



IBP1173_06

OBTENÇÃO DE MEMBRANAS DE ALUMINA E SUA APLICAÇÃO NO TRATAMENTO ÓLEO/ÁGUA

Divanira F. Maia¹, Lucianna Gama², Ana C.F.M.Costa², Helio L.Lira²

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi obter membranas de alumina para utilizá-las no tratamento óleo/água. Desta forma, foram obtidas, pelo processo de extrusão, membranas tubulares de alumina. Foram obtidos dois tipos de membranas de alumina, uma denominada Tipo 1 e outra denominada de Tipo 2. A membrana de alumina Tipo 1 foi obtida com alumina S4G moída e a Tipo 2 com alumina calcinada APC não moída, passada em malha ABNT nº 100 e retida em malha ABNT nº 200. As membranas foram testadas em escala de laboratório no processo de separação óleo/água utilizando efluentes sintéticos. Neste teste, foi analisada a capacidade de separação e a permeabilidade. As membranas também foram caracterizadas através de MEV e porosimetria de mercúrio. Os resultados mostraram a ausência de trincas nas membranas, diâmetro médio de poros de 0,76 µm e de 15,48µm para as membranas Tipo 1 e Tipo 2, respectivamente. A concentração máxima de óleo no permeado foi de 5,55ppm e 6,55ppm com eficiências mínimas de 97,5% e de 93,8% para as membranas Tipo 1 e Tipo 2 respectivamente. Vale salientar que a membrana de alumina Tipo 2 apresentou, em média, um fluxo 40 vezes maior que a membrana de alumina Tipo 1.

Abstract

The aim of this work is to obtain alumina membranes to be used in the oil/water treatment. In this way, it was prepared, by extrusion process, tubular alumina membranes. It was studied two type of alumina membrane, called type 1 and type 2. The membrane type 1 was made with milled alumina S4G and the type 2 with calcined alumina APC, passed in a sieve ABNT nº 100 and retained in a sieve nº 200. The membranes were tested in a laboratory scale oil/water separation process using synthetic effluent. It was analyzed the separation capacity and the permeability of the membranes. Also the membranes were characterized by SEM and mercury porosimetry. The results showed membranes free of defects and pore size of 0.76µm and 15.48µm for the membranes type 1 and type 2, respectively. The maximum concentration of oil in the permeate were 5.55ppm and 6.55ppm, with minimum selectivity of 97.5% and 93.8% for the membrane type 1 and type 2, respectively. It may be detached that the alumina membrane type 2 presented a flux 40 times greater than the alumina membrane type 1.

1. Introdução

Um dos grandes problemas da indústria do petróleo é a presença de óleo na água produzida, formando emulsões durante o percurso do óleo e da água do reservatório até a superfície (Revista Ciência Hoje, 2003). Estas emulsões apresentam maior ou menor estabilidade em função principalmente do regime de fluxo e da presença de agentes emulsificantes que impedem a coalescência das gotículas de água (Thomas, 2001).

Na reinjeção em poços, a água contaminada causa problemas de entupimentos na rocha reservatório, prejudicando o fluxo do óleo até a superfície. O descarte de grandes volumes de água produzida que contém, em sua composição, gotículas de óleo emulsionado gera grande poluição e impacto ambiental.

¹ MSc, Engenheira de Materiais - Bolsista ANP (PRH 25)

² Universidade Federal de Campina Grande/CCT/DEMa

O tratamento da água produzida é de grande importância para que as empresas petrolíferas se enquadrem na legislação ambiental brasileira, CONAMA 20/86, a qual determina que o teor máximo de óleos e graxas (TOG) para a água de descarte seja de 20mg/l e também a fim de recuperar parte do óleo emulsionado e tornar a água apropriada para a reinjeção (Oliveira, 2000).

Os processos convencionais utilizados no tratamento da água que apresentam eficiência na separação são de custos elevados. Por outro lado, aqueles que se apresentam como economicamente viáveis não apresentam boa eficiência de separação e produzem grandes quantidades de lama que necessitam também de tratamento. Visando solucionar este desafio entre eficiência e custo, uma nova opção para se enfrentar este desafio é as membranas cerâmicas que apresentam propriedades essenciais para filtração, tais como inércia química, estabilidade biológica e resistência a altas temperaturas (Bhave, 1991; Cot, 1991; Burgraff et al, 1996).

A aplicabilidade de uma membrana é função do seu tamanho médio de poros, assim para microfiltração o diâmetro médio dos poros deve estar compreendido entre 0,1 e 10µm, para ultrafiltração devem apresentar diâmetro entre 0,001 e 0,1µm sendo que membranas de microfiltração e ultrafiltração são adequadas a separação óleo/água (Habert, 1997).

Assim, o objetivo deste trabalho consiste na preparação de membranas de alumina visando a sua utilização no processo de separação óleo/água.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materials

Neste trabalho foram obtidos dois tipos de membranas de alumina, a primeira denominada Tipo 1 e a segunda denominada de Tipo 2. A membrana de alumina Tipo 1 foi obtida com alumina S4G moída e a Tipo 2 com alumina calcinada APC não moída, passada em malha ABNT nº 100 e retida em malha ABNT nº 200. As aluminas utilizadas foram provenientes da ALCOA. Foram utilizados Bentonita chocolate – proveniente de Boa Vista – PB, Amido solúvel P.A fornecido pela Nuclear, 99,6% de pureza e Óleo Diesel comercial como auxiliares de processamento.

2.2. Métodos

A alumina e a bentonita foram misturadas manualmente. O amido dissolvido previamente na água foi adicionado à mistura. As proporções mássicas (%) de alumina:amido:bentonita:óleo diesel:água utilizadas foram: 73,0:3,6:7,4:3,0:16,0 e 59,6:5,7:7,3:6,23:0 para as membranas de alumina Tipo 1 e Tipo 2 respectivamente. A massa obtida foi homogeneizada em um misturador. Após este processo, o restante de água foi adicionado e misturado manualmente até se obter uma massa plástica e acondicionada em sacos plásticos fechados para manter a umidade. Após 02 dias de repouso, a massa foi conformada por extrusão. Após secagem, por 24 horas em atmosfera úmida, as membranas tubulares Tipo 1 e Tipo 2 obtidos foram sinterizadas a 1200°C e 1300°C respectivamente.

3. Resultados e Discussão

As membranas tubulares Tipo 1 e Tipo 2 foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para avaliar as características superficiais tais como existência de trincas, homogeneidade e presença de poros. As micrografias podem ser vistas na Figura 1

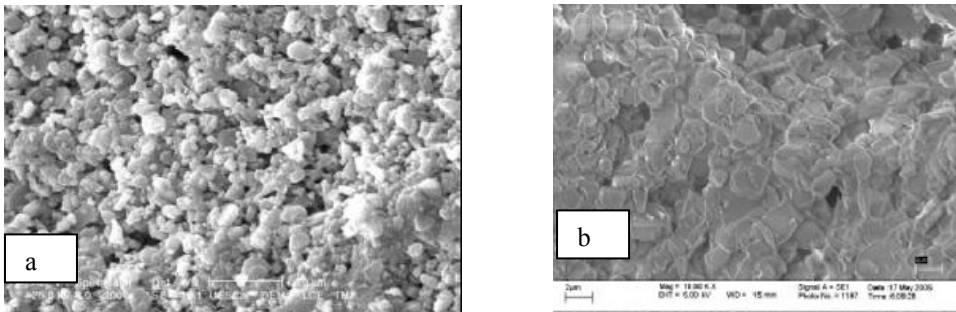


Figura.1 Micrografia com aumento de 10000X da (a) membrana de alumina tipo 1 e (b) da membrana de alumina tipo 2.

Assim, por meio da Figura 1 podemos observar que as membranas Tipo 1 e Tipo 2 apresentam superfície homogênea, com poros distribuídos e ausência de trincas, estas características as tornam apropriadas para utilização em

processos de separação. É possível observar também que a membrana tipo 2 é formada por grãos comparativamente maiores em relação à membrana tipo 1. Este resultado já era esperado pois a alumina usada para confeccionar a membrana tipo 2 apresentava uma granulometria maior. Desta forma, podemos esperar uma maior permeabilidade da membrana tipo 2, uma vez que o tamanho dos poros da membrana é função do tamanho das partículas do material com o qual foi feita.

Para determinar a porosidade, o tamanho e a distribuição de tamanho dos poros da membrana de alumina Tipo 1 e Tipo 2 foram realizados ensaios de caracterização de porosimetria de mercúrio. Os resultados podem ser observados por meio das Figuras 2 e 3.

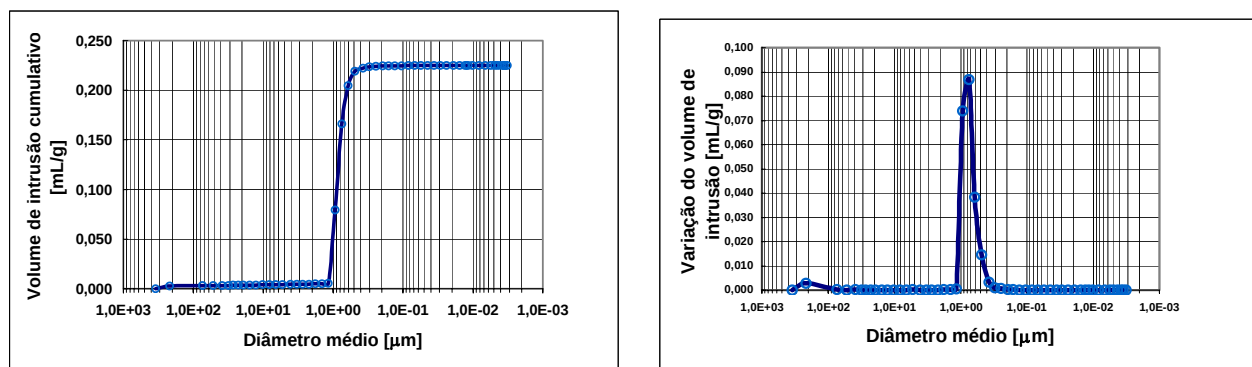


Figura 2 – (a) Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão e (b) Distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de Hg para a membrana tubular de alumina tipo 1

Por meio da Figura 2 podemos observar que a membrana Tipo 1 é monomodal, com diâmetro médio de poros em torno de $0,76\mu\text{m}$ que corresponde a aproximadamente 100% do volume específico total intrudido. Desta forma, esta membrana pode ser classificada como membrana de microfiltração e em virtude de sua estreita faixa de distribuição de tamanho de poros é muito provável que tal membrana tenha alta permeseletividade.

A Figura 3 apresenta o diâmetro médio e a distribuição de tamanho de poros para a membrana Tipo 2.

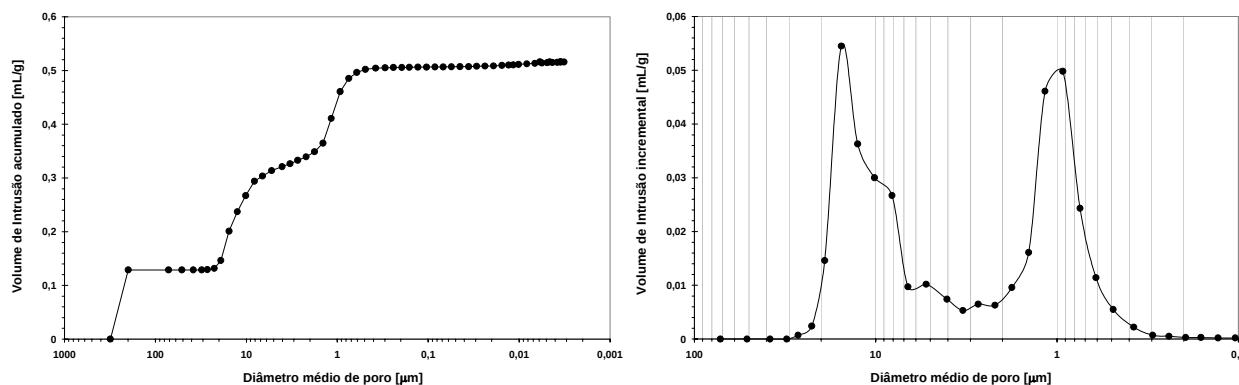


Figura 3 (a) Diâmetro médio de poros em função do volume de intrusão acumulado e (b) Distribuição de tamanho médio de poros em função da variação do volume de intrusão de Hg para a membrana de alumina tubular tipo 2.

Por meio da Figura 3 podemos observar que a membrana Tipo 2 obtida é do tipo bimodal, com duas faixas de diâmetros de poros, uma com diâmetro médio em torno de $15\mu\text{m}$ que corresponde a aproximadamente 40% do volume específico total intrudido e outra com diâmetro médio em torno de $0,05\mu\text{m}$ que corresponde a aproximadamente 39% do volume específico total intrudido, existindo também poros distribuídos entre 1 e 10 μm numa quantidade bem inferior. A primeira faixa de diâmetro médio de aproximadamente 15 μm deve-se aos poros intergranulares formado entre os agregados de alumina resultantes do processo de calcinação, a segunda faixa com diâmetro médio de $0,05\mu\text{m}$ deve-se a poros intragranulares dos grãos de alumina.

A porosidade das membranas obtida por meio dos dados de porosimetria de mercúrio foram de 45,45% e 65,32% para as membranas Tipo 1 e Tipo 2 respectivamente. O valor de porosidade superior da membrana Tipo 2 se deve possivelmente ao tamanho de poros maiores e também a porosidade intragranular desta membrana.

Além destas características morfológicas é primordial a medida da permeabilidade da membrana. É interessante que a membrana apresente altos valores de permeabilidade para que o processo de separação apresente fluxo alto. Com esta finalidade foi determinada, em escala de laboratório, a permeabilidade a água pura para as membranas tubulares Tipo 1 e Tipo 2. O resultado pode ser observado na Figura 4.

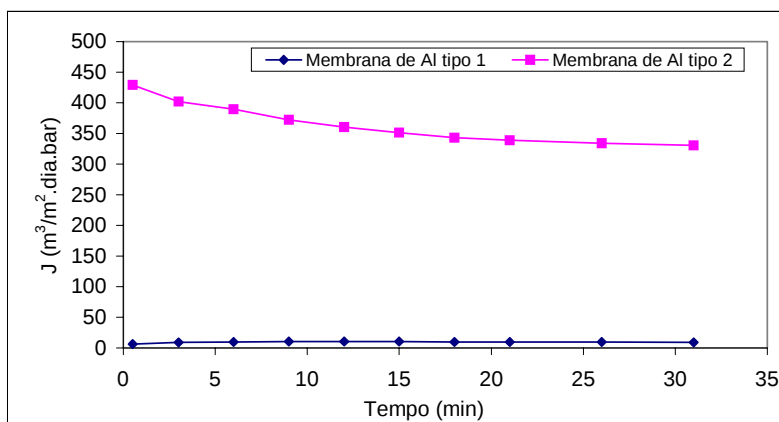


Figura 4: permeabilidade a água pura para as membranas de alumina Tipo 1 e Tipo 2.

Por meio da Figura 4 podemos observar que o fluxo da membrana de alumina Tipo 1 atinge um máximo de aproximadamente $20 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}.\text{bar}$ sendo que o fluxo da membrana de alumina tipo 2 é muito superior ao fluxo da membrana tipo 1 sendo em média 40 vezes maior. Considerando a produção diária de água a ser tratada do campo de Guamaré como exemplo, calculamos que para tratar 60.000 m^3 de água produzida diariamente seria necessário aproximadamente 3.000 m^2 de área de membrana alumina Tipo 1 e 75 m^2 de área de membrana alumina Tipo 2 para tratar toda a água, sem haver necessidade de armazenamento de água contaminada. Em campos terrestres e principalmente campos marítimos, onde não se dispõe de muito espaço físico, equipamentos mais compactos e com maior capacidade de separação são mais interessantes, assim membranas com fluxos mais altos e que também sejam eficientes no processo de separação óleo/água tornam-se muito mais atrativas.

O permeado foi analisado quanto ao teor de óleo, o resultado pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de concentração de óleo no permeado (C1) e o coeficiente de rejeição calculado para as membranas de alumina tipo 1 e Tipo 2, usando emulsão sintética com concentrações (C0) de 100, 200, 500 e 1000 ppm e efluente natural de Mossoró com concentração de 374,4 ppm.

Membrana	C0 (ppm)	C1 (ppm)	Rendimento (%)
membrana de alumina tipo 1	100	2,55	97,45
	200	1,9	99,05
	500	2,62	99,48
	1000	5,55	99,45
	Efluente Natural	2,43	99,35
membrana de alumina tipo 2	100	6,2	93,8
	200	4,55	97,73
	500	6,55	98,73
	1000	4,85	99,52
	Efluente Natural	4,93	98,68

Com os dados da tabela 2 foram plotados os gráficos da concentração de óleo na alimentação (C_0) versus a concentração de óleo no permeado (C_1) e da concentração de óleo na alimentação versus rendimento, tais gráficos podem ser observados nas Figuras 5 e 6 respectivamente.

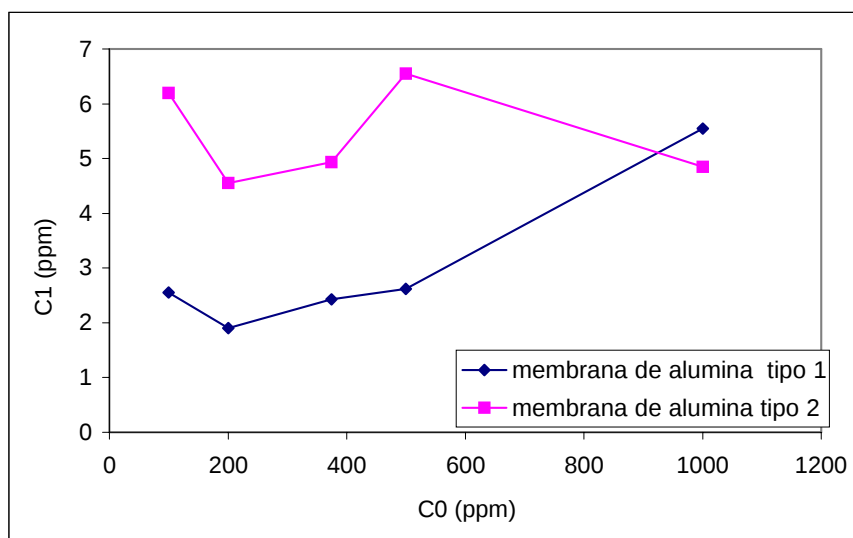


Figura 5. Concentração de óleo no permeado em função da concentração de óleo na alimentação para as membranas de alumina tipo 1 e tipo 2 para o processo de separação óleo/água com concentração de óleo na emulsão sintética de 100, 200, 500 e 1000 ppm e usando efluente natural com 374,4 ppm de óleo na emulsão, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

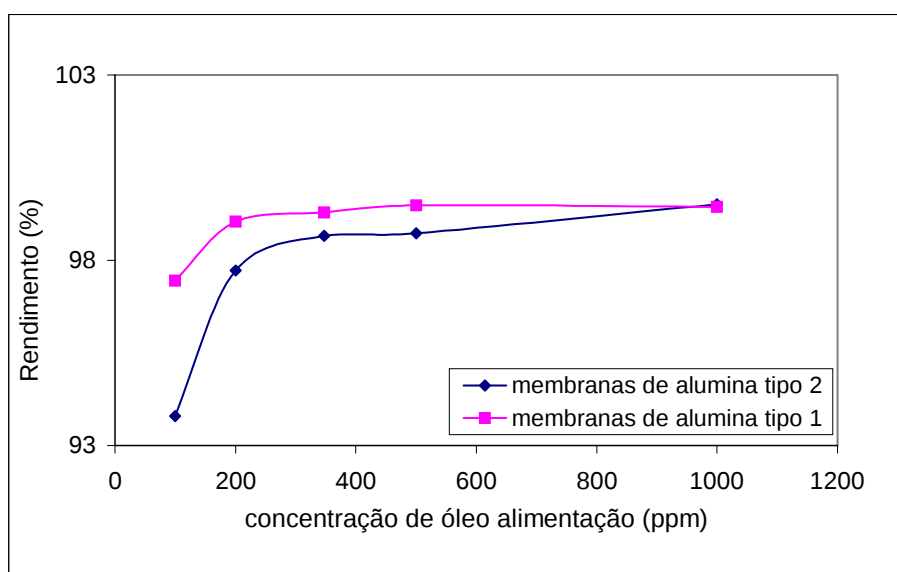


Figura 6 Rendimento em porcentagem para as membranas de alumina tipo 1 e tipo 2 para o processo de separação óleo/água com concentração de óleo na emulsão sintética de 100, 200, 500 e 1000 ppm e usando efluente natural com 374,4 ppm de óleo na emulsão, a temperatura de 25°C e pressão de 1 bar.

A partir dos dados da Tabela 2 e da Figura 6 podemos observar que todas as membranas testadas apresentaram boa eficiência no processo de separação óleo/água. A quantidade de óleo no permeado foi, em todos os casos, menor do que 7 ppm, portanto o efluente tratado estaria dentro das especificações da legislação brasileira, CONAMA 20/86 que determina que o teor máximo de óleos e graxas na água de descarte seja de no máximo 20ppm.

Por meio da Figura 6 foi possível observar que a concentração de óleo no permeado aumentou com a concentração de óleo na alimentação para a membrana de alumina tipo 1, porém para a membrana de alumina tipo 2 a

concentração de óleo no permeado não apresentou variação significativa com a concentração de óleo no permeado. Segundo Mueller (1997) a resistência principal da membrana é ocasionada pela contaminação na superfície e nos poros da membrana e não pela membrana em si e neste trabalho observamos que houve realmente maior contaminação na membrana de alumina tipo 2 que foi atribuída a sua maior rugosidade superficial. Isto mostra que a eficiência de filtração da membrana de alumina tipo 2 foi controlada pela camada de óleo que impregna a sua superfície.

Por meio da Figura 6 foi possível também observar que o diâmetro dos poros da membrana influi na sua capacidade de separação, assim sendo a membrana de alumina tipo 1, que tem poros menores, apresentou a menor quantidade de óleo no permeado.

Em termos de utilização na separação óleo/água nos campos de petróleo em que o valor da concentração de óleo no permeado para água de injeção deve ser de aproximadamente 5ppm (dado observado no Campo de Guamaré, em visita feita em maio de 2005), podemos observar que a água tratada utilizando as membranas Tipo 1 e Tipo 2 se encaixam nesta especificação.

4. Conclusão

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que no processo de separação óleo/água as membranas de alumina mostraram grande eficiência em termos de separação, e apresentaram excelentes valores de seletividade demonstrada pelo alto rendimento no processo de separação óleo/água. Em termos de concentração de óleo, todos os permeados apresentaram concentração de óleo abaixo de 7ppm, ficando dentro das especificações de uso para injeção em poços e também para descarte.

A membrana de alumina tipo 1, embora eficiente em termos de separação apresenta fluxo muito baixo. Vale salientar que a membrana de alumina tipo 2 apresentou um fluxo 40 vezes maior, em média, que a membrana de alumina tipo 1, sendo também eficiente no tratamento da água produzida. Assim para as membranas estudadas a que reúne melhor eficiência em termos de fluxo e de separação é a membrana de alumina tipo 2.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP, a FINEP, ao MCT-Brasil pelo apoio financeiro.

8. Referências

- BHAVE R.R., *Inorganic Membranes-Synthesis, Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- BURGGAFF, A. J. e COT, L. *Fundamentals of Inorganic Science and Technology*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1996.
- COT, L., *Les Membranes Inorganique: Une Nouvelle Classe de Materiaux Céramique*, J. Chim Phys, 88, p. 2083 - 2095, 1991.
- HABERT, A. C. ; BORGES, C. P. ; NÓBREGA, R. – *Processos de Separação com Membranas*, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1997.
- HSIEH, H. P., *Inorganic Membranes for Separation and reaction*, Elsevier Science B.V., USA, 1996.
- MUELLER, J.; YANVEY, C.; DAVIS, R. H.; *Crossflow microfiltration of oily water*, Journal of Membrane Science, nº129, p. 221-235, USA, 1997.
- OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. - *Remoção dos Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Atividade de Produção no Mar*, Bol. Técnico da Petrobrás, 43(2):129-136, Rio de Janeiro, 2000.
- REVISTA CIÊNCIA HOJE – *Mistura Indesejável*, Vol nº 32, nº 191, março de 2003.
- SOUZA FILHO, J. E. – *Processamento Primário de Fluidos: Separação e Tratamento*, notas de aula, Petrobrás, Salvador, 2002.
- THOMAS, J. P. *et al* *Fundamentos de Engenharia do Petróleo*, Ed. Interciência : Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001.
- WANG, P. ; XU, N. ; SHI, J. *A Pilot Study of the Treatment of a Waste Rolling Emulsion using Microfiltration Membranes*, Journal of Membrane Science 173, 159-166, China 2000.