fluxo é uma variável relevante, tendo em vista que valores elevados indicam redução no tempo de processamento, resultando em um filtrado de melhor qualidade. Pela Figura 40 é possível constatar maiores valores de fluxo para as pressões de 10 bar e menores valores para a pressão de 5 bar. Também é possível observar que a queda de fluxo se dá, mais visivelmente, para valores altos de fluxo, o que implica em uma maior polarização por concentração que no caso de pressões mais baixas. A presença de sal influencia o valor do fluxo.

A Figura 41 apresenta o Gráfico de Pareto com as variáveis estudadas no planejamento experimental e suas influências na resposta, quando da utilização do tensoativo aniônico. Verifica-se que a variável que apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) sobre o fluxo foi a pressão de operação (3). O efeito estimado indica o quanto cada fator influiu na resposta estudada, pois quanto maior o seu valor, maior é a sua influência. Para o parâmetro linear, um efeito positivo indica que o aumento da variável provoca um aumento na resposta. Já o efeito negativo, mostra que com um aumento da variável ocorre a diminuição na resposta. Assim a contribuição dos efeitos lineares foi positiva, indicando que quando ocorre incremento de pressão, os valores de fluxo aumentam. Pode-se observar ainda, mesmo não sendo estatisticamente significativo, que a quantidade de tensoativo e a presença de sal influenciam negativamente, ou seja, o aumento nesses fatores reduz o valor do fluxo.

Figura 40: Fluxo referente à filtração com o tensoativo aniônico.

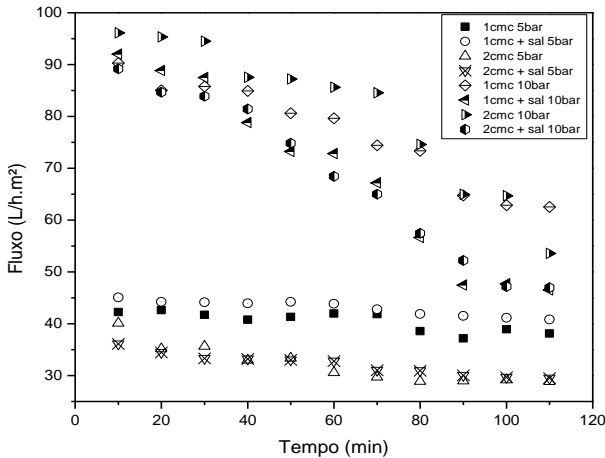
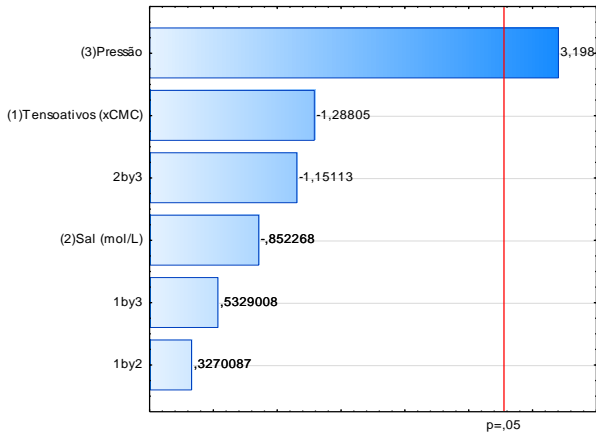


Figura 41: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo aniônico (SDS) ($p < 0,05$) em termos do fluxo.



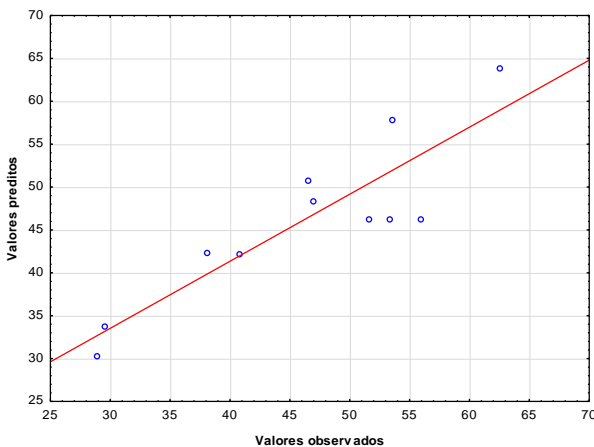
A Tabela 18 apresenta a análise de variância (ANOVA) das variáveis estudadas pelo planejamento 2^3 , ratificando que o efeito linear da pressão foi significativo a um nível de confiança de 95% sobre o fluxo.

Tabela 18: ANOVA para as variáveis estudadas na análise do fluxo para o tensoativo aniônico.

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
Tensoativo (1)	105,946	1	105,9462	1,65907	0,267192
Sal (2)	46,385	1	46,3847	0,72636	0,442087
Pressão (3)	653,264	1	653,2638	10,22979	0,032951
1 by 2	6,829	1	6,8287	0,10693	0,760058
1 by 3	18,135	1	18,1349	0,28398	0,622332
2 by 3	84,620	1	84,6197	1,32510	0,313807

A Figura 42 mostra que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo proposto, uma vez que os erros estão independentes e normalmente distribuídos em torno da linha de tendência caracterizando uma “distribuição normal”. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,7818, evidenciando que existe variação dos dados.

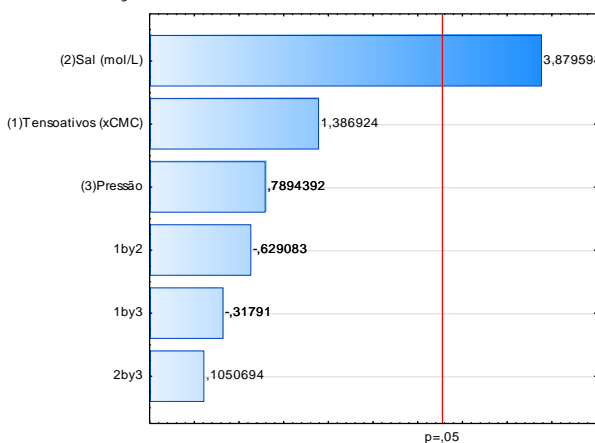
Figura 42: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise do fluxo para o tensoativo aniônico, em termos de fluxo.



Análise da remoção de contaminante para a filtração com tensoativo aniônico (SDS)

Através do Gráfico de Pareto, apresentado na Figura 43, verifica-se que a variável que apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) sobre a remoção foi a presença de sal (2). Assim, a contribuição dos efeitos lineares foi positiva, indicando que quanto maior a concentração de sal, maiores os valores de percentual de remoção.

Figura 43: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo aniônico (SDS) ($p < 0,05$), em termos do percentual de remoção de contaminante.



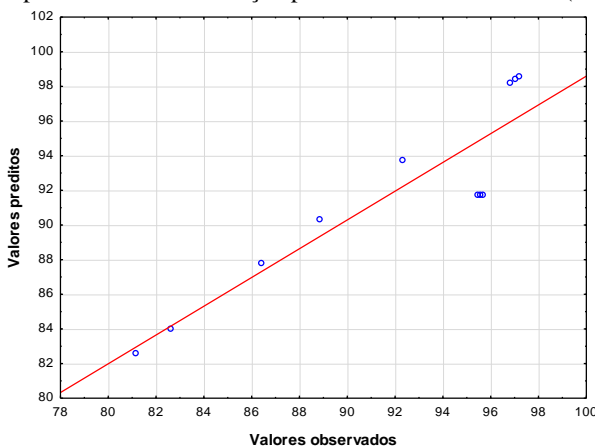
A Tabela 19 apresenta a análise de variância (ANOVA) das variáveis estudadas pelo planejamento 2^3 , ratificando que o efeito linear da presença de sal foi significativo a um nível de confiança de 95 % sobre a remoção de decano.

Tabela 19: ANOVA para as variáveis estudadas na análise da remoção para o tensoativo aniônico.

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
Tensoativo (1)	31,2409	1	31,2409	1,92356	0,237747
Sal (2)	244,4502	1	244,4502	15,05124	0,017847
Pressão (3)	10,1217	1	10,1217	0,62321	0,474017
1 by 2	6,4274	1	6,4274	0,39575	0,563434
1 by 3	1,6414	1	1,6414	0,10107	0,766458
2 by 3	0,1793	1	0,1793	0,01104	0,921379

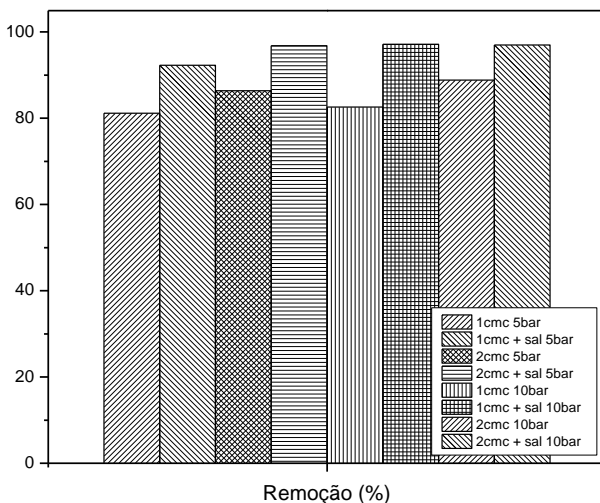
A Figura 44 mostra que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo proposto, uma vez que os erros estão independentes e normalmente distribuídos em torno da linha de tendência caracterizando uma “distribuição normal”. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,8191, evidenciando que este explicou mais de 80 % da variação dos dados experimentais.

Figura 44: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise da remoção para o tensoativo aniônico (SDS).



Pela Figura 45 também é possível visualizar que a presença de sal é realmente importante para a remoção, a presença de sal eleva de 80 para quase 100% de remoção. É possível observar que os valores de remoção são maiores para valores com presença de sal na mistura.

Figura 45: Remoção do contaminante para os ensaios com tensoativo aniônico e sal.



Assim, pode-se concluir através da filtração com o tensoativo aniônico, que as melhores condições de operação juntamente com as melhores remoções ocorreram a partir de 0,25 mol/L de cloreto de sódio em solução e valores mais elevados de tensoativo. Nessas condições o fluxo não é máximo, porém não seria um problema, já que não foi observado fouling nos experimentos com esse surfactante.

4.7.2. Filtração com tensoativo catiônico (CTAB)

Nos testes foram processados 300 mL de efluente, mantendo-se constante as condições operacionais: pressão de 5 até 10 bar e temperatura 25 °C. As demais variáveis foram definidas no planejamento experimental. Na tabela 20 é apresentada as variáveis do planejamento e as respostas em termos de remoção de contaminante, fluxo, incrustação, resistências da membrana (R_w), resistência à polarização (R_p) e resistência à incrustação (R_{wf}) para essa filtração

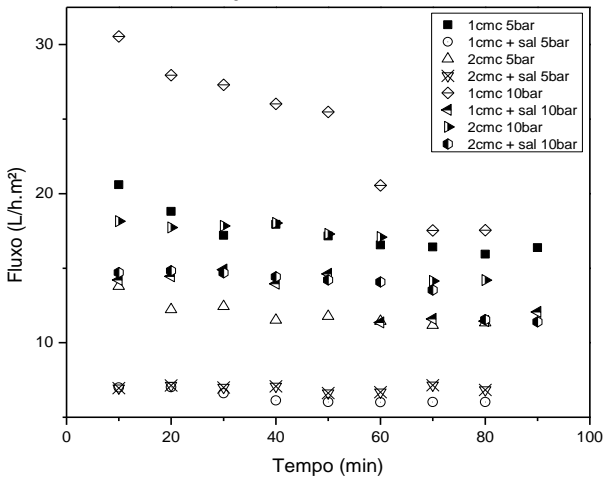
Tabela 20: Valores das respostas usadas no planejamento para o tensoativo catiónico.

	Tensoativo (xCMC)	NaCl (mol/L)	Pressão (bar)	Remoção (%)	Fouling*	Fluxo inicial*	Fluxo final*	Rwf (%)	Rw (%)	Rp (%)
1	1,0	0,00	5,0	95,408	14,407	20,604	16,373	0,506	0,336	0,158
2	2,0	0,00	5,0	88,056	20,002	13,793	11,345	0,303	0,233	0,464
3	1,0	0,50	5,0	89,262	8,848	7,004	6,020	0,185	0,124	0,692
4	2,0	0,50	5,0	87,222	13,868	6,960	6,836	0,224	0,140	0,636
5	1,0	0,00	10,0	95,768	33,384	30,546	17,548	0,225	0,184	0,591
6	2,0	0,00	10,0	87,779	26,779	18,151	14,190	0,226	0,148	0,625
7	1,0	0,50	10,0	89,234	27,668	14,211	12,060	0,186	0,126	0,688
8	2,0	0,50	10,0	87,867	16,776	14,713	11,060	0,209	0,116	0,676
9	1,5	0,25	7,5	88,631	21,074	14,512	8,436	0,203	0,088	0,709
10	1,5	0,25	7,5	87,824	12,335	10,685	7,384	0,193	0,077	0,730
11	1,5	0,25	7,5	88,409	21,475	9,691	5,807	0,140	0,061	0,800

Análise do fluxo para a filtração com tensoativo catiônico (CTAB)

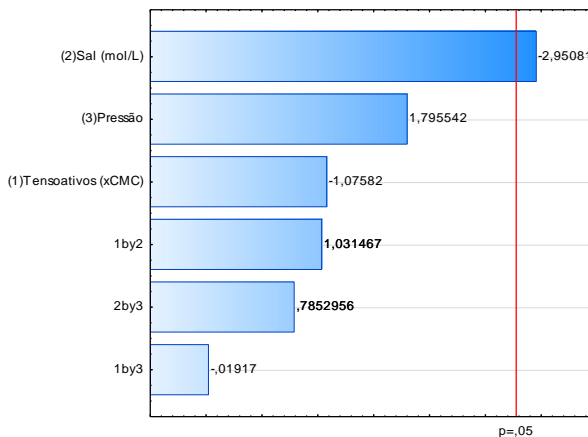
Na Figura 46 é possível constatar maiores valores de fluxo para as pressões de 10 bar e menores valores para a pressão de 5 bar. Também é possível observar que a queda do fluxo ocorre para valores altos de pressão, o que quer significa dizer que ocorre uma maior polarização por concentração em pressões mais elevadas que no caso de pressões mais baixas. O valor do fluxo apresenta um decréscimo para as filtrações com a adição de sal.

Figura 46: Fluxo referente à filtração com o tensoativo catiônico.



Na Figura 47, é apresentado o gráfico de Pareto com as variáveis estudadas no planejamento experimental e suas influências na resposta, quando da utilização do tensoativo catiônico (CTAB).

Figura 47: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados na UF do efluente com tensoativo catiônico (CTAB) ($p < 0,05$), em termos de fluxo.



Verifica-se que a única variável que apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) sobre o fluxo foi a presença de sal (2). O efeitos foi negativo, indicando que na presença de sal, os valores para o fluxo diminuem.

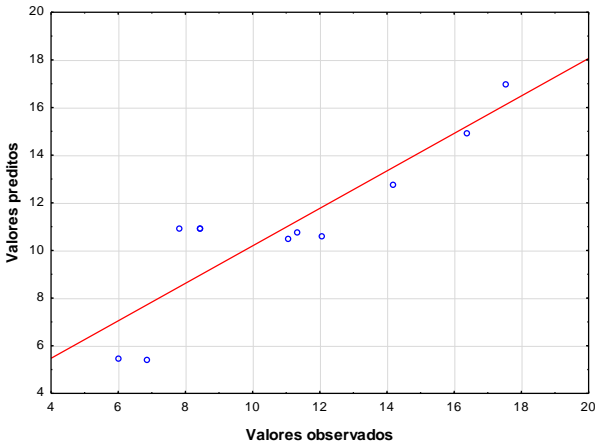
A Tabela 21 apresenta a análise de variância (ANOVA) das variáveis estudadas pelo planejamento 2^3 , ratificando que os efeitos lineares da presença de sal foram significativos a um nível de confiança de 95% sobre o fluxo.

Tabela 21: ANOVA para as variáveis estudadas na análise do fluxo para o tensoativo catiônico.

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
Tensoativo (1)	9,1654	1	9,16545	1,157393	0,342569
Sal (2)	68,9535	1	68,95351	8,707298	0,041935
Pressão (3)	25,5308	1	25,53079	3,223972	0,146999
1 by 2	8,4253	1	8,42527	1,063925	0,360603
1 by 3	0,0029	1	0,00291	0,000367	0,985623
2 by 3	4,8836	1	4,88359	0,616689	0,476185

Através da Figura 48 é possível observar que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo proposto, uma vez que os erros estão independentes e normalmente distribuídos em torno da linha de tendência caracterizando uma “distribuição normal”. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,7869, evidenciando que existe um erro experimental na variação dos dados experimentais que pode ser dado pelo controle da pressão.

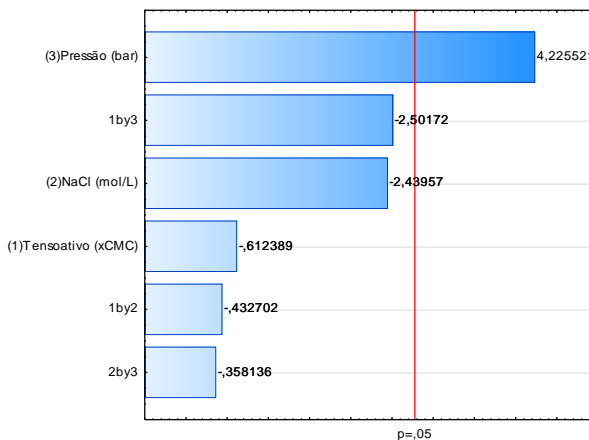
Figura 48: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise do fluxo para o tensoativo catiônico.



Análise do fouling para a filtração com tensoativo catiônico (CTAB)

Podem-se considerar análises de *fouling* como a diminuição do fluxo na membrana depois da limpeza física. Sendo assim, o Gráfico de Pareto, apresentado na Figura 49, mostra a variável que apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) sobre o fluxo foi a pressão (3). Assim, a contribuição dos efeitos lineares foi positiva, indicando que quando ocorre incremento de pressão, os valores de diminuição de fluxo aumentam. Pode-se observar ainda, mesmo não sendo estatisticamente significativo, que a quantidade de tensoativo e a presença de sal influenciam negativamente, ou seja, o aumento da quantidade de tensoativo e sal reduzem o valor do *fouling*.

Figura 49: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo catiônico (CTAB) ($p < 0,05$), em termos do *fouling*.



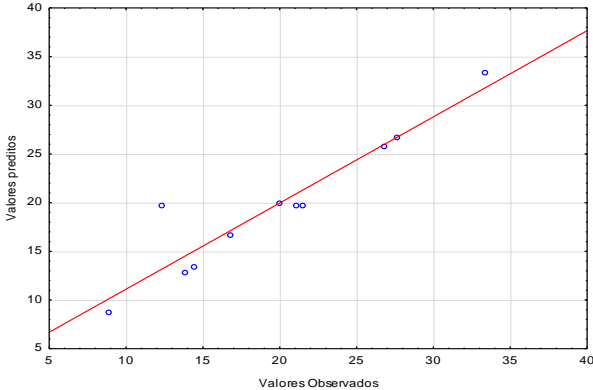
A Tabela 22 apresenta a análise de variância (ANOVA) das variáveis estudadas pelo planejamento 2^3 , ratificando que os efeitos lineares da pressão foram significativos a um nível de confiança de 95% sobre o *fouling*.

Tabela 22: ANOVA para as variáveis estudadas na análise do *fouling* para o tensoativo catiônico.

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
Tensoativo (1)	5,9192	1	5,9192	0,37502	0,573382
Sal (2)	93,9360	1	93,9360	5,95152	0,071241
Pressão (3)	281,8154	1	281,8154	17,85503	0,013418
1 by 2	2,9552	1	2,9552	0,18723	0,687539
1 by 3	98,7831	1	98,7831	6,25862	0,066644
2 by 3	2,0244	1	2,0244	0,12826	0,738342

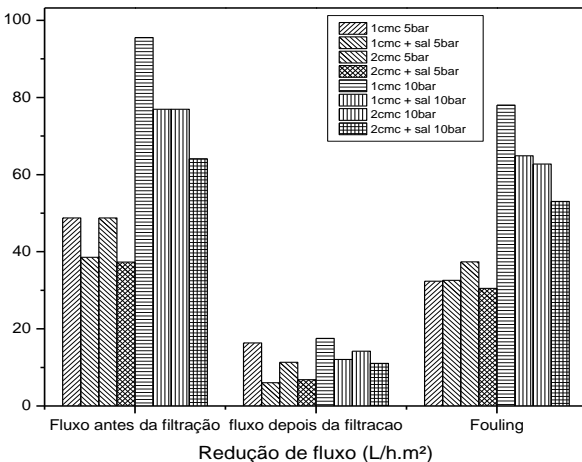
Através da Figura 50 é possível observar que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo proposto, uma vez que os erros estão independentes e normalmente distribuídos em torno da linha de tendência caracterizando uma “distribuição normal”. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,8850.

Figura 50: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise do *fouling* para o tensoativo catiônico.



A Figura 51 mostra o comportamento do fluxo antes e depois da filtração bem como os valores de *fouling*. Pode-se ver que a pressão influencia fortemente o *fouling*.

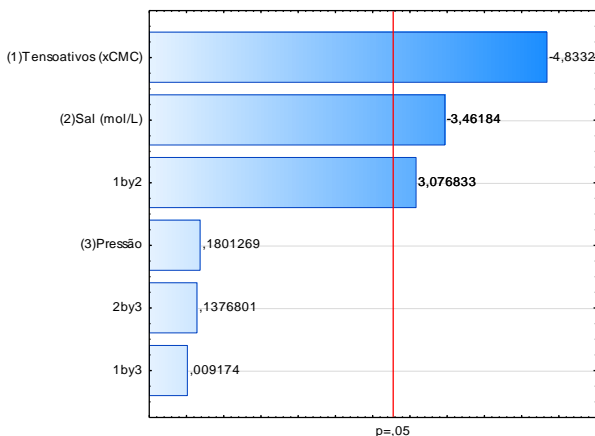
Figura 51: Análise do *fouling* na filtração com tensoativo catiônico.



Análise da remoção de decano para a filtração com tensoativo catiônico (CTAB)

Através do Gráfico de Pareto apresentado na Figura 52, verifica-se que as variáveis que apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$) sobre a remoção foram a quantidade de tensoativo (1), a presença de sal (2) e a interação entre eles (1 by 2). Assim, a contribuição dos efeitos lineares foi negativa para quantidade de tensoativo (1) e para a presença de sal (2), indicando que um aumento nesses fatores causa redução da remoção. Já para a interação (1) com (2), a contribuição é positiva. Pode-se observar ainda, mesmo não sendo estatisticamente significativo, que a pressão influencia positivamente, ou seja, o aumento da pressão aumenta o percentual de remoção.

Figura 52: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo catiônico ($p < 0,05$), em termos de percentual de remoção de decano.



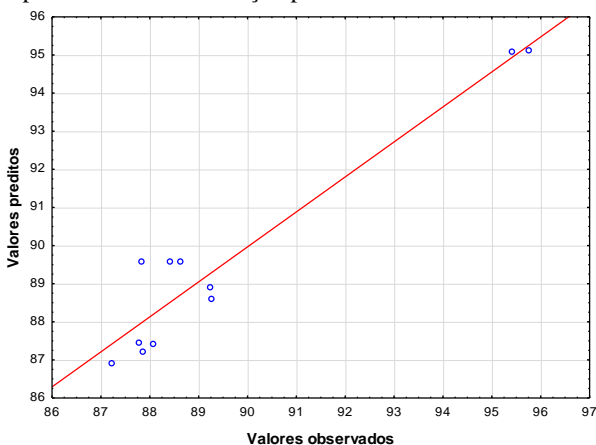
A Tabela 23 apresenta a análise de variância (ANOVA) das variáveis estudadas pelo planejamento 2^3 , ratificando que os efeitos lineares da quantidade de tensoativo (1), presença de sal (2) e a interação entre eles (1 by 2) foram significativos a um nível de confiança de 95% sobre o fluxo.

Tabela 23: ANOVA para as variáveis estudadas na análise da remoção de decano para o tensoativo catiônico.

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tensoativo (1)	43,93115	1	43,93115	23,36072	0,008441
Sal (2)	22,53728	1	22,53728	11,98437	0,025774
Pressão (3)	0,06102	1	0,06102	0,03245	0,865810
1 by 2	17,80304	1	17,80304	9,46690	0,037046
1 by 3	0,00016	1	0,00016	0,00008	0,993120
2 by 3	0,03565	1	0,03565	0,01896	0,897146

A Figura 53 mostra que é possível observar que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo proposto, uma vez que os erros estão independentes e normalmente distribuídos em torno da linha de tendência caracterizando uma “distribuição normal”. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,9181.

Figura 53: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise da remoção para o tensoativo catiônico.



Pelas Figuras 54 e 55 é possível uma nova visualização do estudo para a remoção da filtração com o tensoativo CTAB, ou seja, seu comportamento com relação a quantidades de surfactante na mistura e presença ou não de sal. Ratifica-se o que foi anteriormente analisado, ou seja, as condições operacionais de maiores remoção ocorrem quando a quantidade de sal e tensoativos são mínimas.

Figura 54: Superfície de resposta para a análise da remoção para o tensoativo catiônico.

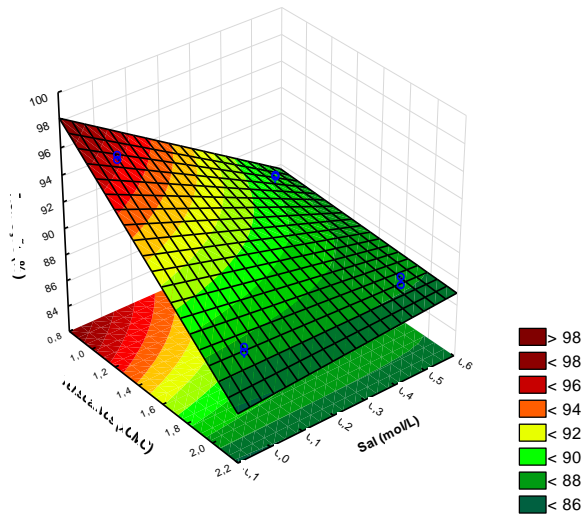
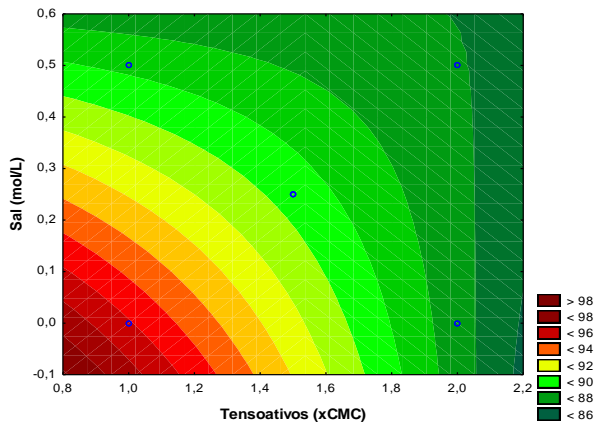
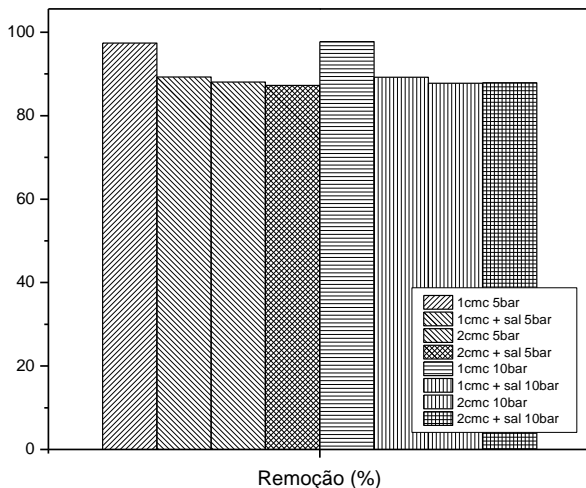


Figura 55: Curva de contorno com vista superior para a análise da remoção para o tensoativo catiônico.



A Figura 56 apresenta todos os ensaios de filtração com seus respectivos valores de remoção, sendo assim é possível visualizar que a presença de sal não favorece a remoção, bem como a presença de tensoativo.

Figura 56: Remoção do contaminante para os ensaios com tensoativo catiônico.



Assim, pode-se concluir através da filtração com o tensoativo catiônico, que as melhores condições de operação juntamente com as melhores remoções ocorreram até 0,25 mol/L de cloreto de sódio em solução e valores baixos de tensoativo. Nessas condições o fluxo é máximo, porém foi observado fouling nos experimentos com esse surfactante.

4.7.3. Filtração com tensoativo não iônico (Triton X-305 70%)

Nos testes foram filtrados 300 mL de efluente, mantendo-se constante as condições operacionais seguindo o planejamento: pressão de 5 até 10 bar, temperatura 25 °C. Na tabela 24 têm-se as variáveis do planejamento e as respostas em termos de remoção de contaminante, fluxo, incrustação, resistências da membrana (R_w), resistência à polarização (R_p) e resistência à incrustação (R_{wf}) para essa filtração

Tabela 24: Valores das respostas usadas no planejamento para o tensoativo não iônico.

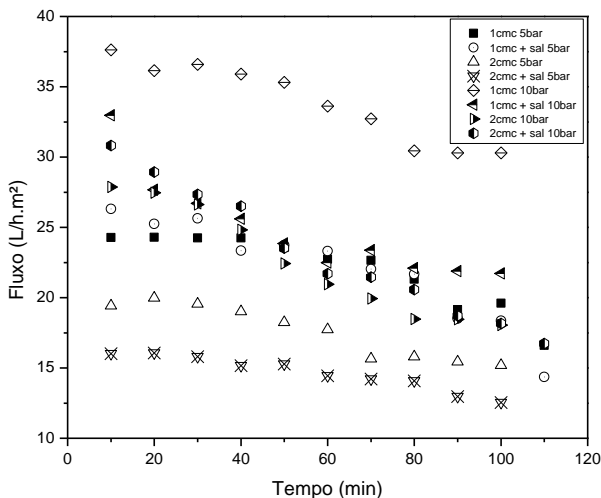
	Tensoativo (xCMC)	NaCl (mol/L)	Pressão (bar)	Remoção (%)	Fouling*	Fluxo inicial*	Fluxo final*	Rwf (%)	Rw (%)	Rp (%)
1	1,0	0,00	5,0	77,436	10,004	24,285	16,604	0,520	0,341	0,140
2	2,0	0,00	5,0	93,629	10,287	19,425	15,190	0,542	0,312	0,147
3	1,0	0,50	5,0	95,660	4,235	26,311	14,357	0,570	0,295	0,140
4	2,0	0,50	5,0	94,787	5,244	16,017	12,538	0,462	0,257	0,280
5	1,0	0,00	10,0	68,110	17,912	37,626	30,290	0,504	0,317	0,179
6	2,0	0,00	10,0	93,434	17,536	27,870	18,051	0,189	0,189	0,518
7	1,0	0,50	10,0	95,296	13,554	32,968	21,725	0,391	0,227	0,382
8	2,0	0,50	10,0	94,554	3,347	30,822	16,743	0,255	0,175	0,570
9	1,5	0,25	7,5	94,893	6,964	27,464	21,083	0,478	0,221	0,301
10	1,5	0,25	7,5	95,400	4,503	31,921	22,781	0,580	0,238	0,181
11	1,5	0,25	7,5	97,058	6,228	28,015	22,968	0,574	0,240	0,186

* Unidade de fluxo (L/m².h)

Análise do fluxo para a filtração com tensoativo não iônico (Triton X-305)

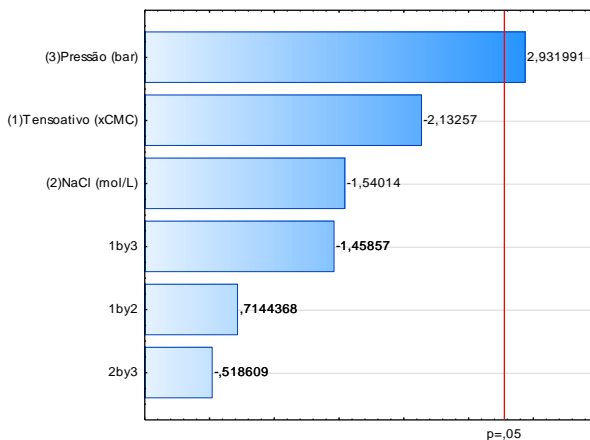
Pela Figura 57 é possível constatar maiores valores de fluxo para as pressões de 10 bar e menores valores para a pressão de 5 bar. Também é possível observar que a queda dos valores de fluxo foi constante, independente dos valores de fluxo. A presença de sal não influenciou os valores de fluxo.

Figura 57: Fluxo referente à filtração com o tensoativo não iônico.



O Gráfico de Pareto apresentado na Figura 58 mostra que a variável que apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) sobre o fluxo foi a pressão (3). Assim, a contribuição dos efeitos lineares foi positiva, indicando que quando ocorre incremento de pressão, os valores de fluxo aumentam.

Figura 58: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo não iônico (Triton x-305) ($p < 0,05$), em termos de fluxo.



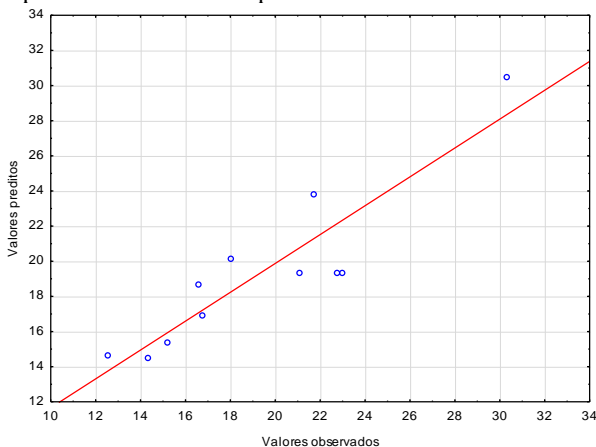
A Tabela 25 apresenta a análise de variância (ANOVA) das variáveis estudadas pelo planejamento 2^3 , ratificando que os efeitos lineares da pressão foram significativos a um nível de confiança de 95% sobre o fluxo.

Tabela 25: ANOVA para as variáveis estudadas na análise do fluxo para o tensoativo não iônico.

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tensoativo (1)	52,2913	1	52,29130	4,547863	0,099919
Sal (2)	27,2734	1	27,27343	2,372016	0,198371
Pressão (3)	98,8433	1	98,84333	8,596571	0,042729
1 by 2	5,8688	1	5,86881	0,510420	0,514435
1 by 3	24,4613	1	24,46130	2,127441	0,218437
2 by 3	3,0924	1	3,09245	0,268955	0,631402

Através da Figura 59 é possível observar que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo proposto, uma vez que os erros estão independentes e normalmente distribuídos em torno da linha de tendência caracterizando uma “distribuição normal”. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,8216.

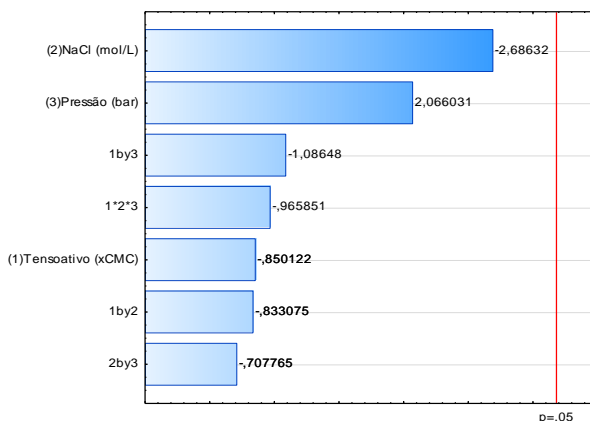
Figura 59: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise do fluxo para o tensoativo não iônico.



Análise do fouling para a filtração com tensoativo não iônico

Através do gráfico de Pareto, apresentado na Figura 60, verifica-se que nenhuma variável apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) sobre o *fouling*. Pode-se observar ainda, mesmo não sendo estatisticamente significativo, que a quantidade de tensoativo e a presença de sal influenciam negativamente, ou seja, o aumento da quantidade de tensoativo e sal reduzem o valor do *fouling*. Porém, o aumento da pressão causa um aumento no valor do *fouling*, pois sua contribuição é positiva.

Figura 60: Gráfico de Pareto indicando os efeitos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo não iônico ($p < 0,05$), em termos de *fouling*.



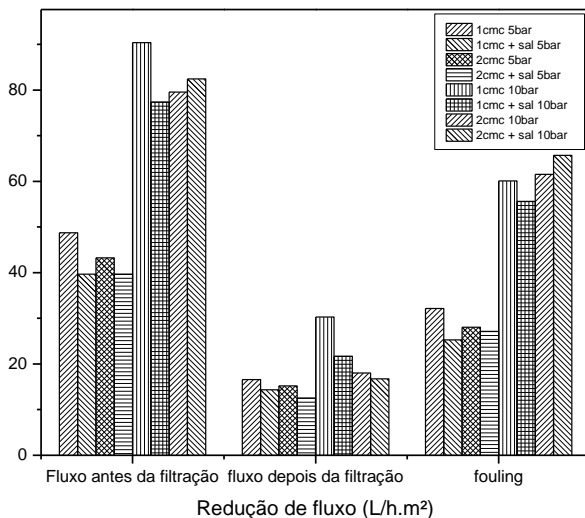
A Tabela 26 apresenta a análise de variância (ANOVA) das variáveis estudadas pelo planejamento para o tensoativo não iônico. Pode-se ratificar o que já foi visto pelo gráfico de Pareto, no qual, nenhuma das variáveis exerce efeito significativo sobre a incrustação para essa análise.

Tabela 26: ANOVA para as variáveis estudadas na análise do *fouling* para o tensoativo não iônico.

	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
Tensoativo (1)	10,7906	1	10,7906	0,722708	0,457722
Sal (2)	107,7453	1	107,7453	7,216315	0,074647
Pressão (3)	63,7318	1	63,7318	4,268482	0,130738
1 by 2	10,3622	1	10,3622	0,694014	0,465923
1 by 3	17,6247	1	17,6247	1,180428	0,356767
2 by 3	7,4793	1	7,4793	0,500931	0,530123
1*2*3	13,9285	1	13,9285	0,932869	0,405365

A Figura 61 ainda mostra o comportamento do fluxo antes e depois da filtração bem como os valores de *fouling*. Pode-se ver que a pressão influencia fortemente o *fouling*.

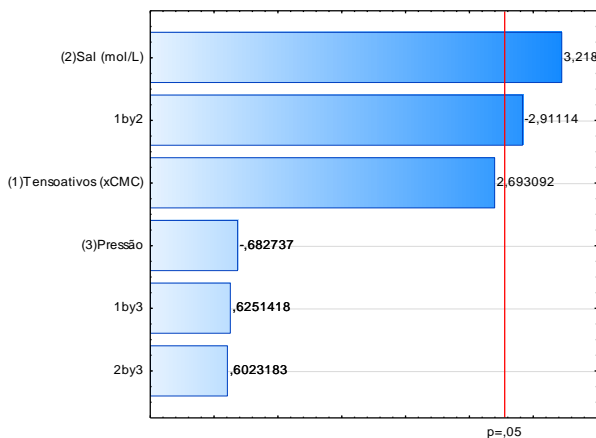
Figura 61: Análise do fouling na filtração com tensoativo não iônico.



Análise da remoção para a filtração com tensoativo não iônico (Triton X-305)

No gráfico de Pareto, apresentado na Figura 62, verifica-se que as variáveis que apresentaram efeito significativo ($p < 0,05$) sobre a remoção foram a presença de sal (2) e a interação da quantidade de tensoativo e sal (1 by 2). Assim a contribuição dos efeitos lineares foi positiva para a presença de sal, indicando que a remoção aumenta com a presença de sal, No caso para a interação de (1) com (2) a contribuição é negativa. Pode-se observar ainda, mesmo não sendo estatisticamente significativo, que a quantidade de tensoativo influencia positivamente e a pressão, negativamente.

Figura 62: Gráfico de Pareto indicando os efeitos significativos dos parâmetros avaliados durante a UF do efluente com tensoativo não iônico ($p < 0,05$), em termos de percentual de remoção.



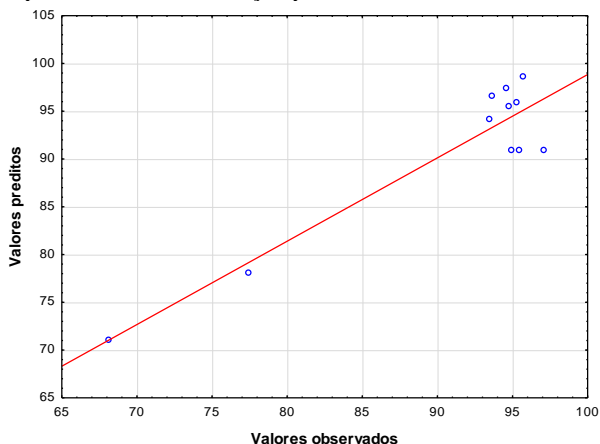
A Tabela 27 apresenta a análise de variância (ANOVA) das variáveis estudadas pelo planejamento, ratificando que os efeitos lineares da presença de sal (2) e da interação (1) com (2) foram significativos a um nível de confiança de 95% sobre a remoção.

Tabela 27: ANOVA para as variáveis estudadas na análise da remoção para o tensoativo não iônico.

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tensoativo (1)	199,0177	1	199,0177	7,25274	0,054483
Sal (2)	284,2714	1	284,2714	10,35962	0,032322
Pressão (3)	12,7908	1	12,7908	0,46613	0,532264
1 by 2	232,5493	1	232,5493	8,47473	0,043628
1 by 3	10,7237	1	10,7237	0,39080	0,565772
2 by 3	9,9550	1	9,9550	0,36279	0,579441

Através da Figura 63 é possível observar que os dados experimentais ajustaram-se ao modelo proposto, uma vez que os erros estão independentes e normalmente distribuídos em torno da linha de tendência caracterizando uma “distribuição normal”. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,8722.

Figura 63: Distribuição dos dados preditos pelo modelo e aqueles observados no experimento para a análise da remoção para o tensoativo não iônico.



Pelas Figuras 64 e 65 é possível uma nova visualização do estudo para o fluxo da filtração com o tensoativo SDS, ou seja, seu comportamento com relação à quantidades de surfactante na mistura e presença ou não de sal. Ratifica-se o que foi anteriormente analisado, ou seja, as condições operacionais de maiores remoção ocorrem ou para valores máximos de sal ou para máximos de tensoativos.

Figura 64: Superfície de resposta para a análise da remoção para o tensoativo não iônico.

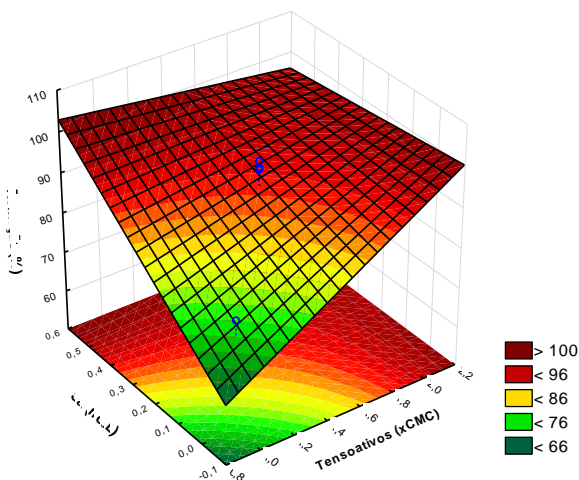
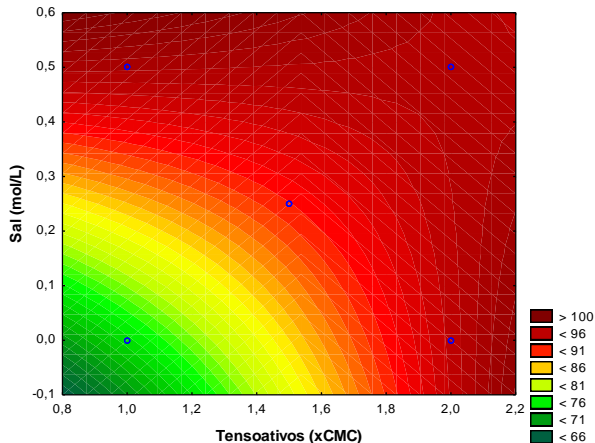
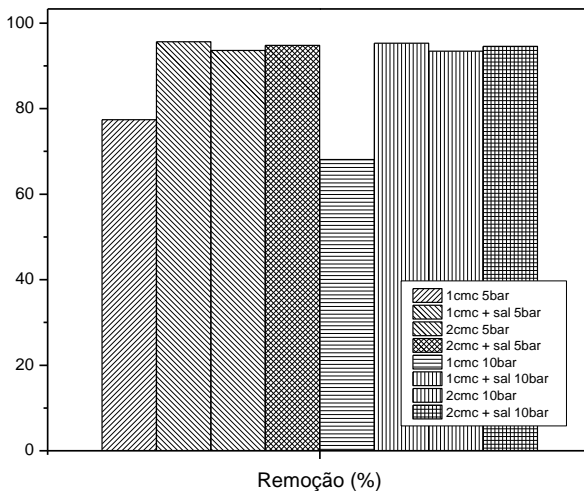


Figura 65: Curva de contorno com vista superior para a análise da remoção para o tensoativo não iônico.



Pela Figura 66 pode-se observar que a presença de sal e a quantidade de tensoativo são importantes parâmetros para a remoção, não sendo o mesmo que acontece com a pressão, que não causa diferença significativa nos valores de remoção.

Figura 66: Remoção do contaminante para os ensaios com tensoativo não iônico.



4.7.4. Resistências envolvidas no processo de filtração

Foi realizado um estudo envolvendo as resistências do processo de filtração. Foram analisados três tipos de resistências: a resistência da membrana (R_w), a resistência à polarização (R_p) e a resistência ao *fouling* (R_{wf}). Primeiramente foi realizada a análise do comportamento da porcentagem da resistência da membrana na resistência total (R_t).

Tabela 28: ANOVA para R_w (%) da filtração com o tensoativo aniônico.

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tensoativo (1)	0,032703	1	0,032703	10,21267	0,033035
Sal (2)	0,003512	1	0,003512	1,09681	0,354076
Pressão (3)	0,048624	1	0,048624	15,18437	0,017590
1 by 2	0,000400	1	0,000400	0,12499	0,741528
1 by 3	0,013852	1	0,013852	4,32576	0,106041
2 by 3	0,011720	1	0,011720	3,66010	0,128281

Tabela 29: ANOVA para R_w (%) da filtração com o tensoativo catiônico.

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tensoativo (1)	0,002179	1	0,002179	0,370875	0,575419
Sal (2)	0,019511	1	0,019511	3,321568	0,142460
Pressão (3)	0,008343	1	0,008343	1,420395	0,299214
1 by 2	0,002613	1	0,002613	0,444794	0,541319
1 by 3	0,000208	1	0,000208	0,035451	0,859819
2 by 3	0,005763	1	0,005763	0,981085	0,378000

Tabela 30: ANOVA para R_w (%) da filtração com o tensoativo não iônico.

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tensoativo (1)	0,056681	1	0,056681	7,40562	0,052914
Sal (2)	0,018914	1	0,018914	2,47124	0,191047
Pressão (3)	0,110955	1	0,110955	14,49684	0,018981
1 by 2	0,000035	1	0,000035	0,00461	0,949121
1 by 3	0,017981	1	0,017981	2,34932	0,200108
2 by 3	0,001834	1	0,001834	0,23962	0,650114

Pode-se perceber, através das Tabelas 28, 29 e 30, que nenhuma variável é estatisticamente significativa ($p < 0,05$) para a porcentagem da resistência da membrana na filtração com tensoativo catiônico. No caso da filtração com o aniônico e não iônico, a pressão aparece como estatisticamente significativa para ambos os tensoativos. Ainda, pode-se perceber que a quantidade de tensoativo também é importante na filtração com o tensoativo aniônico. Na Figura 82 pode-se analisar o comportamento da porcentagem da R_w para as filtrações.

Posterior a isso, analisou-se o comportamento da porcentagem da resistência à polarização (R_p) na resistência total para a filtração para os três casos. Abaixo se apresenta a análise ANOVA, onde é possível ver que os efeitos lineares da pressão (3) são significativos para o tensoativo aniônico e não iônico, já os efeitos lineares da quantidade de tensoativo foram significativos para a filtração com o surfactante aniônico.

Tabela 31: ANOVA para R_p (%) da filtração com o tensoativo aniônico.

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tensoativo (1)	0,032703	1	0,032703	10,21267	0,033035
Sal (2)	0,003512	1	0,003512	1,09681	0,354076
Pressão (3)	0,048624	1	0,048624	15,18437	0,017590
1 by 2	0,000400	1	0,000400	0,12499	0,741528
1 by 3	0,013852	1	0,013852	4,32576	0,106041
2 by 3	0,011720	1	0,011720	3,66010	0,128281

Tabela 32: ANOVA para R_p (%) da filtração com o tensoativo catiônico.

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tensoativo (1)	0,009199	1	0,009199	0,419712	0,552390
Sal (2)	0,090703	1	0,090703	4,138310	0,111667
Pressão (3)	0,049778	1	0,049778	2,271139	0,206280
1 by 2	0,020780	1	0,020780	0,948066	0,385347
1 by 3	0,006485	1	0,006485	0,295901	0,615364
2 by 3	0,038936	1	0,038936	1,776475	0,253434

Tabela 33: ANOVA para Rp (%) da filtração com o tensoativo não iônico.

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tensoativo (1)	0,056681	1	0,056681	7,40562	0,052914
Sal (2)	0,018914	1	0,018914	2,47124	0,191047
Pressão (3)	0,110955	1	0,110955	14,49684	0,018981
1 by 2	0,000035	1	0,000035	0,00461	0,949121
1 by 3	0,017981	1	0,017981	2,34932	0,200108
2 by 3	0,001834	1	0,001834	0,23962	0,650114

As Tabelas 34 e 35 apresentam a ANOVA para a resistência ao *fouling* para as filtrações com CTAB e Triton X – 305.

Tabela 34: ANOVA para Rwf (%) da filtração com o tensoativo catiônico.

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tensoativo (1)	0,002424	1	0,002424	0,451787	0,549623
Sal (2)	0,026078	1	0,026078	4,859787	0,114690
Pressão (3)	0,017363	1	0,017363	3,235659	0,169885
1 by 2	0,008656	1	0,008656	1,613036	0,293626
1 by 3	0,004369	1	0,004369	0,814270	0,433372
2 by 3	0,014740	1	0,014740	2,746910	0,196022
1*2*3	0,006072	1	0,006072	1,131500	0,365484

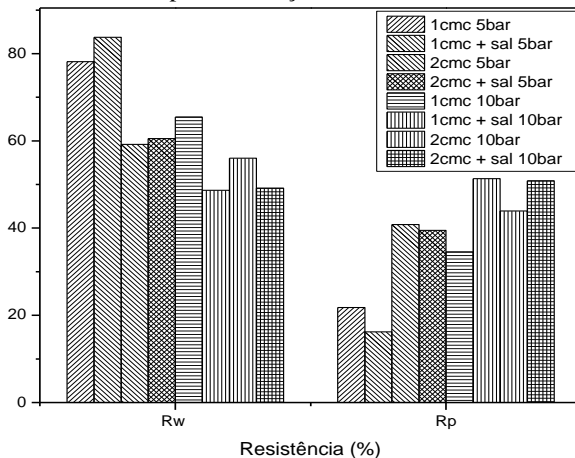
Tabela 35: ANOVA para Rwf (%) da filtração com o tensoativo não iônico.

	<i>Soma dos Quadrados</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Quadrado Médio</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Tensoativo (1)	0,035976	1	0,035976	3,036520	0,156369
Sal (2)	0,000738	1	0,000738	0,062303	0,815187
Pressão (3)	0,071458	1	0,071458	6,031242	0,070003
1 by 2	0,000309	1	0,000309	0,026055	0,879591
1 by 3	0,016619	1	0,016619	1,402678	0,301841
2 by 3	0,000040	1	0,000040	0,003344	0,956660

Pode-se observar que nenhuma das variáveis foi estatisticamente significativa para a resistência ao *fouling* (Rwf). Na Figura 84 pode-se notar que a Rwf, para a filtração com CTAB, é máxima quando a quantidade de tensoativo e sal são mínimos. Para o caso do Triton, a Rwf é alta para qualquer valor de sal e valores mínimos na quantidade de sal.

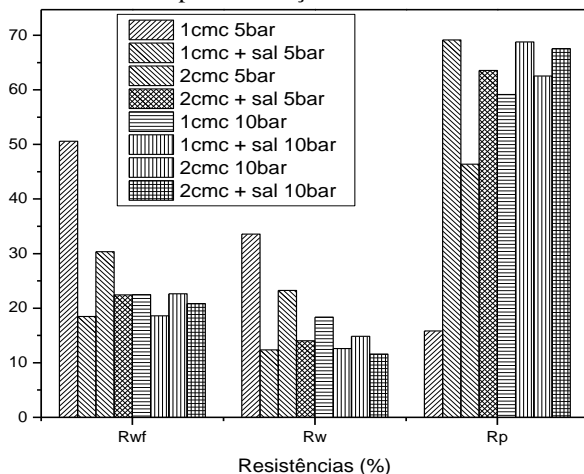
Na Figura 67 pode-se verificar que na filtração com tensoativo SDS, a R_w é predominante no processo. Como já foi observado anteriormente, não houve fouling e a camada polarizada é maior para experimentos com a pressão mais elevada.

Figura 67: Resistência total para a filtração com o tensoativo aniônico (SDS).



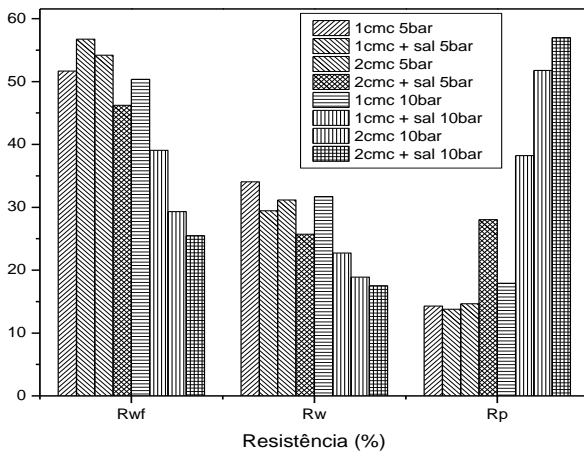
Na Figura 68, pode-se observar que na filtração com tensoativo CTAB, a R_w não é predominante no processo, como no caso anterior. A R_p é visivelmente maior nesse caso.

Figura 68: Resistência total para a filtração com o tensoativo catiônico (CTAB).



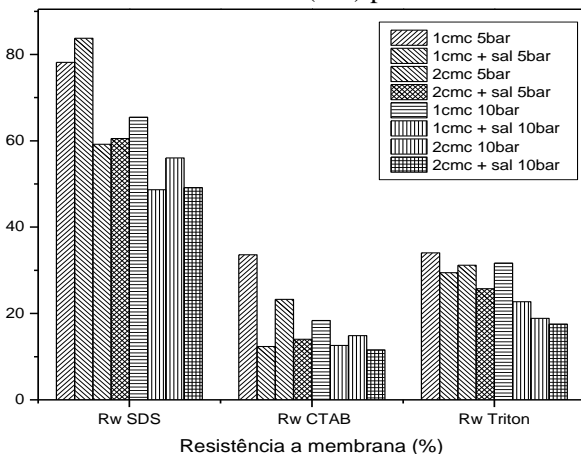
Na Figura 69 pode-se verificar que na filtração com tensoativo Triton, a R_{wf} é predominante no processo para baixas pressões. Quando a pressão é aumentada, a R_p torna-se predominante.

Figura 69: Resistência total para a filtração com o tensoativo não-iônico (Triton X-305).



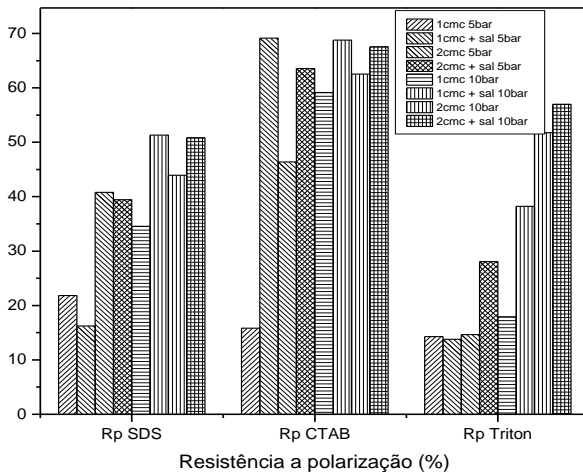
Nas próximas figuras, pode-se observar a influência de cada resistência para a filtração em função do tipo de tensoativo utilizado. Na Figura 70 pode-se perceber que na filtração com tensoativo SDS, a R_w é predominante no processo.

Figura 70: Resistência da membrana (R_w) para os ensaios de filtração.



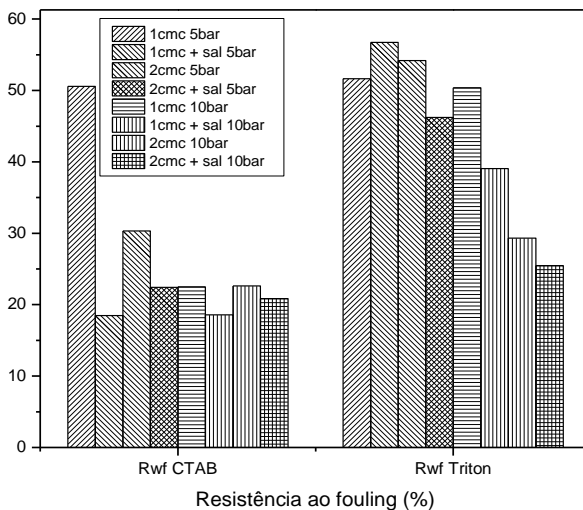
O mesmo comportamento pode ser observado na Figura 71, quando da utilização do tensoativo CTAB. Neste caso, a R_p é predominante no processo.

Figura 71: Resistência da polarização (R_p) para os ensaios de filtração.



Na Figura 72 pode-se verificar que na filtração com tensoativo Triton, a R_{wf} é predominante no processo.

Figura 72: Resistência do *fouling* (R_{wf}) para os ensaios de filtração.



4.7.5. Estudo da limpeza nas membranas depois de cada tensoativo

As Figuras 73 e 74 apresentam a eficiência de limpeza da filtração com o CTAB e Triton X-305.

Figura 73: Eficiência de recuperação de fluxo para a filtração com tensoativo catiônico (CTAB).

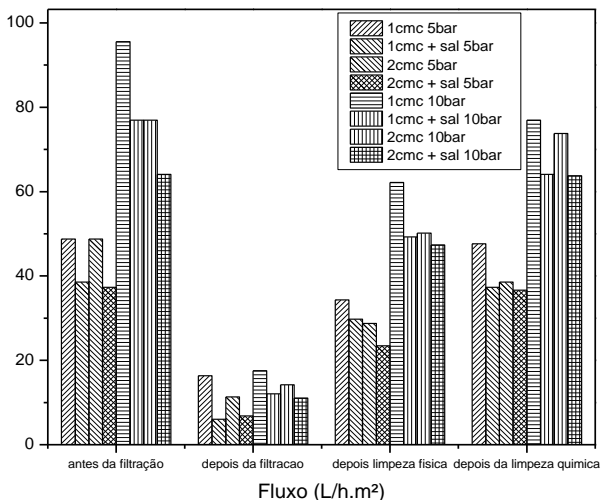
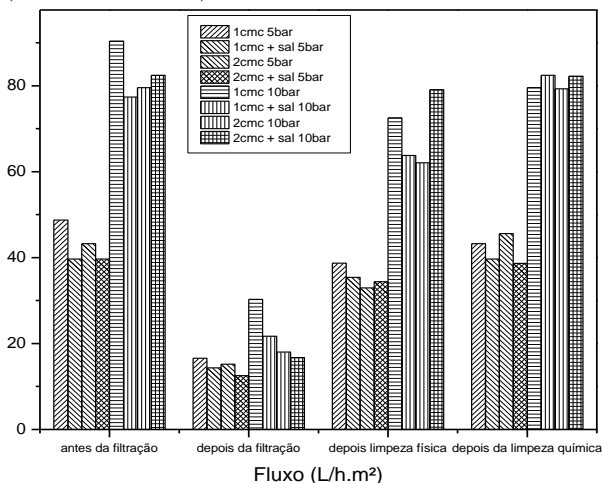
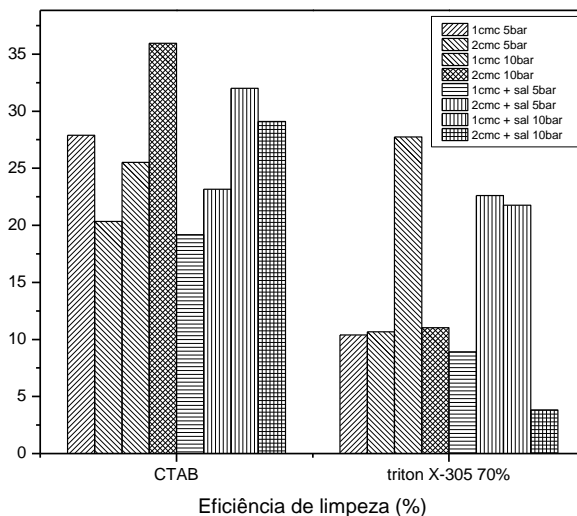


Figura 74: Eficiência de recuperação de fluxo para a filtração com tensoativo não iônico (Triton X-305 70%).



Finalmente, na Figura 75, a eficiência de limpeza (%) da membrana para a filtração com CTAB e Triton é apresentada. Pode-se observar que a limpeza na filtração com CTAB foi mais eficiente que a com o Triton.

Figura 75: Eficiência de recuperação de fluxo das membranas para a filtração com tensoativos catiônico e não iônico.



Comparando com resultados da literatura, Qin *et al* (2012), em seu estudo, desenvolveram um biorreator submerso de membrana combinado com ramnolípídeos para o tratamento de águas residuais de óleo de fritura. Esse reator com os biossurfactantes alcançou eficiência de remoção de óleo até 90% em tempo hidráulico curto. Peng & Tremblay (2008) encontraram em seu estudo rejeições de 90%, utilizando dois estágios de tratamento, o primeiro com membranas cerâmicas de UF e MF, posterior com membranas de NF. Kong & Li (1999), utilizando membranas poliméricas, encontraram remoções de orgânicos da água de 77%. Wang *et al.* (2006), encontrou rejeições de óleo maiores que 98,5% utilizando membranas compósitas poliméricas suportadas por cerâmica. Schulz (2005) encontrou valores altos de remoção, superiores a 98%, com o uso de membranas planas. Pode-se perceber que os resultados encontrados nesse trabalho, estão dentro do esperado para remoção de orgânicos de uma mistura, com o uso de membranas. Para todos os ensaios, o permeado alcançou valores de satisfatórios e compatíveis de remoção de decano com as normas da

Resolução do CONAMA n° 393⁷⁹, de 8 de agosto de 2007, na qual consta que o descarte de água produzida deverá obedecer a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Para o tensoativo aniônico não foi observado *fouling*, assim pode-se perceber que a resistência predominante do processo foi a resistência oferecida pela própria membrana. Para os experimentos com os outros dois surfactantes, observou-se que, para altas pressões, a resistência dada pela camada polarizada foi predominante, Schulz (2005) ratifica isso em seu trabalho.

Para os tensoativos catiônico e não iônico foi necessária a realização de limpeza química, e pode-se observar que a eficiência limpeza foi de 25 a 30% para o primeiro surfactante e de 10 a 20%. Para Schulz (2005), a recuperação do fluxo foi suficiente como uma simples limpeza física. Já para Barbosa (2009), a limpeza foi eficiente, em média, de 70 a 80% e deu-se por hipoclorito de sódio (NaClO). Yi *et al.* (2011) também encontrou valores altos de recuperação de fluxo, em média 98%, utilizando o NaClO.

5. CONCLUSÕES

Com base no trabalho pode-se dizer que a pesquisa foi concluída com êxito e satisfatoriamente alcançou seus objetivos. Observou-se o cumprimento dos objetivos específicos em desenvolver uma metodologia de preparo de efluentes sintéticos que representassem o comportamento de efluentes oleosos emulsificados, utilizando três tipos de surfactantes. Foi possível, também, avaliar a estabilidade das misturas com os surfactantes, observando que a mistura com o aniônico e catiônico formaram emulsões mais estáveis que com o não iônico.

Pode-se analisar o desempenho dos processos de ultrafiltração para separação de decano destes efluentes sintéticos em escala de bancada, em diferentes condições operacionais, como pressão, presença ou não de sal e quantidade de tensoativo. Pôde-se verificar a influência desses fatores no fluxo, no percentual de remoção e na redução de fluxo, para os ensaios com os diferentes tensoativos.

A análise do fluxo nos ensaios de filtrações pôde resultar em maiores valores de fluxo para a filtração com tensoativo aniônico e os menores valores para o tensoativo catiônico. Com relação ao fluxo ainda foi possível perceber que para os três casos estudados, essa variável foi dependente da pressão, ou seja, quanto maior a pressão, maiores valores de fluxo foram obtidos. Para o tensoativo catiônico, o sal foi o fator estatisticamente significativo no fluxo, de forma que a presença do sal diminuiu valores de fluxo. A maior polarização por concentração foi perceptível nos ensaios utilizando o surfactante aniônico, para os outros dois não foi observado.

Com relação ao *fouling* observado nas filtrações, pode-se perceber que com o uso do surfactante aniônico não foi observado nenhum *fouling*, o que se pode atribuir a algum tipo de interação entre o polímero da membrana e o dodecil sulfato de sódio (SDS). O uso dos tensoativos catiônico e não iônico causaram *fouling* na membrana; para o primeiro deles, o *fouling* foi influenciado pela pressão, já no segundo nenhuma variável foi estatisticamente significativa. Mesmo assim, para ambos os tensoativos que causaram *fouling*, estes tiveram valores elevados para a presença de sal e aumento da quantidade de tensoativo.

Finalmente, analisando o uso dos três tensoativos na remoção de contaminante pode-se concluir que para a filtração com o tensoativo aniônico e não iônico, a presença de sal foi estatisticamente significativa, com contribuição positiva. Para os ensaios com tensoativo catiônico, a presença de sal e a quantidade de tensoativo na mistura foram estatisticamente significativas, mas a contribuição foi negativa.

Sendo assim, pode-se concluir que o tensoativo mais adequado nesse tipo nesse processo, levando em consideração os estudos do fluxo, *fouling* e remoção, foi o tipo aniônico, que apesar de permitir maiores remoções em presença de maiores quantidades de surfactante e presença de sal, o que causaria maiores investimentos, não causa *fouling* na membrana, causando menores gastos para a indústria, pois a troca de módulo da mesma é de alto investimento. No caso do tensoativo catiônico, a remoção foi satisfatória e os maiores valores de remoção ocorrem para baixos valores de quantidade de tensoativo e sal, porém pode-se detectar o *fouling*. Isso é uma desvantagem pois a troca de módulos de membrana implica em maiores investimentos.

Concluiu-se que três tipos de resistências regem o processo de membrana que são: resistência da membrana, resistência à polarização e resistência ao *fouling*. Para os ensaios com o tensoativo aniônico, a resistência principal do processo foi a resistência da própria membrana; para os ensaios com catiônico pode-se observar que a resistência maior no processo foi a da polarização por concentração e, para o surfactante não iônico, foi a resistência ao *fouling*.

Por fim, foi avaliada a eficiência da limpeza química com a solução de hidróxido de sódio nas filtrações em que foram detectadas o *fouling*. Foi possível concluir que na filtração com o tensoativo catiônico, a limpeza foi mais eficiente que para o não iônico.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

- Desenvolver um processo de nanofiltração com as mesmas condições de operação realizadas nesse trabalho e tensoativos, a fim de comparar os resultados obtidos com esse processo de ultrafiltração.
- Utilizar outro tipo de membrana de ultrafiltração, como por exemplo, com uma diferente configuração ou ainda de outro material para comparar os resultados de remoção

REFERÊNCIAS

ABADI, S. R. H, SEBZARI, M. R, HEMATI, M, Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. **Desalination**, v. 265, p. 222-228, 2011.

AHMAD, A. L. MAJID, M. A. OOI, B. S. Functionalized PSf/SiO₂ nanocomposite membrane for oil-in-water emulsion separation. **Desalination**, v. 268, p. 266-269, 2011.

AKDEMIR E. O., OZER A., Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater. **Desalination**, v. 249, p. 660–666, 2009.

ALLEN, R.M.; ROBINSON, K., **Environmental aspects of produced water disposal**. Bahrain: Middle East Oil. Society of Petroleum Engineers 25549, 1993. Disponível em: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=00025549> acesso em: 12 de novembro de 2013.

ANDRADE, V. T. da, **Avaliação da toxicidade de água produzida tratada por processo evaporativo com a finalidade de reuso em solo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

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

BAKER, R.W. **Membrane technology and applications**, 2 ed. Wiley Publisher, 2004. 538 p.

BARBOSA I. L., **Avaliação De Processos De Separação Por Membranas Para Geração De Águas De Reuso Em Um Centro Comercial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

BENITEZ, F. J. ACERO, J. L. REAL, F. J. GARCIA, C. Removal of phenyl-urea herbicides in ultrapure water by ultrafiltration and nanofiltration processes. **Water Research**, v. 43, p. 267-276, 2009.

BHATTACHARJEE C., DATTA S., Analysis of mass transfer during UF of PEG- 6000 in a continuous stirred cell: effect of back transport. **Journal of Membrane Science**, v. 119, p. 39-46, 1996.

BONATTO J. **Remoção De Poluentes De Efluentes Da Indústria De Laticínios Para Fim De Reuso De Água Através Da Técnica De Osmose Inversa**. Monografia (Trabalho de conclusão de curso de Engenharia Ambiental). Universidade de Passo Fundo. Passo Fundo, 2010.

BRAGA, R. M., **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo) – Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

BRIAO V. B. TAVARES C. R. G., Ultrafiltração como um processo de tratamento para o reuso de efluentes de laticínios. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 12, n. 2, p. 134-138, 2007.

CAMPOS W. K. S., BUARQUE F. S, JÚNIOR R. O. M., SILVA D. P., RUZENE D. S., **Estudo sobre as principais tecnologias para tratamento da água produzida**. Sergipe, v. 1; n. 15; p. 141-152, 2012.

CAPEK, I., Degradation of Kinetically-stable O/W emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 107, p. 125-155, 2004.

CARVALHO J. M., **Recuperação de ácido láctico por filtração tangencial**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2008.

CEPA: Centro de Ensino em Pesquisa Aplicada. São Paulo: USP, 1999. Disponível em:

<<http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/exploracao.html>>.

Acesso abril de 2013.

CHAKRABARTY, B. GHOSHAL, A. K. PURKAIT, M. K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 427-437, 2008.

CHIBISOV, K. SLAVNOVA, T. D. GÖRNER, H. Effect of macromolecules and triton X-100 on the triplet of aggregated chlorophyll in aqueous solution. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 72, p. 11-16, 2003.

COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Anodic-Oxidation Of Phenol For Waste-Water Treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, p. 703-708, 1991.

CONAMA n°. 393, DE 08 de agosto de 2007. Publicada no DOU no. 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-73.

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

CURBELO, F. D. S.; **Recuperação Avançada de petróleo utilizando Tensoativos**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2006.

DANTAS T. N. C, DANTAS NETO A. A, MOURA M. C. P. DE A. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. **Water Research**, v. 35, p. 2219-2224, 2001.

DI BERNADO, L.; BRANDAO, C. C. S.; HELLER, L. **Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas**. PROSAB – Programa de Pesquisa em Saneamento Básico, 1999.

EIA/RIMA, Estudo Prévio de Impacto Ambiental e Relatório de Impacto Ambiental. Informação ELPN/IBAMA N° 020/2003. Assunto: Revisão CONAMA n. 20/86 – Água de Produção – Teor de óleos e graxas.

GOMES, E. A. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Curso de Pós-graduação em Engenharia de Processos. Universidade Tiradentes. Aracaju, Abril, 2009.

HABERT A. C.; BORGES C. P.; NÓBREGA, R. **Processos de Separação com Membranas**. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997. 180 p.

HANSEN, B. R.; DAVIES, S. R. H. Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, London, v. 72, p. 176-188, 1994.

HENDERSON, S. B., GRIGSON, S. J. W., JONHSON, P., RODDIE, B. D. Potential Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 12, p. 1141-1151, 1999.

HOWARTER, J. A. YOUNGBLOOD, J. P. Amphiphile grafted membranes for the separation of oil-in-water dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 329, p. 127-132, 2009.

HOWE, K. J. MARWAH, A. CHIU, K. ADHAM, S. S. Effect of membrane configuration on bench-scale MF and UF fouling experiments. **Water Research**, v. 41, p. 3842-3849, 2007.

HUANG, J. S.; VARADARAJ, R.; J. Colloid Interface Science in the oil industry. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, p. 535-539, 1996.

JONSSON, C., JONSSON, A. S., Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 108, p. 79-87, 1995.

KRAFFT, F.; WIGLOW, H. **Chem. Beriche**, v. 28, p. 2566, 1985.

KONG, J., LI, K.; Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 16, p. 83-93, 1999.

LAWRENCE, A. W.; MILLER, J. A.; MILLER, D. L.; HAYES, T.D., Regional Assessment of Produced Water Treatment and Disposal Practices and Research Needs. **Society of Petroleum Engineers (SPE)**, v. 029729, p. 373- 392, 1995.

LELINSKI, D. **ASH Flotation of Dispersed Oil Droplets – A Model System for Bitumen Flotation from Tar Sand**. M. Sc. Thesis, University of Utah, USA, 1993.

LIMA, R. M. G. de WILDHAGEN G. R. S. da, CUNHA J. W. S. D Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas Offshore por adsorção em clinoptilolita. **Revista Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1237-1242, 2008.

LIU N., LI L., MCPHERSONA B., LEE R, Removal of organics from produced water by reverse osmosis using MFI-type zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 357–361, 2008.

LORGE, E.; FELCH, C.; PATTERSON, M.; KUMFER, B, **Redesigned filter for produced water treatment**. **Surface Systems and Solutions**. Siemens Industry Inc. Julho, 2011. Disponível em: http://www.water.siemens.com/SiteCollectionDocuments/Product_Lines/Monosep/Brochures/EP_July_2011_Reddesigned_Filter_PW_Trt.pdf Acesso em 12 de junho 2013.

LYSSANT, Kenneth. **Emulsions and Emulsions Technology**; Surfactant Science Series, New York, v 6, capítulos 1, 2 e 13, 1974. 456 p.

MERIN U., DALFIN G., Cross-flow microfiltration in the dairy industry: state-of art. **LAIT**, v. 70, p. 281-290, 1990.

MEYERS, D. **Surfaces, Interfaces and Colloids: Principle and Applications**. 2 Ed. Wiley-VCH, Myers, capítulo 11, 1999. 501 p.

MITROULI, S. T.; YIANTSIOS, S. G.; KARABELAS, A. J.; MITRAKAS, M.; FO LLESDAL, M.; KJOLSETH, P.A. Pretreatment for desalination of seawater from an open intake by dual-media filtration: Pilot testing and comparison of two different media. **Desalination**, v. 222, p. 24-37, 2008.

MONDAL, S. WICKRAMASINGHE, S. R. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 332, p. 162-170, 2008.

MONTEIRO F. S., **Obtenção de suco de Amora-Preta (*Rubus Spp.*) concentrado em antocianinas utilizando processos de separação por membranas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Curso de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2011.

MULDER, M. **Basic principles of membrane technology**, 2 Ed. Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, 1996. 564 p.

OLIVEIRA, J. F., GONZALEZ, G., OLIVEIRA, R. C. G.; Interfacial studies on dissolved gas flotation of oil droplets for water purification. **Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 154, p. 127-135, 1999.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. *Boletim Técnico. PETROBRAS*, Rio de Janeiro, v. 43, n. 2, p. 129-136, 2000.

PELEGRIN, D. C.. **Microfiltração tangencial de efluente**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

PENG H., TREMBLAY A.Y. The selective removal of oil from wastewaters while minimizing concentrate production using a membrane cascade. **Desalination**, v. 229, p. 318–330, 2008.

QIN, L. ZHANG, G. MENG, Q. ZHANG, H. XU, L. LV, B. Enhanced submerged membrane bioreactor combined with biosurfactant rhamnolipids: Performance for frying oil degradation and membrane fouling reduction. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 314-320, 2012.

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, p. 179-197, 1998.

RAVANCHI, M. T., KAGHAZCHI, T., KARGARI, A., Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review. **Desalination**, v. 235, n. 1-3, p. 199-244, 2009.

ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; SILVA, D. R.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 80-87, 2012.

RODRIGUES, J. B. S. M. **Contributo para o estudo das principais tecnologias de tratamento utilizadas no tratamento de efluentes provenientes da indústria petrolífera**. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente). Universidade de Nova de Lisboa. Monte da Caparica. Portugal. 2008.

ROSEN, M, J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 2 Ed. John Wiley & Sons, Canada, capítulo 8, 1989. 500 p.

RYDER, A.G. Quantitative analysis of crude oils by fluorescence lifetime and steady state measurements using 380nm excitation. **Applied Spectroscopy**, v. 56, n. 1, p. 107-116, 2002.

SALAH, A. GHESHLAGHI, A. MOHAMMADI, T. MADAENI, S. S. Experimental performance evolution of polymeric membranes for treatment of an industrial oily wastewater. **Desalination**, v. 262, p. 235-242, 2010.

SANTOS, F. K. G; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; DUTRA JUNIOR, T. V.; BARROS NETO, E. L. Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. In: **Congresso Brasileiro De Pesquisa E Desenvolvimento Em Petróleo E Gás Natural**, v. 4, 2007.

SCHRAMM, L. L. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, Cambridge University Press, United Kingdom, 2000. 630 p.

SCHULZ C. K., **Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas**. Tese (Doutorado em Engenharia) – Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

SEGUI P. N. **Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da utilização de nitrato, em água produzida proveniente da extração de**

petróleo. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry.** 2 Ed. Butterworths, London, 1975. 236 p.

SILVA J. C. 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.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, S.; FILHO, O. C.; NETO, E. L. B.; NASCIMENTO, C. A. O. Integration of processes induced air flotation and photo-fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene. **Journal of Hazardous Materials**, p. 151-157, 2012.

SONG, L., Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling. **Journal of Membrane Science**, v.139, p. 183-200, 1998.

STEPHENSON, M. T., Components of produced water: a compilation of industry studies. **Journal of Petroleum Technology**, p. 548-603, 1992.

SUN, D., DUAN, X., LI, W., ZHOU, D., Demulsification of Water-In-Oil Emulsion by Using Porous Glass Membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 146, p. 65-72, 1998.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 272 p.

TOMINAGA, T. T. SOARES, D. DAL SANTOS, M. A. SILVA, J. C. Z. BORGES, C. P. F. Estudos Espectroscópicos da porfirina catiônica meso – tetrakis n-metil-4-piridil (TMPyP) em presença de micelas iônicas de CTAB, SDS e HPS. **UEPG Exact Soil Science, Agricultural Science Engineering**, v. 10, n. 2, p. 7-14, 2004.

TORAL, M. T. **Físico-Química de superficies y sistemas dispersos.** Bilbao, Urmo Esparteo, 1973. 304 p.

VEIL, J. A., PUDER, M. G., ELCOCK, D., REDWEIK JÚNIOR, R. J., **A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane.** Report prepared by Argonne National Laboratory for U.S. Department of Energy. National Energy Technology Laboratory. 2004. 87 p.

VIANA, P. Z. **Biorreator com Membrana Aplicado ao Tratamento de Esgotos Domésticos: Avaliação do Desempenho de Módulos de Membranas com Circulação Externa.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-graduação em Ciências em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

WANG, S. CHU, L. CHEN, W. Fouling-resistant Composite Membranes for Separation of Oil-in-Water Microemulsions. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 14, n. 1, p. 37-45, 2006.

WU, J. C., LEE, E., Ultrafiltration of soybean oil/hexane extract by porous ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 154, p. 251-259, 1999.

YI, X.S. YU, S. L. SHI, W. X. SUN, N. JIN, L. M. WANG, S. ZHANG, B. MA, C. SUN, L. P. The influence of important factors on ultrafiltration of oil/water emulsion using PVDF membrane modified by nano-sized $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. **Desalination**, v. 281, p. 179-184, 2011.

ZANTA, C.L.P.S; MICHAUD P.A. COMNINELLIS, C. H.; ANDRADE, A. R.; BOODTS, J.F.C. Electrochemical Oxidation of p-chlorophenol on $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_5$ based anodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1211-1215, 2003.