

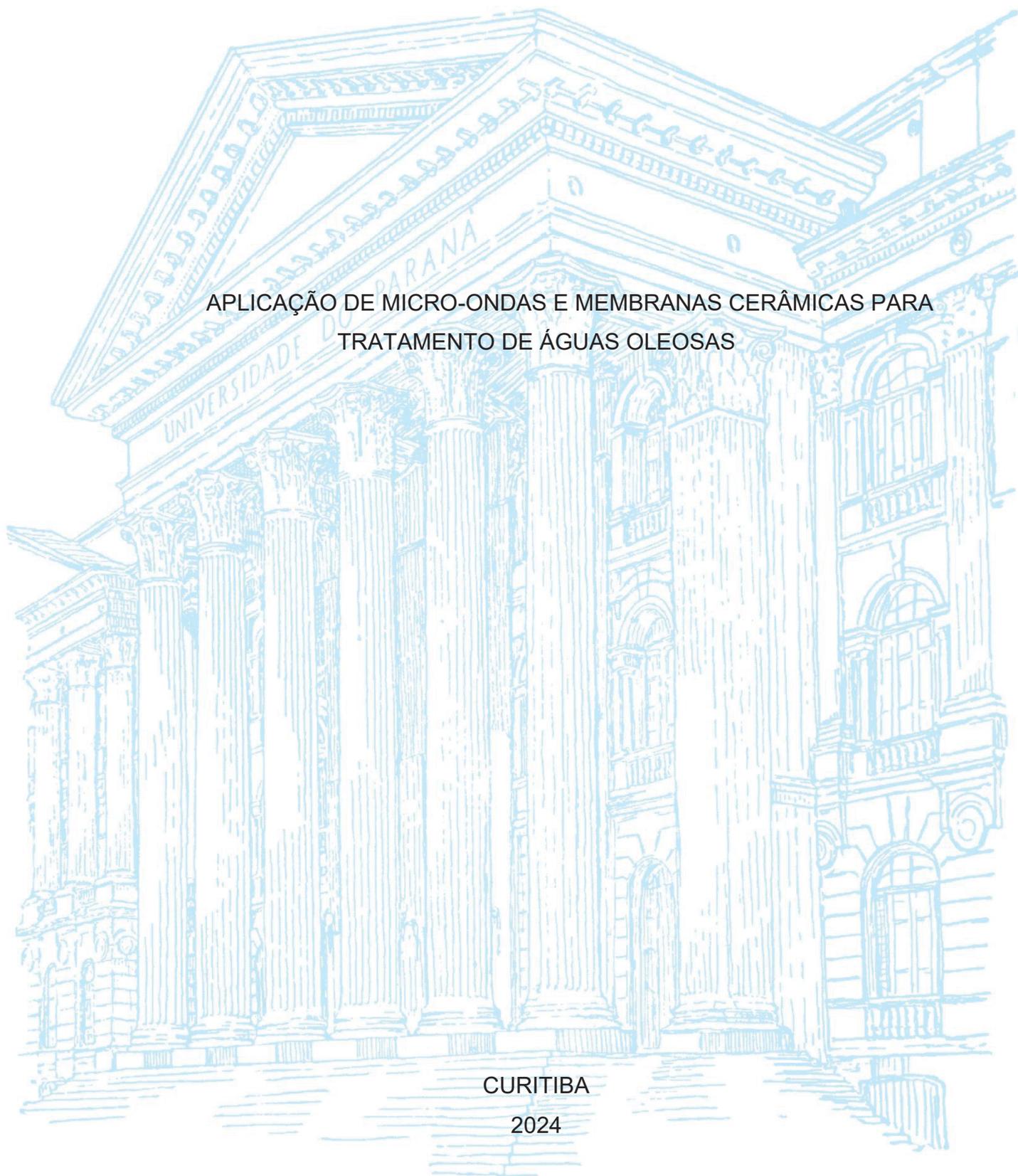
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUIS MIGUEL VILLEGAS GARCIA

APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS E MEMBRANAS CERÂMICAS PARA
TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS

CURITIBA

2024



LUIS MIGUEL VILLEGAS GARCIA

APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS E MEMBRANAS CERÂMICAS PARA
TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Garcia, Luis Miguel Villegas

Aplicação de micro-ondas e membranas cerâmicas para tratamento de
águas oleosas / Luis Miguel Villegas Garcia. - Curitiba, 2024.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Alexandre Ferreira Santos

1. Microondas. 2. Cerâmica. 3. Filtração por membranas. I. Universidade
Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
III. Santos, Alexandre Ferreira. IV . Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
QUÍMICA
- 40001016056P9
ATA Nº187

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **LUIS MIGUEL VILLEGAS GARCÍA** intitulada: **APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS E MEMBRANAS CERÂMICAS PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS**, sob orientação do Prof. Dr. ALEXANDRE FERREIRA SANTOS, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Agosto de 2024.

Assinatura Eletrônica

30/08/2024 14:54:30.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

02/09/2024 15:41:22.0

MARCELO KAMINSKI LENZI

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

02/09/2024 08:04:03.0

RAFAEL BRUNO VIEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA)

Rua Cel. Francisco Heráclito dos Santos, s/nº - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3590 - E-mail: ppgeq@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 392242

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>

AGRADECIMENTOS

Ao nosso pai Deus que me deu a força, vontade e sabedoria para assumir o estudo.

A minha esposa Diana pelo amor e apoio durante a realização do mestrado e na elaboração desta dissertação.

Ao meus pais que me formaram com muito carinho e educação, para eles dedico as minhas conquistas.

Ao Professor Dr. Alexandre Ferreira Santos pelo apoio, mentoria e confiança para realizar este trabalho. À Dr^a Monserrat Heredia pela valiosa contribuição e assessoria dedicada nesta dissertação. Ao Professor Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior pela disposição das instalações do Laboratório de Engenharia de Separação.

Ao PPGEQ e ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná pelo acolhimento e oportunidade de realizar o mestrado acadêmico.

Ao pessoal do LACTA, Laboratório de Cerâmica e ao Laboratório de Engenharia de Separação pela disponibilidade e contribuição neste trabalho.

RESUMO

Membranas cerâmicas têm sido bastante utilizadas no tratamento de água oleosa produzida no processo de obtenção de petróleo, pois permitem atingir elevadas porcentagens de remoção aliadas ao baixo consumo energético associado à sua operação. Como são térmica e quimicamente resistentes, admitem metodologias de limpeza que as recuperem e assim, possam ser reutilizadas. Entretanto, a busca por materiais capazes de reter a fase oleosa sem grandes quedas de pressão permanece como um desafio. Neste trabalho, investiga-se a microfiltração de águas oleosas combinando membranas cerâmicas e aplicação de micro-ondas. Para tanto, um sistema de microfiltração foi desenvolvido e instalado no interior de um reator micro-ondas equipado com microcontrolador Arduíno para leitura e coleta de dados de temperatura em tempo real. A partir de um lubrificante comercial, foram preparadas emulsões com cerca de 0,74 g/l de óleo de modo a simular as águas oleosas que entram nas unidades de tratamento de águas produzidas na indústria de petróleo. Os ensaios de microfiltração demonstraram que as membranas cerâmicas permitem elevada recuperação de óleo (superior a 80%), e que o emprego de micro-ondas resulta num aumento médio de 30% da vazão de permeado, ainda que com temperaturas moderadas (inferiores a 45°C). Por fim, o trabalho mostra que o aquecimento via micro-ondas assistido com câmara térmica (teste AMOCT) constitui uma ferramenta útil para a avaliação de performance de membranas cerâmicas durante a microfiltração de águas oleosas, havendo uma relação direta entre o mapa de calor da membrana e sua capacidade de permeação de água, relação esta que somente pode ser obtida devido à especificidade do aquecimento dielétrico.

Palavras-chave: Membranas; Cerâmicas; Micro-ondas; Filtração; Águas Oleosas.

ABSTRACT

Ceramic membranes have been widely used in the treatment of oily water produced in the process of obtaining oil, as they allow high removal percentages to be achieved combined with the low energy consumption associated with their operation. As they are thermally and chemically resistant, they support cleaning methodologies that recover them so they can be reused. However, the search for materials capable of retaining the oil phase without large pressure drops remains a challenge. In this work, the microfiltration of oily waters is investigated by combining ceramic membranes and microwave application. To this end, a microfiltration system was developed and installed inside a microwave reactor equipped with an Arduino microcontroller to read and collect temperature data in real time. Using a commercial lubricant, emulsions were prepared with around 0.74 g/l of oil in order to simulate the oily waters that enter the water treatment units produced in the petroleum industry. Microfiltration tests demonstrated that ceramic membranes allow high oil recovery (greater than 80%), and that the use of microwaves results in an average increase of 30% in permeate flow, even at moderate temperatures (below 45 °C). Finally, the work shows that microwave heating assisted with a thermal camera (AMOCT test) constitutes a useful tool for evaluating the performance of ceramic membranes during the microfiltration of oily waters, with a direct relationship between the heat map of the membrane and its water permeation capacity, a relationship that can only be obtained due to the specificity of dielectric heating.

Keywords: Membrane; Ceramics; Microwaves; Filtration; Oil Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de micro-ondas no espectro eletromagnético.	24
Figura 2. Esquema da unidade piloto de tratamento de emulsão.	26
Figura 3. Emulsões de água-em-óleo (A/O) e óleo-em-água (O/A).	28
Figura 4. Emulsões de água-em-óleo-em-água (A/O/A) e óleo-em-água-em-óleo (O/A/O).	28
Figura 5. Fenômeno de coalescência de gotículas até separação total das fases....	29
Figura 6. Metodologia aplicada.	31
Figura 7. Esquema do reator de micro-ondas e elementos envolvidos.	32
Figura 8. Sistema de filtração de água oleosa.	32
Figura 9. Homogeneizador Polytron PT3100D.	34
Figura 10. Membrana preparada a partir de argilas locais tratadas termicamente....	36
Figura 11. Varredura de absorbância de água deionizada com 3 repetições.	37
Figura 12. Varredura de absorbância emulsão de óleo em água com 3 repetições..	38
Figura 13. Curva de calibração a partir da emulsão conhecida.....	39
Figura 14. Comportamento da vazão de permeados nos experimentos 1 até 8.	41
Figura 15. Fator de severidade no processo de filtração com micro-ondas.	43
Figura 16. Mapeamento térmico da membrana AM2 irradiada a 10 % (esquerda) 100 % de potência.	45
Figura 17. Mapeamento térmico da membrana AM5 irradiada a 10 % (esquerda) e 100 % de potência.	46
Figura 18. Mapeamento térmico da membrana AM6 irradiada a 10 % (esquerda) e 100 % de potência.	47
Figura 19. MEV da superfície transversal da membrana AM2 com magnificação de 130x e 500x.	48
Figura 20. MEV da superfície transversal da membrana AM2 com magnificação de 160x e 350x.	48
Figura 21. MEV da superfície transversal da membrana AM5 com magnificação de 500x e 350x.	49
Figura 22. MEV da superfície transversal da membrana AM5 com magnificação de 100x e 100x.	50
Figura 23. MEV da superfície transversal da membrana AM6 com magnificação de 100x.	51

Figura 24. MEV da superfície transversal da membrana AM6 com magnificação de 200x e 430x.51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades do óleo Total Activa 5000.....	33
Tabela 2. Concentrações das amostras obtidas e respectivo desvio padrão ($\delta C(g/l)$) a partir de uma emulsão de 0,74 g/l de concentração.	40
Tabela 3. Eficiência de remoção de óleo e Teor de Óleos e Graxas a partir de uma emulsão de 735,82 mg.l ⁻¹ de TOG.....	44
Tabela 4. EDS das amostras referentes aos experimentos AM2, AM5 e AM6	52

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AM1	- Amostra 1
AM2	- Amostra 2
AM3	- Amostra 3
AM4	- Amostra 4
AM5	- Amostra 5
AM6	- Amostra 6
AM7	- Amostra 7
AM8	- Amostra 8
AM9	- Amostra 9
AMOCT	- Teste assistido com câmara térmica
EDS	- Emulsão
EM	- Emulsão
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
TOC	- Total Carbono Orgânico
TOG	- Teor de Óleos e Graxas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 JUSTIFICATIVA	17
1.2 OBJETIVOS	18
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 IMPORTÂNCIA DA FILTRAÇÃO	19
2.2 DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DA FILTRAÇÃO	19
2.3 FILTRAÇÃO ACIONADA POR GRAVIDADE	20
2.4 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)	21
2.5 RESISTÊNCIA INICIAL E TOTAL	21
2.6 “FOULING” EM MEMBRANAS	22
2.7 TEÓR DE ÓLEOS E GRAXAS (TOG)	22
2.8 MATERIAIS ESPECIAIS	23
2.9 USO DE MICRO-ONDAS PARA SEPARAÇÃO DE ÁGUAS OLEOSAS	24
2.10 EMULSÕES DE PETRÓLEO	26
2.11 DENSIDADE DAS FASES	27
2.12 INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE NAS EMULSÕES	27
2.13 SALINIDADE	29
2.14 ESTABILIDADE	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 MÓDULO EXPERIMENTAL	31
3.2 PREPARAÇÃO DE EMULSÕES O/A	33
3.3 MEMBRANAS	35
3.4 ABSORBÂNCIA DO PERMEADO	36
3.5 MAPEAMENTO DE CERÂMICAS VIA CÂMERA TÉRMICA	36
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EDS (MEV-EDS)	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS DAS CONDIÇÕES INICIAIS	37
4.2 OBTENÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NOS PERMEADOS	38
4.3 VAZÃO DOS PERMEADOS OBTIDOS	41
4.4 FATOR DE SEVERIDADE	42
4.5 TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS (TOG) E EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO	43

4.6 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS.....	44
4.7 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ...	48
4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EDS	51
5 CONCLUSÕES	52
6 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	53
6.1 PADRONIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE POROSIDADE EM MEMBRANAS CERÂMICAS	53
6.2 MONITORAMENTO DE ENERGIA E POTÊNCIA PARA CONDIÇÕES ELEVADAS DE TEMPERATURA NA APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS	54
6.3 SEPARAÇÃO DE EMULSÕES DE ELEVADA COMPLEXIDADE MEDIANTE APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS E MATERIAIS CERÂMICOS.....	54
REFERÊNCIAS.....	55
ANEXO 1. FICHA TÉCNICA MICRO-ONDAS PANASONIC NN-G43B	59
ANEXO 2. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM3.....	59
ANEXO 3. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM4.....	60
ANEXO 4. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM5.....	60
ANEXO 5. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM6.....	60
ANEXO 6. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM7.....	61
ANEXO 7. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM8.....	61

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de águas oleosas é uma das operações mais críticas nas indústrias de petróleo, metalúrgica e alimentícia, onde frequentemente são geradas grandes quantidades de águas residuais, incluindo emulsões água-em-óleo (A/O) e óleo-em-água (O/A). No caso específico da indústria petrolífera, a produção de óleo e gás é geralmente acompanhada pela produção de água oriunda das formações produtoras de hidrocarbonetos, a qual é denominada comumente como 'água produzida'. A composição da água produzida é muito complexa e bastante variável. Dentre as razões para esta variabilidade, destacam-se a influência de diferentes reservatórios produtores e a influência dos produtos químicos adicionados na água de injeção.

Tanto para descarte quanto para re-injeção nos poços, é necessário o enquadramento de alguns parâmetros da água produzida, de acordo com normas ambientais e normas técnicas. Em particular, a legislação ambiental brasileira estabelece que o teor de óleos e graxas (TOG) nos efluentes destinados ao mar não pode ultrapassar a concentração média aritmética mensal de 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (CONAMA 393/2007). Como os volumes produzidos destas águas são normalmente elevados, assim como seus valores de TOG, a correta disposição deste efluente tem sido um problema para o setor.

Diferentes técnicas têm sido empregadas no tratamento de emulsões O/A, destacando-se desemulsificação química, centrifugação, eletroflotação, micro-ondas, ultrassom e permeação por membrana (Saththasivam *et al.* 2018). Devido ao seu baixo consumo de energia e alta eficiência muita atenção vem sendo dada ao processo de desemulsificação por membrana. Neste processo, as membranas podem atuar como uma barreira umectante e/ou um meio de coalescência. De modo geral, a separação das gotículas da emulsão ocorre pela adsorção de gotas nas paredes dos poros e, posteriormente, a coalescência das gotas resultantes nos poros. Assim, as características importantes no processo de desemulsificação incluem o tamanho de gota (na fase dispersa) e sua afinidade com a membrana porosa. Sabe-se que membranas adequadas para separação de emulsões do tipo O/A ou A/O devem ser respectivamente hidrofóbicas ou hidrofílicas.

Dentre as membranas utilizadas no tratamento de águas oleosas, destacam-se as membranas cerâmicas. Como são térmica e quimicamente resistentes,

permitem variadas metodologias de limpeza e regeneração que as recuperem e assim, possam ser reutilizadas novamente. De fato, a busca por materiais capazes de reter a fase oleosa sem grandes quedas de pressão permanece como um desafio. Os trabalhos de Melo *et al.* (2022) e Poli *et al.* (2022) exploram o uso de membranas cerâmicas para a filtração de águas oleosas tipicamente encontradas em unidades de produção de petróleo, revisam os muitos trabalhos neste segmento e esclarecem as relações entre bloqueio dos poros das membranas e as características de superfície. Recentes contribuições de Lesak *et al.* (2022) resgatam a continuidade de aprimoramento dos tipos de membranas por meio da adição de compostos inorgânicos como TiO_2 e Nb_2O_5 para melhoria de desempenho na obtenção de permeados com elevadas quantidades e qualidade. Nesta dissertação, pretende-se dar um passo além nas investigações sobre tratamento de águas oleosas via filtração por membranas cerâmicas através da aplicação de radiação micro-ondas, uma tecnologia que é fundamentada pela atuação das características dielétricas do meio, conhecida por melhorar a separação de substâncias (Fortuny et al., 2008).

O presente projeto prevê o desenvolvimento de um sistema de tratamento de água oleosa combinando um sistema de filtração em escala laboratorial, com membrana cerâmica e a aplicação de micro-ondas. A membrana cerâmica será constituída por argila natural, que vem sendo utilizada no grupo nos últimos 7 anos (Henriques, *et al.* 2017).

1.1 JUSTIFICATIVA

A necessidade de desenvolver e aprimorar processos para a separação de componentes orgânicos e contaminantes de correntes aquosas constitui um desafio para a indústria de Petróleo e Gás. Neste sentido, as águas oleosas contendo resíduos do petróleo destacam-se pela complexidade e pela demanda crescente por processos capazes de efetuar separações de modo rápido e com alta eficiência. Uma das etapas do processo de tratamento destas águas é a microfiltração. Neste procedimento, diferentes meios filtrantes têm sido investigados, incluindo membranas cerâmicas, poliméricas etc.

Para o presente trabalho acadêmico propõe-se como técnica de tratamento de águas oleosas o uso de microfiltração com materiais cerâmicos em conjunto com o emprego de raios micro-ondas para fins de intensificação do processo de separação.

De fato, o emprego de micro-ondas na separação de emulsões A/O e O/A tem sido relatado na literatura (Fortuny *et al.* 2008; Evdokimov, 2014). No entanto, ainda existe uma lacuna a ser preenchida quanto ao entendimento das interações das micro-ondas nas emulsões durante o processo de microfiltração. Variáveis como tempo de irradiação e potência aplicada podem influenciar a eficiência do processo de separação, devendo ser investigadas. O módulo experimental proposto neste trabalho está constituído por um reator micro-ondas desenvolvido em um trabalho anterior (Leite, 2021) assistido por um microcontrolador Arduino que faz a coleta de dados de temperatura captados por um termopar ou sensor de temperatura para a leitura em tempo real das condições aplicadas ao reator.

Este trabalho foi conduzido nos Laboratórios de Engenharia de Separação e de Materiais Cerâmicos do PPGEQ/UFPR – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um processo de separação de águas oleosas através do uso combinado de membranas cerâmicas e aplicação de micro-ondas. Como objetivos específicos, destacam-se:

- Avaliação da separação de águas oleosas via permeação por membranas cerâmicas de baixo custo;
- Desenvolvimento de um sistema de filtração acoplado a um forno micro-ondas.
- Avaliação do efeito das micro-ondas sobre o material cerâmico;
- Avaliação da qualidade dos permeados e da eficiência de remoção.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Para desenvolver este trabalho foi necessário entender o princípio de funcionamento da microfiltração de emulsões oleosas e a permeação através de membranas, bem como os fundamentos da tecnologia micro-ondas.

2.1 IMPORTÂNCIA DA FILTRAÇÃO

A filtração é uma das operações unitárias mais fundamentais na engenharia química, presente em diversas indústrias, principalmente nos setores de Petróleo e Gás, Farmacêutico, Papel e Celulose entre outras. Sua relevância reside na possibilidade de atingir a separação parcial e em alguns casos total de componentes de uma mistura, através de mecanismos de retenção da passagem de substâncias. Em particular no caso da filtração através de membranas cerâmicas, alguns fenômenos de superfície decorrentes de interações eletrostáticas entre analitos e membrana exercem forte influência na separação de fases. Estas interações de superfície resultam no aumento localizado da concentração de analitos na camada seletiva da membrana, formando um gradiente de concentração perpendicular à direção do fluxo, com conseqüente redução do transporte de componentes através da membrana, diminuição de sua eficiência e de seu ciclo de vida. Esta queda de fluxo pode ser produzida por incrustação reversível ou irreversível, sendo esta última essencialmente associada à adsorção forte de componentes na superfície e nos poros da membrana, e bloqueio dos poros, inviabilizando a limpeza da membrana por retrolavagem Tran *et al.* (2015).

2.2 DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DA FILTRAÇÃO

A filtração é uma operação unitária de separação de substâncias presentes em uma mistura, podendo ser multicomponentes em estados físicos diferentes através da passagem da mistura por um meio permeável capaz de reter as partículas indesejadas. Neste processo, que pode ser feito de forma simples ou a vácuo, as forças atuantes como interceptação direta, impacto inercial e difusão, conforme Dickeson (1997) provocam a retenção de partículas muito grandes, facilitando a passagem do solvente pelas aberturas dos poros.

Para o desenvolvimento de membranas compactas Melo (2021) estudou o fenômeno de “*fouling*” associado ao decréscimo de fluxo de permeado nas membranas de argila. Para entender este comportamento, a abordagem realizada foi a comparação de dois tipos de membranas, sendo uma com base em argila e outra utilizando componentes como a metacaulinita, que provem da casca de ovo, e a anortita. As cápsulas filtrantes foram modeladas por prensagem e sinterizadas a altas

temperaturas. O material cerâmico foi utilizado nos ensaios de microfiltração de emulsões O/A, e avaliado em função de características como porosidade, rugosidade e o ângulo de contato.

2.3 FILTRAÇÃO ACIONADA POR GRAVIDADE

A separação de emulsões envolve fatores desafiadores como o tamanho de partícula e sua estabilidade. Dentre as estratégias para desestabilização de emulsões incluem-se aquecimento e adição de produtos químicos desemulsificantes. Entretanto, ambas as estratégias possuem custos associados. No início da década passada, a busca por métodos de separação de emulsões A/O e O/A levou ao estudo da filtração acionada pela força da gravidade, criando um ambiente de pressão onde o próprio peso da emulsão força a separação como uma ação com custos reduzidos e pouca necessidade de energia.

Esta proposta foi introduzida pela primeira vez por Kota *et al.* (2012) que aborda o uso de membranas convencionais que oferecem características hidrofóbicas. Tais membranas podem ser utilizadas para filtração por gravidade e são resistentes ao entupimento por consequência da retenção de óleo na superfície. O procedimento para desenvolver um tipo de membrana adequada à filtração está fortemente relacionado com dois parâmetros físicos: a porosidade, que possibilita a permeação da fase aquosa e a pressão de ruptura requerida para inibir a passagem da fase oleosa através da membrana.

Kota *et al.* (2012) empregaram diferentes malhas porosas revestidas por uma blenda polimérica composta de Fluorodecil Poliédrico SilSesquioxano Oligomérico (POSS) e Diacrilato de Polietilenoglicol, analisados em um sistema de vidraria vertical em escala de laboratório. O mesmo procedimento foi repetido para separação de emulsões água-em-óleo com a diferença do uso de Polisorbato 80, como agente de regeneração da membrana. As técnicas de análise utilizadas foram o método termogravimétrico (TGA), transmitância e densidade aparente.

Contudo, outros estudos evoluíram e embora reconheçam o uso de polímeros como uma opção eficiente para filtração de emulsões, estas precisam de tempo para fabricação e são processos mais tediosos de produção. Estudos como o de X. Yin, Y. He, H. Li, *et al.* (2021) argumentam que a criação de modelos de membranas contendo nanotubos de carbono (CNT) combinados em malhas de aço inoxidável fornecem alta

resistência à saturação, e o tempo de processamento é baixo, além de possuir elevada estabilidade térmica, química, alta seletividade e adequada molhabilidade. Nos ensaios, a emulsão de óleo-em-água foi colocada em contato com a célula de CNT e aço inoxidável com uma área interfacial de 1,8 cm². Estimou-se a força da gravidade em um valor aproximado de 1 kPa, O permeado obtido foi calculado através da equação (1) que relaciona o volume de filtrado (v) e a área efetiva de filtração (A_{ef}) em função ao tempo (t) com base em 60 segundos:

$$J = \frac{v}{A_{ef}.t} \quad (1)$$

A qualidade do permeado foi avaliada através de técnicas como o Carbono Orgânico Total (COT). Avaliou-se também a estabilidade química, térmica e física de materiais filtrantes contendo nanotubos de carbono, observando-se uma elevada estabilidade das membranas utilizadas, bem como uma boa qualidade dos permeados. X. Yin, Y. Hi, H. Li. *et al.* (2021).

2.4 CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT)

A afinidade e interação dos componentes da emulsão com a superfície das membranas favorece a remoção de componentes e por conseguinte, reduz o o TOC (*Total Organic Carbon*). A Equação (2) representa a porcentagem de remoção de teor de óleo onde TA é o teor de carbono orgânico na emulsão e TP refere-se ao teor de carbono orgânico no permeado, calculados através do método standard (Melo *et al.*2022).

$$R(\%) = \left(1 - \frac{TP}{TA}\right) \times 100 \quad (2)$$

2.5 RESISTÊNCIA INICIAL E TOTAL

O estudo da Resistência Inicial das membranas, associado ao entupimento do meio filtrante, é diretamente governado pela Lei de Darcy e considerado para vazões críticas de permeado. Esta equação auxilia na avaliação do comportamento do permeado através do estudo da capilaridade da superfície que está intrinsecamente

ligada ao gradiente hidráulico da membrana. A resistência (R_t) em m^{-1} total vêm dada pela seguinte expressão (Equação N° 3), TMP (bar) é a pressão que exerce a emulsão através da membrana, J é a vazão de permeado ($L.m^{-2}.h^{-1}$) e μ é a viscosidade dinâmica da água oleosa a 25°C.

$$R_t = \frac{TMP}{\mu J} \quad (3)$$

2.6 “FOULING” EM MEMBRANAS

Diversas causas contribuem na diminuição da eficiência de filtração em membranas: viscosidade, tamanho de gota maior contribuindo para altos diferenciais de pressão. O fenômeno de “*fouling*” pode ser compreendido através da equação clássica de Hermia (Equação 4) para cálculo de microfiltração, onde J é a vazão de permeado, k é o coeficiente de resistência da membrana, J_{ss} é o fluxo de permeado em estado estacionário e n é o índice de entupimento da torta de filtração., conforme maior é o índice maior será o fator de sujidade na área da membrana (Field Wu *et al.* 1995):

$$-\frac{dJ}{dt} = k(J_{ss} - J).J^{2-n} \quad (4)$$

No trabalho de Melo *et al.* (2022), embora a saturação das duas membranas fosse inevitável, percebeu-se o decréscimo de entupimento externo da membrana em função da passagem da emulsão para membranas compósitas tratadas termicamente, obtendo melhores resultados na quantificação de permeado.

2.7 TEÓR DE ÓLEOS E GRAXAS (TOG)

Um parâmetro comumente utilizado no tratamento de águas é o Teor de Óleos e Graxas, o qual é relevante para o atendimento de legislações relacionadas à descarga de efluentes em corpos de água. Para determinar o conteúdo de óleos e graxas, Carvalho *et al.* (2019) sugerem caracterizar amostras com óleo por meio da partição gravimétrica utilizando uma mistura padrão de hexadecano/ácido estearico 1:1 em massa em conjunto com o uso de um solvente de extração (acetona),

prossequindo com a destilação dos componentes para a obtenção do óleo contido na amostra que é determinada pela razão entre a massa do óleo obtido e o volume da fase aquosa definido na Equação N° 5:

$$TOG = \frac{M_{\text{óleo}}}{V_{\text{amostra}}} (mg/l) \quad (5)$$

2.8 MATERIAIS ESPECIAIS

Recentemente, Lesak *et al.* (2022) verificaram o desempenho de membranas cerâmicas contendo óxidos de nióbio e de titânio durante a microfiltração de águas oleosas. Tais membranas foram fabricadas por meio do método da prensagem, encontrando-se maior resistência mecânica com o emprego de dióxido de titânio, com conseqüente menor porosidade e menor vazão de permeado.

Poli *et al.* (2022) prepararam membranas cerâmicas compósitas com nanotubos de carbono para fins de microfiltração de águas oleosas. O procedimento de preparação destas membranas compósitas foi baseado no trabalho do mesmo grupo de Tran *et al.* (2015). De modo sucinto, utilizou-se a técnica CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) que considera a deposição química em fase vapor auxiliada por catalisador de Ferro. Os nanotubos são impregnados fisicamente em membranas de carbetto de silício, resultando em membranas compósitas. As membranas são então caracterizadas via RAMAN (bandas específicas dos nanotubos de carbono), TGA (massa de catalisador/nanotubo), DRX (estrutura cristalina). De acordo com Poli *et al.* (2022), este tipo de material compósito oferece propriedades hidrofóbicas com alta afinidade às fases oleosas, com capacidade de regeneração em vários ciclos.

A inclusão de minerais de ferro na composição de membranas contribui ao aumento da porosidade e da área de permeação, bem como à estabilidade a altas temperaturas. Por conseqüência a ação da camada de CNT tem alta capacidade na absorção de componentes orgânicos (Poli *et al.*,2022).

2.9 USO DE MICRO-ONDAS PARA SEPARAÇÃO DE ÁGUAS OLEOSAS

A irradiação de micro-ondas como uma fonte de energia não convencional tem se tornado uma tecnologia muito popular e útil no âmbito dos processos químicos. O número de publicações anuais em processos químicos assistidos por micro-ondas vem crescendo rapidamente, desde os trabalhos pioneiros de Gedye *et al.* (1986) e Giguere *et al.* (1986). Micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes com bandas de frequência entre 0,3 – 300 GHz e comprimentos de onda variando entre 0,001 – 1 m. A Figura 1 ilustra as diferentes radiações do espectro eletromagnético por faixa de comprimento de onda (Fortuny *et al.* 2008).

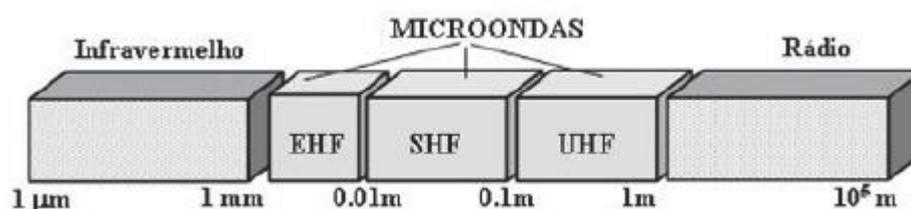


Figura 1. Representação de micro-ondas no espectro eletromagnético.

Fonte: Fortuny *et al.* (2008).

O aquecimento de misturas empregando micro-ondas está fundamentado na interação da matéria com o campo elétrico da radiação incidente, originando a movimentação de íons e de dipolos induzidos ou permanentes das moléculas, movimentação esta que geralmente produz calor. Não apresenta, portanto, as limitações dos processos condutivos ou convectivos presentes no aquecimento convencional, o que favorece a troca térmica, reduzindo o tempo de exposição necessário e os gastos energéticos. Acredita-se que esta forma peculiar de aquecimento seja responsável por uma série de efeitos observados nos processos conduzidos via micro-ondas. Dentre estes efeitos, a literatura aponta o aumento da temperatura de ebulição de alguns líquidos (Fini e Breccia, 1999; de la Hoz *et al.*, 2005), maiores velocidades reacionais em certas sínteses (de la Hoz *et al.*, 2005; Sanseverino, 2002; Loupy, 2002) e o aumento da regiosseletividade em reações orgânicas (Sanseverino, 2002; Loupy *et al.*, 2001). Este caráter seletivo das micro-ondas pode causar a rápida iniciação de reações catalíticas seguida de altas taxas reacionais. Estas elevadas velocidades reacionais podem ser provocadas pelos

efeitos térmicos e, como alguns autores já apontaram, por efeitos específicos (não puramente térmicos) geralmente associados à interação das micro-ondas com a matéria em nível molecular (Fini e Breccia, 1999; Miklavc, 2001; Loupy *et al.*, 2001).

A aplicação das micro-ondas no tratamento de emulsões de petróleo foi revisada no trabalho de Fortuny *et al.* (2008). Desde então, outras investigações foram realizadas na mesma linha. No contexto do tratamento de emulsões O/A, Martinez-Palou *et al.* (2013) compararam micro-ondas e aquecimento convencional, verificando que existe alto grau de separação atingido pelo aquecimento dielétrico. Os autores utilizaram faixas de potência de micro-ondas relativamente baixas em diferentes intervalos de tempo, evitando sobreaquecimento. A separação de água aumentou proporcionalmente em função ao tempo e a potência aplicada. Os autores concluíram que os efeitos do aquecimento são causados pela seletividade dos raios micro-ondas aos componentes polares, descartando hipótese de reações químicas pelo aquecimento.

Um ano depois Evdokimov (2014) utilizou esta tecnologia comparando água, óleo e emulsões de O/A estudando os efeitos das micro-ondas por meio dos processos endotérmicos e exotérmicos ocasionados no aumento da temperatura em emulsões com maior teor de água. O autor relatou que o calor específico gerado pelos raios micro-ondas é proporcional ao grau de separação em emulsões que contêm faixas consideráveis de concentração de água.

Santos *et al.* (2017) investigaram diferentes reatores micro-ondas para o processamento de emulsões A/O de petróleos pesados. Um dos reatores era do tipo monowave, que consiste em um magnetron, responsável pela geração de radiação direcionada a uma cavidade retangular a qual promove forte interação com a emulsão. Nesta configuração, potências inferiores a 300 W são suficientes para se alcançar altas eficiências de aquecimento devido à homogeneidade do campo eletromagnético. As emulsões investigadas eram ricas em óleo e demandaram faixas de temperatura relativamente elevadas (90 a 180 °C) para promover a separação.

Recentemente Kovaleva *et al.* (2021) estudaram diferentes tipos de emulsões com diferentes proporções em água, asfaltenos, resinas e parafinas, utilizando radiofrequência e micro-ondas. Os autores compararam o desempenho das duas técnicas em combinação com o tratamento químico através de demulsificação química. Para tanto, criaram um sistema de equipamentos mostrado na Figura 2 constituído por um reservatório (1), com uma tubulação ligada à área de um reator de

radiofrequência (4) ou para uma câmara de micro-ondas (7), estação de bomba (8), tudo isso auxiliado por um sistema de magnetron (8) Os métodos utilizados em laboratório consistiram na avaliação do comportamento dielétrico no micro-ondas, local onde a emulsão foi tratada em uma frequência de 2.4 GHz.

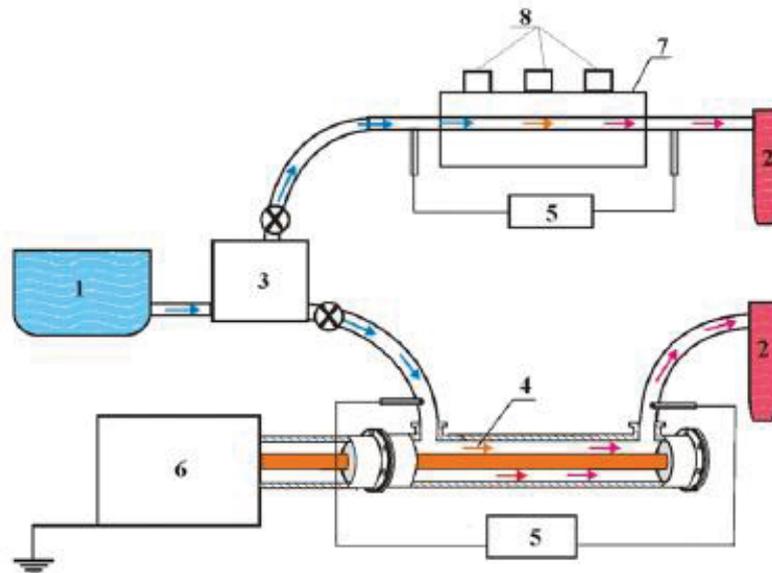


Figura 2. Esquema da unidade piloto de tratamento de emulsão.

Fonte: Kovaleva *et al.* (2021).

Os autores concluíram que o uso de raios micro-ondas promove coalescência de gotículas devido à diminuição da tensão interfacial da superfície. Além disso, a forte interação das micro-ondas na fase aquosa ocasiona a queda da viscosidade da emulsão, aumentando o grau de separação. Kovaleva *et al.* (2021) enfatizam que a combinação de técnicas (radiofrequência, micro-ondas e tratamento químico) possibilita atingir um grau maior de separação.

2.10 EMULSÕES DE PETRÓLEO

Na indústria petrolífera as emulsões existem em vários pontos do processo, desde a perfuração do poço, passando pelas plantas de tratamento, até o processamento nas refinarias. Segundo Schramm (2000) a formação destas emulsões é explicada pela presença de agentes tensoativos adsorvidos na superfície

das gotas formando uma película viscoelástica que impede a coalescência e separação de fases, esta ocasionada pela perda de estabilidade da emulsão.

As emulsões mais comuns encontradas na indústria de petróleo e gás são de Água-em-óleo (A/O) e Óleo-em-água (O/A) Akbari e Nour, (2018). Emulsões de Óleo-em-água (O/A) consistem em gotículas de óleo dispersas em água, enquanto que as emulsões de Água-em-óleo (A/O) são aquelas gotículas de água dispersas no óleo Silset (2008), como ilustradas na Figura 3. Outros tipos como as Água-em-Óleo-em-Água (A/O/A) e Óleo-em-Água-em-Óleo (O/A/O) podem ser achados (Alwadani, (2009). Estas emulsões comumente são encontradas em uma forma estável, citando exemplos de nanogotículas de óleo dispersas em água que por sua vez estão dispersas em óleo, conforme exemplificadas na Figura 4.

A diferenciação de especificação de emulsões entre A/O ou O/A depende de vários fatores como, composição do fluido (razão de água), tipos de agentes tensoativos, composição da água e principalmente das propriedades do petróleo Kokal, (2002).

2.11 DENSIDADE DAS FASES

O conhecimento da densidade das fases é fundamental para entender a estabilidade da emulsão. Se houver diferença de densidade entre uma e outra, os resultados podem estimular ou não a separação do sistema Daltin, (2012) a partir de fenômenos de desestabilização que são vistos adiante.

2.12 INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE NAS EMULSÕES

A viscosidade de uma emulsão (η_{em}), apresentada na Equação 6, depende da viscosidade inicial da fase contínua (η_0) e da fração volumétrica da fase dispersa (Φ_{disp}) (Nagoya, 2022):

$$\eta_{em} = \eta_0 \cdot f \quad (6)$$

Onde f é a contribuição de outros efeitos que não dependem da fase contínua e tende ao valor unitário quando Φ_{disp} tende à zero. Segundo Salager (2000) esta relação é utilizada em todos os tipos de sistemas, mesmo para aquelas emulsões com alta concentração de fase dispersa. Portanto, uma vez estabelecidas as relações

citadas anteriormente, é possível calcular a viscosidade relativa (η_r) que é a razão entre a viscosidade da emulsão e a viscosidade inicial da fase contínua (η_0) conforme apresentado na Equação 7:

$$\eta_r = \frac{\eta_{em}}{\eta_0} \rightarrow \text{se } \phi_{disp} \rightarrow 0 \quad (7)$$

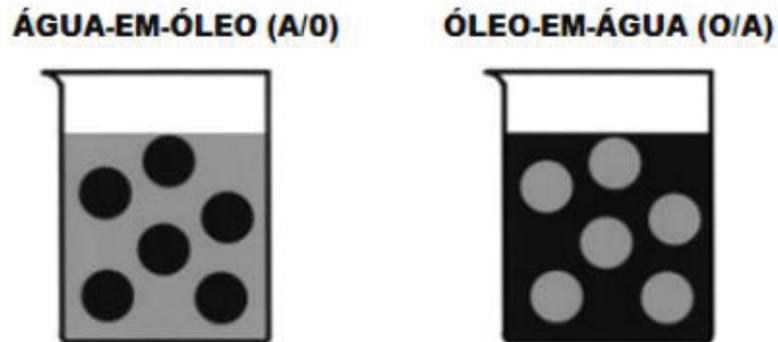


Figura 3. Emulsões de água-em-óleo (A/O) e óleo-em-água (O/A).

Fonte: Schramm (2005).

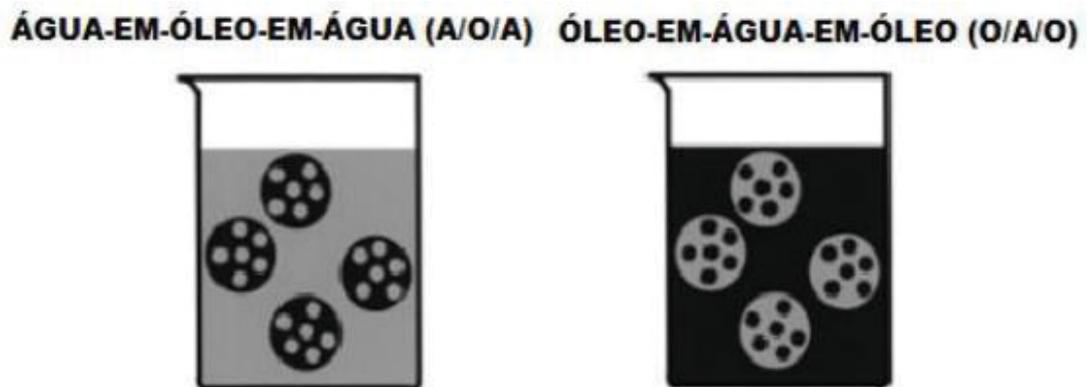


Figura 4. Emulsões de água-em-óleo-em-água (A/O/A) e óleo-em-água-em-óleo (O/A/O).

Fonte: Schramm (2005).

A contribuição da fração volumétrica (ϕ_{disp}) de fase dispersa é um fator fundamental para determinar a viscosidade relativa (η_r). Portanto, para um caso de uma emulsão com poucas gotículas dispersas no meio, estas não conseguem interagir entre si devido à distância. Logo a única interação das gotas é com o meio que as envolvem. Para esses casos, a contribuição da fase dispersa na variação da viscosidade relativa da emulsão pode ser descrita pela equação de Einstein (Salager, 2000):

$$\eta_r = \eta_0 (1 + 2.5 \phi_{disp}) \quad (8)$$

Esta equação é válida para emulsões bem diluídas ($\phi_{disp} < 0,01$) e considerando que as gotas equivalem a esferas rígidas. Assim, a medida que ϕ_{disp} aumenta existe um aumento da viscosidade relativa (Salager, 2000).

2.13 SALINIDADE

De modo geral, emulsões que contêm sais solúveis na fase aquosa geralmente apresentam menores ocorrências de fenômenos de coalescência do que as produzidas somente com água deionizada. Tal rigidez impede a deformação das gotas da fase dispersa e causa a redução das forças coesivas entre elas, dificultando as gotas de coalescerem. Além disso, emulsões que apresentaram sais solúveis na fase aquosa também apresentaram menor tamanho de gota, o que favorece a estabilidade da emulsão (Perles *et al.* 2012).

2.14 ESTABILIDADE

Quando gotas de óleo em água se encontram, ocorre um fenômeno de coalescência e por consequência estas gotas formam gotículas maiores (Figura 5). Estas gotículas maiores têm a interface de contato com a água muito menor que a soma das interfaces das duas gotículas originais. Dessa forma, menos moléculas de água estarão localizadas na interface, onde estariam sofrendo tensões, e voltam para interior do líquido, onde são mais estáveis (Nagoya, 2022).

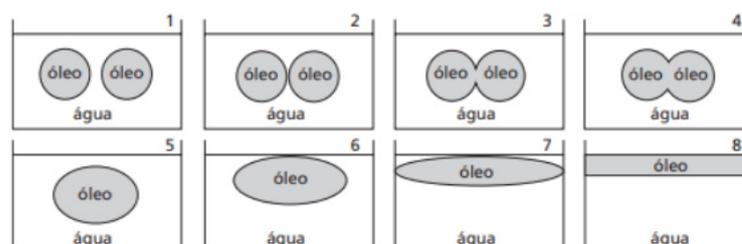


Figura 5. Fenômeno de coalescência de gotículas até separação total das fases.

Fonte: Daltin (2012).

Observam-se na literatura diferentes contribuições sobre o uso de micro-ondas ou o uso de membranas cerâmicas para filtração de emulsões. No entanto, a literatura ainda carece de estudos sobre a combinação destas técnicas, sua viabilidade e capacidade de provocar a desemulsificação de águas oleosas. Para isso, busca-se estabelecer através deste trabalho como o aquecimento por radiação micro-ondas da emulsão e dos materiais cerâmicos envolvidos influenciam na microfiltração de águas oleosas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi desenvolvido um sistema de filtração de vidro e com capacidade de processar um volume de 150 mL de emulsão e que permite a inserção de um disco de membrana cerâmica. O dispositivo pode ser introduzido no reator micro-ondas para fins de condução de testes de filtração sob irradiação simultânea de micro-ondas. Ao longo dos testes, dados de temperatura, potência e tempo de irradiação são registrados para fins de monitoramento do processo de filtração assistido por micro-ondas. Ao final de cada teste são analisadas a qualidade do permeado e a taxa de filtração.

As etapas que foram desenvolvidas neste trabalho envolvem o preparo e a caracterização da água oleosa, o condicionamento das membranas de argila, a montagem do módulo experimental entendendo os limites de operação do sistema, controlando a temperatura e potência do reator micro-ondas. Após a obtenção dos permeados, além da avaliação da qualidade dos permeados, foram caracterizadas as membranas cerâmicas previamente saturadas com a emulsão principal, utilizadas em cada experimento através de uma técnica inovadora de captura de imagens térmicas nomeada AMOCT, método de análise empregado com o intuito de descrever a interação térmica entre a emulsão e o material cerâmico, mapeando pontos de gradiente de temperatura para a localização de regiões de ocorrência de vazão, coalescência de água e diminuição do efeito de *"fouling"* promovido pela radiação micro-ondas. A Figura 6 ilustra os procedimentos adotados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

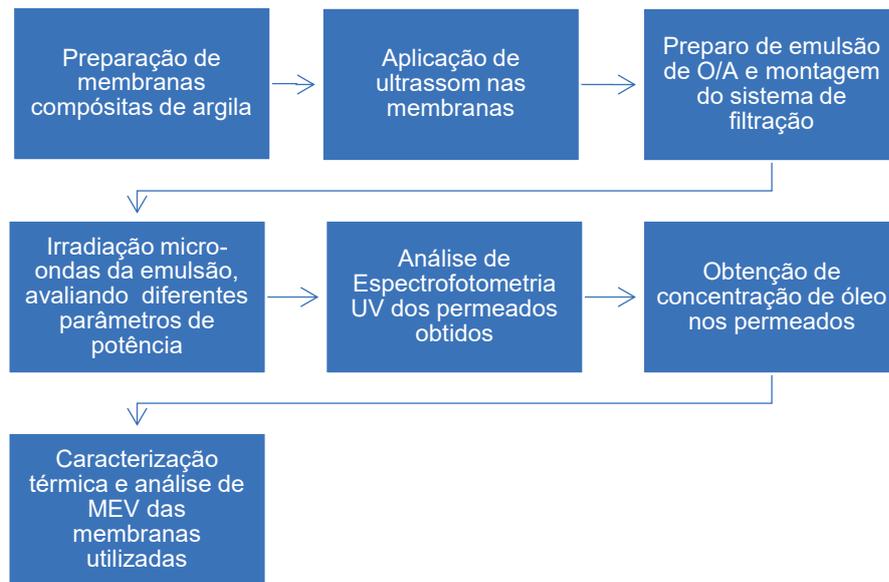


Figura 6. Metodologia aplicada.

Fonte: O Autor (2024)

3.1 MODULO EXPERIMENTAL

Para ilustrar o aparato experimental, a Figura 7 mostra os componentes do sistema de filtração acoplado ao reator para a aplicação de radiação micro-ondas. O reator micro-ondas disponível no Laboratório de Engenharia de Separações foi desenvolvido por Leite (2021). Este reator é constituído por um forno micro-ondas comercial da marca Panasonic Junior Browser NNG52BH (1). A ficha técnica deste forno está disponível no Anexo 1. O forno comercial foi adaptado para inserção de sensores para coleta de dados de temperatura e potência de irradiação, e conectado a um sistema de Arduino para a leitura da temperatura e a fixação da temperatura de referência ou *setpoint*. Logo, estes dados de temperatura e tempo coletados foram armazenados em um registrador de temperatura, enviados a um computador (5) e (6) e resumidos utilizando o programa Microsoft Office Excel.

O dispositivo de filtração consiste em uma vidraria especialmente desenhada na forma de um funil alongado (3), uma sede de vidro para inserção da membrana cerâmica na forma de disco (2), e um vaso coletor equipado com saída de vácuo (4). Especial atenção deve ser dada à vedação do disco para evitar vazamentos de emulsão na sede da vidraria (2). Cabe destacar que para cada teste foi utilizada uma

membrana, avaliando o seu desempenho na remoção de óleo. Destaca-se que o dispositivo na forma de funil teve como função armazenar a emulsão e permitir a formação de uma coluna de fluido para indução da passagem da água oleosa por efeito da gravidade.

A Figura 8 ilustra o sistema de filtração em operação fora do reator micro-ondas. Na imagem podem ser identificados os itens (2), (3) e (4) esquematizados na Figura 7.

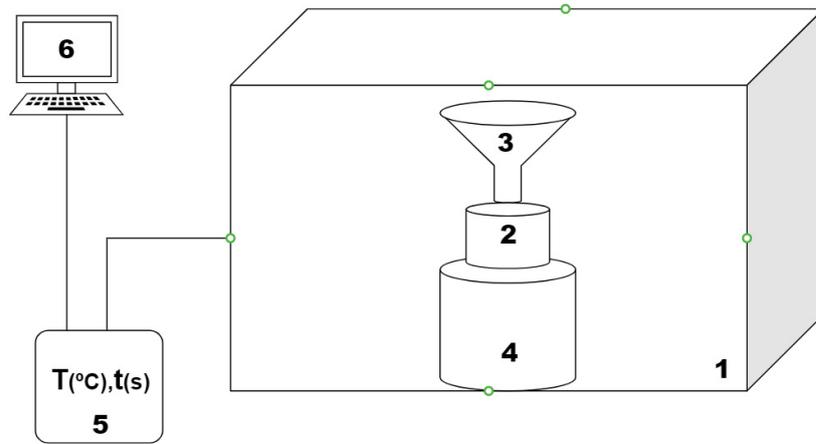


Figura 7. Esquema do reator de micro-ondas e elementos envolvidos.

Fonte: O Autor (2024).

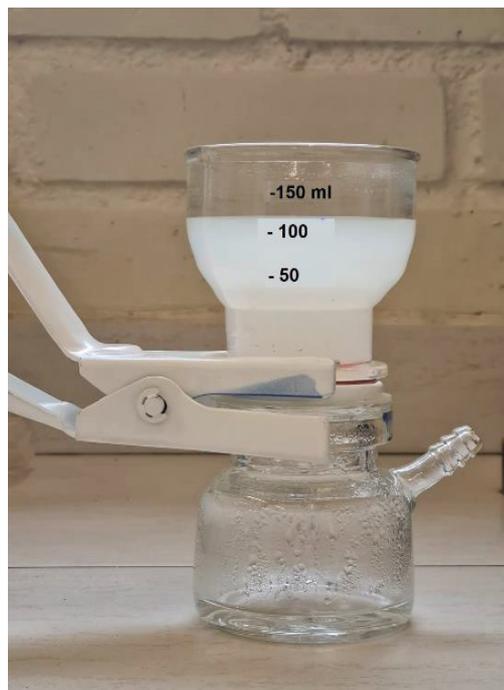


Figura 8. Sistema de filtração de água oleosa.

Fonte: O Autor (2024).

Previamente, são realizados diferentes testes com água pura com membranas de argila, sem aplicação de micro-ondas, como também são utilizadas diferentes membranas de argila.

Para a definição do procedimento de aquecimento da emulsão no reator micro-ondas, foi interligado um dispositivo controlador Arduino, desenvolvido por Leite (2021) para o monitoramento da temperatura, cujo princípio de funcionamento é a fixação manual de um determinado limite de temperatura como setpoint. Para o presente trabalho foram fixadas temperaturas de 60, 45 e 35 °C com o objetivo de verificar o efeito do aquecimento dielétrico da emulsão. Tomando em consideração a capacidade calorífica da água, foram definidas diferentes faixas de tempo de irradiação de 60, 30, 20 e 10 segundos e valores de potência equivalentes a 100, 40, 30, 20 e 10 % da potência total do reator micro-ondas., cujo valor nominal de saída é de 800 W.

3.2 PREPARAÇÃO DE EMULSÕES O/A

As emulsões do tipo O/A utilizadas nos ensaios de microfiltração foram preparadas no Laboratório de Emulsões do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química (EMULTEC) da Universidade Federal do Paraná. Tais emulsões foram sintetizadas empregando água deionizada, óleo mineral de motor Total Activa 5000 e tensoativo dodecil sulfato de sódio (P.A. da Alphatec) como estabilizante. A concentração de tensoativo utilizada foi de 0,1 g.dm⁻³, o que permite ter uma proporção mássica SDS: óleo de 1:10, também utilizada no trabalho de Poli *et al* (2022). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físico-químicas do óleo utilizado.

Tabela 1. Propriedades do óleo Total Activa 5000.

Fonte: Poli et al. (2022).

Propriedade	Valor
Densidade à 15 °C	0,888 kg.m ⁻³
Densidade API	28°
Viscosidade dinâmica à 40 °C	110 mm ² .s ⁻¹
Tensão superficial na água + SDS	24 mN.m ⁻¹

A síntese da emulsão foi feita seguindo as seguintes etapas:

1) Pesam-se 1000 g de água deionizada num b quer de vidro de capacidade 2 L. O líquido é submetido a agita o magnética empregando o agitador magnético digital IKA C-MAG HS7 e adicionada a quantidade de 0,1 g de SDS.

2) A soluço surfactante é aquecida até atingir a temperatura de 50 C empregando o aquecimento próprio do agitador magnético.

3) Desliga-se a agita o e coloca-se a soluço surfactante no suporte do homogeneizador Polytron PT3100D. O elemento dispersor do equipamento é introduzido no seio da soluço surfactante e adicionada a quantidade de 1 g de  leo. O  leo é inserido no centro do b quer perto do elemento de dispersão afim de evitar contato com a parede do b quer o que ocasionaria a rápida adesão do óleo nesta superfície.

4) A soluço   homogeneizada   velocidade de 15.000 rpm durante 20 min. A Figura 9 ilustra a etapa de homogeneiza o da emulsão.

5) Após a síntese da emulsão no agitador de alta rota o, a amostra   diluída com uma soluço de SDS em água deionizada com a mesma concentra o usada para a síntese da emulsão (0,1 g.dm⁻³). Para tanto, usa-se um b quer de vidro de 1000 mL , onde se adiciona a quantidade de 500g da soluço surfactante e 500 g da emulsão.

6) A emulsão diluída é submetida a agita o magnética para evitar a sedimenta o de gotas de distintos tamanhos.



Figura 9. Homogeneizador Polytron PT3100D.

Fonte: O Autor (2024)

Durante 7 dias, com o monitoramento do controle de qualidade da emulsão de óleo-em-água, esta se caracterizou por ter alta estabilidade cinética, sem ocorrência de separação de fases.

3.3 MEMBRANAS

As membranas cerâmicas utilizadas neste trabalho são de base argilosa. A matéria-prima, fornecida pela fábrica Cermassas Pastacer LTDA, Casca de ovo resíduos e fécula catiônica de mandioca grau Superior 300 com um grau de substituição na faixa de 0,033–0,036 mol/mol Grupo Horizonte – Agrícola Horizonte Ltda. RP/ Brasil, usados como aditivos. Os meios filtrantes foram preparadas em parceria com o Laboratório de Cerâmicas da Usina Piloto da Universidade Federal do Paraná , seguindo os mesmos procedimentos utilizados no trabalho de Lesak *et al.* (2021). De acordo com esta metodologia, a fabricação das membranas segue um formato cilíndrico, com dimensões de (D= 4 cm) e (H= 0,3 cm) e de composição de 81 % de argila e 19 % de água. Esta mistura é então compactada e moldada, submetendo-a prensagem uniaxial em uma prensa hidráulica a 25 mPa por 2 minutos. Logo as membranas de argila são colocadas para a etapa de secagem por 24h e depois sinterizadas por 30 min utilizando a temperatura de 1100 °C.

Visando atender a estrutura do sistema de filtração, a membrana foi inserida entre o reservatório e o funil num espaço aqui denominado de sede da membrana. Para inibir vazamentos e evitar passagem de emulsão pelas bordas das membranas, foram empregados anéis de vedação em viton e silicone sendo fixados por uma presilha utilizada para o sistema de filtração. Tendo em consideração que nas bordas das membranas uma pequena área fica bloqueada pelos anéis, a área efetiva de filtração é inferior à área da membrana circular. Neste trabalho, a área efetiva de filtração foi de 12,56 cm². Na Figura 10 mostra-se uma imagem da membrana circular produzida para este trabalho.



Figura 10. Membrana preparada a partir de argilas locais tratadas termicamente.

Fonte: O Autor (2024).

3.4 ABSORBÂNCIA DO PERMEADO

Para a obtenção da concentração dos permeados obtidos foram realizadas no laboratório LACTA do Programa de pós-graduação em Engenharia Química medições de absorvância utilizando o método de varredura em espectrofotômetro UV-VIS de marca Global Analyzer. Para cada solução, efetuou-se a varredura da absorvância na faixa entre 200 e 340 nm, utilizando cubetas de quartzo. Uma curva de calibração foi construída com base em amostras de águas oleosas com concentrações conhecidas.

3.5 MAPEAMENTO DE CERÂMICAS VIA CÂMERA TÉRMICA

A avaliação da interação das micro-ondas com as membranas cerâmicas foi realizada através de testes de **Aquecimento via Micro-Ondas** assistidos com **Câmera Térmica** (testes AMOCT). Nestes testes, utilizou-se uma câmera térmica do tipo FLIR C2 (FLIR Systems AB). Para tanto as membranas cerâmicas saturadas com emulsão foram introduzidas na cavidade do reator micro-ondas e submetidas a políticas de aquecimento com diferentes potências, com coleta periódica de imagens para mapeamento do calor da superfície.

3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EDS (MEV-EDS)

A análise elementar das membranas foi realizada através do MEV-EDS. Esta técnica combina dois métodos poderosos para analisar materiais em nível microscópico: Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva. A análise foi realizada no LAMIR/UFPR e o acessório do MEV para análise

química por EDS é da marca Jeol, modelo EX-94410T1L11. O EDS detecta os raios-X característicos emitidos pela amostra quando ela é bombardeada com elétrons. Isso permite a identificação e quantificação da composição elementar da amostra, fornecendo uma análise química semi-quantitativa dos pontos amostrados. As amostras AM2, AM5 e AM6 que foram empregadas nos testes de filtração de água oleosa foram pulverizadas em fragmentos para facilitar a análise.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESPECTROFOTOMETRIA UV-VIS DAS CONDIÇÕES INICIAIS

Visando caracterizar os permeados dos experimentos realizados, foi necessário avaliar as condições iniciais da água deionizada utilizada para verificar o limite inferior de absorvância (sem concentração de óleo na amostra). A Figura 11 mostra o gráfico de varredura espectral no UV-Vis para a água desmineralizada, cujo máximo valor de absorvância ocorre no comprimento de onda de 200 nm. Observa-se que a partir de 225 nm a absorvância da amostra é desprezível. Este resultado indica que os comprimentos de onda superiores a 225 nm terão baixa influência da água, sendo portanto de interesse para a construção de curvas de calibração focadas na estimativa de teor de orgânicos.

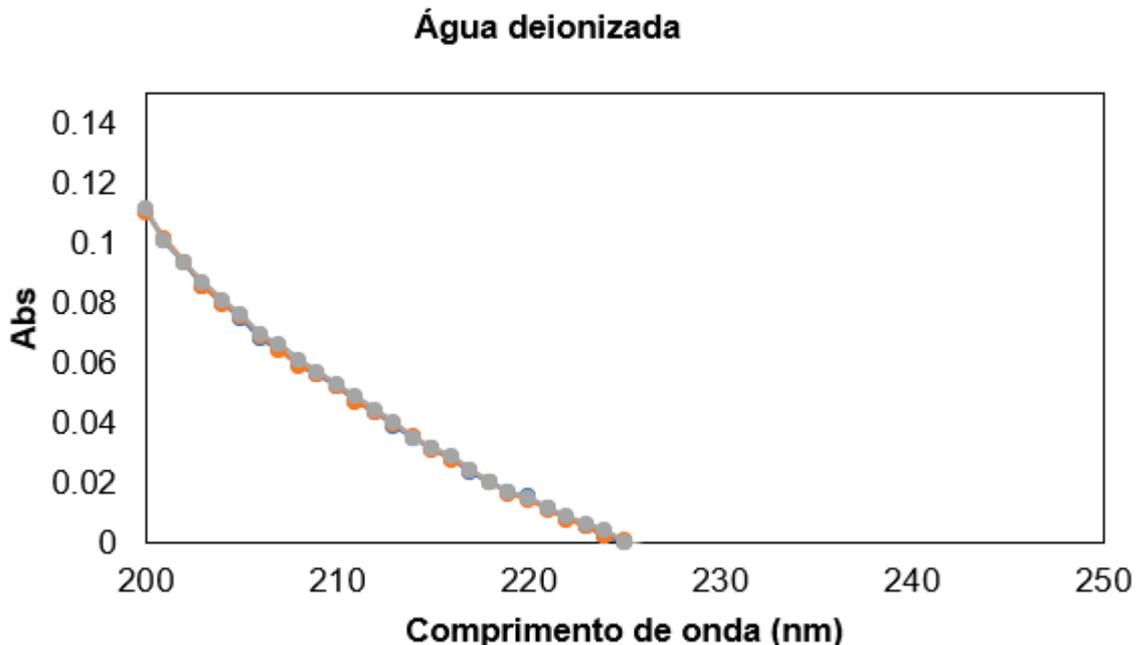


Figura 11. Varredura de absorvância de água deionizada com 3 repetições.

Fonte: O Autor (2024).

Realizou-se também a varredura espectral no UV-Vis para amostras (triplicata) de emulsão oleosa do tipo O/A contendo 1 g/L de óleo em água. A Figura 12 exibe o resultado da varredura espectral indicando alta intensidade de absorbância nas faixas de 220 a 240 nm.

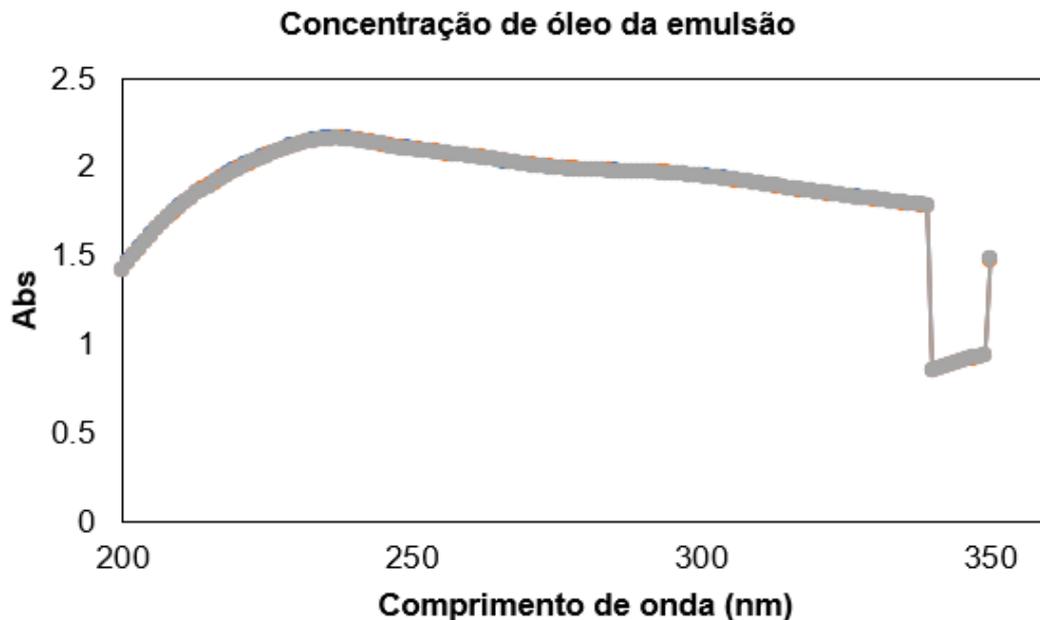


Figura 12. Varredura de absorvância emulsão de óleo em água com 3 repetições.

Fonte: O Autor (2024).

4.2 OBTENÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NOS PERMEADOS

Dando sequência às absorvâncias obtidas construiu-se uma curva de calibração com diluições de concentração conhecida de 0,01 até 0,99 g/l a partir da emulsão inicial sendo a solução mãe para determinar a concentração por meio dos dados médios obtidos nas varreduras das amostras filtradas. Tomando em consideração diversos trabalhos de literatura que utilizaram as faixas de comprimento de onda de 200 a 230 nm conforme utilizado nos experimentos realizados. Autores como Vasanth, *et al.* (2013) determinaram a concentração de petróleo em emulsões de óleo em água a partir de um comprimento de onda de 224 nm.

Para calcular as concentrações de óleo dos permeados foi escolhido um comprimento de onda de 230 nm medindo triplicatas de absorvância dos ensaios realizados, de acordo com o exemplo da Figura 12. A Figura 13 mostra a curva de

calibração para o comprimento de onda selecionado para as quais se observou que as medidas de absorvância tiveram uma adequada correlação, como resultado o coeficiente de correlação linear (R^2) superior a 0,99.

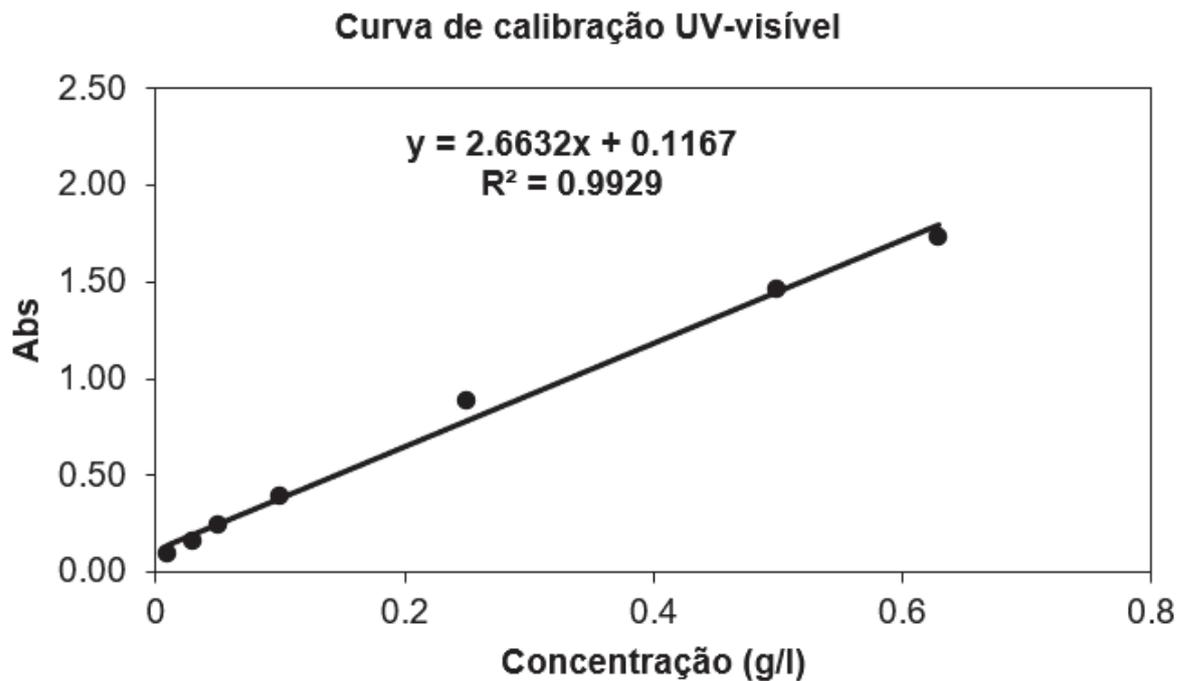


Figura 13. Curva de calibração a partir da emulsão conhecida.

Fonte: O autor (2024).

Foram conduzidos 2 ensaios de microfiltração sem aplicação de micro-ondas e 6 ensaios com diferentes políticas de irradiação de micro-ondas. Todos os ensaios foram conduzidos a partir da mesma água oleosa inicial, cujo teor de óleo era de 0,74 g/l. Em cada ensaio foi utilizada uma membrana virgem.

A Tabela 2 resume os resultados obtidos de concentração de óleo nos permeados, o desvio-padrão das medidas, a potência (W) aplicada e o período programado de aplicação de radiação micro-ondas (s).

Tabela 2. Concentrações das amostras obtidas e respectivo desvio padrão ($\delta C(g/l)$) a partir de uma emulsão de 0,74 g/l de concentração.

Fonte: O Autor (2024).

Ensaio	C óleo(g/l)	$\delta C(g/l)$	Uso de Micro-ondas	P(W)	T_{rad} (s)
AM1	0,10	0,02	-	-	-
AM2	0,15	0,04	-	-	-
AM3	0,23	0,01	sim	800	60
AM4	0,32	0,03	sim	240	15
AM5	0,09	0,02	sim	160	30
AM6	0,47	0,01	sim	80	30
AM7	0,12	0,03	sim	320	10
AM8	0,15	0,02	sim	800	20
AM9*	0,11	0,02	não	-	-

*Valor referente à membrana submetida a aquecimento convencional.

Os primeiros dois ensaios, referentes às amostras AM1 e AM2, sem uso de micro-ondas, apresentaram boa eficiência de remoção de óleo, indicando que o sistema de filtração opera adequadamente. Os experimentos AM3 a AM8 formam o conjunto de ensaios de microfiltração sob irradiação de micro-ondas. Com o intuito de comparar o efeito térmico na vazão de permeado entre o aquecimento utilizando micro-ondas e o uso de aquecimento convencional da emulsão, realizou-se um experimento com uma membrana virgem, denominado AM9, utilizando faixas de temperatura de 35 a 45 °C. Esta faixa de temperatura foi escolhida após testes preliminares indicarem elevada estabilidade cinética das emulsões quando aquecidas durante 6 horas a 45°C. Nota-se na Tabela 2 que o ensaio AM9 proporcionou um permeado com concentração de óleo similar aos casos AM1 e AM2. Dentre os ensaios com aplicação de micro-ondas, observa-se que o teste AM5 forneceu o melhor desempenho de remoção de óleo, produzindo um permeado com teor de óleo de 0,09 g/l, utilizando um tempo de radiação de 30 segundos com uma potência de trabalho de 20 %, ou seja, 160 W. Este resultado, porém, não pode ser considerado como superior aos casos AM1 e AM9, pois as concentrações medidas não são estatisticamente diferentes. Torna-se necessário avaliar um segundo parâmetro de desempenho, como será visto mais adiante.

Quanto ao uso de potências menores, houve um impacto na retenção de óleo associado na emulsão, obtendo-se permeados com maior teor de óleo, por exemplo, na amostra AM6 para a qual foram empregadas potências de 10 % em aplicações de

micro-ondas de 30 segundos com uma concentração final de 0,47 g/l, indicando portanto baixa remoção de óleo no ensaio.

4.3 VAZÃO DOS PERMEADOS OBTIDOS

A Figura 14 representa as vazões médias para os nove experimentos realizados, os quais mostram a influência do uso de aquecimento micro-ondas. Observa-se claramente que a aplicação de micro-ondas incrementa a vazão no processo de microfiltração. Note que no experimento AM9, no qual a emulsão foi alimentada com temperatura elevada (35-45°C), a vazão de permeado foi similar aos casos sem aquecimento. De fato, o uso de micro-ondas permitiu diminuir o tempo de filtração, resultando na obtenção de permeados em um intervalo de tempo menor que no caso sem micro-ondas. Admite-se que parte deste desempenho superior pode ser atribuído ao aumento localizado de temperatura, que favorece o escoamento no meio poroso. Este aumento é bastante difícil de ser produzido pelo aquecimento convencional. Assim, estes resultados indicam que a particularidade do aquecimento dielétrico na superfície do meio filtrante, e sua interação com a torta ali formada, favoreceram a passagem de fluido pelo meio. Contudo, sabe-se também que esta facilidade de escoamento também pode favorecer a difusão de óleo através da membrana, com conseqüente prejuízo à qualidade do permeado. Neste sentido, a aplicação de micro-ondas deve ser realizada com cautela para que o aumento de vazão não comprometa a qualidade do permeado.

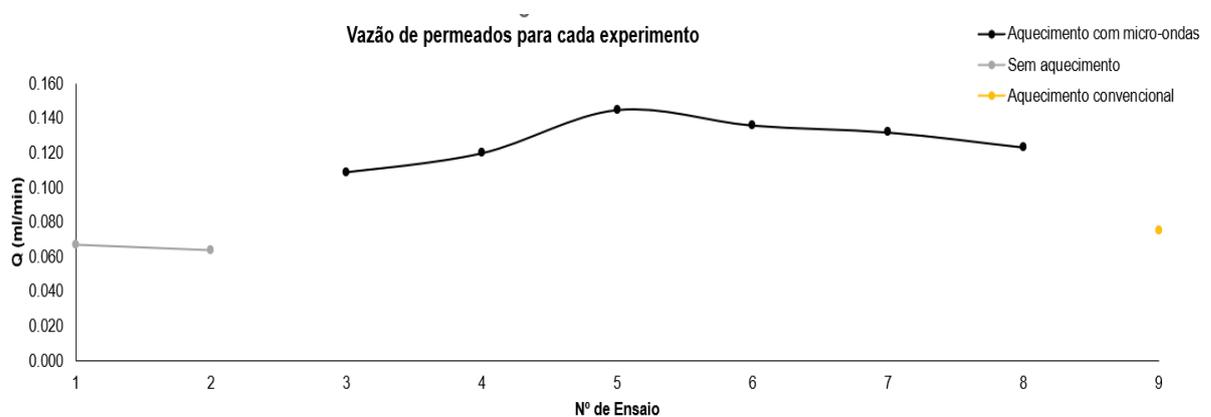


Figura 14. Comportamento da vazão de permeados nos experimentos 1 até 8.

Fonte: O Autor (2024).

Para comprovar a influência do aquecimento com micro-ondas, foi necessário entender inicialmente o comportamento da emulsão sob temperatura ambiente e o efeito da gravidade atuando sobre as membranas utilizadas nos experimentos. Os ensaios AM1 e AM2 demandaram um maior intervalo de tempo para a obtenção de permeados. Observou-se também a tendência ao entupimento ou *fouling* em cada experimento, apresentando resistência ao fluxo devido à formação de torta oleosa de fina camada, diminuindo gradualmente a taxa de fluxo nos permeados, pois a força motriz sem o aquecimento dependeu exclusivamente da porosidade e da coluna hidrostática de emulsão no vaso de alimentação. Situação similar ocorreu com o experimento AM9, indicando assim que a tendência ao entupimento da membrana é mantida ainda que se utilizando emulsão aquecida entre 35-45°C.

A respeito dos valores quantificados de vazão de permeado por tempo com a utilização de micro-ondas, os ensaios AM3 e AM8 envolveram uma potência de 100% (800 W). Nota-se que a vazão destes ensaios é muito superior ao caso sem aquecimento, porém, existem outros ensaios com vazão ainda maior. De fato, o experimento de maior vazão foi o AM5, que envolveu potência aplicada de 30% da potência nominal (160 W).

Acredita-se que o aquecimento via micro-ondas aplicado nas diferentes condições tenha reduzido a formação de camadas oleosas no meio filtrante, retardando o efeito de *fouling*, favorecendo a permeação.

4.4 FATOR DE SEVERIDADE

Para avaliar o impacto da energia micro-ondas sobre as emulsões, foi calculado o fator de severidade do aquecimento do sistema de filtração nos experimentos. Este fator consiste na integral da curva de temperatura da emulsão ao longo do tempo de aquecimento. Com base nos valores de severidade, pode-se discriminar o impacto das micro-ondas nos diferentes ensaios, já que cada um foi conduzido sob uma política específica de aquecimento. Silva e Bertucco, (2018) estudaram este parâmetro relacionando-o com uma curva de aquecimento convencional de biomassas. Na Figura 15 apresenta-se o fator de severidade calculado em função das temperaturas monitoradas durante o processo de aplicação de micro-ondas, sendo proporcional ao aumento da temperatura.

A ação da temperatura na emulsão é um fator que influenciou diretamente quanto a retenção de óleo no meio filtrante e na desestabilização da fase oleosa. De acordo com a Figura 15, os ensaios AM3 e AM8 envolveram os maiores fatores de severidade, entretanto, os permeados apresentaram teores de óleo acima de 0,15g/l. Na mesma direção, os experimentos AM4 e AM6 que apresentaram fator de severidade intermediário, forneceram teores de óleo superiores a 0,3g/l. Por fim, os experimentos com melhores desempenhos dentre os ensaios conduzidos com auxílio de micro-ondas foram os testes com menor severidade (AM5 e AM7), que de acordo com a Tabela 2 resultaram em teores de óleo abaixo de 0,15 g/l. Os anexos 2 a 7 resumem os dados de monitoramento de temperatura durante ensaios com micro-ondas.

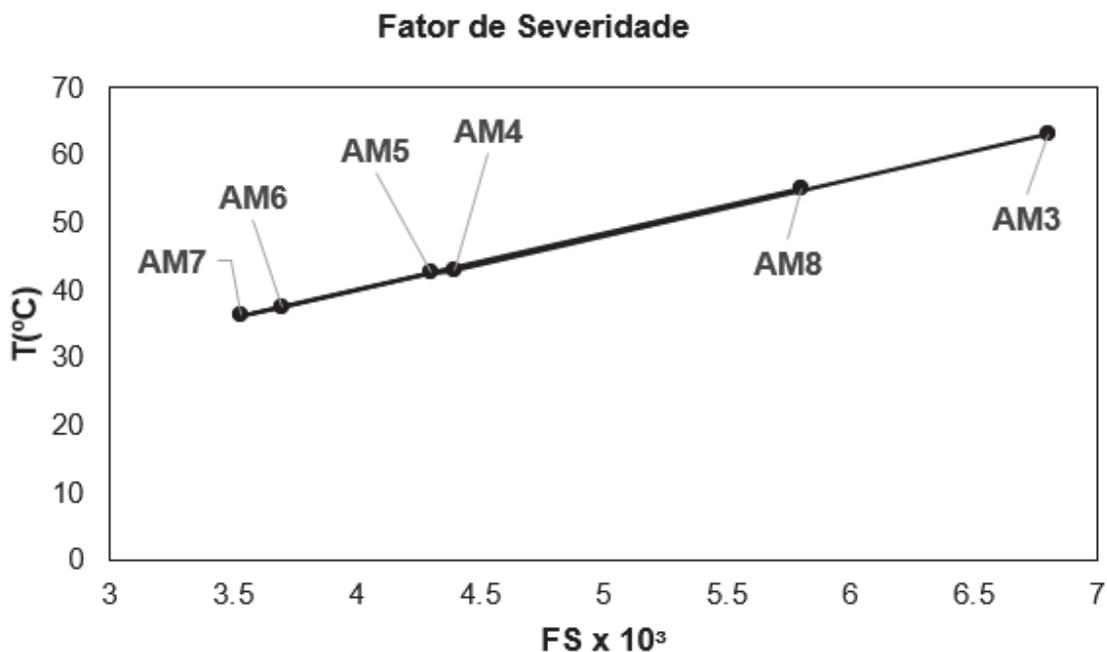


Figura 15. Fator de severidade no processo de filtração com micro-ondas.

Fonte: O Autor (2024).

4.5 TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS (TOG) E EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO

Com base no trabalho desenvolvido por De Carvalho *et al*, (2019) que determinou o teor de óleo residual e porcentagem de remoção de óleo durante o tratamento de emulsões, foram avaliadas estas mesmas propriedades para as águas oleosas tratadas neste trabalho. A emulsão inicial (EM) era composta por um teor de

óleo de 735,82 mg.l⁻¹. Na tabela 3 são apresentadas os teores das amostras e a eficiência de remoção para cada teste, bem como seus fatores de severidade, temperatura, porcentagem da potência nominal e período de tempo de aplicação de radiação micro-ondas. Conforme discussão anterior, o experimento AM1 sem micro-ondas resultou em elevada remoção, porém, com baixa vazão de permeado. Por outro lado, o teste AM5 resultou em máxima remoção de óleo (90 %), elevada vazão de permeado e baixo fator de severidade.

Finalmente, embora a capacidade de remoção de óleo por parte das membranas estivessem atreladas à sensibilidade com o aquecimento, o qual ajudou na obtenção dos permeados, estas concentrações não atenderam os padrões de teores de óleo aceitáveis conforme à Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº393 do ano 2007 que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes para a classificação dos corpos de água a concentrações de 29 mg.L⁻¹.

Tabela 3. Eficiência de remoção de óleo e Teor de Óleos e Graxas a partir de uma emulsão de 735,82 mg.l⁻¹ de TOG.

Fonte: O Autor (2024).

Ensaio	R(%)	P(%)	T _{rad} (s)	T(°C)	FS x10 ³	TOG (mg/l)
AM1	86,88	-	-	20,0	-	96,52
AM2	79,12	-	-	20,0	-	153,61
AM3	69,24	100	60	63,2	6,77	226,34
AM4	56,26	30	15	43,0	4,35	321,87
AM5	87,16	20	30	40,4	4,00	94,51
AM6	35,50	10	30	41,2	4,13	474,59
AM7	83,38	40	10	36,2	3,53	122,32
AM8	79,25	100	20	55,1	5,80	152,66

4.6 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DAS MEMBRANAS CERÂMICAS

Para entender o efeito térmico causado pelo uso de micro-ondas nas membranas, foram feitas imagens por meio de uma Câmera Térmica Marca FLIR Modelo C2 após a aplicação de radiação. O objetivo desta análise é determinar o mapa de calor da membrana quando submetida ao aquecimento micro-ondas. Este

mapeamento é importante já que a interação do calor entre o material e a emulsão favorece o desempenho de percolação e o retardamento do fenômeno de "fouling".

Para tanto, as membranas cerâmicas foram instaladas no interior da cavidade micro-ondas e submetidas ao aquecimento em intervalos de tempo de 1 minuto em até 4 vezes com valores de potência de 10 e 100%. A cada intervalo e para cada potência, capturavam-se imagens através da câmera térmica para verificar a homogeneidade da distribuição térmica em cada membrana úmida com água oleosa. Estes testes, aqui nomeados como testes AMOCT, foram aplicados de modo a simular as condições iniciais referentes aos experimentos AM2, AM5 e AM6.

A Figura 16 ilustra o mapeamento de calor da membrana do experimento AM2. O mapa mostra que há um gradiente radial de temperatura do centro para as extremidades da membrana. Este gradiente se deve à umidade dos poros preenchidos e saturados de emulsão, e confirma a observação efetuada durante os experimentos de fluxo essencialmente pelo centro da membrana. Conforme esperado, a menor potência de aquecimento (10%) resulta em pequeno incremento de temperatura (máximo = 39°C). Quando aumentada para uma potência de 100 %, o mapa mostra algo já esperado: aumento da temperatura da membrana, com máximo = 50 °C. Cabe destacar que embora no ensaio AM2 não tenha sido usada radiação micro-ondas, os testes discutidos nesta seção permitem identificar o comportamento da membrana cerâmica, mostrando sua tendência em direcionar a percolação de permeado pelo centro.

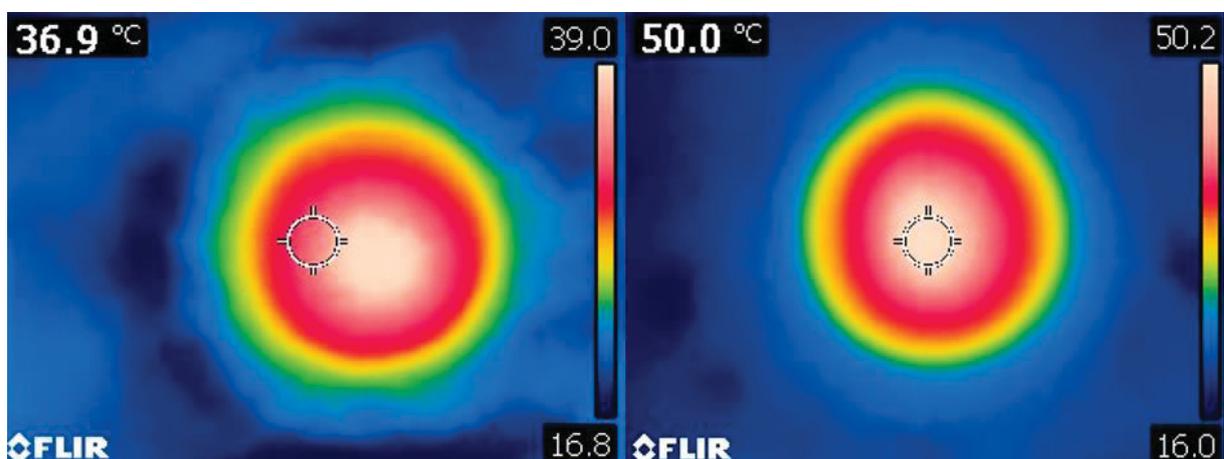


Figura 16. Mapeamento térmico da membrana AM2 irradiada a 10 % (esquerda) 100 % de potência.

Fonte: O autor (2024)

A Figura 17 mostra o mapeamento de calor para o teste aplicado à membrana do ensaio AM5. Analogamente ao caso anterior, o mapa mostra gradiente radial de temperatura do centro para as bordas, indicativo da maior percolação de permeado nesta região, que favorece então o aquecimento dielétrico do meio. Além disso, há um forte aumento da temperatura máxima para o teste a 100% de potência, que ultrapassa os 64°C. Este resultado pode ser explicado pela maior presença de água saturando os poros da membrana AM5, permitindo assim uma maior dissipação de calor durante a interação com as micro-ondas. Cabe salientar que esta membrana AM5 foi a de melhor desempenho em termos de vazão e de remoção de TOG dentre todos os experimentos.

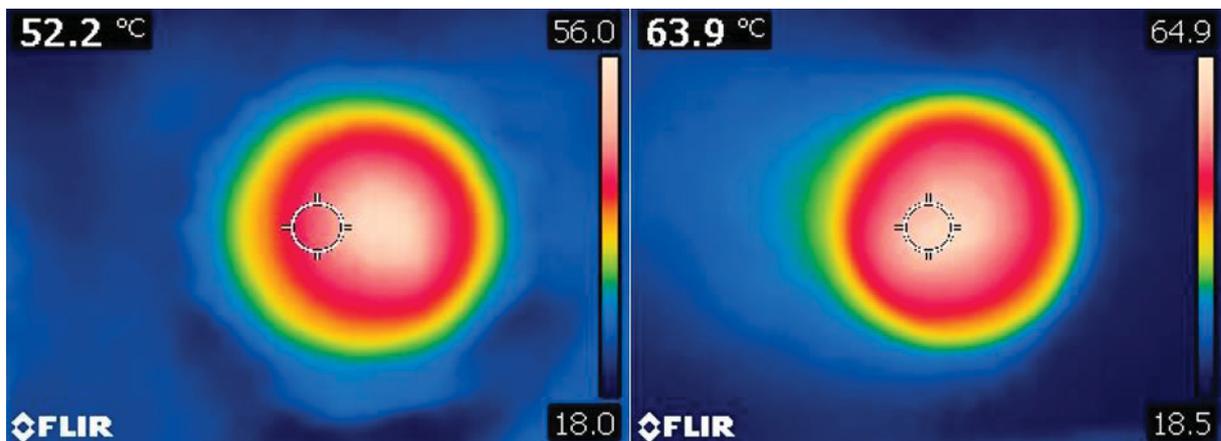


Figura 17. Mapeamento térmico da membrana AM5 irradiada a 10 % (esquerda) e 100 % de potência.

Fonte: O autor (2024)

Quanto ao desempenho da membrana AM6 nota-se na Figura 18 que similarmente aos casos anteriores há um gradiente radial de temperatura do centro para as bordas, porém, a máxima temperatura na potência de 100% foi em torno de 47°C. Este foi o menor valor de temperatura máxima entre as 3 membranas analisadas. Este resultado é indicativo da maior presença de óleo nos poros da membrana, que ao permearem com a água reduzem a capacidade de aquecimento dielétrico do meio filtrante, já que os óleos possuem caráter isolante (baixa constante dielétrica). Importante notar que esta membrana AM6 produziu a menor recuperação de óleo dentre as 9 analisadas, permitindo a passagem de óleo no permeado e com elevada vazão.

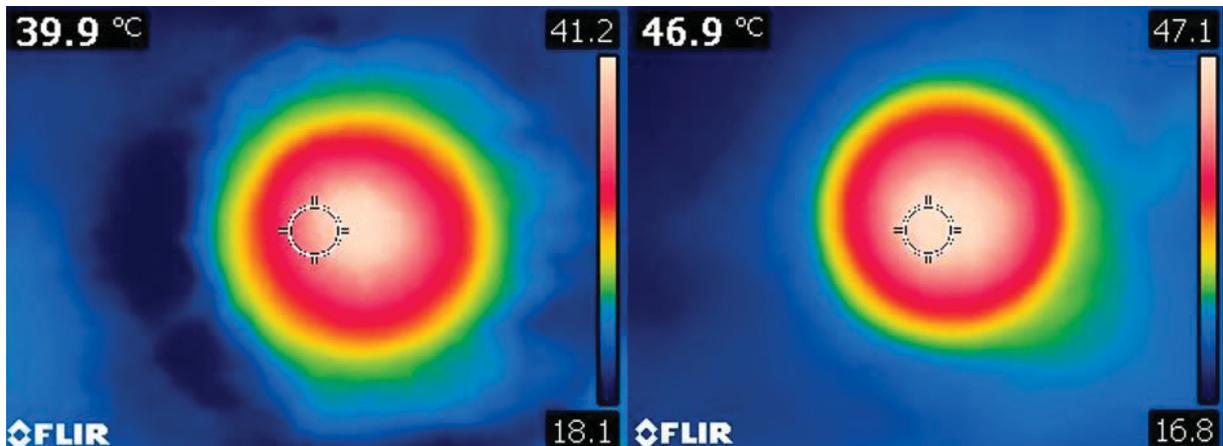


Figura 18. Mapeamento térmico da membrana AM6 irradiada a 10 % (esquerda) e 100 % de potência.

Fonte: O autor (2024)

Por fim, o mapeamento térmico permitiu relacionar a interação da radiação micro-ondas com a superfície das membranas estudadas, e com seu comportamento de fluxo de permeado. Nas três membranas, o gradiente radial de temperatura coincide com a observação visual de fluxo de permeado preferencial pelo centro da membrana durante a ação gravitacional. Observa-se também nos mapas a inexistência de pontos quentes característicos de aquecimento heterogêneo, que poderiam estar associados a heterogeneidade de composição química da superfície da membrana. Por fim, o mapeamento demonstra de forma simples quais membranas são mais propícias à saturação por água (e não por óleo), havendo uma relação direta entre temperatura máxima de aquecimento e saturação por água: $AM5 > AM2 > AM6$. Por consequência, esta também é a ordem de recuperação de óleo do processo de microfiltração, com ou sem presença de micro-ondas: 87%, 79% e 36%. Por fim, cabe ressaltar que a análise aqui efetuada não aborda diretamente eventuais efeitos de porosidade ou microestruturais das membranas cerâmicas. O mapeamento de calor via testes AMOCT surge como uma ferramenta útil para a investigação da capacidade de permeação de água dos materiais cerâmicos.

4.7 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada a caracterização da porosidade da área transversal das membranas dos ensaios AM2, AM5 e AM6.

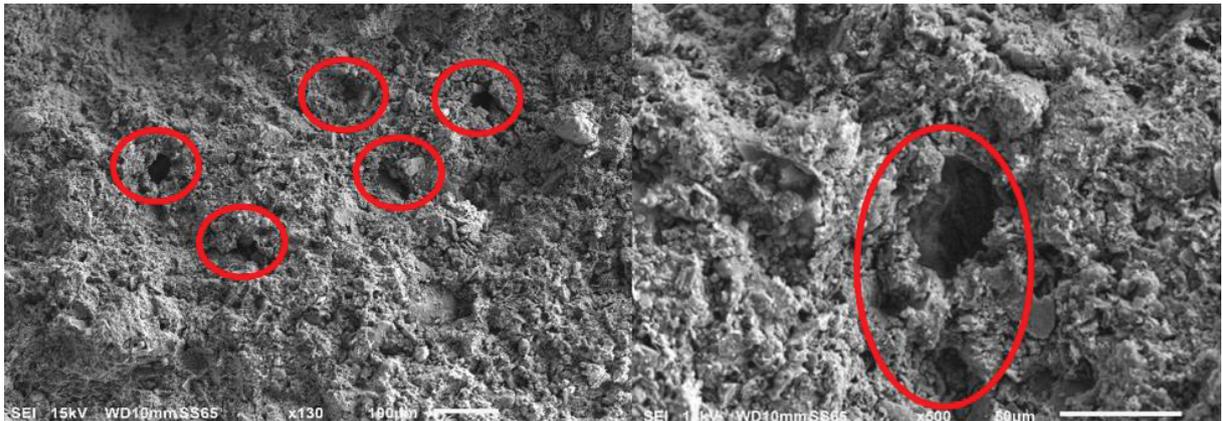


Figura 19. MEV da superfície transversal da membrana AM2 com magnificação de 130x e 500x.

Fonte: O autor (2024)

As imagens da Figura 19, referentes à amostra do experimento AM2, mostram cavidades transversais com microporos a uma magnificação a partir de 130x. Esta formação de poros, monitorada em uma região com alta densidade e coesão estrutural, acredita-se que a percolação ocorreu via percursos tortuosos horizontais através da membrana para coalescer com permeados oriundos de diferentes formações microporosas. Na resolução de 500x, observam-se combinações de poros com cavidade horizontais com encontros verticais na sua estrutura.

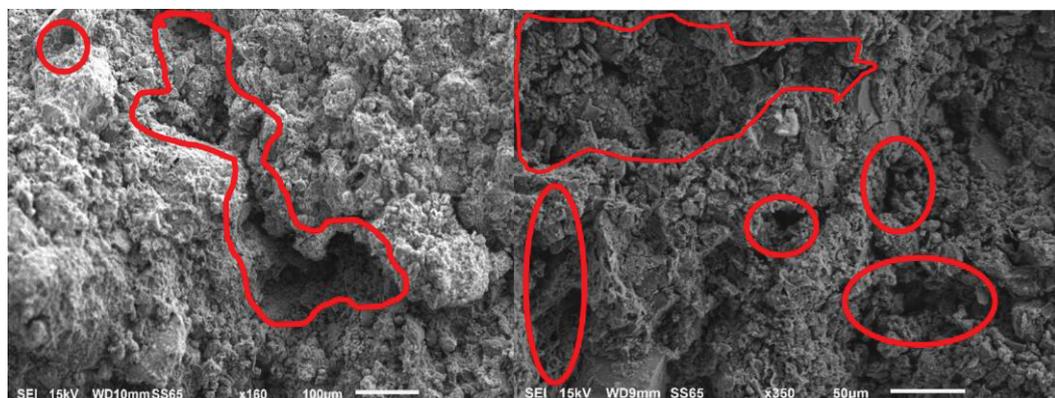


Figura 20. MEV da superfície transversal da membrana AM2 com magnificação de 160x e 350x.

Fonte: O autor (2024)

A respeito da Figura 20, corresponde a outra região com formações porosas da membrana AM2 a 160x mostram percursos com áreas de leve sinuosidade, sinais que indicam possível percolação vertical até um ponto de grandes vazios, localizados na parte inferior da imagem à esquerda, com capacidade de armazenar volumes que favoreceram a coalescência e à permeação no meio filtrante. Outras áreas como a imagem da microscopia à direita, mostra que a uma magnificação de 350x aparecem formações de microporos de configuração vertical e combinação de porosidade vertical, com evidências que a microfiltração percorreu múltiplas direções com a ajuda da força motriz e da gravidade sem uso de radiação micro-ondas para este teste, precisando de maior tempo para coleta de permeado.

A presença de ar ou bolhas de oxigênio presentes na prensagem podem ser um indicativo de formações de cavidades com predominância de poros conforme as imagens da Figura 21 da amostra AM5. Notam-se duas áreas com formações de vazios que contribuem ao desempenho da vazão através do meio filtrante. A molhabilidade que provém da desmulsificação provocada pelo campo magnético formado no aquecimento com micro-ondas contribuiu com volumes pequenos para o preenchimento das formações porosas, facilitando rapidamente a microfiltração.

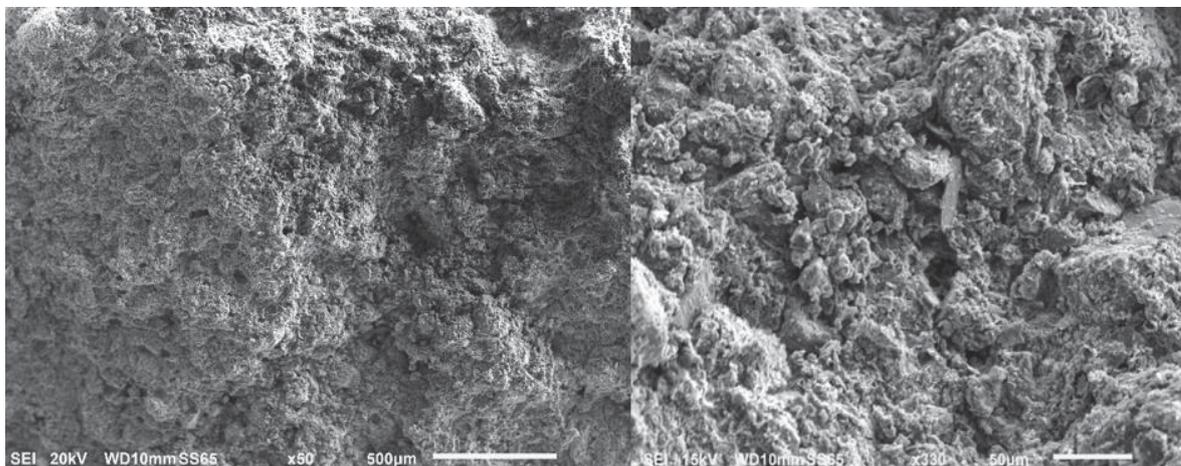


Figura 21. MEV da superfície transversal da membrana AM5 com magnificação de 500x e 350x.

Fonte: O autor (2024)

A Figura 22 em outro ponto da membrana AM5, mostrou regiões mais coesas com formação de microporos dispersos sem visibilidade de estruturas verticais sinuosas. Estas formações tiveram poros sem interconexão mas apresentaram volumes de vazios que contribuíram ao preenchimento com água oleosa.

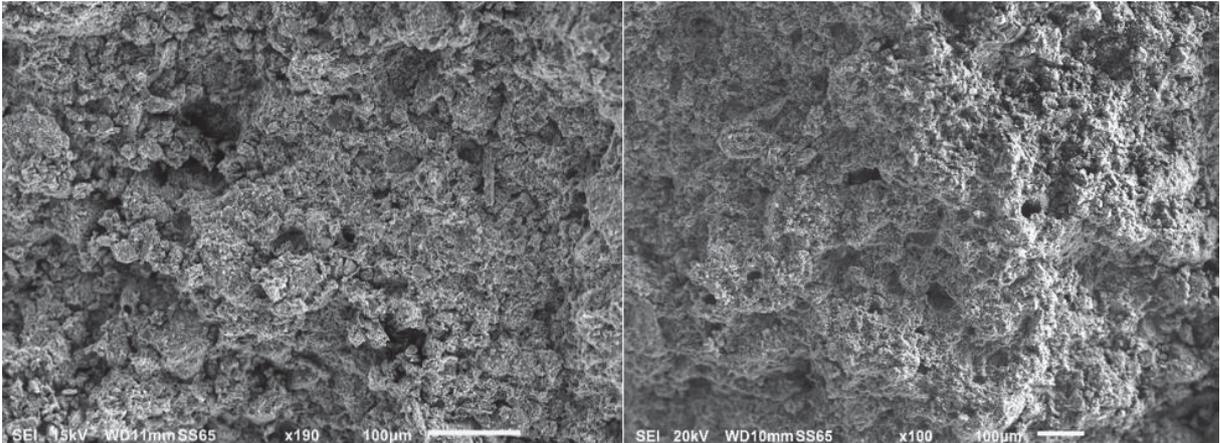


Figura 22. MEV da superfície transversal da membrana AM5 com magnificação de 100x e 100x.

Fonte: O autor (2024)

As imagens da Figuras 23 e 24 correspondem à membrana do experimento AM6 com regiões predominantemente densas. No entanto apresentaram formações de microporos com leve profundidade. A possível polarização acontecida na recepção de radiação micro-ondas na superfície da emulsão contribuiu a se separar do óleo encontrando resistências à passagem pela estrutura cerâmica, entretanto regiões com maiores poros foram observados favorecendo uma difusão de compostos orgânicos. Acredita-se que esses pontos de grande porosidade tiveram interconexão a percursos curtos dentro da membrana e que a pouca interação entre a emulsão e às estruturas de poros que foi separada levou alguns contaminantes que tiveram impacto no resultado de teor de óleos e graxas para este experimento.

O emprego de argila natural envolve uso de compostos inorgânicos metálicos com alta resistência térmica e propriedades físicas destes materiais que podem ser aprimoradas e são alternativas promissoras para sistemas de separação e tratamento de águas, melhorando seu mecanismo de retenção de hidrocarbonetos e graxas indesejáveis.

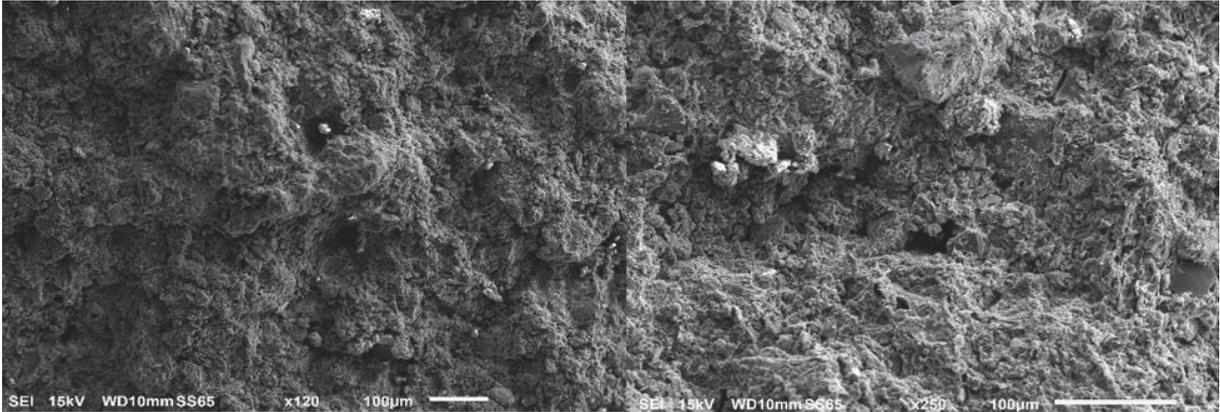


Figura 23. MEV da superfície transversal da membrana AM6 com magnificação de 100x.

Fonte: O Autor (2024)

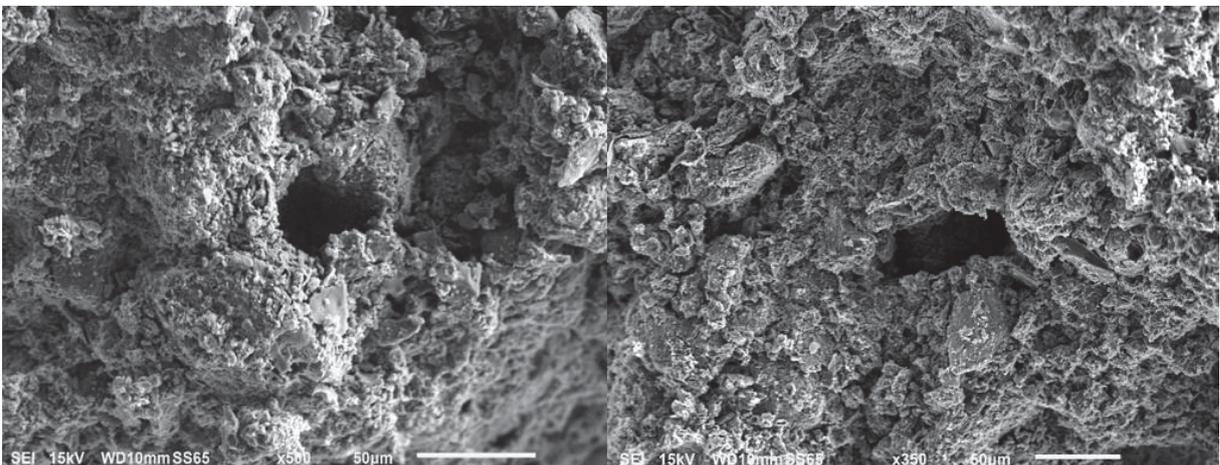


Figura 24. MEV da superfície transversal da membrana AM6 com magnificação de 200x e 430x.

Fonte: O autor (2024)

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM EDS

A técnica MEV-EDS foi aplicada às membranas cerâmicas AM2, AM5 e AM6 para fins de identificação e quantificação da composição química elementar das membranas. A Tabela 4, apresenta a média e desvio padrão de quantidade relativa de compostos encontrados nos fragmentos das membranas utilizadas nos experimentos, ricos em Argilas. Componentes metálicos como Alumínio e Ferro na presença de uma porcentagem considerável de Oxigênio nas amostras indicam a formação de óxidos, que segundo Lesak. *et al.* (2022) ajudam a controlar a porosidade

da argila empregada na fabricação das membranas, assim como metais alcalino ferrosos como Magnésio e Cálcio comumente presentes nas argilas. Por fim, a Tabela 4 indica que as 3 membranas analisadas possuem essencialmente a mesma composição em termos de componentes majoritários (C, O, Si, Al), os quais correspondem a mais de 90% da composição elementar. Este resultado era esperado pois as membranas foram preparadas a partir do mesmo lote de argila natural.

Tabela 4. EDS das amostras referentes aos experimentos AM2, AM5 e AM6

Fonte: O autor (2024).

Elemento	AM2		AM5		AM6	
	%	δ	%	δ	%	δ
Fe	0,88	0,15	0,44	0,01	1,33	0,55
K	1,35	0,62	1,00	0,11	-	-
O	40,02	0,90	43,31	1,17	43,68	2,15
C	13,14	0,99	9,66	2,01	13,44	0,43
Mg	0,97	0,07	1,46	0,20	2,62	0,76
Al	10,03	1,27	10,94	0,93	7,84	2,49
Si	33,50	2,96	27,94	3,08	26,84	4,40
Ca	1,10	0,24	5,55	2,81	8,99	1,62
Ti	-	-	0,70	0,01	-	-

5 CONCLUSÕES

Considerando os resultados dos ensaios realizados, análises e caracterização de emulsões de óleo em água por meio da aplicação de irradiação de micro-ondas, conclui-se que o uso desta técnica a diferentes potências pode aumentar a vazão de permeados no tratamento de águas oleosas em cerca de 30%.

O uso de potência e tempo de irradiação influenciou na diminuição da viscosidade da emulsão com a combinação da capacidade calorífica da fase aquosa, contribuindo à desestabilização da água oleosa, refletindo na separação de fases em combinação com o material cerâmico empregado.

Os resultados parecem indicar que os ensaios na ausência de micro-ondas foram mais suscetíveis ao bloqueios de poros, utilizando um tempo maior para a obtenção de permeados.

Embora a remoção de óleo possa aumentar com o uso de micro-ondas, conforme o mostrado na amostra nº 5 (AM5) que resultou em um permeado com um

valor de $0,09 \text{ g.l}^{-1}$ com emprego de 20 % de potência de irradiação, a separação está intrinsecamente ligada às características microestruturais e de porosidade do material cerâmico utilizado.

O fator de severidade em função do aquecimento aplicado foi diretamente proporcional ao aumento de temperatura e à aplicação de altas potências. Observou-se claramente que nos ensaios assistidos por micro-ondas são necessários fatores de severidade baixos para a obtenção de elevadas vazões e remoções de óleo. Este resultado é relevante pois indica que a aplicação de micro-ondas pode ser realizada de modo otimizado, sob baixas temperaturas e, por consequência, com baixo consumo energético.

Por fim, mostrou-se neste trabalho que os testes AMOCT (aquecimento via micro-ondas assistido com câmara térmica) representam uma ferramenta bastante útil para compreender a capacidade de permeação de água através das membranas cerâmicas. Tendo em vista que as membranas possuem composição química muito similar, os efeitos do aquecimento dielétrico foram diretamente relacionados à maior presença de água permeando nos poros. Assim, demonstrou-se que, quanto menor o teor de óleo permeando através dos poros da membrana, maior a temperatura dos testes AMOCT. Estes testes podem então ser recomendados como rotina de avaliação de performance de membranas cerâmicas, permitindo inferir sua capacidade de permeação de água de maneira rápida e sem utilização de ensaios sofisticados, requerendo apenas uma câmara térmica e um forno micro-ondas.

6 RECOMENDAÇÕES E SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Pode-se afirmar que o uso combinado de micro-ondas e materiais cerâmicos na microfiltração de emulsões traz vantagens ao tratamento de águas oleosas e como ferramenta de avaliação de desempenho de meios filtrantes. Com base no trabalho desenvolvido, apresentam-se abaixo algumas recomendações:

6.1 PADRONIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE POROSIDADE EM MEMBRANAS CERÂMICAS

A retenção de óleos e particulados via microfiltração com materiais cerâmicos está atrelada a uma adequada porosidade do meio filtrante. Para conseguir estes padrões é necessário trabalhar com equipamentos de processo de fabricação de membranas com boa confiabilidade quanto a prensagem e a sua calcinação visando o alcance de hidrofobicidade do material. Membranas cerâmicas com um padrão de porosidade adequado combinadas com aquecimento via micro-ondas podem viabilizar uma boa separação de componentes orgânicos.

6.2 MONITORAMENTO DE ENERGIA E POTÊNCIA PARA CONDIÇÕES ELEVADAS DE TEMPERATURA NA APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS

O reator micro-ondas desenvolvido por Leite (2021) é útil para monitorar fenômenos cinéticos, mas pode ser aprimorado com a inclusão de uma câmera térmica para fins de mapeamento in-situ de quantidade de calor e energia, aumentando a massa de dados úteis para investigação de fenômenos envolvendo aquecimento (testes AMOCT in-situ).

6.3 SEPARAÇÃO DE EMULSÕES DE ELEVADA COMPLEXIDADE MEDIANTE APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS E MATERIAIS CERÂMICOS

Para este estudo foi avaliada a ação do aquecimento por micro-ondas em emulsões de óleo lubrificante em água, sendo que outras emulsões de maior complexidade podem ser estudadas (diferentes petróleos, pH, salinidade) aplicando diferentes condições de potência. Portanto surgem oportunidades na análise destes fatores em emulsões que são comuns na indústria de petróleo e gás. Por fim, cabe ressaltar que os resultados obtidos até o momento indicam que o esquema de tratamento ainda não é capaz de produzir efluente enquadrado na resolução CONAMA nº393 do ano de 2007, que estabelece como padrão máximo para teor de óleos e graxas de efluentes aquosos para envio a corpos hídricos no valor de 29 mg.l⁻¹. Espera-se que o uso de membranas com diferentes configurações e com a aplicação de sistema pressurizado (ao invés de gravitacional) permitam o enquadramento do permeado, com nível aceitável de vazão.

REFERÊNCIAS

Ajmani, G.S.; Goodwin, D.; Marsh, K.; Fairbrother, D.H.; Schwab, K.J.; Jacangelo, J.G.; Huang, H. (2012) Modification of low-pressure membranes with carbon nanotube layers for fouling control, *Water Res.* 46:5645–5654.

A.K. Kota, G. Kwon, W. Choi, J.M. Mabry, A. Tuteja, Hygro-responsive membranes for effective oil–water separation, *Nat. Commun.* 3 (2012) 1025.

Alwadani, M.S. (2009) Characterization and Rheology of water-in-oil emulsion from deepwater fields. UMI 1486021.

Bakke, T.; Klungsøyr, J.; Sanni, S. (2013) Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. *Marine Environmental Research* 92:154-169.

Bhardqaj, A.; Hertland, S. (1994) Effect of demulsification of water in crude oil emulsions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33:1271.

Bolster, R.N.; Little, R.C. (1980) Chemical demulsification of seawater in residual oil emulsions, *Environ. Int.* 3:163.

De Carvalho, R.G; Kruk. S, N.; Kawashi, E.Y.; De Queiroz. B, P.I. (2019) A test method for determining the oil concentration in water samples contaminated with oil and grease. *ABES* 515-523.

Daltin, D. (2012) *Tensoativos: Química, propriedades e aplicações*. Editora Blucher. São Paulo, 2012.

De La Hoz, A., Diaz-Ortiz, Á., Moreno, A. *Chem. Soc. Rev.*, 34, 164-178, 2005.

Del Colle, R.; Longo, E.; Fontes S.R. (2007) Demulsification of water/sunflower oil emulsions by a tangential filtration process using chemically impregnated ceramic tubes/ *Journal of Membrane Science* 289 58–66.

Ebrahimi, M.; Willershausen, D.; Ashaghi, K.S.; Engeli, L.; Placido, L.; Mund, P.; Bolduan, P.; Czermak, P. (2010) Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment. *Desalination* 250:991-996.

Evdokimov, I.N. (2014) Microwave treatment of crude oil emulsions: Effects of water content. *Sci.* 115: 24-30.

Eray, E.; Candelario, V. M.; Boffa, V.; Safafar H.; Østedgaard-Munck, D.M.; Zahrtmann, N.; Kadrispahic, H.; Jørgensen, M.K. (2021) A roadmap for the development and applications of silicon carbide membranes for liquid filtration: Recent advancements, challenges, and perspectives, *Chem. Eng. J.* 414, 128826.

Fini, A., Breccia, A. *Pure Appl. Chem.*, 71, 573-579, 1999.

Field, R.W; Wu, D; Howell, J.A; Gupta, B.B (1995) Critical flux for microfiltration fouling. *Journal of Membrane Science*, v.100, p. 259-272, 1995.

Fortuny, M., Oliveira, C.B.Z., Melo, R.L.F.V., Nele, M., Coutinho, R.C.C., Santos, A.F., *Energy & Fuels*, 21(3), 1358-1364, 2007.

Fortuny, M.; Ramos, A. L.; Dariva, C.; Egues, S.S.; Santos, A.F. (2008) Principais aplicações das micro-ondas na produção e refino de petróleo. *Quim. Nova*, v.31, n.06, 1553-1561, 2008.

Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L., Rousell, J. (1986) *Tetrahedron Lett.*, 27, 279-282.

Giguere, R. J., Bray, T. L., Duncan, S. M., Majetich, G. (1986) *Tetrahedron Lett.*, 27, 4945-4948.

Hahn, A.U.; Vold, R.D. (1975) The kinetics and mechanism of ultracentrifugal demulsification, *J. Colloid Interface Sci.* 51:133.

Henriques, J. D. D. O. et al. (2017) Thermal treatment of clay-based ceramic membranes for microfiltration of *Acutodesmus obliquus*, *Applied Clay Science*, v. 150, p. 217-224. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.025>.

Judd, S.; Qiblawey, H.; Al-Marri, M.; Clarkin, C.; Watson, S.; Ahmed, A.; Bach, S. (2014) The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. *Separation and Purification Technology* 134:241-246.

Kokal, S. (2002) Crude oil emulsion: A state of art review. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 77497 Santo Antonio, Texas, USA, 29 September - 2 October 2002.

Kovaleva, L.; Zinnatullin, R.; Musin, A.; Gabdrafikov, A.; Sultanguzhin, R.; Kireev, V. (2021) Influence of radio-frequency and microwave electromagnetic treatment on water-in-oil emulsion separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.614, 126-081.

Leite, J. C. S. (2021) Desenvolvimento de processo de pirólise de biomassa assistido por micro-ondas : montagem, controle e análise de variáveis. Dissertação de Mestrado, PPGEQ/UFPR.

Lesak, G. V. G.; Xavier, L.A.; Oliveira, T. V.; Fontana, E.; Santos, A.F.; Cardoso, V.L.; Vieira, R.B. (2022) Enhancement of pozzolanic clay ceramic membrane properties by niobium pentoxide and titanium dioxide addition: Characterization and

application in oil-in-water emulsion microfiltration, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 217, p. 110892.

Lin, C.; He, G.; Li, X.; Peng, L.; Dong, C.; Gu, S.; Xiao, G. (2007) Freeze/thaw induced demulsification of water-in-oil emulsions with loosely packed droplets, *Sep. Purif. Technol.* 56:175.

Loupy, A., Perreux, L., Liagre, M., Burle, K., Moneuse, M., *Pure Appl. Chem.*, 73, 161-166, 2001.

Martinez-Palou, R.; Cerón-Camacho, R.; Chávez, B.; Vallejo, A. A.; Villanueva-Negrete, D.; Castellanos, J.; Karamath, J.; Reyes, J.; Aburto, J.; (2013) Demulsification of heavy crude oil-in-water emulsions: A comparative study between microwave and thermal heating. *Fuel*, v.113. p. 407-414.

Melo, W.; Lesak, G. V. G.; Oliveira, T. V.; Voll, F.A.P.; Santos, A.F.; Vieira, R.B. (2022) Microfiltration of Oil-in-water Emulsion Using Modified Ceramic Membrane: Surface Properties, Membrane Resistance, Critical Flux, and Cake Behavior. *MATERIALS RESEARCH*. 1,5240, v.25, p.1 – 8.

Menéndez, J. A.; Arenillas, A.; Fidalgo, B.; Fernández, Y.; Zubizarreta, L.; Calvo, E. G.; Bermúdez, J. M. (2010) Microwave heating processes involving carbon materials, *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1-126.

Miklavc, A. *Chem. Phys. Chem.* 8/9, 552-555, 2001.

Nabi, N.; Aimar, P.; Meireles, M. (2000) Ultrafiltration of an olive oil emulsion stabilized by an anionic surfactant, *J. Memb. Sci.* 166 177–188.

Nagoya, J.P (2022) Estabilidade de emulsões água-em-óleo em função de tempo e salinidade. Rio de Janeiro: Projeto de Graduação Departamento de Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2022.

Poli, A.; Sfeir, R.; Santos, A.F.; Jacob, M.; Baldony-Andrey, P.; Batiot-Dupeyrat, C.; Teychene, B. (2022) Backwashable dynamic membrane made of anchored CNT on SiC microfiltration membranes applied to oil in water emulsion filtration, *Separation and Purification Technology*, v. 278, p. 119566.

Rajakovi, V.; Skala, D. (2006) Separation of water-in-oil emulsions by freeze/thaw method and microwave radiation, *Sep. Purif. Technol.* 49:192.

Resolução CONAMA n° 393, de 08 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo

e gás natural, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/>. (Acesso em 30/06/2024).

Salager, J. L. (2000) Emulsion Phase Inversion Phenomena. In: Sjoblom, J. Emulsion and Emulsion Stability. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

Sanseverino, A. M., Quím. Nova, 25, 660-667, 2002.

Santos, D.; da Rocha, Eloá. C.L.; Santos, Robson. L.M.; Cancelas, Aaron. J.; Franceschi, Elton; Santos, A.F.; Fortuny, M.; Dariva, Claudio. (2017) Demulsification of water-in-crude oil emulsions using single mode and multimode microwave irradiation Separation and Purification Technology 189, 347-356.

Saththasivam, J.; Yiming, W.; Wang, K.; Jin, J.; Liu, Z. A Novel Architecture for Carbon Nanotube Membranes towards Fast and Efficient Oil/water Separation. Nature, 8, 7418-7424, 2018.

Schramm, L.L. (2006) Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry; 1 ed. Cambridge: Cambridge University Press 2000.

Silva, C. E. F.; Bertucco, A. (2018). Severity Factor as an Efficient Control Parameter to Predict Biomass Solubilization and Saccharification During Acid Hydrolysis of Microalgal Biomass. Bioenerg. Res. 11, 491–504.

Tirmizi, N.P.; Raghuraman, B.; Wienck, J. (1992) Demulsification of water/oil/solid emulsions by hollow-fiber membranes, AIChE J. 42:1.

Tran, D.; Thieffry, G.; Jacob, M.; Batiot-Dupeyrat, C. & Teychene, B. (2015) Modification of tubular ceramic membranes with carbon nanotubes using catalytic chemical vapor deposition. Water Science and Technology 72, 1404–1410.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. (2013) Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low-cost ceramic membranes. Desalination, v. 320, p. 86-95, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.018>.

X, Yin.; Y, He.; H, Li. (2021) One-step in-situ fabrication of carbon nanotube/stainless steel mesh membrane with excellent anti-fouling properties for effective gravity-driven filtration of oil-in-water emulsions. Journal of Colloid and Interface Science, v.592, p, 87-94, 2021.

Wang, P.; Xu, N.; Shi, J. (2000) A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion

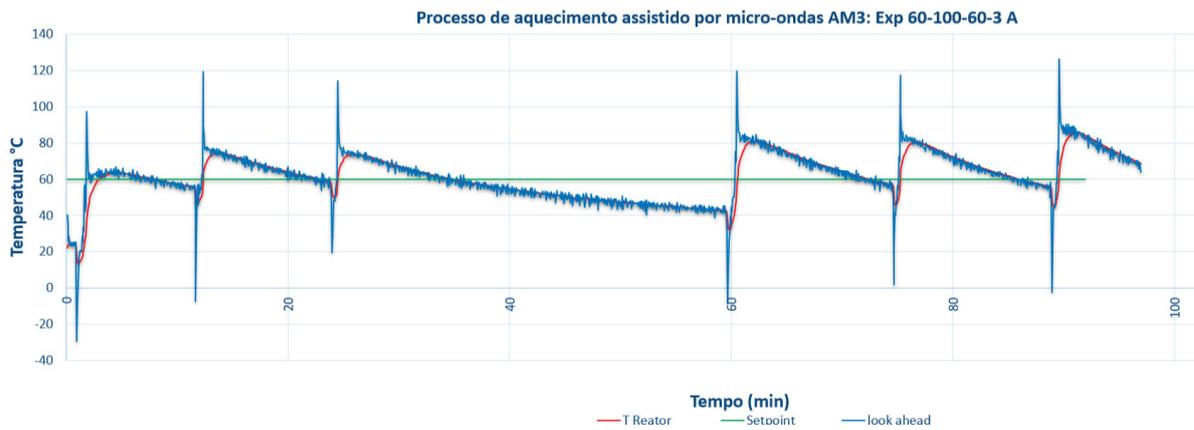
Zhong, Y.; Siya, L.; Yaochuan, Y.; Xuelun, Z. (1987) An investigation into the breaking down of water-in-oil type emulsions by means of pulsed voltage, Desalination 62:323

ANEXO 1. FICHA TÉCNICA MICRO-ONDAS PANASONIC NN-G43B

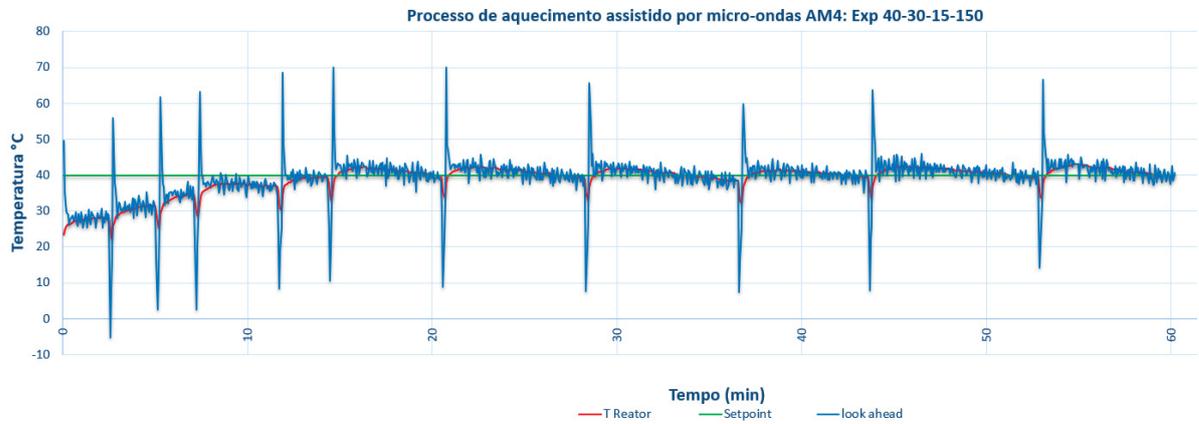
Especificações Técnicas

Modelo	NN-G43 B		
Tensão de alimentação	NN-G43 BH 120V, AC, 60Hz NN-G43 BK 220V, AC, 60Hz		
Consumo de energia	Microondas	1.400W	
	Resistência	1.120W	
Potência útil de cozimento	Microondas (NORMA IEC 705-88)	800W	
	Resistência	1.100W	
Frequência de operação de microondas	2.450 MHz		
Temporizador	99 minutos e 99 segundos		
Capacidade interna	20 litros		
Peso aproximado (sem embalagem)	12,6 kg		
Dimensões: externas (A x L x P)	282 x 486 x 359 mm		
Cor	Branca		

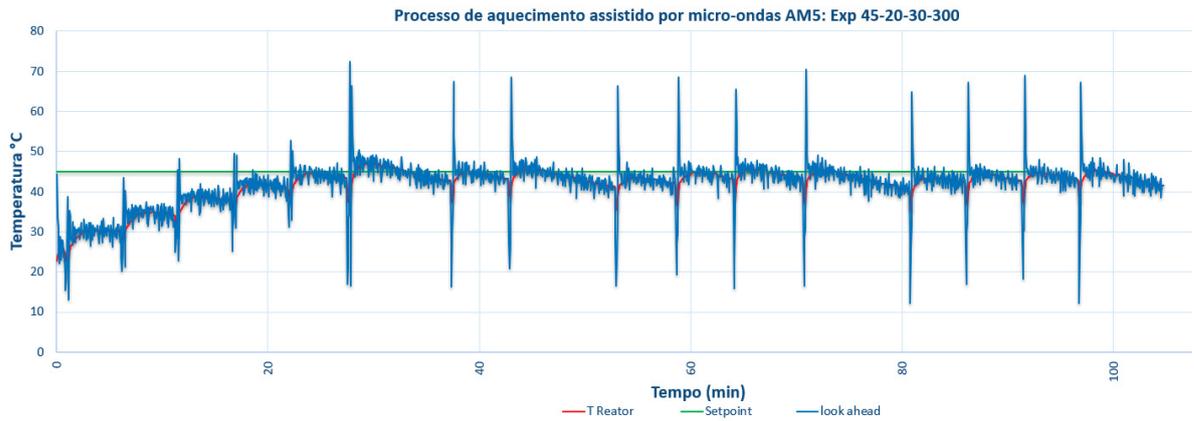
ANEXO 2. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM3



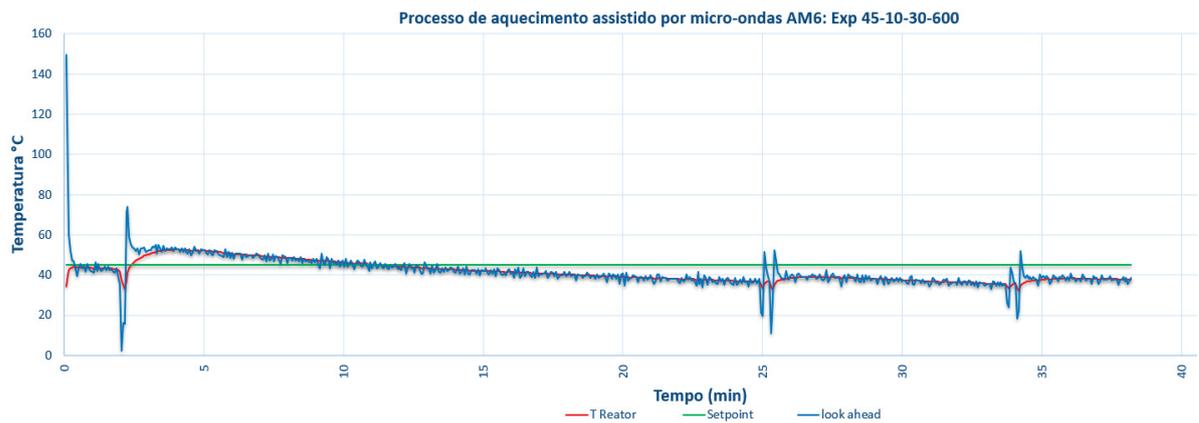
ANEXO 3. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM4



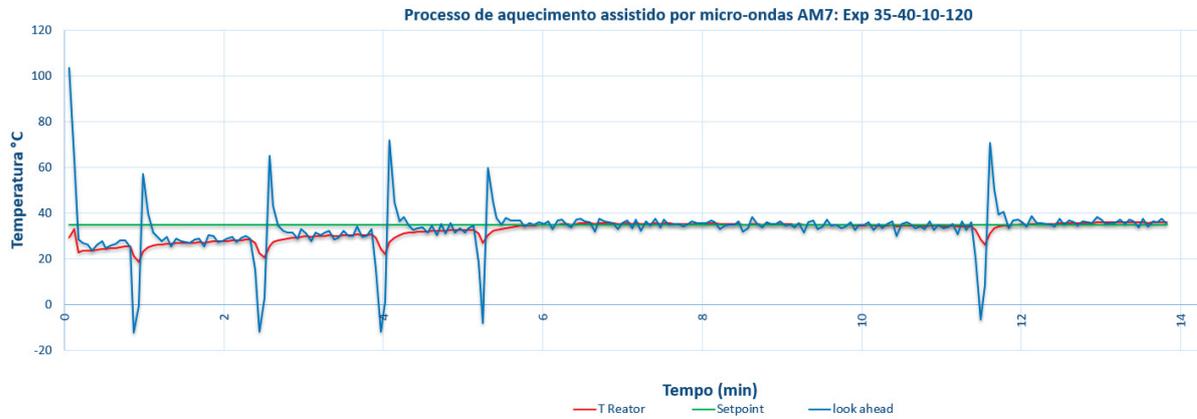
ANEXO 4. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM5



ANEXO 5. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM6



ANEXO 6. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM7



ANEXO 7. MONITORAMENTO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE AQUECIMENTO POR MICRO-ONDAS AM8

