UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

SILVIO EDEGAR WESCHENFELDER

APLICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA EM UNIDADES MARÍTIMAS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

RIO DE JANEIRO
2015

Silvio Edegar Weschenfelder

APLICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA EM UNIDADES MARÍTIMAS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Juacyara Carbonelli Campos
Cristiano Piacsek Borges

RIO DE JANEIRO

2015

Weschenfelder, Silvio Edegar

Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo / Silvio Edegar Weschenfelder. – 2015.

247 f.: il.

Orientadores: Juacyara Carbonelli Campos e Cristiano Piacsek Borges

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

1. Reúso. 2. Regeneração. 3. Escala Piloto. 4. Ensaios de Longa Duração. 5. Avaliação Técnico-Econômica. I. Weschenfelder, Silvio Edegar. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. III. Aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo.

APLICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA EM UNIDADES MARÍTIMAS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Silvio Edegar Weschenfelder

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DO PROGRAMA DE TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Examinada por:

Profa. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc.
EQ/UFRJ (Orientadora)

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.
COPPE/UFRJ (Orientador)

Prof. José Carlos Mierzwa, D.Sc.
POLI/USP

Marcel Vasconcelos Melo, D.Sc.
CENPES/PETROBRAS

Prof. Ladimir José de Carvalho, D.Sc.
EQ/UFRJ

Profa. Magali Christe Cammarota, D.Sc.
TPQBq/EQ/ UFRJ

Profa. Fabiana Valeria da Fonseca, D.Sc.
TPQBq/EQ/UFRJ

Rio de Janeiro

Setembro de 2015

DEDICATÓRIA

À minha mãe.

Agradecimentos

Eis que chegou o momento de expressar sinceros agradecimentos aos familiares e amigos. Quero expressar meus agradecimentos também a cada uma das pessoas especiais:

À Profa. Juacyara Carbonelli Campos, pelo apoio e pelas valiosas contribuições para o trabalho. Obrigado pela orientação e bom humor constante. Acima de tudo, obrigado por me acompanhar nesta jornada e por estimular o meu interesse pelo conhecimento.

Ao Prof. Cristiano Piacsek Borges, por quem tenho profunda admiração profissional, por me mostrar as possibilidades de expansão e de transformação, bem como os diversos caminhos e singularidades deste trabalho. Agradeço pelo privilégio da sua orientação, pelas oportunidades de aprendizagem ao longo destes anos de convívio.

Ao Marcel Vasconcelo Melo, Gerente de Tecnologias e Tratamento e Reúso de Águas, do Centro de Pesquisas da Petrobras, obrigado por todo o apoio que recebi para concretizar este projeto.

Às estagiárias Ana e Mariana pelo auxílio na realização dos experimentos. Particularmente à Meliza pela significativa contribuição na revisão do trabalho e na construção das imagens dos equipamentos.

Ao amigo Rafael, exemplo de dedicação e seriedade, pela sua amizade e pelos seus conselhos.

Aos colegas de trabalho da Petrobras: Ana Maria, Michelle, Byron, Marcos Leite, Marcos Dantas, Sara, Michelle, Júnior, Nei e Norma, obrigado pelo apoio nas diversas etapas experimentais; à Helga, Priscilla, Rossana, Cristina e Gláucia, obrigado pelas palavras de apoio e de incentivo.

"A vida é aquilo que acontece enquanto você está planejando o seu futuro".

John Lennon

RESUMO

A adequação ao reúso da corrente de água produzida em plataformas marítimas de produção de petróleo, visando à injeção em reservatórios com baixa permeabilidade, bastante comuns no território nacional, dificilmente é atingida pelos sistemas convencionais de tratamento da água produzida, os quais envolvem tipicamente hidrociclones e flotadores. A adesão sistemática a essa estratégia trouxe limites severos ao reúso da água produzida, principalmente para fins cujos requisitos de qualidade sejam mais restritivos, como a reinjeção em reservatórios de petróleo. Nesse trabalho, foram realizadas diversas avaliações tecno-econômicas com o propósito de se qualificar a tecnologia de separação por membranas cerâmicas em substituição aos sistemas convencionais de modo a viabilizar o reúso. Nos experimentos em escala de laboratório e piloto, foi realizado um estudo paramétrico com amostras sintéticas a fim de se reproduzir, considerando as condições operacionais, diferentes cenários de qualidade de água produzida, no intento de compará-las com amostras reais. Invariavelmente, a água tratada pelos sistemas de membranas cerâmicas apresentou concentração de óleos e graxas e de sólidos suspensos totais abaixo dos limites para reinjeção em reservatório, isto é, 5 $mg.L^{-1}$ e 1 $mg.L^{-1}$, respectivamente. Os experimentos realizados em escala piloto indicaram, adicionalmente, a estabilidade do processo em condições operacionais compatíveis com a escala industrial. Os resultados obtidos possibilitaram a inferência da viabilidade da substituição dos flotadores, recorrentemente empregados para o tratamento de água produzida, pelo sistema de filtração por membranas cerâmicas. Tomando-se essa configuração, cujo custo de investimento foi acrescido por um valor em torno de US$ 6.700.000,00, estimou-se em aproximadamente 7 anos o tempo para o capital investido ser totalmente restituído, considerando-se uma unidade com capacidade de gerar 1.500 $m^3.h^{-1}$ de efluente tratado. Além da viabilidade econômica da configuração proposta, as similaridades de massa e de espaço, verificadas por meio de estimativas preliminares, foram também indicativas da condição favorável à utilização de membranas cerâmicas.

Palavras-chave: Reúso; Regeneração; Escala Piloto; Ensaios de Longa Duração; Avaliação Técno-Econômica.

ABSTRACT

The feasibility of water reuse from oilfield produced water at offshore oil production units through reinjection into low permeability reservoirs, a quite common practice in this country, is hardly achieved by conventional produced water treatment systems, which typically involve hydrocyclones and flotation units. Systematic adherence to this strategy brought about severe limits for produced water reuse, mainly for the purposes where quality requirements are more restrictive, such as reinjection into oil reservoirs. In this work, several techno-economic evaluations were conducted in order to qualify the conventional system replacement employing the ceramic membrane separation process so that reuse becomes feasible. In bench and pilot scale experiments a parametric study was conducted with synthetic samples in order to reproduce, considering operating conditions, different produced water characteristics, in an attempt to compare them with real samples. Invariably, the produced water treated by ceramic membranes presented oil and grease and suspended solids content lower than the limits required for reinjection into the restrictive reservoirs, i.e., 5 $mg.L^{-1}$ and 1 $mg.L^{-1}$, respectively. The pilot-scale experiments further indicated process stability under operational conditions similar to those found in industrial scale systems. The results demonstrated the feasibility of replacing flotation units, generally employed for produced water treatment, with ceramic membranes. Taking this configuration into account and the additional investment cost, estimated at US$ 6,700,000.00, it was possible to estimate that the extra cost would be recuperated in about seven years time. In addition, the proposed economic viability configuration of similar weight and footprint, verified by preliminary estimates, also indicated favorable conditions for the application of ceramic membranes for oilfield produced water treatment and reuse.

Key words: Reuse; Regeneration; Pilot Scale; Long-Term-Trial; Techno-Economic Evaluations.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 25
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 31
2.1 Água Produzida 31
2.1.1 Origem da Água Produzida 32
2.1.2 Composição da Água Produzida 34
2.1.2.1 Sólidos Dissolvidos 34
2.1.2.2 Sólidos Suspensos 36
2.1.2.3 Produtos Químicos 36
2.1.2.4 Gases Dissolvidos 36
2.1.2.5 Óleos e Graxas 37
2.1.3 Emulsões de Óleo em Água 39
2.2 Gerenciamento de Águas em Unidades Marítimas de Produção 40
2.2.1 Tratamento da Água para Injeção 44
2.2.2 Tratamento de Água Produzida 45
2.2.2.1 Legislação Ambiental 46
2.2.2.2 Processos de Tratamento de Água Produzida 46
2.2.3 Reúso 49
2.3 Processos de Separação por Membranas: Microfiltração e Ultrafiltração 50
2.3.1 Fundamentos 50
2.3.2 Polarização de Concentração e Incrustação 54
2.3.3 Modo de Operação 57
2.3.4 Avaliação da Eficiência dos PSM 59
2.3.4.1 Fluxo de Permeado 59
2.3.4.2 Índice de Rejeição 60
2.3.4.3 Recuperação de Água 61
2.3.4.4 Fator de Redução de Volume (FRV) 63
2.3.5 Transporte de Massa em Membranas Porosas 64
2.3.5.1 Modelo das Resistências em Série 66
2.3.5.2 Modelo da Camada Gel 68
2.3.5.3 Estudos Relacionados à Aplicação dos Modelos 74

2.4 Membranas Cerâmicas 75
2.4.1 Configurações 76
2.4.2 Materiais e Microestrutura 78
2.4.3 Desenvolvimento e Métodos de Fabricação 80
2.4.4 Aplicação para Efluentes Oleosos 82
2.4.5 Métodos de Limpeza da Membrana 84
3. MATERIAIS E MÉTODOS 86
3.1. Efluentes 86
3.1.1. Amostra Real 87
3.1.2. Amostras Sintéticas 88
3.1.2.1. Amostras Sintéticas: Ensaios em Escala de Bancada 90
3.1.2.2. Amostras Sintéticas: Ensaios em Planta Piloto 91
3.2. Membranas 92
3.3. Sistemas de Permeação 93
3.3.1. Sistema de Permeação: Escala de Bancada 93
3.3.2. Sistema de Permeação: Escala Piloto 96
3.4. Procedimentos Experimentais 99
3.4.1. Ensaios em Escala de Bancada 100
3.4.1.1. Etapa 1: Influência do Tamanho dos Poros da Membrana 100
3.4.1.2. Etapa 2: Avaliação do Processo de Regeneração 102
3.4.1.3. Etapa 3: Influência das Condições Operacionais 104
3.4.1.4. Etapa 4: Influência das Características do Efluente 106
3.4.2. Etapa 5: Estudo Comparativo - Amostra Real e Sintética 109
3.4.3. Ensaios em Escala Piloto 110
3.4.3.1. Etapa 6: Efeito do Emprego de Pulsos e Retrolavagem 110
3.4.3.2. Etapa 7: Ensaios de Longa Duração 111
3.5. Métodos Analíticos 112
3.5.1. Caracterização das Amostras 112
3.5.1.1. Distribuição do Tamanho de Partículas 112
3.5.1.2. Caracterização Físico-Química 113
3.5.2. Caracterização do Óleo 115
3.5.3. Avaliação da Superfície das Membranas 115

3.5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 115
3.5.3.2. Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS) 116
3.6. Estimativa de Custos do Processo 117
3.6.1. CAPEX 118
3.6.2. OPEX 119
3.6.3. Custo Total 121
3.7. Análise Técnica Preliminar 122
3.7.1. Sistemas Convencionais 122
3.7.2. Sistema Constituído por Membranas Cerâmicas 122
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 124
4.1. Caracterização dos Efluentes 124
4.1.1. Parâmetros Físico-Químicos 124
4.1.1.1. Amostra Real 125
4.1.1.2. Amostra Sintética 126
4.1.2. Distribuição do Tamanho de Partículas 126
4.2. Permeabilidade Hidráulica das Membranas 130
4.3. Ensaios em Escala de Bancada 130
4.3.1. Etapa 1: Efeito do Tamanho de Poros da Membrana 130
4.3.2. Etapa 2: Avaliação do Processo de Regeneração da Membrana 135
4.3.3. Etapa 3: Efeito das Condições Operacionais 142
4.3.4. Etapa 4: Efeito das Características do Fluido 148
4.3.5. Etapa 5: Estudo Comparativo: Efluente Real x Efluente Sintético 151
4.4. Ensaios em Escala Piloto 153
4.4.1. Etapa 6: Avaliação de Métodos de Redução de Incrustação da Membrana 153
4.4.2. Etapa 7: Avaliação em Ensaio de Longa Duração 155
4.5. Estudo Comparativo Realizado com as Escalas de Bancada e Piloto 156
4.6. Estimativa de Custos de Processo 158
4.7. Análise Técnica Preliminar 164
4.7.1. Análise Comparativa de Custos 165
4.7.2. Análise Comparativa de Massa e Espaço Requeridos para Instalação 170
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES 178
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 182

APÊNDICES 202
Apêndice A: Sólidos Produzidos 203
Apêndice B: Tecnologias para o Tratamento da Água Produzida 205
Apêndice C: Métodos de Regeneração Química 207
Apêndice D: Efluentes Oleosos Avaliados em Estudos Reportados na Literatura 208
Apêndice E: Propriedades do Petróleo Presente na Amostra de Água Produzida Real Investigada 211
Apêndice F: Membranas Cerâmicas Comercias 212
Apêndice G: Unidade Experimental de Bancada Disponibilizada pelo CEIT 214
Apêndice H: Resultados Experimentais 216
Apêndice I: Resultados Estatísticos do Modelo Empírico (DCCR/MSR) 238
Apêndice J: Considerações para a Estimativa de Massa e Área Ocupada pelo Sistema de Permeação por Membranas em Escala Industrial 242
Apêndice K: Produtos Químicos Empregados para o Tratamento da Água do Mar para Injeção (Sistema Convencional) 245
Apêndice L: Curvas de Produção de Fluidos Consideradas no Estudo 246

Lista de Figuras

Figura 1- Volumes de óleo e água gerados na produção de petróleo em função do tempo 32

Figura 2 - Esquema da disposição de camadas em um reservatório típico _____ 33

Figura 3 - Esquema de uma instalação de produção de petróleo _____ 34

Figura 4 - Histograma da distribuição de gotículas de óleo _____ 39

Figura 5 - Representação esquemática do ciclo de água envolvido no processo de produção de petróleo em unidades marítimas _____ 42

Figura 6 - Fotografia de uma plataforma de produção de petróleo marítima e imagens ilustrativas correspondentes aos módulos de tratamento _____ 43

Figura 7 - Representação de um esquema típico de tratamento de água do mar para injeção no reservatório _____ 45

Figura 8 - Representação esquemática do processamento primário de petróleo em unidades marítimas de produção de petróleo_____ 47

Figura 9 - Representação esquemática da seção transversal de diferentes morfologias de membranas_____ 51

Figura 10 - Fluxo de permeado em função do diferencial de pressão através da membrana. Correlação entre parâmetros operacionais (V_{EC}, T e Ca) e o fluxo permeado_____ 53

Figura 11 - Variação esquemática no fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização de concentração e incrustação nas operações em escoamento tangencial_ 55

Figura 12 - Métodos utilizados para redução de concentração de polarização e incrustação_ _____ 57

Figura 13 - Representação esquemática dos modos de operação _____ 58

Figura 14 - Representação esquemática de um sistema de filtração tangencial, operado em regime contínuo _____ 59

Figura 15 - Representação esquemática das principais correntes do módulo de permeação_ _____ 62

Figura 16 - Resistência à transferência de massa em PSM provocadas pela incrustação e pela concentração de polarização _____ 67

Figura 17 - Fenômeno da polarização da concentração _____ 68

Figura 18 - Fluxo de permeado em função da concentração da solução. Determinação da concentração gel e do coeficiente de transferência de massa _____ 72

Figura 19 - Representação esquemática de um elemento de membrana cerâmica com estrutura multicanal ____ 76
Figura 20 - Evolução da geometria dos elementos de membranas cerâmicas ____ 77
Figura 21 - Imagem de um elemento de membrana monolítico ____ 77
Figura 22 - Representação esquemática da composição de uma membrana assimétrica ____ 79
Figura 23 - Geometria dos poros ____ 80
Figura 24 - Evolução do custo das membranas cerâmicas e poliméricas de MF e UF ____ 81
Figura 25 - Imagem da amostra de efluente real bruto, obtida após a coleta no campo produtor de petróleo ____ 88
Figura 26 - Imagem do equipamento Ultra-Turrax ____ 91
Figura 27 - Representação esquemática da unidade de geração de efluentes oleosos ____ 91
Figura 28 - Imagem e representação esquemática da unidade de permeação em escala de bancada ____ 95
Figura 29 - Imagem externa da unidade em escala piloto ____ 96
Figura 30 - Imagem ampliada do módulo de permeação e representação esquemática da unidade em escala piloto ____ 97
Figura 31 - Imagem do vaso (módulo) e da membrana M-04 (elemento de permeação) ____ 98
Figura 32 - Etapas experimentais ____ 100
Figura 33 - Imagem do equipamento Malvern Master Sizer 3000E, empregado para determinação do tamanho de partículas ____ 113
Figura 34 - Imagem do equipamento Horiba OCMA-350, empregado para determinação da concentração de óleos e graxas ____ 114
Figura 35 - Microscópio eletrônico empregado para avaliar as superfícies das membranas ____ 116
Figura 36 - Comparação dos resultados de DTP para diferentes amostras empregadas no estudo ____ 129
Figura 37- Fluxo de permeado normalizado em função do tempo de operação para membranas com diferentes tamanhos de poros ____ 131
Figura 38 - Imagens da amostra de efluente R-01 antes e após o processo de permeação ____ 134
Figura 39 - Permeabilidade hidráulica da membrana, normalizada pelo valor obtido antes da permeação ____ 136
Figura 40 - Imagens dos cortes transversais das membranas utilizadas na avaliação ____ 137

Figura 41 - Imagem da superfície dos canais da membrana e análise elementar dos compostos depositados na membrana _____ 139
Figura 42 - Imagem do corte transversal da membrana D_____ 141
Figura 43 - Fluxo de permeado normalizado em função do tempo de operação para diferentes velocidades de escoamento do fluido _____ 142
Figura 44 - Fluxo de permeado em função do ΔP_{AM} para diferentes V_{EC}_____ 144
Figura 45 - Fluxo limite em função de C_{OG} para diferentes regimes de escoamento _____ 145
Figura 46 - Coeficiente de transferência de massa em função do regime de escoamento_ 147
Figura 47 - Fluxo permeado em função de C_S e de C_{OG} _____ 149
Figura 48 - Fluxo permeado em função da perturbação da C_{OG}, C_S e T _____ 150
Figura 49 - Evolução do fluxo de permeado obtido com a amostra real e com as amostras sintéticas_____ 152
Figura 50 - Fluxo do permeado normalizado em função do tempo de operação para as diferentes condições de pemeação _____ 153
Figura 51 - Fluxo médio de permeado (J_M) e fluxo efetivo de permeado (J_E) obtidos na unidade com diferentes procedimentos de operação _____ 154
Figura 52 - Evolução do fluxo de permeado, obtido na unidade piloto, em função do tempo _____ 156
Figura 53 - Valores referentes ao OPEX, CAPEX e CT em função do intervalo entre as limpezas químicas _____ 159
Figura 54 - Percentual relativo dos custos que compõem os valores de CAPEX e OPEX___ 163
Figura 55 - Comparação entre custos de investimento (CAPEX) para os sistemas convencionais para o tratamento de água de injeção (AI) e água produzida (AP) e o sistema de tratamento de água produzida por membranas cerâmicas, todos com capacidade de geração de efluente tratado igual a 1.500 $m^3.h^{-1}$ _____ 165
Figura 56 - Evolução da composição da água a ser injetada no reservatório _____ 168
Figura 57 - Custo operacional em função do tempo de operação da produção de petróleo, considerando o tratamento combinado de água do mar e de água produzida por membranas cerâmicas _____ 169
Figura 58 - Disposição dos módulos em uma unidade de produção de petróleo _____ 171
Figura 59 - Estimativa de massa para a configuração convencional e para a configuração proposta _____ 172

Figura 60 - Unidade industrial contendo 30 módulos de permeação elaborada com dimensões aproximadas a partir de informações técnicas de fabricantes _____ 173
Figura 61 - Disposição dos equipamentos na solução proposta (substituição dos flotadores pelo processo de separação por membranas cerâmicas) _____ 174
Figura 62 - Imagens representativas da disposição dos equipamentos das unidades de tratamento convencionais para o tratamento de água produzida (capacidade de tratamento 1.500 $m^3.h^{-1}$) _____ 175
Figura 63 - Desenhos representativos da disposição das unidades de tratamento convencionais para o tratamento da água do mar de injeção (capacidade de tratamento 2.000 $m^3.h^{-1}$) _____ 176
Figura 64 - Estimativa de área ocupada para a instalação dos equipamentos convencionais e para a solução proposta _____ 177
Figura 65 - Diagrama esquemático da unidade de permeação em escala de bancada disponibilizada pelo CEIT _____ 214
Figura 66 - Imagem da unidade de permeação em escala de bancada disponibilizada pelo CEIT _____ 215
Figura 67 - Dimensões do módulo contendo 91 elementos de membranas _____ 242
Figura 68 - Unidade industrial fabricada pela empresa A _____ 242
Figura 69 - Imagem e representação esquemática de uma unidade industrial fabricada pela empresa B _____ 243
Figura 70 - Vasos contendo múltiplos elementos de membranas monolíticas de carbeto de silício fabricadas pela empresa C _____ 244
Figura 71 - Curva de produção da plataforma P-Y _____ 246
Figura 72 - Curva de produção da plataforma P-Z _____ 246
Figura 73 - Curva de produção da plataforma P-W _____ 247

Lista de Tabelas

Tabela 1- Composição e propriedades físicas da água produzida 35
Tabela 2 - Tecnologias de remoção de óleos e graxas baseadas no tamanho de partículas removidas 48
Tabela 3 - Requisitos de qualidade da água produzida em função do seu destino 49
Tabela 4 - Comparação entre os processos de MF e UF 50
Tabela 5 - Condições de fluxo e coeficientes para estimar o coeficiente de transferência de massa 73
Tabela 6 - Categorias de membranas cerâmicas 78
Tabela 7 - Condições operacionais empregadas nos PSMC para o tratamento de efluentes oleosos reportadas na literatura 83
Tabela 8 - Características das amostras sintéticas empregadas no estudo 89
Tabela 9 - Características das membranas empregados no estudo 93
Tabela 10 - Matriz Experimental: Avaliação da influência do tamanho de poros da membrana 101
Tabela 11 - Protocolos de limpeza química avaliados 104
Tabela 12 - Matriz experimental: avaliação das condições operacionais 105
Tabela 13 - Matriz experimental: avaliação da influência das características do efluente 108
Tabela 14 - Planejamento experimental: avaliação das características físico-químicas do efluente (níveis atribuídos a cada parâmetro) 108
Tabela 15 - Matriz experimental: avaliação do efeito do emprego de pulsos e retrolavagem 111
Tabela 16 - Parâmetros e métodos usados para caracterização físico-química 114
Tabela 17 - Caracterização físico-química da amostra de água produzida real 125
Tabela 18 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas antes do início dos experimentos (t=0 min) e após o término dos ensaios de permeação (t=60 min) para as diferentes amostras consideradas no estudo 127
Tabela 19 - Permeabilidade hidráulica das membranas empregadas no estudo 130
Tabela 20 - Fluxo de permeado obtido com membranas contendo diferentes tamanhos de poros 132
Tabela 21 - Caracterização da corrente de permeado obtido com as distintas membranas 133

Tabela 22- Fluxo de permeado obtido, após 1 h de permeação, nas condições do planejamento experimental 148
Tabela 23 - Custo de investimento, custo de operação e custo total do processo 159
Tabela 24 - Custos do processo de separação por membranas considerando um intervalo de regeneração de 100h 161
Tabela 25 - Custos operacionais dos sistemas convencionais 166
Tabela 26 - Principais sólidos encontrados na água produzida 203
Tabela 27 - Tecnologias para o tratamento de água produzida 205
Tabela 28 - Métodos de regeneração química reportados na literatura 207
Tabela 29 - Revisão de efluentes oleosos usados como alimentação para o processo de filtração por membranas 208
Tabela 30 - Propriedades do petróleo 211
Tabela 31 - Membranas cerâmicas comerciais 212
Tabela 32 - Resultados da etapa experimental 1 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J) 216
Tabela 33 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para membranas com diferentes tamanhos de poros (Experimentos 1, 2 e 3 da etapa experimental 1) 217
Tabela 34 - Resultados da Etapa Experimental 2 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J) 217
Tabela 35 - Resultados da Etapa Experimental 3 ($\hat{C}_{OG}$, C_V K_W e J) 218
Tabela 36 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 1, 2, 3 e 4 da Etapa 3) 220
Tabela 37 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 5, 6, 7 e 8 da Etapa 3) 221
Tabela 38 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 9, 10, 11 e 12 da Etapa 3) 222
Tabela 39 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 13, 14, 15 e 16 da Etapa 3) 223
Tabela 40 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 17, 18, 19 e 20 da Etapa 3) 224
Tabela 41 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 21, 22, 23 e 24 da Etapa 3) 225
Tabela 42 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 25, 26, 27 e 28 da Etapa 3) 226

Tabela 43 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 29, 30, 31 e 32 da Etapa 3) 227
Tabela 44 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 33, 34, 35 e 36 da Etapa 3) 228
Tabela 45 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 37, 38, 39 e 40 da Etapa 3) 229
Tabela 46 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes VEC (Experimentos 41, 42, 43 e 44 da Etapa 3) 230
Tabela 47 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 45, 46, 47 e 48 da Etapa 3) 231
Tabela 48 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 49, 50, 51 e 52 da Etapa 3) 232
Tabela 49 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 53, 54, 55 e 56 da Etapa 3) 233
Tabela 50 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 57, 58, 59 e 60 da Etapa 3) 234
Tabela 51 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 61, 62, 63 e 64 da Etapa 3) 235
Tabela 52 - Resultados da Etapa Experimental 4 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J) 236
Tabela 53 - Resultados da Etapa Experimental 5 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J) 236
Tabela 54 - Resultados da Etapa Experimental 6 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J) 237
Tabela 55 - Resultados da Etapa Experimental 7 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J) 237
Tabela 56 - Aplicação de ANOVA aos dados experimentais planejados pelo método de superfície de resposta 238
Tabela 57 - ANOVA para o modelo quadrático - MSR (antes da remoção de parâmetros não significativos) - software Design Expert® 8 239
Tabela 58 - ANOVA para o modelo quadrático - MSR (após a remoção dos parâmetros não significativos)- software Design Expert® 8 240
Tabela 59 - Influências dos parâmetros e interações 240
Tabela 60 - Dados estatísticos 240
Tabela 61 - Produtos químicos empregados para o tratamento de água do mar para injeção 245

Lista de abreviaturas e siglas

AM	Água do Mar
AP	Água Produzida
ANOVA	Análise de variância
A_M	Área superficial da membrana (m^2)
S	Área superficial interna (m^2)
A	Área superficial total de membranas (m^2)
A_T	Área total de permeação (m^2)
D	Coeficiente de difusão do soluto ($m^2.s^{-1}$)
L_p	Coeficiente de permeabilidade hidráulica da membrana ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)
k	Coeficiente de transferência de massa no filme estagnado ($m.s^{-1}$)
C_V	Coeficiente de variação
$\bar{v}$	Componente velocidade do óleo
L_v	Comprimento (na entrada do canal) em que se desenvolve o perfil de concentração (m)
L_c	Comprimento do canal do módulo (m)
C_{OG}	Concentração de óleos e graxas ($mg.L^{-1}$)
$\hat{C}_{OG}$	Concentração de óleos e graxas média ($mg.L^{-1}$)
$C_{OG}^{A'}$	Concentração de óleos e graxas na corrente de alimentação do módulo ($mg.L^{-1}$)
C_{OG}^{A}	Concentração de óleos e graxas na corrente de alimentação do sistema ($mg.L^{-1}$)
C_{OG}^{C}	Concentração de óleos e graxas na corrente de concentrado ($mg.L^{-1}$)
C_{OG}^{P}	Concentração de óleos e graxas na corrente de permeado ($mg.L^{-1}$)
C_{SST}	Concentração de sólidos suspensos totais ($mg.L^{-1}$)
C_a	Concentração do soluto na alimentação ($mg.L^{-1}$)
C_m	Concentração do soluto na superfície da membrana ($mg.L^{-1}$)
C_p	Concentração do soluto no permeado ($mg.L^{-1}$)
C_b	Concentração do soluto no seio da solução ($mg.L^{-1}$)
C_{gel}	Concentração gel ($mg.L^{-1}$)
C_A	Concentração mássica de óleo ($mg.L^{-1}$)
K	Constante de Kozeni-Carman
$CAPEX_{SF}$	Custo de investimento do sistema de flotação (US$)
$CAPEX_{MC}$	Custo de investimento do sistema de membranas cerâmicas (US$)
$OPEX_{PR}$	Custo operacional da configuração de tratamento proposta ($US\$.m^{-3}$)
$OPEX_{CV}$	Custo operacional do sistema convencional de tratamento ($US\$.m^{-3}$)
CT	Custo total ($US\$.m^{-3}$)

CAPEX	Custos de capital (US$.m^{-3})
OPEX	Custos de operação (US$.m^{-3})
DCC	Delineamento Composto Central
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
σ	Desvio padrão
D_P	Diâmetro das partículas (μm)
d_h	Diâmetro hidráulico (m)
ΔP_{AM}	Diferencial de pressão através da membrana (bar)
F	Distribuição de Fisher
DTP	Distribuição de tamanho das partículas
E_B	Eficiência da bomba (%)
E_R	Energia requerida
σ_M	Erro padrão da média
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersa
δ	Espessura da camada polarizada (m)
FRV	Fator de Redução de Volume
FPSO	Floating Production Storage and Offloading
J	Fluxo de permeado (L.h^{-1}.m^{-2})
J_E	Fluxo efetivo de permeado (L.h^{-1}.m^{-2})
J_F	Fluxo final de permeado (L.h^{-1}.m^{-2})
J_0	Fluxo inicial de permeado (L.h^{-1}.m^{-2})
J_{lim}	Fluxo limite (L.h^{-1}.m^{-2})
J_M	Fluxo médio de permeado (L.h^{-1}.m^{-2})
ε	Fração volumétrica dos poros
G	Geração de material
Y_{Rej}	Índice de rejeição (%)
I_{Rej}^{int}	Índice de rejeição intrínseco da membrana (%)
ρ	Massa específica (Kg.m^{-3})
ρ_f	Massa específica do fluido (Kg.m^{-3})
MSR	Método de Superfície de Resposta
MF	Microfiltração
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood

n	Período considerado (anos)
TRI	Período necessário para o retorno do investimento, (anos)
K_W	Permeabilidade hidráulica da membrana ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)
K_W^M	Permeabilidade hidráulica média das membranas ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)
K_{WO}	Permeabilidade hidráulica da membranas antes da permeação ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)
ε^*	Porosidade superficial
PSM	Processo de Separação por Membranas
PSMC	Processo de Separação por Membranas Cerâmicas
r	Raio médio dos poros da membrana (m)
R_A	Recuperação de água (%)
$R_A^{Passagem}$	Recuperação de água por passagem no módulo de permeação (%)
R_A^{Global}	Recuperação global de água (%)
R_{CAPEX}	Remuneração sobre o custo de capital ($US\$.m^{-3}$)
R_g	Resistência da camada gel (m^{-1})
R_a	Resistência devido à adsorção de soluto (m^{-1})
R_m	Resistência imposta pela membrana (m^{-1})
R_p	Resistência pela camada polarizada (m^{-1})
R_b	Resistência por bloqueio de poros (m^{-1})
R_T	Resistência total a permeação (m^{-1})
C_S	Salinidade ($mg.L^{-1}$)
SAA	Solução aquosa ácida
SAB	Solução aquosa alcalina
T_J	Taxa de juros anual (%)
T	Temperatura (°C)
t	Tempo (h)
τ	Tortuosidade dos poros
UF	Ultrafiltração
UGEO	Unidade de Geração de Efluentes Oleosos
ΔP_{AM}	Variação de de pressão através da membrana (bar)
ΔP_{ES}	Variação de pressão na entrada e saída do módulo (bar)
$Q_{A'}$	Vazão da corrente de alimentação do módulo ($L.h^{-1}$)
Q_A	Vazão da corrente de alimentação do sistema ($L.h^{-1}$)
Q_C	Vazão da corrente de concentrado ($L.h^{-1}$)
Q_p	Vazão da corrente de permeado ($L.h^{-1}$)
Q_{CI}	Vazão da cota de injeção de água no reservatório ($m^3.ano^{-1}$)

Q_{AP}	Vazão de água produzida ($m^3.ano^{-1}$)
Q_{CI}^{Proj}	Vazão máxima de água a ser injetada de acordo o projeto ($m^3.ano^{-1}$)
Q_{AP}^{Proj}	Vazão de água produzida máxima de acordo com o projeto ($m^3.ano^{-1}$)
Q_R	Vazão de recirculação ($L.h^{-1}$)
y_w	Velocidade de cisalhamento na parede (s^{-1})
V_{EC}	Velocidade de escoamento cruzado ($m.s^{-1}$)
μ	Viscosidade da solução (Pa.s)
η	Viscosidade do líquido filtrado (Pa.s)
V	Volume de permeado coletado (m^3)
V_{LQ}	Volume empregado na limpeza química (m^3)
V_{RL}	Volume empregado na retrolavagem (m^3)
V_f	Volume final no tanque de alimentação (m^3)
V_i	Volume inicial no tanque de alimentação (m^3)
V_T	Volume total de água produzida tratada em um ano (m^3)

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O petróleo circunscreve-se, na sociedade moderna, como uma das matérias-primas mais importantes, sendo a principal fonte de energia e de receita para muitos países (CASSELLA *et al.*, 2005). O crescimento da atividade econômica exerce forte influência sobre o aumento da sua demanda, relação essa apontada por dados atuais do *U.S. Energy Information Administration* (2015), segundo os quais o consumo tende a aumentar dos 14.950.000 m^3 para 17.800.000 m^3 até 2030. As recentes descobertas de petróleo na camada pré-sal, na costa brasileira, indicam um incremento considerável de sua produção também em âmbito nacional, o que promoverá, como consequência, um aumento na geração de efluentes inerentes ao processo de extração do produto, como água produzida, água de produção ou água de processo, conforme são denominados na indústria petrolífera (SINGH, 2010).

A água produzida é composta basicamente pela água de formação (do próprio reservatório) e pela água de injeção, utilizada para aumentar a recuperação de petróleo, além de uma mistura de sólidos suspensos, óleos e graxas e produtos químicos que, em muitos casos, permanecem presentes na corrente aquosa mesmo após os diversos processos de tratamentos empregados. Tais componentes, quando dispostos em quantidades significativas nos leitos de rios ou em ambiente marinho, podem provocar alterações no mecanismo de transferência de oxigênio e, por conseguinte, trazer efeitos nocivos sobre a fauna e a flora aquática (ROSA, 2002).

Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo de 2014, mais de 93% da produção de petróleo em território brasileiro ocorre em ambiente marinho, com o uso de cerca de 110 plataformas marítimas; nessas unidades, o efluente produzido é, na maioria

dos casos, descartado diretamente no mar após o devido tratamento. Por sua vez, em unidades terrestres, comumente ocorre a reinjeção da água produzida com a finalidade de aumentar a recuperação de petróleo. A corrente de água a ser injetada deve possuir, em reservatórios com baixas permeabilidades, uma concentração de óleos e graxas (C_{OG}) inferior a 5 $mg.L^{-1}$ (BENNION, *et al.*, 1998) e concentração de sólidos suspensos totais (C_{SST}) menor do que 1 $mg.L^{-1}$ (LI e LEE, 2009), a fim de evitar a obstrução da rocha produtora durante o processo de extração do petróleo (DAHER *et al.*, 2005).

Tendo em vista que a limitação de espaço e de carga, em unidades marítimas, é o fator preponderante para a seleção dos equipamentos a serem integrados no processamento primário de petróleo em uma plataforma, normalmente restringe-se a instalação de tecnologias consideradas mais eficientes, como o uso de filtros de meio granular, por exemplo; nesses casos, costuma-se empregar hidrociclones e flotadores, processos que são capazes de tratar a água produzida e adequá-la para o descarte no mar, atendendo aos requisitos impostos pela legislação vigente (resolução: 393/2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente), que determina ser a concentração diária média de óleos e graxas inferior a 29 $mg.L^{-1}$ (essa normativa não restringe a concentração de sólidos suspensos totais e sólidos dissolvidos).

Considerando tais especificidades de cada unidade, nota-se que o requisito de qualidade para a água produzida pode ser mais facilmente alcançado quando a opção de descarte é adotada; no entanto, os órgãos ambientais frequentemente sinalizam mudanças na legislação ambiental, indicando um maior rigor no controle dos efluentes lançados em leito marinho. Esse cenário estimula empresas do setor de petróleo e gás a antecipar estudos que visam ao aprimoramento das unidades existentes e à busca de tecnologias que viabilizem o reúso dos efluentes, embora a complexidade dessa problemática ainda representa uma limitação tecnológico importante para atendimento a possíveis restrições na legislação vigente e à política de excelência em meio ambiente das empresas.

A limitação de eficiência dos equipamentos usualmente empregados se deve principalmente às baixas capacidades de remoção de partículas com dimensões inferiores a 5 µm, restrição esta que acaba por dificultar a obtenção de efluentes com concentrações

menores do que 20 $mg.L^{-1}$ (LI e LEE 2009; MAIA, 2006). Segundo Stewart e Arnold (2009), esse quadro é agravado quando estão presentes, em grandes quantidades, emulsificantes naturais, como resinas, asfaltenos, sólidos em suspensão. Diante dessa dificuldade, os processos de separação por membranas cerâmicas (PSMC), considerados não convencionais na indústria de petróleo, aparecem como uma alternativa com grande potencial para o tratamento de água produzida em unidades marítimas, em virtude de serem consideradas tecnologias compactas. Sua utilização apresenta também numerosas vantagens, dentre as quais a estabilidade na qualidade do efluente gerado, praticamente isento de C_{SST} e C_{OG}, as resistências mecânica, química e térmica da membrana, além da possibilidade de tratamento de correntes oleosas sem adição de produtos químicos (SILALAHI e LEIKNES, 2011; ABADI *et al.,* 2011).

Na área de processos de separação, são diversos os estudos que discorrem acerca da utilização de processos de separação por membranas para tratamento de água produzida, especialmente com membranas orgânicas de microfiltração e ultrafiltração; por sua vez, pesquisas que abrangem avaliações com membranas cerâmicas ainda são bastante limitadas e costumam ser feitas com experimentos em escala de bancada com efluentes sintéticos.

De uma maneira geral, todos esses estudos buscam a maneira de tratar grandes volumes de água produzida com alta eficiência, em sistemas compactos, visando à adequação para o reúso. Esse desafio é de forte apelo ambiental, uma vez que, além da reduzir a emissão de contaminantes no leito marinho, o processo de separação por membranas pode também contribuir para a redução não só do consumo de produtos químicos, como também da necessidade de captação e tratamento da água do mar, empregada para injeção com o objetivo de aumentar a recuperação de petróleo.

Apesar das vantagens do uso de membranas cerâmicas visando ao tratamento de água produzida, bem como do seu grande potencial de aplicação para esta finalidade, demonstrado em estudos prévios, Tan, em 2010, considerava que tal uso, em nível industrial, ainda era bastante limitado, principalmente devido ao custo de investimento e à falta de experiência operacional em grande escala. Desde então, é possível perceber um

interesse crescente pelo uso de membranas para o tratamento de água produzida, embora não haja avanços significativos nos estudos reportados na literatura.

Objetivo Geral

Esta tese propõe avaliar a aplicação de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo, para viabilizar o reúso do efluente gerado na forma de reinjeção em reservatório. Procura-se maior compreensão da influência dos principais parâmetros operacionais e características do fluido sobre o desempenho do processo, realizando-se diferentes experimentos de permeação, em escala de bancada e em piloto. A avaliação da viabilidade técnica e econômica para a implementação do processo proposto é obtida de forma preliminar, realizando-se uma estimativa de custos de uma unidade industrial de permeação, além de uma análise do espaço requerido e da massa dos equipamentos envolvidos.

Objetivos Específicos:

1. Avaliar as características da corrente de permeado e a sua adequação ao reúso por meio da realização de ensaios de permeação com amostras reais e sintéticas de água produzida;
2. Avaliar os mecanismos e os parâmetros que influenciam no transporte de massa do processo de permeação;
3. Investigar o efeito, no fluxo de permeado, das características do efluente, como concentração de óleos e graxas, concentração de sais e temperatura nas amplitudes comumente encontradas nas unidades marítimas de produção de petróleo;
4. Determinar a influência da frequência de retrolavagens e do uso de pulsos no desempenho do sistema de permeação com membranas cerâmicas em testes de longa duração em uma unidade de permeação em escala piloto;

5. Avaliar o processo de regeneração química das membranas cerâmicas após o processo de permeação com água produzida;
6. Realizar uma estimativa de custos de investimento e de operação para uma unidade em escala industrial;
7. Avaliar comparativamente o custo, a massa e o espaço necessário para instalação da unidade em relação aos sistemas convencionais de tratamento.

Estrutura do Trabalho

Este trabalho está estruturado em 5 capítulos, além da introdução. No capítulo 2, são apresentadas as fundamentações teóricas acerca das características da água produzida, gerenciamento de água em plataformas marítimas e processos de separação por membranas. No capítulo subsequente, encontra-se a metodologia empregada para a avalição proposta neste estudo. Concluindo este documento, no capítulo 4, são apresentados os resultados e a discussão, para, no capítulo 5, serem feitas as sugestões e conclusões decorrentes do trabalho. Por fim, constam as referências bibliográficas e os Apêndices.

Publicações Resultantes deste Trabalho

A seguir, são listadas as publicações obtidas até o momento, que foram resultantes deste trabalho.

[1] S.E. WESCHENFELDER, C.P. BORGES, J.C. CAMPOS. Oilfield Produced Water Treatment by Ceramic Membranes: Bench and Pilot Scale Evaluation. **Journal of Membrane Science**, v. 495, p. 242-251, 2015.
DOI: 10.1016/j.memsci.2015.08.028

[2] S.E. WESCHENFELDER, A.C.C. MELLO, C.P. BORGES, J.C. CAMPOS, Oilfield Produced Water Treatment by Ceramic Membranes: Preliminar Process Cost Estimation, **Desalination**, v. 360, p. 81-86, 2015.
DOI: 10.1016/j.desal.2015.01.015

[3] S.E. WESCHENFELDER, C.P. BORGES, J.C. CAMPOS, Oilfield Produced Water Treatment by Ceramic Membranes: Mass Transfer and Process Efficiency Analysis for Model Solutions, **Separation Science and Technology**, v. 50, p. 2190-2197, 2015. DOI: 10.1080/01496395.2015.1031402

[4] S.E. WESCHENFELDER, A.M.T. LOUVISSE, C.P. BORGES, E. MEABE, J. IZQUIERDO, J.C. CAMPOS. Evaluation of Ceramic Membranes for Oilfield Produced Water Treatment Aiming Reinjection in Offshore Units. **Journal of Petroleum Science and Engineering** v. 131, p. 51-57, 2015.
DOI: 10.1016/j.petrol.2015.04.019

[5] S.E. WESCHENFELDER, C.P. BORGES, J.C. CAMPOS. Evaluation of Membranes for the Treatment of Oilfield Produced Water. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 10, p. 376-385, 2015.
DOI: 10.4136/1980-993X

[6] S.E. WESCHENFELDER, A.M.T. LOUVISSE, C.P. BORGES, J.C. CAMPOS. Preliminary Studies on the Application of Ceramic Membranes for Oilfield Produced Water Management. In **Offshore Technology Conference**, Rio de Janeiro, 2013.
DOI: dx.doi.org/10.4043/24465-MS

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Ao resgatar conceitos básicos acerca da origem, da composição e do gerenciamento da água gerada durante a extração de produção de petróleo em unidades marítimas, neste capítulo traça-se a fundamentação teórica relacionada aos processos de permeação por membranas, suas implicações e limitações associadas à polarização de concentração e à formação de incrustação. Ademais, dá-se destaque às discussões que dizem respeito às membranas cerâmicas, sobretudo aos estudos publicados sobre esta tecnologia aplicada ao tratamento de efluentes oleosos.

2.1 Água Produzida

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo, ocorre a produção simultânea de gás, óleo e água – considerada o maior resíduo gerado nas operações de recuperação de petróleo e gás (REYNOLDS, 2003). A água originada, denominada na literatura como água produzida, é passível de classificação consoante a sua fonte produtora, que pode estar associada a jazidas de carvão, a reservatórios de gás ou a de petróleo, este último sendo o responsável por mais de 60% da água produzida gerada no mundo (IGUNNU e CHEN, 2012). No decorrer das reflexões empreendidas neste trabalho, bem como das descrições procedimentais, para todas as ocorrências do termo "água produzida" estará subentendido tratar-se de uma corrente proveniente da produção de petróleo.

É interessante observar que a composição e o volume de efluentes gerado por um campo de petróleo variam espacial e temporalmente (SAUER, 1981; RIBEIRO, 1995). Em campos maduros, conforme indicado na Figura 1, o volume de água gerado pode ser até 10 vezes superior ao volume de óleo produzido. O aumento desta relação pode também estar

associado à injeção inadequada de água e ao método ou ao grau de extração (REYNOLDS, 2003).

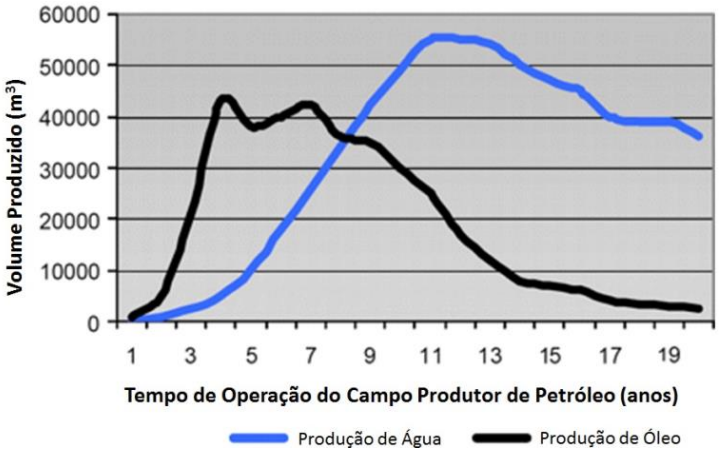


Figura 1- Volumes de óleo e água gerados na produção de petróleo em função do tempo
(Fonte: adaptado de Igunnu e Chen, 2012).

No Brasil, a produção de petróleo concentra-se em campos marítimos, os quais foram responsáveis pela geração de aproximadamente 190.000 $m^3.dia^{-1}$ de água produzida no ano de 2007, segundo dados da Agência Nacional de Petróleo. Estima-se que a produção mundial tenha atingido, no mesmo período, uma média diária de 47.000.000 m^3, dos quais 27% o foram devido à atividade de produção marítima, acarretando custos anuais para o tratamento e para a disposição de tais volumes na ordem de US$ 40 bilhões (DAL FERRO e SMITH, 2007).

2.1.1 Origem da Água Produzida

A água produzida tem origem a partir de duas fontes distintas: a água de formação e a água de injeção. Igunnu e Chen (2012) descrevem que a água de formação é levemente ácida e é sempre encontrada juntamente com o petróleo nos reservatórios produtores, depositando-se abaixo da camada porosa de hidrocarbonetos (óleo), conforme ilustrado na Figura 2. A água de injeção, por sua vez, possui as características do fluido

utilizado para manter a pressão hidráulica dos poços e para aumentar a recuperação de petróleo.

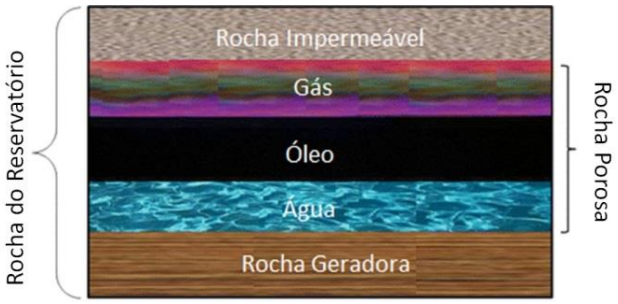


Figura 2 - Esquema da disposição de camadas em um reservatório típico
(Fonte: adaptado de Igunnu e Chen, 2012).

Como supracitado, a geração de água ocorre concomitantemente à produção de óleo e de gás. Em unidades marítimas, alvos deste estudo, esses fluidos são primeiramente acumulados nos *manifolds* de produção, que atuam equalizando a pressão de alimentação nas plataformas (BRASIL *et al.*, 2011; REGO, 2008). Posteriormente, para evitar gastos desnecessários com transporte de água, visto ser o interesse econômico voltado exclusivamente para a produção de hidrocarbonetos, são necessárias operações para separação de fluidos nas plataformas (THOMAS *et al.*, 2004). Tais operações são denominadas como processamento primário, as quais ocorrem por meio de vasos separadores bifásicos e/ou trifásicos, dispostos em série, que podem ter diferentes configurações a depender da qualidade de separação desejada (BRASIL *et al.*, 2011). Conforme ilustrado na Figura 3, o petróleo e o gás efluente do estágio de separação são encaminhados para os respectivos processos de tratamento em vias de seguir à exportação ou, no caso do gás, também à reinjeção (BRASIL *et al.*, 2011), enquanto a corrente aquosa, após o tratamento, é descartada no mar por grande parte das unidades marítimas de produção de petróleo.

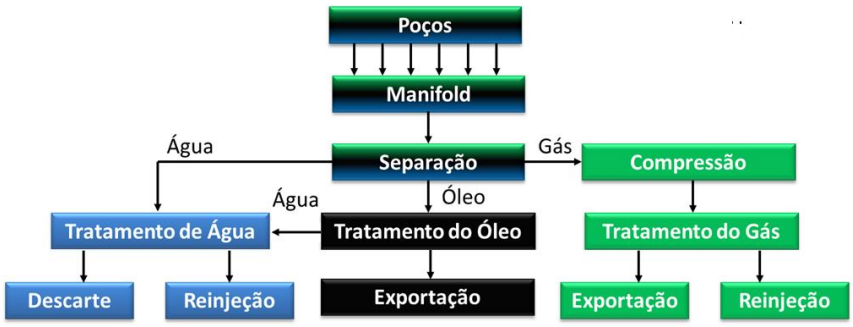


Figura 3 - Esquema de uma instalação de produção de petróleo
(Fonte: adaptado de Brasil *et. al.*, 2011).

2.1.2 Composição da Água Produzida

A composição da água produzida varia consideravelmente conforme a localização geográfica do campo produtor de petróleo, a formação geológica e o tipo de hidrocarboneto que está sendo produzido (VEIL, 2004). Em geral, os hidrocarbonetos apresentam-se na forma de emulsões de óleo em água; estas têm sua fase dispersa constituída principalmente por óleos e graxas, enquanto sua fase contínua o é por uma mistura aquosa de minerais e gases dissolvidos. Além disso, a água produzida pode conter compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos, metais pesados, materiais radioativos de ocorrência natural, bem como sólidos suspensos e produtos químicos, que se acumulam muitas vezes na interface dessas fases (HAGHSHENAS e NASR-EL-DIN, 2014; IGUNNU e CHEN, 2012; BAKKE *et al*., 2013). A descrição de cada grupo de componentes é apresentada a seguir.

2.1.2.1 Sólidos Dissolvidos

Os compostos inorgânicos dissolvidos geralmente estão presentes em elevadas concentrações na água produzida e são classificados como íons, materiais radioativos de ocorrência natural e metais pesados. Nesse sentido, os sais dissolvidos apresentam-se em teores na faixa de 1.000 $mg.L^{-1}$ a 400.000 $mg.L^{-1}$, podendo alterar significativamente as propriedades químicas da água produzida de modo a influenciar também o potencial de incrustação (GUERRA *et al.*, 2011). Em proporções variadas, são também encontrados os

metais pesados, cuja concentração depende da formação geológica e da idade do poço produtor (PITRE, 1984). Quanto à radioatividade, formada, de acordo com Vegueria *et al.* (2002), pela coprecipitação do ^{226}Ra e ^{228}Ra com sulfato de bário ou outros tipos de incrustações, geralmente esta não é muito expressiva. A Tabela 1, obtida por meio da compilação de informações reportadas por Guerra *et al*. (2011), Pitre (1984), Johnson *et al. (*2008), Fillo e Evans (1990), Shepherd *et al.* (1992) e pelo relatório emitido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2000), lista a composição e algumas propriedades físicas da água produzida.

Tabela 1- Composição e propriedades físicas da água produzida

Parâmetro	Valor Mínimo	Valor Máximo
Carbono Orgânico Total ($mg.L^{-1}$)	0	1.500
C_{SST} ($mg.L^{-1}$)	1,2	1.000
C_{OG} ($mg.L^{-1}$)	2	565
Salinidade ($mg.L^{-1}$)	100	400.000
Compostos Voláteis - BTX ($mg.L^{-1}$)	0,39	35
Cloretos ($mg.L^{-1}$)	80	200.000
Bicarbonatos ($mg.L^{-1}$)	77	3.990
Sulfatos ($mg.L^{-1}$)	<2	1.650
Nitrogênio Amoniacal ($mg.L^{-1}$)	10	300
Sulfitos ($mg.L^{-1}$)	-	10
Compostos Polares Totais ($mg.L^{-1}$)	9,7	600
Fenóis ($mg.L^{-1}$)	0,009	23
Ácidos Graxos Voláteis ($mg.L^{-1}$)	2	4.900
Cálcio ($mg.L^{-1}$)	13	25.800
Sódio ($mg.L^{-1}$)	132	97.700
Potássio ($mg.L^{-1}$)	24	4.300
Magnésio ($mg.L^{-1}$)	8	6.000
Ferro ($mg.L^{-1}$)	<0,1	100
Alumínio ($mg.L^{-1}$)	310	410
Boro ($mg.L^{-1}$)	5	95
Bário ($mg.L^{-1}$)	1,3	650
Lítio ($mg.L^{-1}$)	3	50
Manganês ($mg.L^{-1}$)	<0,004	175
Estrôncio ($mg.L^{-1}$)	0,02	1.000
Zinco ($mg.L^{-1}$)	0,01	35
Chumbo ($mg.L^{-1}$)	0,002	8,8
Massa Específica ($kg.m^{-3}$)	1,14	1.400
Condutividade ($\mu S.cm^{-1}$)	4,00	58.000
Tensão Superficial ($dyn.cm^{-1}$)	43	78
Temperatura (°C)	-	92
pH	4,3	10

Fontes: Guerra *et al.* (2011); Pitre (1984); Johnson *et al. (*2008); Fillo e Evans (1990); Shepherd *et al.* (1992); Relatório emitido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos: USEPA (2000).

2.1.2.2 Sólidos Suspensos

É comum encontrar na água produzida sólidos insolúveis – uma descrição detalhada acerca deles é apresentada no Apêndice A – na forma de precipitados, ceras, bactérias, carbonatos, sílica, produtos de corrosão ou de incrustação, sólidos da própria formação e sulfetos (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009). Quando presentes em grandes quantidades, esses sólidos podem ocasionar sérios problemas durante a produção e o processamento primário do petróleo; isso é refletido, por exemplo, no tamponamento das linhas de fluxo por incrustações e bactérias e na formação de borras e emulsões estáveis.

2.1.2.3 Produtos Químicos

É possível que a água produzida contenha compostos que não ocorrem naturalmente na sua formação produtora, como, por exemplo, desemulsificantes, biocidas, coagulantes, assim como inibidores de incrustação, corrosão e espuma (FAKHRU'L-RAZI *et al.,* 2009); esses produtos químicos possuem componentes ativos que podem se dispersar nas diferentes fases presentes, dependendo de suas solubilidades em óleo, gás ou água, e, com frequência, estão presentes em concentrações expressivas, tendo em vista a manutenção da eficiência nas operações de produção e separação (HANSEN e DAVIES, 1994).

2.1.2.4 Gases Dissolvidos

Entre os gases dissolvidos encontrados na água produzida, os mais importantes são o gás natural, o sulfeto de hidrogênio e o dióxido de carbono, formados naturalmente pelas atividades bacterianas ou por reações químicas na água. O reservatório de água pode ser saturado com esses gases a pressões relativamente altas; assim, à medida que a água produzida flui a partir dos poços, grande parte desses gases passa para a fase vapor e acaba sendo removido nos separadores primários e nos tanques de estocagem (STEWART e ARNOLD, 2009; IGUNNU e CHEN, 2012).

Os componentes do gás natural são ligeiramente solúveis na água produzida em faixas de pressões moderadas a altas; essa solubilidade, principalmente a do metano, é dependente da pressão, da temperatura e da massa específica da água. É interessante notar que os componentes do gás natural têm uma afinidade com as gotículas de óleo dispersas, e este princípio é aplicado à concepção do equipamento de flotação a gás, frequentemente utilizado em sistemas de tratamento de água produzida (STEWART e ARNOLD, 2009).

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) – substância corrosiva e tóxica que pode dificultar a operação e a manutenção dos equipamentos – pode estar presente naturalmente no reservatório ou ser produzido por bactérias redutoras de sulfato. Outra substância química passível de detectação é o dióxido de carbono (CO_2), que é igualmente corrosivo e pode causar a formação de precipitados de carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Por outro lado, o oxigênio, não encontrado naturalmente na água produzida, tem a sua incorporação à água produzida possível durante o seu transporte à superfície e, aquando de sua exposição, à atmosfera, podendo ocasionar corrosão e gerar sólidos a partir de reações de oxidação (STEWART e ARNOLD, 2009).

2.1.2.5 Óleos e Graxas

Os óleos e graxas são os contaminantes mais relevantes da água produzida e integram um grande grupo de hidrocarbonetos dissolvidos e/ou dispersos na corrente aquosa; a quantidade desse material disperso depende da densidade do óleo, da forma e do tamanho de suas gotículas e da tensão interfacial entre a água e o óleo (CLARK e VEIL, 2009). Em levantamento de dados realizado, Tibbets *et al*. (1992) reportam uma faixa de 2 a 565 $ml.L^{-1}$ de teores de óleos e graxas encontrados na água produzida. Sob as condições de valores superiores dentro da referida faixa, sem o devido tratamento, o efluente pode causar sérios danos ao meio ambiente (HAYES e ARTHUR, 2004; HUDGINS, 1994; BENKO e DREWES, 2008).

Compostos comumente encontrados na água produzida, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), fenóis, hidrocarbonetos alifáticos, ácidos carboxílicos e compostos aromáticos de baixa massa molar, são classificados como óleos dissolvidos,

enquanto hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), menos solúveis, e alquil fenóis, mais pesados, são enquadrados como óleo disperso (CLARK e VEIL, 2009). Essa fração dispersa representa grande parte do óleo presente na água produzida.

O óleo disperso se apresenta na forma de gotículas com dimensões entre 0,5 a 200 µm. A distribuição do tamanho de partículas (DTP), característica fundamental da água produzida, é comumente levada em consideração para a concepção e dimensionamento de sistemas de tratamento. Tal distribuição é um dos principais parâmetros que influenciam o desempenho de tratamento da água produzida; de acordo com a lei de Stokes, a velocidade ascendente de uma gota de óleo é proporcional ao quadrado do diâmetro das gotículas. Para os equipamentos que operam segundo o princípio dessa lei, como, por exemplo, os separadores gravitacionais, os flotadores e as centrífugas, o diâmetro da gotícula de óleo tem um grande efeito sobre a separação óleo/água. Nesses equipamentos, a capacidade de remoção e de recuperação do óleo disperso diminui ao passo que o tamanho da gotícula diminui (STEWART e ARNOLD, 2009).

A Figura 4 é um exemplo de um histograma típico de uma DTP, em que as contagens de partículas discretas estão divididas em intervalos de tamanho ao longo do eixo horizontal. O número e tamanho dos intervalos são determinados pelo equipamento utilizado para obter os dados; a altura das barras verticais, por sua vez, corresponde ao percentual do volume de gotículas de óleo em cada faixa. Uma curva de distribuição de partículas é construída ligando os topos das barras ao ponto médio de cada faixa de tamanho (STEWART e ARNOLD, 2009).

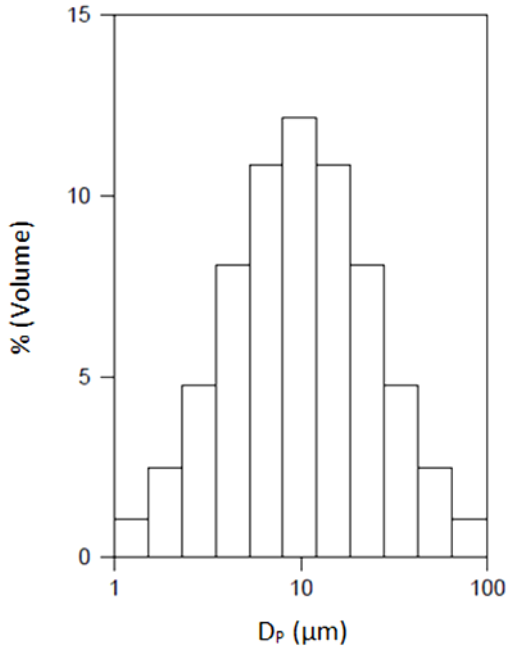


Figura 4 - Histograma da distribuição de gotículas de óleo
(Fonte: adaptado de Stewart e Arnold, 2009).

2.1.3 Emulsões de Óleo em Água

Emulsões estáveis do tipo óleo em água são geradas desde a extração do petróleo até os estágios de transporte e possuem, como principais responsáveis por sua formação, os acidentes hidráulicos, como válvulas e bombas, que provocam a mistura das fases aquosa e oleosa.

Em emulsões dessa natureza, a ocorrência da distribuição desigual das cargas elétricas é frequente, podendo estas provocar o surgimento de um potencial elétrico através da interface óleo/água – conhecido como "dupla camada elétrica". Esse fenômeno auxilia a estabilização das emulsões, devido aos efeitos de repulsão elétrica entre as partículas (KLOET e SCHRAMM, 2002; MOLLET e GRUBENMANN, 2001; TADROS, 2013). Na presença de eletrólitos inorgânicos, no entanto, esse efeito repulsivo pode ser atenuado, uma vez que ocorre a diminuição da dupla camada elétrica (MUÑOZ, 1998; ADAMSOM e GAST, 1997). Além disso, emulsões desse tipo são frequentemente desestabilizadas pela adição de eletrólitos inorgânicos e de polímeros floculantes, os quais contêm carga elétrica contrária à da superfície das gotículas, sendo, dessa forma, capazes de diminuir a energia de repulsão.

A composição química do petróleo pode igualmente afetar a estabilidade da emulsão. A título de exemplo, podem ser citados os compostos aromáticos próprios do petróleo, que acabam por funcionar como surfactantes e por serem adsorvidos na interface óleo/água. Por conseguinte, esses compostos promovem a geração de emulsões altamente estáveis e de complexas estruturas coloidais (YUDIN *et al.*, 1998; ANDERSEN *et al.*, 2001; FAN *et al.*, 2010). Do mesmo modo, partículas sólidas como sulfeto de ferro, óxido de ferro e produtos químicos residuais, acabam migrando para a superífice das gotículas de óleo, porém com uma velocidade mais lenta, conforme elucidado por Fernandes (2001). Essa ocorrência indica que, quanto mais cedo se iniciar o tratamento da água produzida, mais facilmente tais emulsões serão desestabilizadas, evitando-se, nesse caso, que a interface aumente a rigidez da película interfacial (AVEYARD *et al.*, 1999).

Além dos fenômenos interfaciais, também contribuem para a estabilidade das emulsões fatores físicos, como o diâmetro e a fração volumétrica das gotículas que compõem a fase dispersa, e a viscosidade das fases presentes na água produzida (MOLLET e GRUBENMANN, 2001; FERNANDES, 2001). A viscosidade influencia significativamente por interferir diretamente na velocidade de ascensão das gotículas de óleo. Compreende-se que o aumento da proporção volumétrica da fase interna também eleva a viscosidade do meio, porém acaba provocando a aproximação das gotículas, o que pode favorecer a coalescência e a desestabilização da emulsão (KLOET e SCHRAMM, 2002; MOLLET e GRUBENMANN, 2001). O tamanho das gotículas, por sua vez, relaciona-se de maneira análoga à proporção volumétrica, ou seja, quanto menor for o diâmetro das partículas que compõem uma emulsão, maior será a sua estabilidade (ORTEGA *et al.*, 1996).

2.2 Gerenciamento de Águas em Unidades Marítimas de Produção

Os projetos das grandes plataformas marítimas de produção de petróleo recentemente instaladas no Brasil contemplam a injeção de grandes volumes de água nos reservatórios, muitas vezes superior a 50.000 $m^3.dia^{-1}$, de acordo com informações disponibilizadas no portfólio de projetos da empresa SBM (GUSTOMSC, 2015). A principal

função desse procedimento se relaciona à manutenção da energia, disponível no reservatório, para a elevação do petróleo.

Além do mar, a água a ser injetada pode ser proveniente de reservatórios subterrâneos e superficiais (IGUNNU e CHEN, 2012; BADER, 2007). Costuma-se optar pela água do mar, em razão de sua disponibilidade; seu emprego, no entanto, requer especial atenção, principalmente devido à incompatibilidade química com a água da formação, da qual pode resultar a perda de injetividade dos poços injetores e danos ao reservatório, que comprometerão a produtividade do campo (JORDAN *et al.*, 2006).

Bedrikovetsky *et al.* (2009) apontam que a incompatibilidade é provocada muitas vezes pela presença de íons sulfato na água do mar, os quais, ao serem misturados com a água de formação, propiciam a geração de sais insolúveis com os íons cálcio, bário e estrôncio (BADER, 2007; RHUDY *et al.*, 1994). A depender das características da rocha, o reservatório pode ser capaz de tolerar os precipidados formados; entretanto, mesmo nos casos em que não represente risco significativo para o reservatório, a formação de sólidos costuma gerar graves problemas de incrustação nas tubulações e na planta de processo da plataforma (BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2009).

De um modo geral, esse inconveniente pode ser contornado por meio da realização de *squeezes,* injeção de água de aquíferos, de água produzida ou de água do mar dessulfatada (JORDAN *et al.*, 2006). Em linhas gerais, o procedimento de *squeeze* consiste na injeção de inibidor de incrustação no poço de petróleo com a finalidade de minimizar as deposições no reservatório (ANDREI e GAGLIARDI, 2004). Os custos envolvidos nessa atividade são extremamente altos, existindo a possibilidade de a intervenção não ser bem sucedida, o que ocasiona, em alguns casos, a perda do poço (JORDAN *et al.*, 2006).

Nesse mesmo sentido, a reinjeção de água produzida, embora já amplamente praticada em unidades terrestres de produção de petróleo, encontra igualmente dificuldades em campos marítimos, em função das limitações de espaço e de massa nas unidades de produção, o que restringe, assim, o uso de alguns equipamentos considerados

mais eficientes para obtenção de uma corrente adequada à finalidade de reinjeção (IGUNNU e CHEN, 2012).

Atualmente, uma considerável parcela das plataformas marítimas, em diversas partes do mundo, acaba por optar pela injeção de água do mar dessulfatada. Nessa configuração, faz-se necessário o emprego de duas unidades distintas de tratamento: uma para a água do mar, visando à injeção no reservatório, e outra para o tratamento da água produzida, objetivando o descarte no mar (BEDRIKOVETSKY *et al.*, 2009), conforme ilustrado na Figura 5.

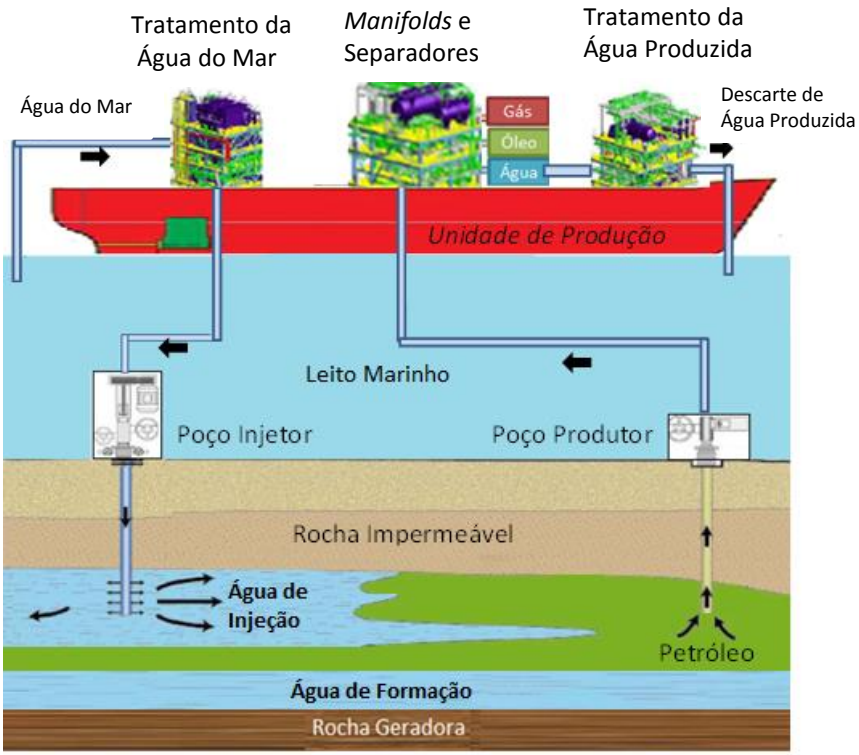


Figura 5 - Representação esquemática do ciclo de água envolvido no processo de produção de petróleo em unidades marítimas.
(Fonte: elaboração gráfica própria).

A Figura 6 apresenta, a título de comparação de escala de tamanho, uma imagem de uma unidade flutuante de produção de petróleo do tipo FPSO (*Floating Production Storage and Offloading*) com seus respectivos módulos de tratamento de água

do mar para injeção (módulo P3) e de água produzida para descarte (módulo P6), sendo este compartilhado com o sistema de compressão de baixa pressão.

P1 : Módulo Elétrico

P2 : Módulo de Injeção de Água

P3 : Módulo de Tratamento de Água de Injeção e Utilidades

P4 : Módulo de Separação de Óleo

P5 : Módulo de Tratamento de Óleo

P6 : Módulo de Tratamento de AP e Compressão de Baixa Pressão

P7 : Módulo de Desidratação do Gás e Gás Combustível

P8 : Módulo de Compressão de Alta Pressão e Módulo Elétrico

S1 : Módulo de Geração Elétrica e Sistema de Água Quente

S2 : Módulo de Geração Elétrica

S3A : Módulo de Tratamento de Água de Injeção

S3B : Módulo de Separação de Óleo

S4 : Módulo de Tratamento de Óleo e Recirculação de óleo

S5 : Módulo de Compressão de Média e Baixa Pressão

S6 : Módulo de Offloading e Skid de Medição

Figura 6 - Fotografia de uma plataforma de produção de petróleo marítima e imagens ilustrativas correspondentes aos módulos de tratamento
(Fonte: adaptado de Oil Online, 2011).

2.2.1 Tratamento da Água para Injeção

A água a ser injetada em reservatórios de petróleo deve apresentar um padrão de qualidade que facilite a sua injeção na taxa esperada sem comprometer as propriedades da rocha-reservatório, de forma que o processo de recuperação de petróleo seja eficaz. A injeção abaixo da pressão de fratura, largamente praticada nas unidades marítimas de produção de petróleo do Brasil, implica um tratamento rigoroso da água, a fim de evitar a ocorrência de danos ao poço injetor.

A presença de sais, de constituintes corrosivos (gases dissolvidos), de micro-organismos e de materiais em suspensão (sólidos de origem diversa e óleo – para os casos em que a água produzida é reinjetada) na água provoca a ocorrência de materiais particulados, os quais podem provocar uma redução na permeabilidade nas imediações do poço injetor caso não sejam removidos (DAHER *et al.,* 2005). Por essa razão, a unidade de tratamento de água para injeção deve desempenhar, basicamente, as seguintes tarefas: eliminação de micro-organismos, remoção de material particulado e redução dos teores de oxigênio e de sulfato. Para a redução de oxigênio na corrente aquosa, são empregadas torres de desaeração (desaeradoras), que associam processos físicos e químicos, enquanto que, para a eliminação de microrganismos, são utilizados biocidas. No caso do íon sulfato, comumente são utilizadas membranas de nanofiltração para a sua remoção (FURTADO, 2012).

A Figura 7 demonstra de forma simplificada, a representação esquemática de uma unidade típica de tratamento de água do mar para injeção em reservatório. Como é observado na imagem, o processo tem início com a captação da água no leito marinho, seguido pelas etapas de cloração; pré-tratamento com filtros para remoção de sólidos com dimensões acima de 500 µm; filtração com elementos do tipo *bag* e cartucho para remoção de partículas com dimensões superiores a 80 µm e 5 µm, respectivamente; filtração por membranas poliméricas de nanofiltração – unidade de remoção de sulfato (URS) – e desaeração em torre. Após o tratamento, a água é injetada por meio de bombas.

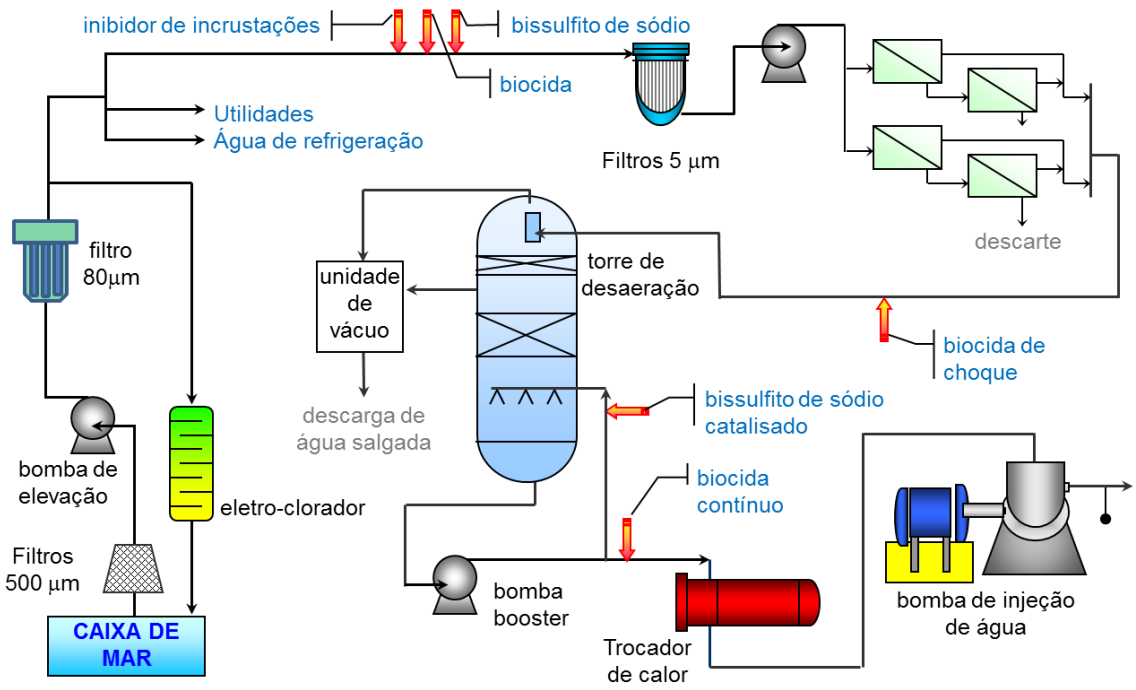


Figura 7 - Representação de um esquema típico de tratamento de água do mar para injeção no reservatório (Fonte: elaboração gráfica própria).

Geralmente, é necessária uma dosagem adicional de produtos químicos em diferentes pontos da unidade de tratamento, conforme demonstrado na Figura 7: emprega-se o hipoclorito de sódio (cloro), inibidor de incrustação, biocida e bissulfito de sódio. Enquanto o cloro e o biocida têm a função de eliminar microrganismos e de evitar a sua proliferação, o inibidor de incrustação, por sua vez, evita deposições inorgânicas nas membranas, além do bissulfito de sódio, cuja função é a de reduzir os teores de cloro e oxigênio do sistema.

2.2.2 Tratamento de Água Produzida

Os processos empregados para o tratamento de água tem a finalidade principal de remover o óleo presente na corrente aquosa, visando ao atendimento à legislação ambiental vigente. A seguir serão descritos os principais itens de tal legislação, no que se

refere ao descarte de água produzida em leito marinho, assim como os processos de tratamento aplicáveis à água produzida em plataformas marítimas.

2.2.2.1 Legislação Ambiental

O órgão responsável pela legislação relativa ao descarte de águas oleosas no Brasil é o Ministério do Meio Ambiente, por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Criada por esse órgão, a resolução 393/2007 dispõe especificamente sobre o descarte contínuo de água produzida em plataformas marítimas de petróleo. Segundo a norma, o efluente deve apresentar uma concentração de óleos e graxas média mensal inferior a 29 $mg.L^{-1}$, podendo conter um valor máximo diário de 42 $mg.L^{-1}$; para isso, um monitoramento desse parâmetro deve ser realizado pelo método gravimétrico mediante a coleta diária de quatro alíquotas de efluente para compor a média mensal.

Ademais, a resolução assinala que, semestralmente, os seguintes parâmetros devem também ser determinados: carbono orgânico total, pH, salinidade (C_S), temperatura, nitrogênio amoniacal total, radioisótopos (Ra-226 e Ra-228), além de metais e de metalóides como As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Ba, Fe, Mn, V, Zn.

2.2.2.2 Processos de Tratamento de Água Produzida

Os processos de tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo visam à separação da fração de óleos e graxas dispersos na corrente aquosa por meio da desestabilização das emulsões, com o emprego de processos físicos e químicos. Nos sistemas mais simples de tratamento, a corrente aquosa, proveniente do separador trifásico (gravitacional) e do tratador eletrostático, é destinada aos hidrociclones e aos flotadores, responsáveis por remover grande parte dos óleos e graxas emulsionados no efluente, antes do descarte no mar (BRASIL *et al.*, 2011; REGO, 2008). Dados reportados por Alzahrani e Mohammad (2014) revelam que a corrente aquosa, antes de ser submetida ao tratamento, pode apresentar temperaturas muitas vezes superiores a 92°C.

A Figura 8 oferece uma representação esquemática referente à configuração do processamento primário de petróleo, tipicamente adotada em unidades marítimas de sua produção.

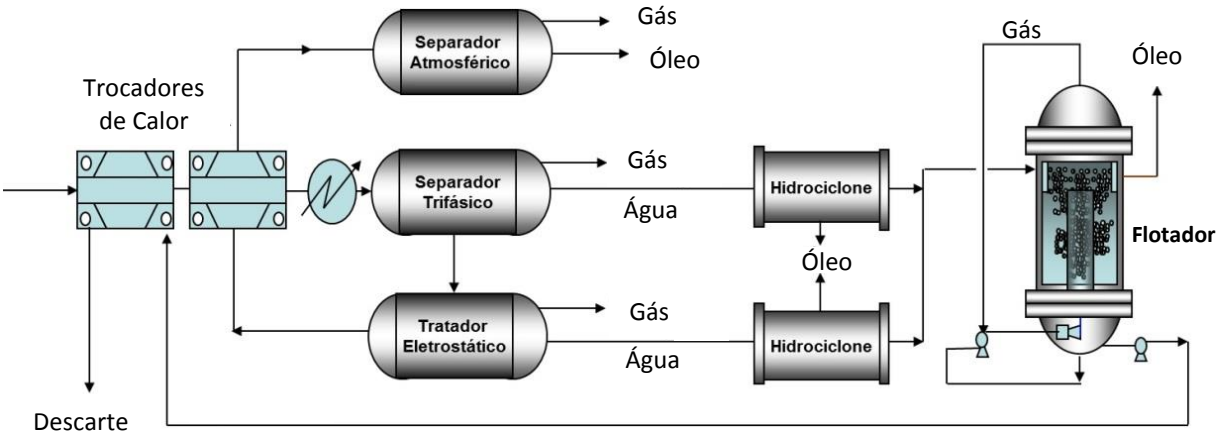


Figura 8 - Representação esquemática do processamento primário de petróleo em unidades marítimas de produção de petróleo
(Fonte: elaboração gráfica própria).

Os hidrociclones promovem a separação de partículas sólidas ou oleosas da corrente líquida ao empregarem um método físico: esses equipamentos baseiam-se na diferença de massa específica das fases e utilizam-se do aumento da força gravitacional para acelerar a velocidade de sedimentação do óleo (REGO, 2008). Em relatório técnico elaborado pelo Colorado School of Mines (2009), relatou-se a capacidade dos hidrociclones de remover partículas com dimensões na ordem de 5 a 15 micrômetros, além de estes serem geralmente empregados como etapa de pré-tratamento. Apesar de partículas com dimensões reduzidas não serem removidas, os hidrociclones podem ser capazes, dependendo das características da água produzida, de gerar correntes efluentes com concentrações de óleos e graxas inferiores a 10 $mg.L^{-1}$ (FAKHRU'L-RAZ *et al.*, 2009). No entanto, segundo Nicodemos (2015), é comum considerar, nos projetos de unidades marítimas de produção de petróleo, uma concentração efluente na ordem de 100 a 300 $mg.L^{-1}$, partindo-se uma concentração típica de entrada entre 1.000 e 1.500 $mg.L^{-1}$.

Na etapa posterior, a água produzida é encaminhada para o processo de flotação que, por sua vez, associa métodos físicos e químicos para a separação óleo/água. Em um primeiro momento, uma adição de produtos químicos é realizada a montante do vaso de flotação – desencadeando um aumento do tamanho das partículas – com a função de auxiliar na desestabilização da emulsão. Na etapa física, segundo momento desse processo, pequenas bolhas de gás são injetadas na base do equipamento, denominado de flotador, cujo objetivo é transportar as gotículas de óleo e materiais suspensos para o topo do vaso, onde são continuamente removidos mediante um vertedouro (IGUNNU e CHEN, 2012).

Com o emprego desses tratamentos usuais, é possível obter-se uma corrente efluente com C_{OG} entre 20 a 30 $mg.L^{-1}$ (MAIA, 2006; LI e LEE, 2009; BRASIL *et al.*, 2011), podendo, a depender das condições operacionais, da configuração do flotador e das características do fluido, essa concentração de óleos e graxas no efluente ser consideravelmente reduzida (OSPAR Comission, 2002). A Tabela 2, mostrada a seguir, relaciona as principais tecnologias para remoção de óleos e graxas e a dimensão mínima das partículas removidas.

Tabela 2 - Tecnologias de remoção de óleos e graxas baseadas no tamanho de partículas removidas

Tecnologia para Remoção de Óleo	Dimensão Mínima das Partículas Removidas (µm)
Separador gravitacional do tipo API	150
Separador de placas corrugadas	40
Flotação com gás induzido (sem floculantes)	25
Flotação com gás induzido (com floculantes)	3-5
Hidrociclone	10-15
Filtro Coalescedor	5
Filtro de leito misto ou casca de nozes	5
Centrífuga	2
Filtração por membranas	0,01

API: *American Petroleum Institute.*
Fonte: Arthur *et al*. (2005).

Além das tecnologias convencionais, existem outros potenciais processos que podem ser aplicados para o tratamento de água produzida; o uso de determinados equipamentos, todavia, torna-se limitado em plataformas marítimas, tendo em vista as restrições de massa e de espaço ou eventuais acréscimos nos custos de investimento e de operação. O Apêndice B apresenta um panorama geral das tecnologias aplicáveis ao

tratamento da água produzida em unidades marítimas e em terrestres, bem como informações relacionadas às vantagens e às desvantagens, e à aplicabilidade de cada uma das tecnologias.

2.2.3 Reúso

A opção de reúso da água produzida, habitualmente empregada em campos terrestres, é uma alternativa que pode reduzir consideravelmente os impactos ambientais ocasionados pelas operações relacionadas à produção de petróleo (DAHER *et al.,* 2005). Os níveis de qualidade e os métodos de tratamento sofrem alterações, na medida em que estão sujeitos tanto ao destino final da água produzida (quer para reúso, quer para descarte), quanto aos requisitos de processo ou da legislação. Geralmente, os custos de consumo de energia e os gastos operacionais para o tratamento estão diretamente relacionados com a qualidade final da água (ROBINSON, 2013).

A Tabela 3, a seguir, lista os principais destinos da água produzida e as respectivas exigências de qualidade.

Tabela 3 - Requisitos de qualidade da água produzida em função do seu destino

Usos	Materiais em Suspensão ($mg.L^{-1}$)	Compostos Dissolvidos ($mg.L^{-1}$)	Principais Preocupações
Descarte no mar	(a) $C_{OG} < 29$	(SL)	Impactos ambientais
Reinjeção	(b) $C_{SST} < 1$ (c) $C_{OG} < 5$	(SL)	Danos na formação
Irrigação	(d) $C_{OG} = 0$	(e) C_S=500-2.000	Salinidade, elementos químicos, resíduos de cloro e nutrientes
Água de resfriamento	–	(e) $C_S < 2.700$	Corrosão, crescimento biológico e incrustação.
Processos químicos	–	(e) $C_S < 1000$	Baixa turbidez, sólidos suspensos e sílica

(SL) Sem Limitação.
(a) Fonte: Conama - Resolução 393 (2007).
(b) Fonte: Li e Lee (2009).
(c) Fonte: Bennion *et al*. (1998).
(d) Fonte: CONAMA - Resolução 396 (2008).
(e) Fonte: EPA/625/R-04/108 (2004).

De acordo com Judd *et al.* (2014), a reinjeção é a única opção viável para reúso da água produzida em campos marítimos, através da qual o descarte no mar pode ser evitado. Para reservatórios com índice de injetividade (permeabilidade) mais elevado, em que o fluido injetado escoa mais facilmente sem obstrução dos poros da rocha que contém o petróleo, as exigências de qualidade da água acabam sendo menos onerosas, uma vez que o processo clássico, envolvendo hidrociclones e flotadores, é normalmente suficiente; em contrapartida, para reservatórios com baixa permeabilidade, geralmente associados a rochas carbonáticas, a remoção de partículas com dimensões inferiores a 3-5 µm pode ser necessária, exigindo, em casos como esse, o emprego de processos de filtração (JUDD *et al*., 2014). Li e Lee (2009) ainda ponderam que, para estes últimos, é imprescindível que o teor de sólidos em suspensão seja inferior a 1 $mg.L^{-1}$.

2.3 Processos de Separação por Membranas: Microfiltração e Ultrafiltração

2.3.1 Fundamentos

Os processos de separação por membranas (PSM) - entre os quais se destacam aqueles que envolvem a osmose inversa, a nanofiltração, a ultrafiltração, a microfiltração, a diálise, a eletrodiálise e a pervaporação - ganharam popularidade em diferentes setores da indústria química, nas áreas médica, alimentícia e farmacêutica e nos tratamentos de águas industriais e residuais (HABERT *et al*., 2006). Segundo Cheryan (1998), essas tecnologias, de distinção relativamente arbitrária (ora por suas aplicações, ora por convenção), são capazes de separar partículas com tamanhos variados. A Tabela 4 oferece uma classificação para os PSM envolvendo microfiltração (MF) e ultrafiltração (UF), frequentemente dada em termos de tamanhos de poros das membranas.

Tabela 4 - Comparação entre os processos de MF e UF

Processo	Tamanho de Poro	Pressão Aplicada	Substâncias retidas
MF	0,05 - 10 µm	0,1-2 bar	Partículas > 0,1 µm
UF	1 – 100 nm	1 -10 bar	Partículas > 0,01 µm

Fonte: adaptado de Pabby (2009).

A MF é o processo de filtração por membranas capaz de remover sólidos suspensos, bactérias, pigmentos e outras partículas de tamanho na ordem de micrômetros (CHERYAN, 1998; CHEREMISINOFF, 1998); o processo de UF, por sua vez, tem capacidade de extrair vírus, macromoléculas (como açúcares e proteínas), sílica coloidal e algumas suspensões coloidais. Nos processos de microfiltração e ultrafiltração, são empregadas pressões de operação na faixa de 0,1 a 10 bar. Especificamente nesses processos, a contribuição da pressão osmótica dos componentes retidos é muito baixa, podendo ser negligenciada.

As membranas utilizadas nos PSM podem ser classificadas também de acordo com a sua estrutura, em duas grandes categorias: densas ou porosas, sendo a classificação definida a partir da característica da superfície da membrana que está em contato com a solução. Nesse sentido, aquelas membranas que apresentam a mesma morfologia ao longo de sua espessura são denominadas simétricas ou isotrópicas; caso a morfologia seja diferente, são consideradas assimétricas ou anisotrópicas (BAKER, 2012). A Figura 9 ilustra a seção transversal de diferentes morfologias de membranas.

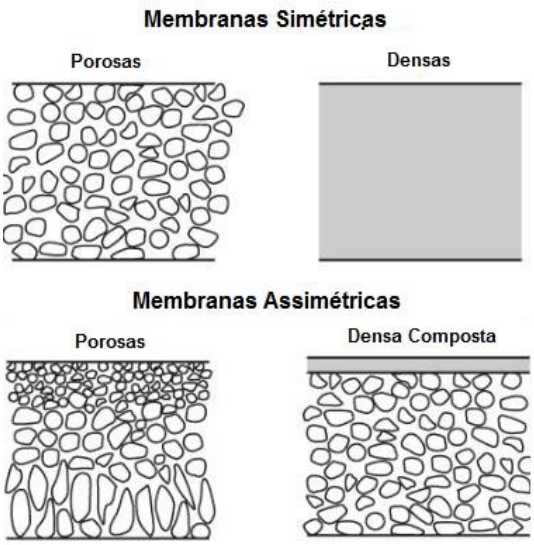


Figura 9 - Representação esquemática da seção transversal de diferentes morfologias de membranas
(Fonte: adaptado de Baker, 2012).

Nos processos que utilizam membranas densas, como pervaporação, separação de gases e osmose inversa, o transporte das espécies ocorre por mecanismo difusivo, e a força motriz é o gradiente de concentração ou de pressão de vapor através da membrana. A seletividade é função da afinidade das espécies com o material da membrana e de seus coeficientes de difusão. Por outro lado, nos processos que utilizam membranas porosas, como microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração, a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, e o transporte é fundamentalmente convectivo. Dessa forma, a capacidade seletiva da membrana depende das relações entre o tamanho das espécies e das dimensões dos poros da membrana (ZEMAN e ZIDNEY, 1996), a qual, nesse caso, atua como uma barreira física para a separação das duas fases, conhecidas como permeado - fração de líquido que permeia a membrana - e concentrado - fração da solução de alimentação que fica retida nesta (HABERT *et al.*, 2006).

Os fluxos de permeado através das membranas porosas para solventes puros podem ser descritos pela lei de Darcy (Equação 1), a qual estabelece que o fluxo volumétrico é diretamente proporcional à diferença de pressão aplicada através da membrana (BAKER, 2012; CHERYAN, 1998).

$$J = \frac{\Delta P_{AM}}{\mu . R_T}, \text{ em que:} \qquad (1)$$

- ΔP_{AM} = diferença de pressão através da membrana;
- μ = viscosidade do fluido permeado;
- R_T = resistência total a permeação.

O aumento da ΔP_{AM} intensifica o aumento da concentração de soluto próximo à superfície da membrana, criando uma resistência ao escoamento do solvente. Conforme pode ser observado na Figura 10, apresentada a seguir, ocorre um aumento proporcional do fluxo permeado de solvente na região em que a ΔP_{AM} é baixa. Ao incrementar o diferencial

de pressão, o efeito da resistência ao fluxo, criado pelo aumento da concentração do soluto, é predominante, limitando o fluxo de permeado a um valor constante. A este valor de fluxo constante com a pressão denomina-se fluxo limite.

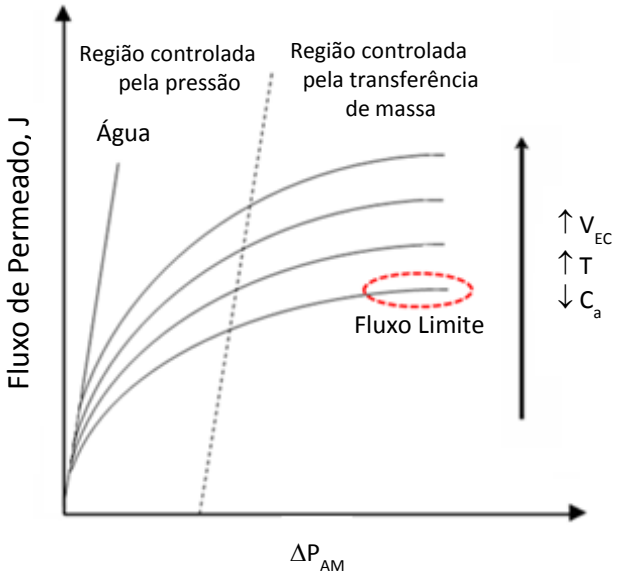


Figura 10 - Fluxo de permeado em função do diferencial de pressão através da membrana. Correlação entre parâmetros operacionais (V_{EC}, T e Ca) e o fluxo permeado
(Fonte: adaptado de Cheryan, 1998 e Baker, 2012).

O fluxo limite é fortemente dependente da concentração de alimentação (C_a), da temperatura (T) e da velocidade de escoamento cruzado (V_{EC}), que influenciam diretamente o coeficiente de transferência de massa (*k*), cujo valor, em condições de temperatura e coeficientes de difusão constantes, está sujeito à espessura da camada polarizada, que pode ser alterada por meio de modificações nas condições hidrodinâmicas do sistema (CHERYAN, 1998). Ao se reduzir a espessura da camada polarizada, os valores de *k* e, consequentemente, os do fluxo limite, são elevados - o mesmo efeito pode ser atingido com a diminuição da concentração de alimentação e com o aumento da temperatura (CHERYAN, 1998; BAKER, 2012).

As operações dos processos envolvendo MF e UF devem ser realizadas em pressões - cujo valor, de acordo com Kulkarni *et al.* (1992), é dependente do tipo de soluto,

da geometria da membrana e da hidrodinâmica e do grau de polarização do sistema - inferiores àquelas que ocasionam o fluxo limite, evitando-se assim gastos desnecessários de energia.

Devido à relevância para o estudo, o assunto relativo à polarização de concentração e incrustação será tratado com mais detalhes a seguir.

2.3.2 Polarização de Concentração e Incrustação

Durante os processos de permeação por membranas ocorre inevitavelmente um aumento da concentração de soluto na região próxima à superfície da membrana, uma vez que a membrana é supostamente seletiva ao soluto; em contraposição, em condições próximas ao estado estacionário, é possível observar um perfil de concentração do soluto de uma região próxima à membrana em direção ao seio da solução, dando origem ao fenômeno conhecido como "polarização da concentração". Esse fenômeno é o principal responsável pelo desvio da linearidade do fluxo de permeado de uma solução em comparação ao fluxo de solvente puro (CHERYAN, 1998), sendo acentuado, segundo descrevem Habert *et al.* (2006), com o aumento do diferencial de pressão através da membrana, devido à intensificação do acúmulo do soluto na superfície da membrana e ao consequente aumento da resistência ao transporte do solvente.

O fenômeno da polarização de concentração se estabelece rapidamente na filtração cruzada, provocando uma queda inicial acentuada do fluxo de permeado, conforme ilustrado na Figura 11.

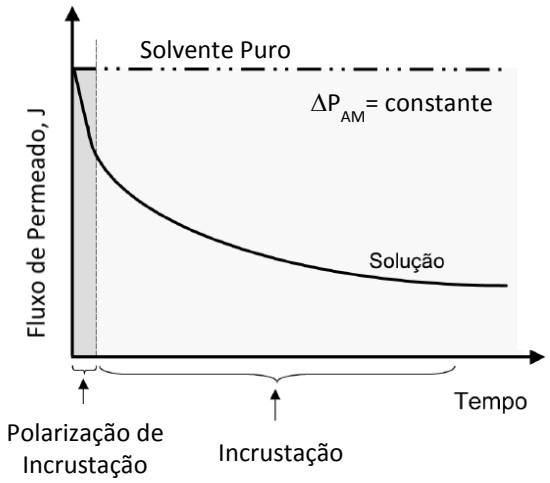


Figura 11 - Variação esquemática no fluxo permeado com o tempo de operação ocasionada por polarização de concentração e incrustação nas operações em escoamento tangencial
(Fonte: Habert *et al.*, 2006).

Habert *et al.* (2006), a respeito da polarização de concentração, descrevem que ela é afetada de forma intensa pelas condições de escoamento da corrente da alimentação, quantificadas pelo número de Reynolds (Re). Nesse sentido, à medida que se aumenta a velocidade de escoamento cruzado da alimentação (V_{EC}), também denominada velocidade tangencial, diminui-se a espessura da região polarizada, o que acarreta o aumento do fluxo de permeado.

Quando membranas porosas são empregadas nos PSM, o fluxo de permeado apresenta um decréscimo contínuo, com o decorrer do tempo de operação, imediatamente após a queda acentuada ocasionada pela polarização de concentração, indicando que outros fenômenos estão ocorrendo em adição à inevitável polarização. A esse conjunto de fenômenos, listados e descritos resumidamente a seguir, dá-se o nome de incrustação (HABERT *et al.*, 2006).

1) Adsorção de moléculas de soluto na superfície da membrana e/ou no interior de seus poros: as interações físico-químicas entre o material acumulado e a membrana tornam desprezíveis os efeitos de transferência de massa pela retro difusão ou pelo arraste de partículas pela hidrodinâmica do escoamento (FIELD, 2010);

2) Depósito de material em suspensão sobre a superfície da membrana com formação de uma espécie de torta: no caso de soluções de macromoléculas pode-se atingir uma concentração, na interface membrana/solução, suficientemente elevada, de modo a ocorrer a geleificação da solução na região. Solutos de baixa massa molar podem atingir o limite de solubilidade e precipitar na superfície da membrana (FIELD, 2010);

3) Entupimento de poros por moléculas ou partículas em suspensão: trata-se da ação mecânica de bloqueio de poros, que pode ocorrer tanto na superfície da membrana como no seu interior, a depender de sua morfologia (FIELD, 2010).

A incrustação, embora apresente diferentes definições – Baker (2012), por exemplo, considera a polarização de concentração como um de seus fenômenos – pode ser entendida como o conjunto de fenômenos capazes de provocar uma queda no fluxo de permeado, quando soluções em suspensão são permeadas. A extensão do fenômeno depende basicamente do tipo de membrana, das condições operacionais e das características do fluido (ANSELME e JACOBS, 1996).

Diversos métodos podem ser empregados para a redução das incrustações: mediante a diminuição das interações entre os compostos presentes na alimentação e na membrana, bem como pela modificação da sua composição, pelo pré-tratamento da alimentação, pela limpeza periódica do sistema de permeação ou pela redução da polarização de concentração (BAKER, 2012; CHERYAN, 1998). A Figura 12 apresenta métodos típicos capazes de reduzir a polarização de concentração e as incrustações.

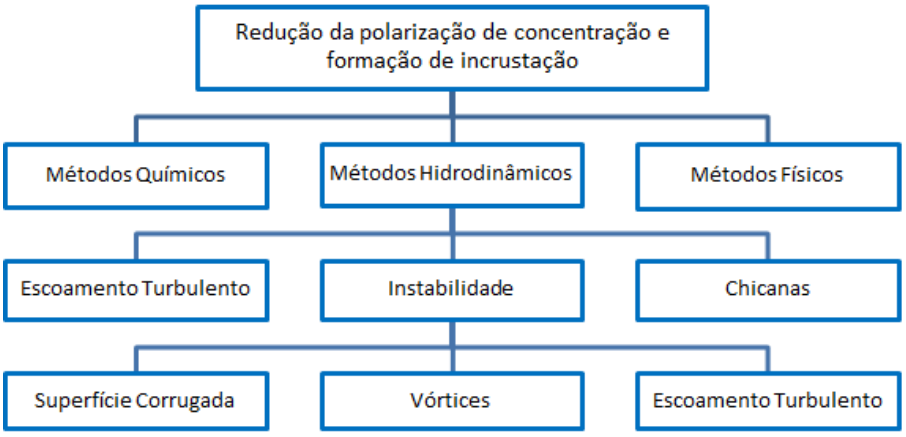


Figura 12 - Métodos utilizados para redução de concentração de polarização e incrustação
(Fonte: adaptado de Belfort *et al.*, 1994).

Os métodos físicos resultam da adição de partículas ou de campos elétricos que atraem as partículas das incrustações; os métodos químicos, por sua vez, incluem a modificação química da superfície da membrana através da inserção de grupos hidrofílicos, a irradiação por plasma, entre outros (BELFORT, 1994; NETA 2009). Os métodos hidrodinâmicos, por fim, utilizam promotores de turbulência, visando a aumentar a taxa de cisalhamento próximo à superfície da membrana, o que acaba por reduzir a espessura da camada polarizada e por desfavorecer a formação de incrustações.

2.3.3 Modo de Operação

A corrente a ser permeada pelas membranas pode ser alimentada quer de forma tangencial, com o escoamento dito cruzado, quer de maneira clássica, também denominada frontal. Nesta, em que existe uma corrente de entrada no módulo de filtração e somente uma corrente de saída (conhecida como permeado), a corrente de alimentação é bombeada diretamente em direção à membrana, ficando retidos o soluto e os materiais em suspensão, o que ocasiona os seus acúmulos na interface membrana/solução. Esse tipo de configuração, cujo modo de operação é fundamentalmente transiente, tendo em vista o aumento contínuo da polarização de concentração, costuma ficar restrito ao tratamento de correntes com poucos sólidos (e, por isso, foge do escopo deste trabalho). Já na filtração com escoamento cruzado, em que existe uma corrente de entrada e duas correntes de saída -

denominadas de permeado e de concentrado (CAMPOS, 2000; HO e SIRKAR, 1992) -, a alimentação escoa tangencialmente à superfície da membrana, enquanto o permeado é transportado transversalmente à mesma (BAKER, 2004). A Figura 13 apresenta esquematicamente os dois modos de permeação supracitados.

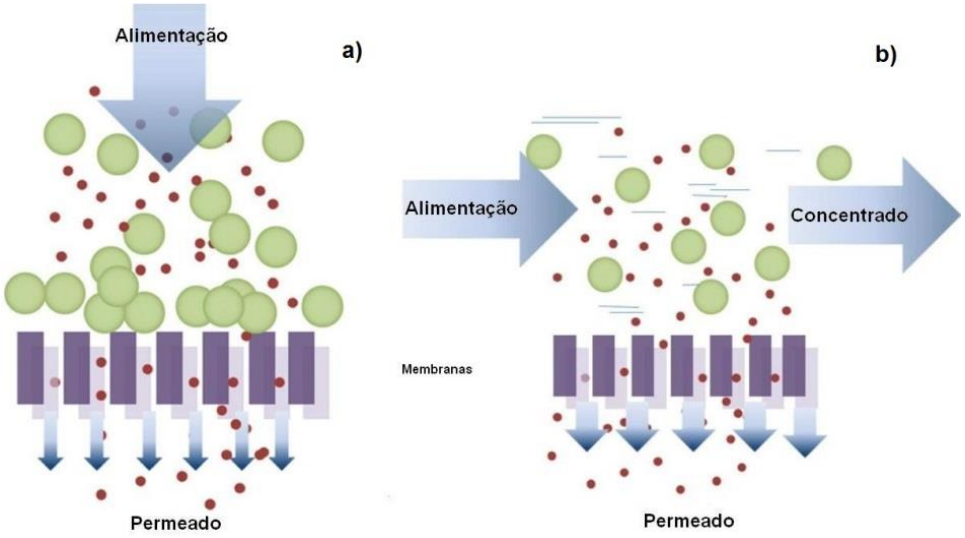


Figura 13 - Representação esquemática dos modos de operação
(a) operação frontal, (b) operação tangencial
(Fonte: adaptado de Tsibranska e Tylkowski, 2013).

O principal benefício da filtração com escoamento cruzado reside no fato de as partículas ou os solutos serem carreados juntamente com a corrente de concentrado, ao invés de ficarem acumulados na superfície da membrana, podendo, nesse caso, atingir um regime em estado estacionário de distribuição de partículas/solutos na interface, diferentemente do que ocorre no modo frontal. A principal consequência desse fenômeno que possui menor tendência da suspensão à deposição é que o fluxo de permeado tende a atingir, em operações contínuas, valores constantes, formando uma torta (*cake*) com menor espessura, o que implica em uma menor resistência ao fluxo (CHERYAN, 1998).

A Figura 14 demonstra uma representação esquemática de um sistema de filtração tangencial comumente empregado com membranas cerâmicas.

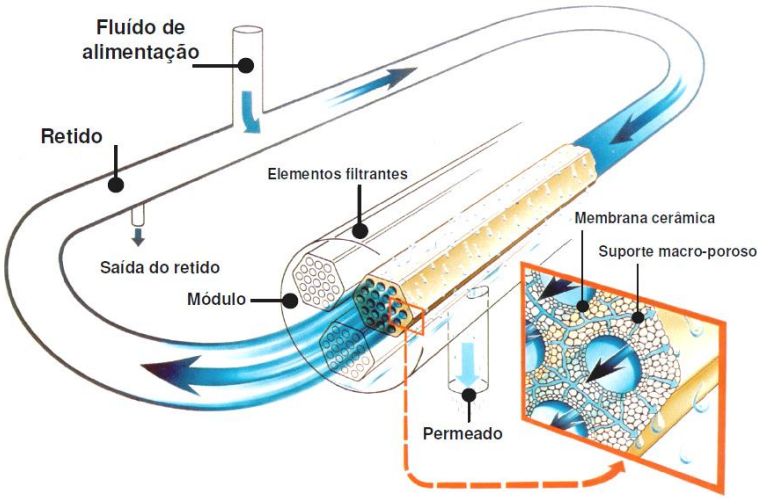


Figura 14 - Representação esquemática de um sistema de filtração tangencial, operado em regime contínuo (Fonte: adaptado de Schenk Filtersysteme, 1995).

2.3.4 Avaliação da Eficiência dos PSM

Para o acompanhamento do desempenho de unidades de permeação com membranas de micro e ultrafiltração, é necessária a avaliação de parâmetros como o fluxo de permeado, o índice de rejeição, o grau de recuperação de água e, eventualmente, o fator de redução de volume, que são definidos a seguir.

2.3.4.1 Fluxo de Permeado

A produtividade dos PSM é determinada pelo fluxo de permeado (J); este é expresso em termos de área de membrana, conforme a Equação 2. Também é usual a representação do fluxo de permeado médio, observado durante determinado tempo de operação (Equação 3), e do fluxo efetivo, o qual considera a subtração da fração relativa ao volume empregado para a os procedimentos de retrolavagem e limpeza química (Equação 4).

$$J = \frac{Q_P}{A_M} \tag{2}$$

$$J_M = \frac{V}{A_M \cdot t} \tag{3}$$

$$J_E = \frac{V - V_{RL} - V_{LQ}}{A_M \cdot t}\text{, em que:} \tag{4}$$

- J = fluxo de permeado;
- J_M = fluxo de permeado médio no período de tempo (t);
- J_E = fluxo efetivo de permeado;
- V = volume de permeado coletado;
- V_{RL} = volume empregado na retrolavagem;
- V_{LQ} = volume empregado na limpeza química;
- Q_P = vazão da corrente de permeado;
- A_M = área superficial da membrana;
- t = tempo de permeação.

2.3.4.2 Índice de Rejeição

O índice de rejeição (Y_{Rej}) está relacionado à quantidade de soluto retida pela membrana, sendo definido usualmente como a redução da concentração da alimentação a partir do PSM. A rejeição imposta pela membrana, Y_{Rej}, em valor percentual, é dada pela Equação 5.

$$Y_{Rej}\ (\%) = \left(1 - \frac{C_{OG}^{P}}{C_{OG}^{A}}\right) \cdot 100\text{, em que:} \tag{5}$$

- C_{OG}^{P} = concentração de soluto na corrente de permeado;
- C_{OG}^{A} = concentração de soluto na corrente de alimentação;

- Y_{Rej} = índice de rejeição.

2.3.4.3 Recuperação de Água

A recuperação de água relaciona-se à fração da corrente de alimentação que permeia a membrana em processos operados de modo contínuo. Este parâmetro comumente é expresso em termos de recuperação global (R_A ou R_A^{Global}), determinado por meio da Equação 6, ou também em termos de recuperação de água por cada passagem pelo módulo de permeação ($R_A^{Passagem}$), estimado por meio da Equação 7.

$$R_A^{Global}(\%) = R_A(\%) = \frac{Q_p}{Q_A} \cdot 100 \qquad (6)$$

$$R_A^{Passagem}(\%) = \frac{Q_p}{Q_{A'}} \cdot 100 \text{, em que:} \qquad (7)$$

- $Q_{A'}$ = vazão de alimentação no módulo de permeação;
- Q_A = vazão de alimentação no sistema de permeação;
- $R_A^{Passagem}$ = recuperação de água por passagem ;
- R_A^{Global} = R_A = recuperação global de água.

Ambas as expressões relacionadas à recuperação de água são derivadas do balanço de massa realizado com as correntes que deixam os volumes de controle VC-1 (R_A^{Global}) e VC-2 ($R_A^{Passagem}$), representados na Figura 15. Nesta figura são também ilustrados esquematicamente dois modos de operação distintos: modo de permeação em circuito aberto (Figura 15a), amplamente empregada em escala industrial, e modo de permeação em circuito fechado (Figura 15b), tipicamente empregada em ensaios laboratoriais. Além dos parâmetros supramencionados, são adicionalmente indicados na representação esquemática a concentração de óleos e graxas nas correntes de concentrado (C_{OG}^{C}), de permeado (C_{OG}^{P}), de alimentação do sistema (C_{OG}^{A}) e de alimentação do módulo ($C_{OG}^{A'}$), assim

como as vazões das correntes de concentrado (Q_C), de recirculação (Q_R), de permeado (Q_P), de alimentação do sistema (Q_A) e de alimentação do módulo (Q_A').

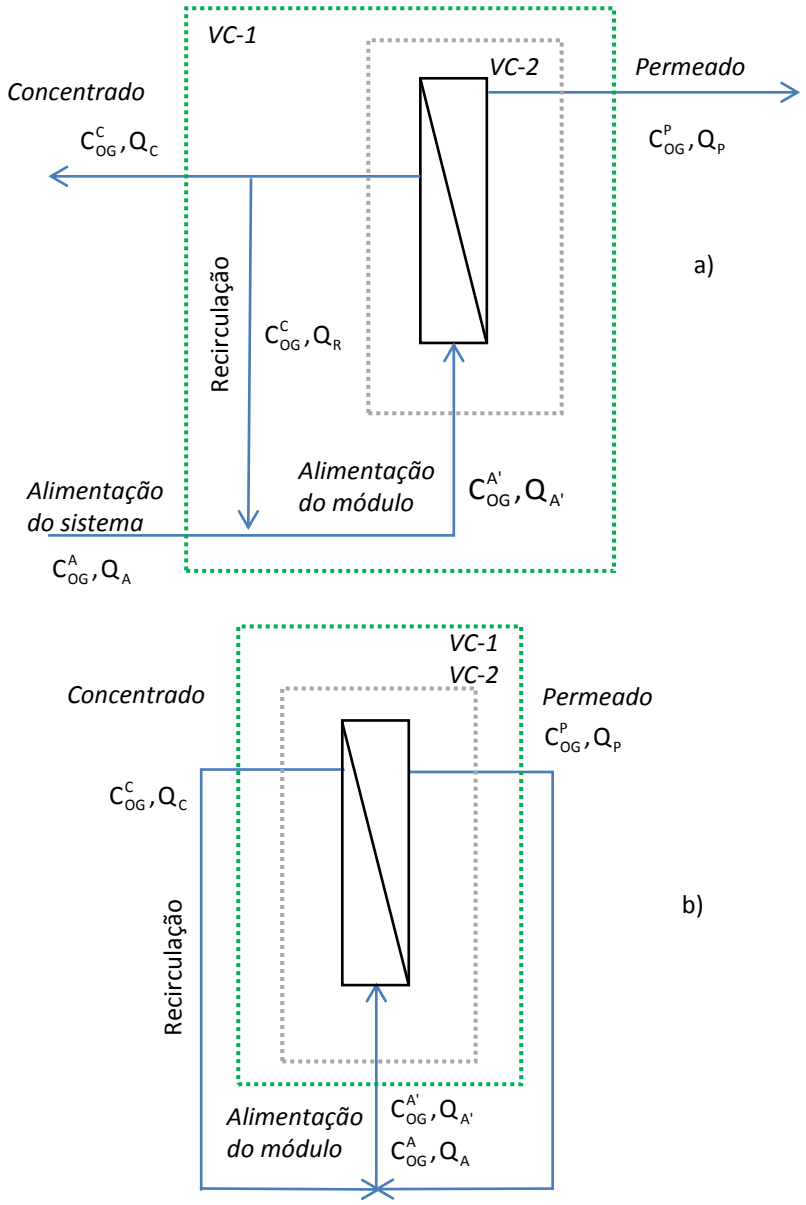


Figura 15 - Representação esquemática das principais correntes do módulo de permeação
(a) operação em circuito aberto, com recirculação da corrente de concentrado; (b) operação em circuito fechado com a recirculação das correntes de concentrado e permeado
(Fonte: elaboração gráfica própria).

2.3.4.4 Fator de Redução de Volume (FRV)

Além dos modos de operação apresentados anteriormente, é possível, em algumas situações, a operação do sistema de permeação em modo batelada. Para tal operação é comum a utilização do parâmetro fator de redução de volume (FRV), determinado por meio da Equação 8.

$$FRV = \frac{V_f}{V_i}\text{, em que:} \tag{8}$$

- V_f = volume final no tanque de alimentação;
- V_i = volume inicial no tanque de alimentação;
- FRV = fator de redução de volume.

Na operação em batelada, a corrente de permeado é constantemente removida até que se atinja determinado nível de redução do volume ou aumento da concentração de soluto. A utilização desse modo de permeação é também de grande utilidade em experimentos conduzidos em laboratório. Em certas situações experimentais, por meio de uma etapa prévia de concentração (redução do volume), são atingidas concentrações de soluto da corrente que está sendo permeada, similares às encontradas em processos contínuos, operados com determinado grau de recuperação de água. Nesse caso, dada a equivalência de concentrações, deriva-se, a partir de equações de balanço de massa, a seguinte expressão (Equação 9):

$$FRV = \frac{1}{1 - \frac{R_A}{100}} \tag{9}$$

Para as amostras preparadas sinteticamente somente com óleo e sal, é possível, alternativamente ao processo de redução do volume da amostra, proceder com o preparo de amostras diretamente com uma concentração mais elevada. Para tal, ao se conceber

como verdadeira a hipótese de que a membrana não rejeita os sais dissolvidos, emprega-se a Equação 10 para determinar a C_{OG} equivalente.

$$C_{OG}^{C} = \frac{1}{\left(1 - \frac{R_A}{100}\right)} \cdot C_{OG}^{A} = FRV \cdot C_{OG}^{A} \tag{10}$$

2.3.5 Transporte de Massa em Membranas Porosas

As membranas de MF e UF possuem, respectivamente, macroporos e mesoporos em sua estrutura, nos quais ocorre um processo de separação, por meio da exclusão de tamanhos, dos componentes presentes na alimentação. Neste processo, o fluxo de líquido através do meio poroso é convectivo e ocorre mediante a ação de um gradiente de pressão (PABBY, 2009).

A descrição mais simples do fluxo de permeado (J) é dada pela correlação de Darcy (Equação 1) que pode também ser expressa pela Equação 11.

$$J = K_W \cdot \Delta P_{AM}, \text{ em que:} \tag{11}$$

- K_W = permeabilidade hidráulica da membrana, expressa em $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$;
- ΔP_{AM} = pressão através da membrana, expressa em bar;
- J = fluxo de permeado, expresso em $L.h^{-1}.m^{-2}$.

O coeficiente K_W é diretamente relacionado às propriedades da estrutura da membrana (porosidade, tamanho de poro e tortuosidade) e à viscosidade do líquido a ser filtrado, e pode ser definido como a capacidade de permeação da membrana à água pura por unidade de área superficial e por unidade de pressão aplicada.

No caso em que os poros são considerados cilíndricos de mesmo raio, o fluxo volumétrico que atravessa o poro pode ser descrito pela correlação de Hagen-Poiseuille (Equação 12).

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \eta \cdot \tau} \cdot \frac{dP}{dx}, \text{ em que:} \qquad (12)$$

- ε^* = porosidade superficial;
- r = raio do poro;
- η = viscosidade do líquido filtrado;
- τ = tortuosidade do poro;
- $\frac{dP}{dx}$ = gradiente de pressão através da membrana.

A porosidade superficial é equivalente à razão entre a área do poro e a área da membrana multiplicada pelo número de poros. Na maioria dos casos, o fluxo volumétrico através das membranas cerâmicas pode ser mais bem descrito pela correlação de Kozeny-Carman (Equação 13), a qual corresponde ao sistema contendo esferas empacotadas. Mais detalhes dessas estruturas serão abordados posteriormente na seção 2.4.2.

$$J = \frac{\varepsilon^2}{K \cdot \eta \cdot S^2 \cdot (1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{dP}{dx} \quad \text{, em que:} \qquad (13)$$

- ε = fração volumétrica dos poros;
- S = área superficial interna;
- K = constante de Kozeni-Carman.

É empregado, para se descrever o comportamento do fenômeno da polarização de concentração no processo de filtração tangencial, o coeficiente de transferência de massa, cuja determinação pode ser feita por meio do modelo osmótico, das resistências em série ou do modelo da camada gel. Este último, o qual será avaliado na etapa experimental do presente estudo, representa o comportamento da camada polarizada

diante de possíveis mudanças no sistema de filtração, como velocidade de escoamento, concentração de alimentação alterada, pressão de operação, características da membrana e dimensões hidráulicas do módulo. Neste trabalho, o modelo osmótico não será abordado, em razão às baixas pressões osmóticas dos compostos retidos no processo de MF e UF.

2.3.5.1 Modelo das Resistências em Série

A polarização de concentração e a incrustação (adsorção, entupimento dos poros e formação de uma camada gel) representam resistências adicionais à transferência de massa através da membrana; isso pode ser percebido pela queda no valor do fluxo permeado em relação ao valor obtido com o solvente puro (HABERT *et al.,* 2006).

A relação entre fluxo permeado e a diferença de pressão aplicada entre os lados interno e externo da membrana pode ser expressa conforme a Equação 1. A Equação 14, por sua vez, evidencia o cálculo para se obter a resistência total (R_T).

$$R_T = R_m + R_a + R_b + R_g + R_p \text{, em que:} \quad (14)$$

- R_m = resistência imposta pela membrana;
- R_a = resistência devido à adsorção;
- R_b = resistência referente ao bloqueio dos poros;
- R_g = resistência da camada gel;
- R_p = resistência devido à polarização de concentração.

Estas resistências estão esquematicamente representadas na Figura 16, mostrada a seguir:

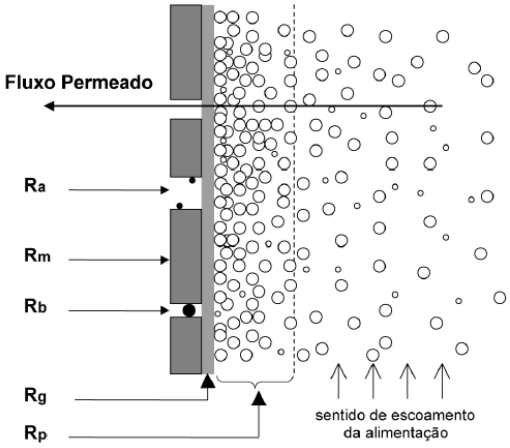


Figura 16 - Resistência à transferência de massa em PSM provocadas pela incrustação e pela concentração de polarização
(Fonte: Habert *et al.*, 2006).

As várias resistências irão contribuir de maneira diferente para a resistência total em função da natureza da membrana, das espécies em solução ou suspensão e das condições de operação do sistema. No caso ideal, tratando-se de solvente puro, somente a resistência da membrana, R_m, está envolvida (HABERT *et al.*, 2006).

Devido ao fato de a membrana ser seletiva, haverá um aumento na concentração de moléculas retidas na região próxima à sua superfície, o que resultará na produção de uma região altamente concentrada próxima à membrana. Tem-se, como consequência, uma resistência adicional ao transporte de massa, conhecida como resistência devido à polarização da concentração, representada por R_p. Como mencionado anteriormente, o fenômeno de polarização sempre ocorre e é inerente aos PSM (CHERYAN, 1998).

As propriedades físico-químicas da membrana e dos solutos podem influenciar a ocorrência de processos adsortivos na superfície da membrana e na parede dos seus poros. Além disso, o nível de adsorção é função direta da concentração de soluto na interface membrana/solução, ou seja, será tanto maior quanto maior for a polarização de concentração. A consequência disso, novamente, é um aumento da resistência ao transporte, devido, neste caso, a alterações nas características de transporte da membrana,

como se a original tivesse sido modificada por outra mais restritiva, ou seja, de maior resistência – que está representada por R_a. Por outro lado, o tamanho das espécies presentes e a morfologia da membrana podem ser intervenientes para que ocorra o entupimento de alguns de seus poros, alterando a resistência da membrana, cujo aumento é conhecido por resistência pelo bloqueio dos poros, simbolizada por R_b (BAKER, 2004).

Em função das forças interfaciais de naturezas diversas (forças eletrostáticas, de Van der Waals e de solvatação) e das condições de operação – incluindo o pH do meio, que altera a força iônica e afeta as interações entre macromoléculas –, pode ocorrer, em condições favoráveis, a formação de uma camada gel que irá oferecer uma resistência adicional à da polarização da concentração, representada por R_g (CHERYAN, 1998).

2.3.5.2 Modelo da Camada Gel

O modelo da camada gel é recorrente para a avaliação do comportamento do fluxo permeado durante o processo de filtração (VAN OERS *et al.*, 1992). Esse modelo admite que o escoamento da solução a ser filtrada, paralelo à membrana, pode ser dividido em duas regiões: uma, constituída por um filme estagnado, de espessura δ, e outra, onde a solução escoa livremente, conforme indicado na Figura 17 (HABERT *et al.*, 2006).

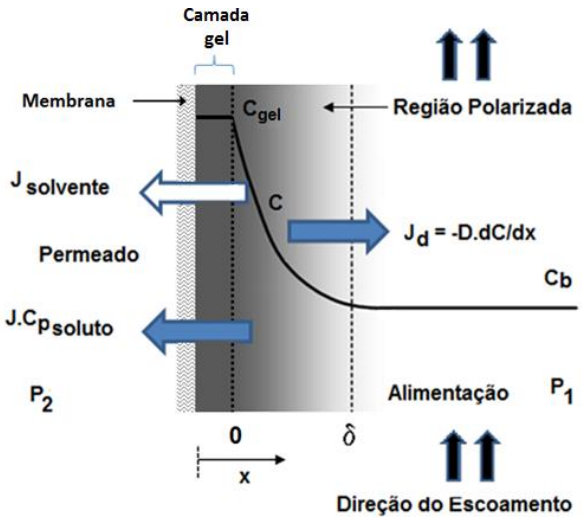


Figura 17 - Fenômeno da polarização da concentração
(Fonte: adaptado de Habert *et al.*, 2006).

O termo J refere-se ao fluxo convectivo em direção à membrana, $J.C_p$ ao fluxo do soluto através da membrana e D.dC/dx, ao fluxo difusivo da membrana para a solução de acordo com a lei de Fick. À distância δ da superfície da membrana, considera-se a ocorrência de mistura completa, bem como a concentração no seio de alimentação, representada por C_b. Admite-se também que a concentração na interface da membrana não pode exceder um valor fixo, a partir do qual se forma uma camada com propriedades e concentração similares a de um gel, C_{gel} (WIJMANS *et al.*, 1984). Forma-se, assim, uma camada estagnada próxima à superfície da membrana que possui uma espessura superior à encontrada na camada polarizada e requer uma demanda de tempo maior para sua formação.

A condição de regime estabelecido é obtida somente após a completa formação da camada gel. Nesse viés, constata-se que uma elevação no gradiente de pressão provoca apenas um aumento da espessura da camada geleificada e da resistência à transferência de massa, resultando em uma região de fluxo constante, conforme demonstrado na Figura 17 (VAN OERS *et al.*, 1992).

O balanço de massa ao soluto, considerando escoamento viscoso e incompressível, assim como massa específica e coeficiente de difusão constante, pode ser expresso pela Equação 15 (CHERYAN, 1998).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\left(\vec{\nabla} \cdot C_A \vec{v}\right) + \left(\vec{\nabla} D \vec{\nabla} C_A\right) + G \text{ , em que:} \qquad (15)$$

- C_A = concentração mássica de óleo;
- $\vec{v}$ = componente velocidade do óleo;
- G = geração de material;
- D = coeficiente de difusão.

Em coordenadas cartesianas, a expressão pode ser reescrita na forma apresentada pela Equação 16.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(C_A v_x) - \frac{\partial}{\partial y}(C_A v_y) - \frac{\partial}{\partial z}(C_A v_z) + \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C_A}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial C_A}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial C_A}{\partial z}\right) + G \qquad (16)$$

Admitindo-se estado estacionário, sem geração de material e gradientes de concentração paralelos à membrana bem menores que o gradiente de concentração ortogonal à membrana, tem-se a Equação 17.

$$0 = -\frac{\partial}{\partial x}(C_A v_x) + \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C_A}{\partial x}\right) \qquad (17)$$

Integrando esta expressão ao longo de x e considerando as seguintes condições de contorno obtém-se a Equação 18:

$$x = 0 \Rightarrow C_A = C_m$$

$$x = \delta \Rightarrow C_A = C_b$$

$$\frac{C_b - C_p}{C_m - C_p} = \exp\left(-\frac{v \cdot \delta}{D}\right) \qquad (18)$$

Considerando que:

$$k = \frac{D}{\delta}\text{, em que:} \qquad (19)$$

- k = coeficiente de transferência de massa no filme estagnado.

Obtém-se a Equação 20:

$$J = k \cdot \ln\left(\frac{C_b - C_p}{C_m - C_p}\right) \qquad (20)$$

Introduzindo-se o coeficiente de rejeição intrínseco, I_{Rej}^{int} (Equação 21):

$$I_{Rej}^{int} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \tag{21}$$

A expressão pode ser representada pela Equação 22:

$$\frac{C_m}{C_b} = \frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{I_{Rej}^{int} - \left(1 - I_{Rej}^{int}\right)\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \tag{22}$$

A razão C_m/C_b, designada por módulo de polarização de concentração, é elevada com o aumento da concentração C_m, com o aumento do fluxo J e com a diminuição do coeficiente de transferência de massa k.

Quando se aplica a MF e a UF, em muitos casos práticos para concentrar soluções, o fluxo convectivo a jusante da membrana é pouco representativo e pode-se considerar $C_p = 0$.

Logo, a expressão reduz-se à Equação 23.

$$\frac{C_m}{C_b} = \exp\left(\frac{J}{k}\right) \tag{23}$$

Admitindo-se que se possa formar uma camada gel de concentração C_{gel} a partir da acumulação de solutos na superfície da membrana, devido à precipitação das macromoléculas, por supersaturação, o fluxo atinge um valor máximo (fluxo limite, J_{lim}) conforme expresso pela Equação 24.

$$J_{lim} = k.\ln\frac{C_{gel}}{C_b} = k.\ln C_{gel} - k.\ln C_b \tag{24}$$

Como $C_b = C_{OG}$, obtém-se a Equação 25.

$$J_{lim} = k.lnC_{gel} - k.lnC_{OG} \quad (25)$$

O coeficiente de transferência de massa é determinado com base em valores experimentais de fluxo de permeado em função da concentração da solução ou a partir de correlações empíricas. Pela via experimental, aplicando-se a Equação 20, é possível determinar o coeficiente angular –k e, por extrapolação, o valor da concentração gel (C_{gel}), conforme ilustrado na Figura 18.

.

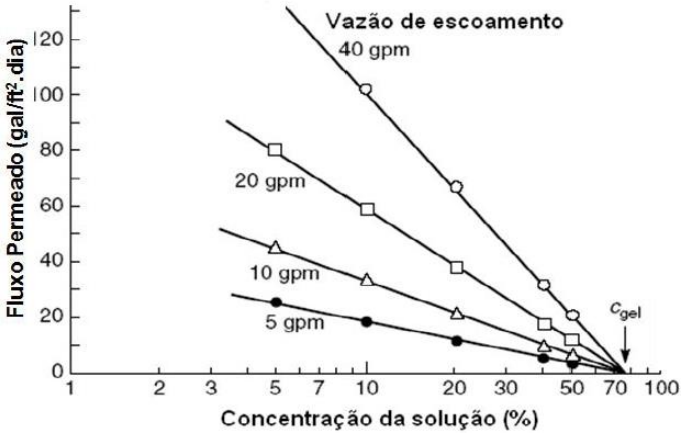


Figura 18 - Fluxo de permeado em função da concentração da solução. Determinação da concentração gel e do coeficiente de transferência de massa
(Fonte: adaptado de Baker, 2012).

Uma alternativa a esse método baseia-se na definição do coeficiente de transferência de massa dependente das condições hidrodinâmicas: da velocidade de escoamento cruzado (V_{EC}), da difusividade do soluto (D), da viscosidade da solução (μ), da massa específica (ρ) e das dimensões e da configuração do módulo de membranas.

Nesse caso, faz-se necessária a determinação dos números adimensionais a seguir definidos:

$$Sh = \frac{k.d_h}{D} = \alpha.Re^{\beta}.Sc^{\gamma}.\left(\frac{d_h}{L}\right)^{\omega} \quad (26)$$

$$Sc = \frac{\mu.\rho}{D} \quad (27)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot V_{EC}}{d_h}, \text{ em que:} \quad (28)$$

- Sh = número de Sherwood;
- d_h = diâmetro hidráulico;
- Re = número de Reynolds;
- Sc = número de Schmidt;
- α, β, γ e ω = constantes;
- V_{EC} = velocidade de escoamento;
- D = coeficiente de difusão do soluto.

O número de Reynolds caracteriza o regime de escoamento. Em geral, para Re < 2.100, o fluxo é laminar e, para Re > 4.000, o fluxo é turbulento. O número de Schmidt depende das características do soluto (D) e das propriedades físicas da solução (ρ, μ). A Tabela 5 apresenta os valores das constantes da equação em função das condições de fluxo (CHERYAN, 1998).

Tabela 5 - Condições de fluxo e coeficientes para estimar o coeficiente de transferência de massa

Correlação	Regime	Re	L_c	L_v	A	β	γ	Ω
1	Turbulento	> 4.000	-	0,023	0,80	0,33	0	
2	Laminar	< 1.800	L < Lc	L > Lv	1,86	0,33	0,33	0,33
3	Laminar	< 1.800	L < Lc	L < Lv	0,664	0,33	0,33	0,50

(Fonte: Cheryan, 1998).

L_c e L_v são, respectivamente, o comprimento do canal e o comprimento da região de entrada em que se desenvolve o perfil de concentração. Esses parâmetros podem ser estimados com base nas seguintes equações:

$$L_v = B.d_h.Re \tag{29}$$

$$L_c = \frac{0,1.y_w.d_h^3}{D}\text{, em que:} \tag{30}$$

- B = constante cujos valores variam entre 0,029 e 0,05;
- y_w = velocidade de cisalhamento na parede (s^{-1}).

Alguns problemas são apontados na utilização dessas equações para a determinação do coeficiente de transferência de massa, já que essas relações não foram desenvolvidas para os processos de filtração por membranas e, sim, para os de derivação das analogias de transferência de calor e massa ou da transferência de massa em sistemas não porosos. No entanto, algumas correlações são utilizadas para contornar esse problema, embora leve-se em consideração o modelo do filme que se aproxima do comportamento da filtração usando membranas (VAN DEN BERG *et al.*, 1989).

2.3.5.3 Estudos Relacionados à Aplicação dos Modelos

Estudos realizados por diferentes autores tematizaram a utilização de diferentes modelos para a predição do comportamento do fluxo de permeado: Wijmans *et al.* (1984) apontaram que os modelos da camada gel, das resistências e osmótico foram capazes de representar o comportamento do fluxo de permeado em estado estacionário. Em suas conclusões, os autores consideraram que, na UF, o modelo da camada gel é limitado a solutos com elevada massa molecular, enquanto o modelo da pressão osmótica é limitado aos de baixa massa molecular. Karode (2001) e Van Oers *et al.* (1992) analisaram o comportamento do fluxo de permeado na presença da camada gel em condições de regime não estabelecido, empregando os modelos da camada gel, da pressão osmótica e das correlações matemáticas para a predição do fluxo de permeado. Eles reportaram que as correlações matemáticas apresentaram valores para o coeficiente de transferência de massa até 25% superiores aos valores encontrados nos experimentos – diferentemente do que

ocorreu com o modelo de camada gel e osmótico, que praticamente não gerou desvio do valor experimental.

Para hidrocarbonetos, especificamente, López *et al.* (1995), ponderam que não seria plausível assumir a formação de uma camada gel por meio do processo de ultrafiltração, conforme hipótese assumida no modelo da camada gel. No entanto, de acordo com os autores, uma correlação linear foi efetivamente observada, quando os dados relativos ao fluxo limite de permeado, obtidos por meio da permeação de emulsões de hidrocarbonetos, foram plotados em função da concentração de soluto na solução. A concentração limite, nesse caso, não se relaciona à concentração da camada gel, mas, antes, corresponde ao acúmulo de massa no qual o fluxo de permeado não pode ser incrementado por meio do aumento da pressão. Lipp *et al.* (1988) também obtiveram resultados satisfatórios ao correlacionar o modelo da camada gel aos dados experimentais de fluxo de permeado obtidos mediante a permeação de emulsões de óleo em água com membranas de ultrafiltração.

É importante ressaltar que o modelo da camada gel trata explicitamente do fenômeno da polarização de concentração. As questões relativas à incrustação, no entanto, são consideradas indiretamente e se revelam nos valores do fluxo de permeado.

2.4 Membranas Cerâmicas

As membranas cerâmicas se destacam em aplicações nas quais as condições de operação são mais severas, como altas temperaturas e presença de produtos químicos agressivos (solventes e soluções fortemente ácidas ou cáusticas) (LEE *et al.,* 2015). Na literatura, são reportadas inúmeras aplicações em escala comercial, como, por exemplo, a purificação e a concentração de componentes enzimáticos (KRSTIĆ *et al.,* 2007), a clarificação de caldos de fermentação nas indústrias de biotecnologia (FINLEY, 2005; SONDHI *et al.,* 2003), a clarificação de sucos de frutas ou de cana-de-açúcar (DAUFIN *et al.,* 2001; GIRARD *et al.,* 2000; SONDHI *et al.,* 2003), além do tratamento de águas oleosas e de banhos desengordurantes (CHERYAN e RAJAGOPALAN, 1998; MAJEWSKA-NOWAK, 2010).

Nas próximas subseções, serão apresentados, em suas especificidades, os diferentes tipos de configurações, de materiais e de microestrutura, os desenvolvimentos e os métodos de fabricação, bem como a aplicação para efluentes oleosos e os métodos de regeneração das membranas.

2.4.1 Configurações

A maioria das membranas cerâmicas possui a conformação cilíndrica; contudo, em alguns casos, a geometria plana é também aplicada. As características estruturais e as conformações desses elementos mudaram bastante desde os primeiros desenvolvimentos: no princípio, possuíam canais únicos, com diâmetro na faixa de 6 a 15 mm e espessuras de parede de aproximadamente 2 mm (PABBY, 2009). Esse tipo de estrutura apresenta um inconveniente relacionado à elevada razão entre volume ocupado pelo elemento de membrana e a área superficial disponível para a separação, problema que, progressivamente, foi minimizado mediante o desenvolvimento de membranas multicanais, sendo possível aumentar a área superficial da membrana (PABBY, 2009), conforme pode ser observado na Figura 19.

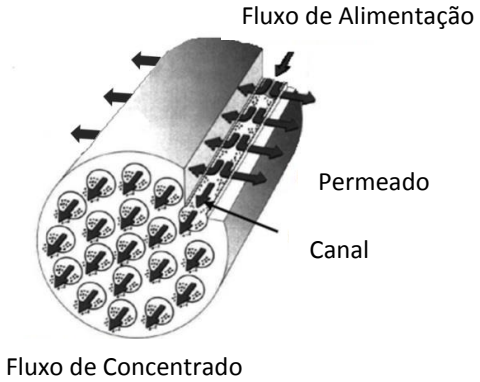


Figura 19 - Representação esquemática de um elemento de membrana cerâmica com estrutura multicanal (Fonte: adaptado de Pabby, 2009).

A relação entre o volume ocupado pelo elemento e a área superficial diminuiu progressivamente por meio do desenvolvimento de canais de diferentes formatos, otimizando assim a ocupação dos mesmos no interior do elemento (Figura 20a e Figura 20b). Segundo PABBY (2009), o desenvolvimento de estruturas monolíticas com uma alta

densidade de canais e paredes finas fez com que a capacidade de filtração dos elementos aumentasse consideravelmente (Figura 20c).

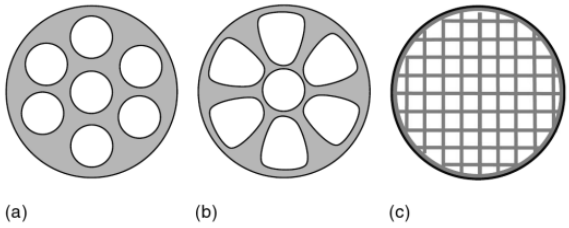


Figura 20 - Evolução da geometria dos elementos de membranas cerâmicas
(a) canais convencionais; (b) estrutura com formato de flor; (c) estrutura com formato de colmeia
(Fonte: adaptado de Pabby, 2009).

A Figura 21 demonstra um elemento de membrana monolítica e a maneira com que as correntes de permeado e concentrado percorrem o elemento: o permeado é retirado por meio de conduítes (pequenas fendas nas extremidades da membrana), que favorecem a diminuição da resistência hidráulica imposta pela parede porosa, impedindo, portanto, que essa resistência se torne maior do que a resistência da camada ativa.

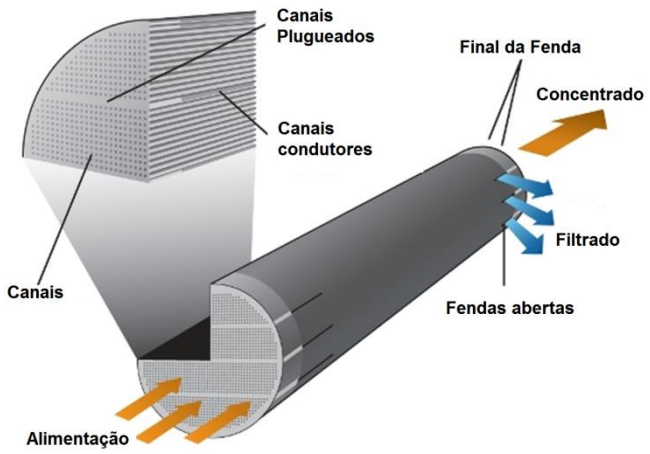


Figura 21 - Imagem de um elemento de membrana monolítico
(Fonte: adaptado de Pabby, 2009).

2.4.2 Materiais e Microestrutura

As membranas cerâmicas são compostas, em geral, por várias camadas de um ou mais materiais diferentes e apresentam um suporte macroporoso – uma ou duas camadas intermediárias contendo mesoporos e uma camada ativa microporosa ou densa na superfície. A camada inferior deste é responsável pelo suporte mecânico, enquanto suas camadas intermediárias fazem a transição entre a diferença de tamanho de poros do suporte e a da camada superficial na qual acontece a separação (LI, 2007; GUIZARD *et al.* 2005).

A Tabela 6 demonstra a aplicação e o mecanismo de separação correspondentes ao tamanho dos poros para membranas cerâmicas porosas.

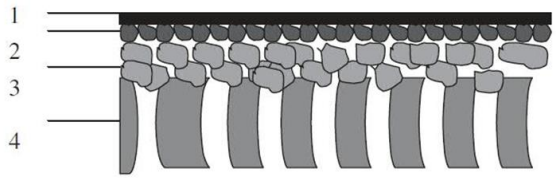
Tabela 6 - Categorias de membranas cerâmicas

Tipo	Tamanho de Poro	Mecanismo	Aplicação
Macroporos	> 50 nm	Peneiramento	MF, UF
Mesoporos	2 – 50 nm	Difusão de Knudsen	UF, NF, Separação de Gases
Microporos	< 2 nm	Difusão em Microporos	Separação de Gases
Densas	-	Difusão	Separação de Gases, Reação

(Fonte: Adaptado de Li, 2007).

Para aplicação em líquidos, é possível que sejam empregadas membranas contendo macroporos e mesoporos; estas seguem o mecanismo de difusão de Knudsen, meio de difusão que ocorre em poros longos com diâmetro estreito (2 - 50nm) (CUSSLER, 2009), já aquelas que apresentam macroporos obedecem ao mecanismo de peneiramento (LI, 2007). Os materiais utilizados para a fabricação dessas membranas e de seus suportes têm sido a alumina, a titânia e a zircônia. Recentemente, a cordierita, o carbeto de silício e o nitrito de silício também têm integrado esse grupo de materiais, especialmente no que toca ao desenvolvimento de membranas monolíticas (Figura 20c) (PABBY, 2009).

A Figura 22 consiste na representação esquemática da composição de uma membrana assimétrica contendo: camada de separação modificada, camada de separação, camada intermediária e suporte (LI, 2007).



1- Camada de separação modificada (Densa ou <2nm)
2- Camada de separação (2-50nnm)
3- Camada intermediária (50-1000nm)
4- Suporte (1-15µm)

1 + 2 + 3 + 4 nanofiltração ou membranas para separação a gás
2 + 3 + 4 membranas de ultrafiltração
3 + 4 membranas de microfiltração

Figura 22 - Representação esquemática da composição de uma membrana assimétrica
(Fonte: adaptado de Li, 2007).

O tamanho dos poros da membrana é determinado pelo tamanho das partículas empregadas e pelo tipo de processo de sinterização, ao passo que a geometria destes depende do formato da partícula ou do efeito do molde (GUIZARD *et al.*, 2005).

A geometria de esferas empacotadas (Figura 23a) é representativa de poros decorrente da sinterização de grãos que possuem, em sua maioria, uma geometria esférica. Esse é o caso de estruturas porosas obtidas com partículas de titânia, de zircônia e de alumina. Quando as camadas superficiais das membranas são produzidas com suspensões como argilas ou γ-alumina, são obtidos poros com formato de placas (Figura 23b). Nos últimos desenvolvimentos, a geometria com poros definidos e estruturas com poros regulares têm sido formadas a partir de moldes que utilizam o método de processamento Sol-Gel moldado (Figura 23c).

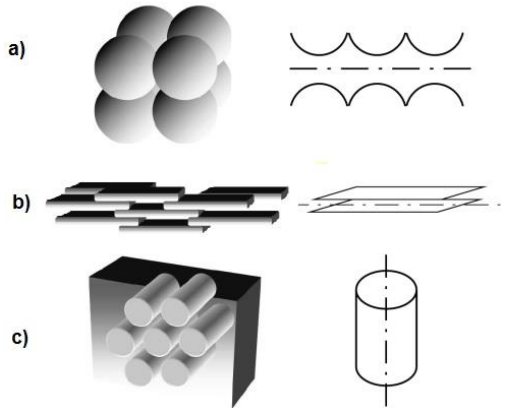


Figura 23 - Geometria dos poros
(a) poro em formato esferas empacotadas; (b) poro em formato de placa; (c) porosidade ordenada
(Fonte: adaptado de Pabby, 2009).

2.4.3 Desenvolvimento e Métodos de Fabricação

Apesar de as membranas cerâmicas apresentarem diversas vantagens em relação às poliméricas, seu uso industrial ainda é limitado por conta do maior investimento necessário para sua instalação; todavia, os custos das membranas vêm sofrendo significativas reduções nos últimos anos, conforme reportado por Hög *et al*. (2015). Os dados obtidos pelos autores (Figura 24) representam o custo médio das membranas cerâmicas e poliméricas de microfiltração e de ultrafiltração, baseados em cotações solicitadas pela Universidade Técnica de Berlim e pela empresa Akvola.

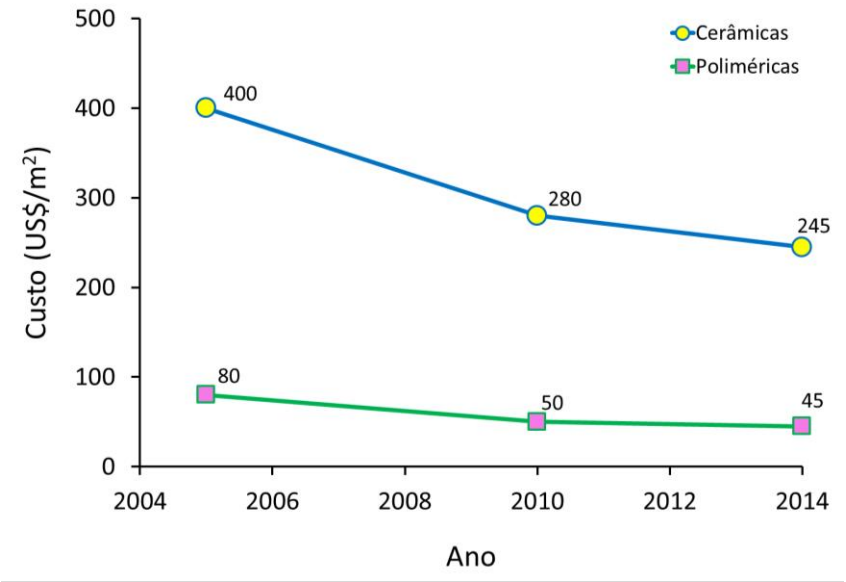


Figura 24 - Evolução do custo das membranas cerâmicas e poliméricas de MF e UF
(Fonte: adaptado de Hög *et al.*, 2015).

Visto que o investimento ainda é mais elevado que as membranas poliméricas, características como robustez, maiores resistências química, térmica e mecânica, além da facilidade de regeneração, contribuem para que as membranas cerâmicas se tornem competitivas em relação aos sistemas poliméricos (HÖG *et al.*, 2015; JUDD, 2008; CHERYAN, 1998).

Diversos estudos têm sido realizados nos últimos anos com objetivo de aprimorar o processo de fabricação das membranas cerâmicas, reduzindo-se, assim, seus custos. De um modo geral, o processo de fabricação é dividido em três diferentes etapas: preparação da pasta de cerâmica ou suspensão, moldagem na geometria desejada e tratamento térmico, que inclui calcinação e sinterização (LI, 2007). Após isso, é realizada ainda a deposição de uma camada adicional seguida por outras etapas de tratamento térmico, visando ao ajuste da seletividade e das propriedades das membranas. A escolha do método de fabricação para cada passo depende da configuração desejada da membrana, da qualidade, da morfologia, das estabilidades química e mecânica e da seletividade final das membranas; também deve ser economicamente viável e de fácil reprodução de forma a não comprometer a qualidade final da membrana (LEE *et al.,* 2015).

2.4.4 Aplicação para Efluentes Oleosos

A aplicação de membranas cerâmicas de MF e UF para o tratamento de correntes aquosas contendo óleos e graxas têm demonstrado excelente desempenho em relação a capacidade de gerar fluxos de permeado elevados e efluentes com concentrações de óleos e graxas bastante reduzidas (SILALAHI e LEIKNES, 2011; ABADI *et al.*, 2011; ZHONG *et al.*, 2003). Esta habilidade justifica o aumento no interesse, nos últimos anos, por essas membranas, em comparação às membranas poliméricas (LEE *et al.*, 2015).

Dentre as vantagens apresentadas pelos processos de separação por membranas cerâmicas destacam-se as seguintes: menor sensibilidade a solventes polares e a altas frações de óleo; capacidade de tratamento das correntes sem o uso de pré-tratamentos químicos; altas resistências hidráulica, térmica e química. Essa última característica é significativa pelo fato de permitir a aplicação de processos de limpezas agressivos às membranas, facilitando assim a sua regeneração (SILALAHI e LEIKES, 2011; ABADI *et al.*, 2011; CHERYAN e RAJAGOPALAN, 1998).

Como supracitado, na área de processos de separação, são diversos os trabalhos que discorrem acerca da utilização de processos de separação por membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida. No entanto, raramente são encontrados estudos que envolvem a comparação de diferentes materiais cerâmicos. Pesquisas independentes indicam apenas uma similaridade de desempenho com relação ao fluxo de permeado, no que tange à aplicação de membranas de óxido de zircônio, titânio e alumínio (EBRAHIMI *et al.*, 2009 e 2010; SILALAHI e LEIKNES, 2009; ZHONG *et al.*, 2003; HUA *et al.*, 2007; YANG *et al*, 2011; SRIJAROONRAT *et al.*, 1999). Com relação a isso, uma maior convergência de resultados pode ser observada em estudos que comparam o tamanho médio de poros das membranas, os quais indicam que a presença de poros com dimensões inferiores a 0,2 µm é recomendada para a geração de corrente de permeado com baixos teores de óleos e graxas (< 5.0 $mg.L^{-1}$) (SRIJAROONRAT *et al.*, 1999; EBRAHIMI *et al.,* 2010). Outros autores, ao avaliar apenas um valor específico de tamanho de poro, dentro do grupo de membranas de ultrafiltração, para o tratamento de efluentes oleosos, também obtiveram rejeições

similares (WANG *et al*. 2000; YANG *et al*., 1998; KWAN e YEUNG, 2008; ASHAGHI *et al*., 2007).

Além dos parâmetros relacionados às características das membranas cerâmicas, igualmente foram alvo de investigação em diferentes estudos, a influência das condições de operação do processo. Qaisrani e Samhaber (2011), por exemplo, demonstraram que os parâmetros hidrodinâmicos, como a V_{EC} e o ΔP_{AM}, influenciam os processos de incrustação; para os autores, a velocidade de escoamento cruzado se torna efetiva na redução da incrustação por aumentar a tensão cisalhante na superfície da membrana, que reduz a espessura da camada limite e, consequentemente, a deposição de partículas na superfície da membrana. Estudos similares, listados na Tabela 7, também tiveram como objetivo a investigação da influência dos parâmetros operacionais sobre o desempenho de permeação.

Tabela 7 - Condições operacionais empregadas nos PSMC para o tratamento de efluentes oleosos reportadas na literatura

Referência	Efluente Tratado	Membranas	Condições Operacionais
SILALAHI e LEIKNES (2011)	Emulsão óleo/água	α-Al_2O_3 0,1, 0,2, 0,5 µm	ΔP_{AM}=0,5-2,0 bar V_{EC}=4,5 $m.s^{-1}$
ABADI *et al.* (2011)	Efluente de refinaria	α-Al_2O_3 0,2 µm	ΔP_{AM}=0,75-1,75 bar V_{EC} = 0,75-2,25 $m.s^{-1}$
SRIJAROONRAT *et al.* (1999)	Emulsão óleo/água	ZrO_2, Al_2O_3 0,05, 0,1, 0,5 µm	ΔP_{AM}=1,0-4,0 bar V_{EC} =0,47-2,16 $m.s^{-1}$
HUA *et al*. (2007)	Efluente oleoso sintético	α-Al_2O_3 0,05 µm	ΔP_{AM}=0,5-3,0 bar V_{EC} = 0,2-1,7 $m.s^{-1}$
ZHONG *et al.* (2003)	Efluente de refinaria	ZrO_2 0,2 µm	ΔP_{AM}=0,45-1,55 bar V_{EC}= 0,58-2,56 $m.s^{-1}$
EBRAHIMI *et al.* (2009)	Água produzida sintética	Al_2O_3/TiO_2 0,1, 0,2, 0,05 µm	ΔP_{AM}=0,5-2,0 bar V_{EC}=0,6-1,3 $m.s^{-1}$
MUELLER *et al.* (1997)	Água produzida sintética	α-Al_2O_3 0,2, 0,8 µm	ΔP_{AM}=0,7-1,4 bar V_{EC}=0,24-0,91 $m.s^{-1}$

Os resultados reportados indicaram que a qualidade do permeado é fortemente afetada pelo diferencial de pressão; assim, tanto a C_{OG} como o fluxo de permeado

aumentam quando o ΔP_{AM} é intensificado, sendo que com a elevação do fluxo de permeado ocorre também um maior transporte de gotículas de óleo para a superfície da membrana, o que favorece a deposição de partículas. Sob diferenciais de pressão mais elevados, as gotículas são igualmente passíveis de se deformar e de passar, então, através dos poros da membrana. Em estudo realizado com uma membrana cerâmica de 0,2 µm, Abadi *et al.* (2011) revelaram que a aplicação de diferenciais de pressão acima de 1,25 bar não seria adequada para a geração de um efluente com qualidade elevada. Para membranas com semelhantes dimensões de poros, Zhong *et al.* (2003) indicam que pressões superiores a 1,55 bar podem exceder os requisitos de qualidade de água durante o tratamento de água oleosa de refinaria. Em complementariedade, Hua *et al*. (2007) concluíram que, por meio da aplicação da ΔP_{AM} acima de 2,0 bar, também poderia ocorrer a redução da qualidade do efluente.

2.4.5 Métodos de Limpeza da Membrana

O fluxo de permeado das membranas cerâmicas e poliméricas decresce inevitavelmente ao longo do tempo de operação, o que provoca a diminuição da eficiência do processo de permeação; por isso, intentando a recuperação do fluxo inicial, diversos métodos de regeneração físicos ou químicos estão disponíveis, sendo estes escolhidos de acordo com as propriedades das membranas, assim como a reversibilidade das incrustações e as características do material depositado (LEE *et al.,* 2015).

A remoção de incrustações reversíveis pode ocorrer por meio de forças mecânicas, promovidas pelo emprego de pulsos de ar ou de retrolavagens; em ambos os casos, a limpeza ocorre mediante a inversão periódica da direção do fluxo de permeado. A principal diferença entre as duas técnicas é a velocidade e força adotadas: com o uso de pulsos, uma contrapressão elevada é submetida periodicamente à linha do permeado (na ordem de 10 bar), em uma fração de segundo, durante o processo de permeação; com a etapa de retrolavagem, por sua vez, o sistema é submetido a uma contra-pressão de aproximadamente 3,0 bar, também na linha de permeado e durante alguns segundos

(PABBY *et al.*, 2008; CHERYAN, 1998; SONDHI *et al.*, 2001; MIKULÁŠEK *et al.*, 2000; BAKER, 2004). De acordo com relatos na literatura revisada, relacionados ao processo de limpeza da membrana, o fluxo médio de permeado, por ciclo, é substancialmente superior quando pulsos e retrolavagens são empregados durante o processo de permeação (PARNHAM e DAVIS, 1996; CAKLY e DOLECEK, 1998; JONES *et al*., 1999; CAKLY *et al*., 2000).

Para a remoção de depósitos irreversíveis, é necessária a dissolução dos contaminantes mediante limpezas químicas (para as quais pode ser empregada uma variedade de produtos) que devem ser empregadas sem que a membrana seja danificada. Soluções ácidas são geralmente utilizadas para a remoção de incrustações inorgânicas, enquanto soluções cáusticas o são para a remoção de depósitos orgânicos (LEE *et al.,* 2015; ZONDERVAN e ROFFEL, 2007).

Segundo Beni (2014), o procedimento de regeneração química consiste tipicamente nas seguintes etapas:

1- Enxágue com água pura;
2- Limpeza a 60°C com um detergente alcalino durante 30 min;
3- Enxágue com água pura;
4- Limpeza a 60°C com um detergente ácido durante 30 min;
5- Enxágue com água pura.

Diversos estudos relacionados à regeneração das membranas empregadas para o tratamento de efluentes oleosos já foram reportados na literatura, conforme apresentado no Apêndice C. Como pode ser observado, variados protocolos foram investigados, em sua grande maioria, envolvendo etapas de enxágue com água e limpezas com soluções ácidas e alcalinas.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão detalhados os experimentos utilizados neste estudo, bem como os procedimentos para a coleta e a análise dos resultados. Nesse sentido, serão apresentadas, na primeira seção, as características das membranas, os procedimentos para a produção dos efluentes sintéticos e a descrição dos sistemas de permeação para, na sequência, serem descritos os procedimentos experimentais, os métodos analíticos e a metodologia adotada para estimativas de custos de processo.

3.1. Efluentes

As avaliações de membranas para o tratamento de água produzida, conforme pode ser observado no Apêndice D, são comumente executadas com amostras sintetizadas em laboratório, tendo em vista a dificuldade de obtenção, de transporte e de preservação das características químicas e físico-químicas dos efluentes industriais. Por se considerar, além disso, a instabilidade das amostras reais, relacionada, principalmente, à presença de compostos de sulfetos e de ferro reativos ao oxigênio atmosférico (WYLDE, 2014; SULLIVAN, 1988; DUDÁŠOVÁ, 2014), é que se optou por trabalhar, nos experimentos deste estudo, com amostras sintéticas, limitando a utilização de amostras reais à avaliação do efeito do tamanho de poro da membrana, à avaliação do processo de regeneração e à comparação de desempenho do processo com a amostra sintética. A seguir serão apresentados os critérios para a seleção das amostras, assim como as características e métodos de obtenção das mesmas.

3.1.1. Amostra Real

A água produzida pode apresentar uma variação significativa na concentração de sais e de óleos e graxas, conforme demonstrado na Tabela 1. Para este estudo, especificamente, utilizou-se uma amostra de água produzida, daqui por diante denominada efluente real, que apresenta uma salinidade intermediária entre a faixa tipicamente presente na água proveniente dos grandes reservatórios de petróleo do Brasil, localizados na Bacia de Campos, 55.000 a 180.000 $mg.L^{-1}$ (BEZERRA *et al*., 2003). Em função da instabilidade química do efluente, as amostras foram acondicionadas em recipientes de aço revestidos internamente com resina epóxi fenólica, de forma a ser ocupado todo o seu volume, a fim de se evitar a incorporação de oxigênio atmosférico na solução.

O efluente real obtido diretamente a partir do recipiente de armazenamento foi denominado, neste estudo, como "amostra R-01". Esta amostra foi empregada para alimentar a unidade em escala de bancada nos experimentos que tiveram como objetivo avaliar a influência do tamanho do poro da membrana e o método de renegeração da membrana. Cabe ressaltar que parte do óleo permaneceu aderida às paredes do recipiente de armazenamento mesmo após forte agitação, fato que resultou no descréscimo da C_{OG}, originalmente encontrada no efluente.

Nas etapas experimentais posteriores, com o intuito de avaliar a C_{OG} nas condições encontradas na estação de tratamento de efluentes e visando à comparação do desempenho da permeação com efluentes sintéticos, optou-se por restaurar a C_{OG} original. Para tanto, uma alíquota de petróleo, proveniente do mesmo reservatório da água produzida, cujas características são listadas no Apêndice E, foi adicionada à amostra, e a incorporação (emulsificação) seguiu os procedimentos descritos na seção 3.1.2.1. A amostra adquirida após a incorporação de petróleo (padronização da C_{OG}) foi denominada "amostra R-02".

Para a caracterização de ambas as amostras, foram considerados todos os parâmetros que, por hipótese, afetariam o desempenho do processo de permeação, quais sejam:

- concentração de óleos e graxas (C_{OG});
- concentração de sólidos suspensos totais (C_{SST});
- distribuição do tamanho de partículas (DTP);
- salinidade (C_S).

Análises complementares como pH, condutividade e especiação dos sais presentes em maior quantidade também foram realizadas, com o intento de precisar as características do efluente. Os resultados serão apresentados e discutidos no capítulo 4.

A Figura 25 apresenta uma imagem da amostra de efluente real bruto, obtida imediatamente após a coleta no campo produtor de petróleo.

Figura 25 - Imagem da amostra de efluente real bruto, obtida após a coleta no campo produtor de petróleo.

3.1.2. Amostras Sintéticas

As amostras sintéticas foram produzidas visando à reprodução das características dos efluentes reais (C_{OG}, T, C_S). Para a seleção da amplitude da concentração de sais, optou-se pela seleção de uma faixa, cujo limite superior, C_S=100.000 mg.L^{-1}, relaciona-se aos valores médios encontrados nos grandes reservatórios da Bacia de Campos (BEZERRA *et al.*, 2003). Para a temperatura, limitou-se o valor máximo em 75°C, levando-se em consideração as amplitudes apontadas na Tabela 1, assim como as restrições de operação na unidade em escala de bancada. Já para a avaliação da C_{OG}, optou-se por selecionar uma ampla faixa de

valores, até o limite superior de 2.000 $mg.L^{-1}$, de modo que a C_{OG} na entrada do módulo fosse compatível com sistemas industriais, os quais operam com R_A^{Global} na faixa de 80 a 98%, segundo Cheryan (1998). Essa estratégia foi adotada para os ensaios de bancada, em função de uma particularidade da unidade dessa escala, a qual não possui uma configuração que permita a elevação da recuperação de água durante a operação. Dessa forma, recuperações de água mais elevadas foram reproduzidas por meio da alimentação da unidade com uma corrente mais concentrada em óleos e graxas. A equivalência, nesse caso, pode ser obtida pela Equação 10; contudo, para a avaliação proposta no estudo, conforme apresentado na Tabela 8, foram preparadas amostras com diferentes características, as quais serão justificadas ao longo deste capítulo.

Tabela 8 - Características das amostras sintéticas empregadas no estudo

Amostra	C_S ($mg.L^{-1}$)	C_{OG} ($mg.L^{-1}$)	T (°C)	Escala do Teste
S-01	0	100	25	Piloto e Bancada
S-02	0	180	25	Bancada
S-03	0	500	25	Bancada
S-04	0	1.800	25	Bancada
S-05	20.000	400	35	Bancada
S-06	70.000	400	35	Bancada
S-07	20.000	1.400	35	Bancada
S-08	70.000	1.400	35	Bancada
S-09	20.000	400	65	Bancada
S-10	70.000	400	65	Bancada
S-11	20.000	1.400	65	Bancada
S-12	70.000	1.400	65	Bancada
S-13	50.000	1.000	50	Bancada
S-14	0	1.000	50	Bancada
S-15	100.000	1.000	50	Bancada
S-16	50.000	100	50	Bancada
S-17	50.000	2.000	50	Bancada
S-18	50.000	1.000	25	Bancada
S-19	50.000	1.000	75	Bancada
S-20	98.900	500	25	Bancada

Na seção seguinte, serão apresentados os procedimentos para obtenção das amostras, para cada uma das escalas (bancada e piloto) avaliadas no estudo.

3.1.2.1. Amostras Sintéticas: Ensaios em Escala de Bancada

Para os ensaios em escala de bancada, foram preparadas amostras sintéticas de água produzida por meio da mistura de três componentes: água destilada, cloreto de sódio e óleo desidratado, sendo o óleo proveniente do mesmo campo produtor da amostra real R-01 e cujas características são detalhadas no Apêndice E. Relativamente aos valores pré-definidos na Tabela 8, admitiu-se experimentalmente uma variação de ± 5% para a concentração de óleos e graxas média ($\hat{C}_{OG}$) – valores médios observados durante o processo de permeação –, de ± 0,1% para a concentração de sais e de ± 2,0°C para a temperatura.

As emulsões foram preparadas obedecendo-se às seguintes etapas:

1. Adição do sal à água destilada, para formação da salmoura;
2. Aquecimento da solução salina com uma placa térmica, de acordo com a temperatura pré-definida para cada ensaio (Tabela 8);
3. Adição lenta, por meio de uma seringa, da massa pré-definida de óleo à solução salina, sob agitação simultânea com um misturador/emulsionador mecânico, o Ultra-Turrax (Figura 26).

A rotação do emulsionador foi ajustada de modo a reproduzir o perfil de distribuição de tamanho de gotas similares às encontradas nas amostras reais de água produzida, conforme demonstrado na Figura 4, e também com o objetivo de garantir a incorporação de todo o óleo adicionado.

Figura 26 - Imagem do equipamento Ultra-Turrax.

3.1.2.2. Amostras Sintéticas: Ensaios em Planta Piloto

As amostras sintéticas foram produzidas em uma unidade de geração de emulsões oleosas (UGEO), localizada no Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES), interligada à planta piloto de permeação utilizada neste estudo. Essa unidade, esquematicamente representada na Figura 27, é dotada de recursos necessários à reprodução das características dos efluentes reais, para amplas faixas de C_{OG} (10 a 200 mg.L^{-1}) e de diâmetro médio de partículas (1 a 50 µm).

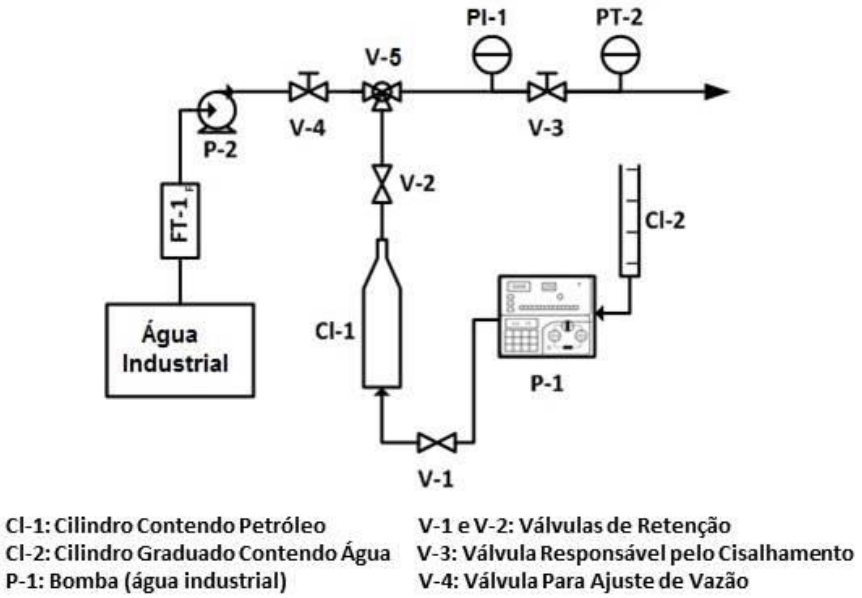


Figura 27 - Representação esquemática da unidade de geração de efluentes oleosos.

Para a produção da emulsão, o óleo armazenado no cilindro (Cl-1) é adicionado à corrente de água de abastecimento local (água industrial), por meio de uma bomba cromatográfica (P-1). O deslocamento do óleo é realizado, pela bomba, por pistonamento com a água destilada succionada, do cilindro graduado (Cl-2), que também é utilizado para a medição do óleo adicionado ao circuito. As válvulas V-1 e V-2 permanecem fechadas somente no momento da reposição do óleo. A vazão (FT-1) da água pode ser ajustada mediante a válvula de controle V-4 e também por meio do inversor de frequência, acoplado à bomba (P-2). A válvula agulha V-3, posicionada a jusante da válvula V-5, é responsável pelo cisalhamento e, consequentemente, pela emulsificação do óleo na água. Por conseguinte, a perda de carga nessa válvula, verificada pela diferença de pressão entre os indicadores PI-1 e PI-2, será inversamente proporcional ao diâmetro das gotículas de óleo produzidas.

Em razão do grande consumo de sal necessário à realização dos testes na unidade piloto, a amostra sintética foi produzida apenas com água e óleo, seguindo as predefinições para a composição S-01 (Tabela 8). Nesse caso limitou-se a avaliação do processo de permeação a uma condição de T e C_{OG}, em virtude do prolongamento no intervalo de duração dos experimentos propostos na referida escala.

Concernente ao diâmetro das partículas (D_P), verificado por meio da metodologia apresentada na seção 4.4.1.1, cabe salientar que ele foi ajustado a cada um dos testes realizados mediante a seleção da perda de carga promovida pela válvula agulha V-3, de modo a reproduzir partículas com dimensões análogas àquelas encontradas nas amostras reais de água produzida (STEWART e ARNOLD, 2009).

3.2. Membranas

Informações apresentadas no Apêndice F deste trabalho, provenientes de catálogos de diferentes fornecedores, indicam a disponibilidade comercial de uma grande variedade de membranas cerâmicas, as quais se diferenciam, especialmente, em função de sua geometria, dos materiais utilizados em sua fabricação e do tamanho dos poros.

Em decorrência desse quadro, optou-se por empregar, nesse estudo, membranas de óxido de zircônio contendo tamanhos de poros de 0,05, 0,1 e 0,2 µm e possuindo uma camada intermediária de TiO_2 disposta sobre um suporte de TiO_2/Al_2O_3. De acordo com a empresa A, fabricante das membranas, os módulos fornecidos podem suportar pressões de até 8,0 bar, ampla faixa de pH (0 a 14) e temperatura de até 100°C.

A Tabela 9 apresenta as características físicas das membranas empregadas em escala de bancada (membranas M-01, M-02 e M-03) e em escala piloto (membrana M-04).

Tabela 9 - Características das membranas empregados no estudo

Parâmetro	Membrana			
	M-01	M-02	M-03	M-04
Diâmetro do canal (mm)	3,0	3,0	3,0	3,0
Número de canais por elemento (membrana)	1	1	1	19
Comprimento (m)	0,20	0,20	0,20	1,00
Área Total de Permeação, A_T (m^2)	0,0019	0,0019	0,0019	0,179
Tamanho médio dos poros (µm)	0,05	0,1	0,2	0,1

3.3. Sistemas de Permeação

3.3.1. Sistema de Permeação: Escala de Bancada

A utilização de unidades de escala reduzida tem como principal finalidade garantir condições mais estáveis de operação para a obtenção de uma avaliação do processo em condições mais controladas de transferência de massa. Assim, foram utilizadas duas unidades de permeação de escala de bancada com configurações semelhantes à operação do processo, cujas membranas eram de conformação tubular.

Uma das unidades de permeação foi construída no CENPES para o desenvolvimento do presente trabalho, sendo utilizada para a avaliação da influência do tamanho de poro da membrana, das condições experimentais e das características do fluido no desempenho do processo, além da comparação de desempenho do processo com

efluente real e sintético. Além disso, essa unidade é constituída por um módulo de PVC, capaz de acomodar um elemento de permeação M-01, M-02 ou M-03 (Tabela 9), uma bomba de recirculação de deslocamento positivo (P-1), medidores de pressão das correntes de alimentação (PI-1), de concentrado (PI-2) e de permeado (PI-3), um medidor de vazão na corrente de alimentação (FI-1), válvulas de controle nas correntes de permeado (CV-1) e de concentrado (CV-2), uma válvula direcionadora de fluxo (V-1), um tanque de alimentação (T-1), dotado de agitação mecânica, que foi posicionado sobre uma placa de aquecimento e um tanque para coleta de permeado (T-2). O monitoramento do fluxo de permeado é realizado por um sistema de aquisição de dados, que armazena continuamente a massa de permeado medido por uma balança. A imagem e uma representação esquemática do aparato experimental são apresentadas na Figura 28.

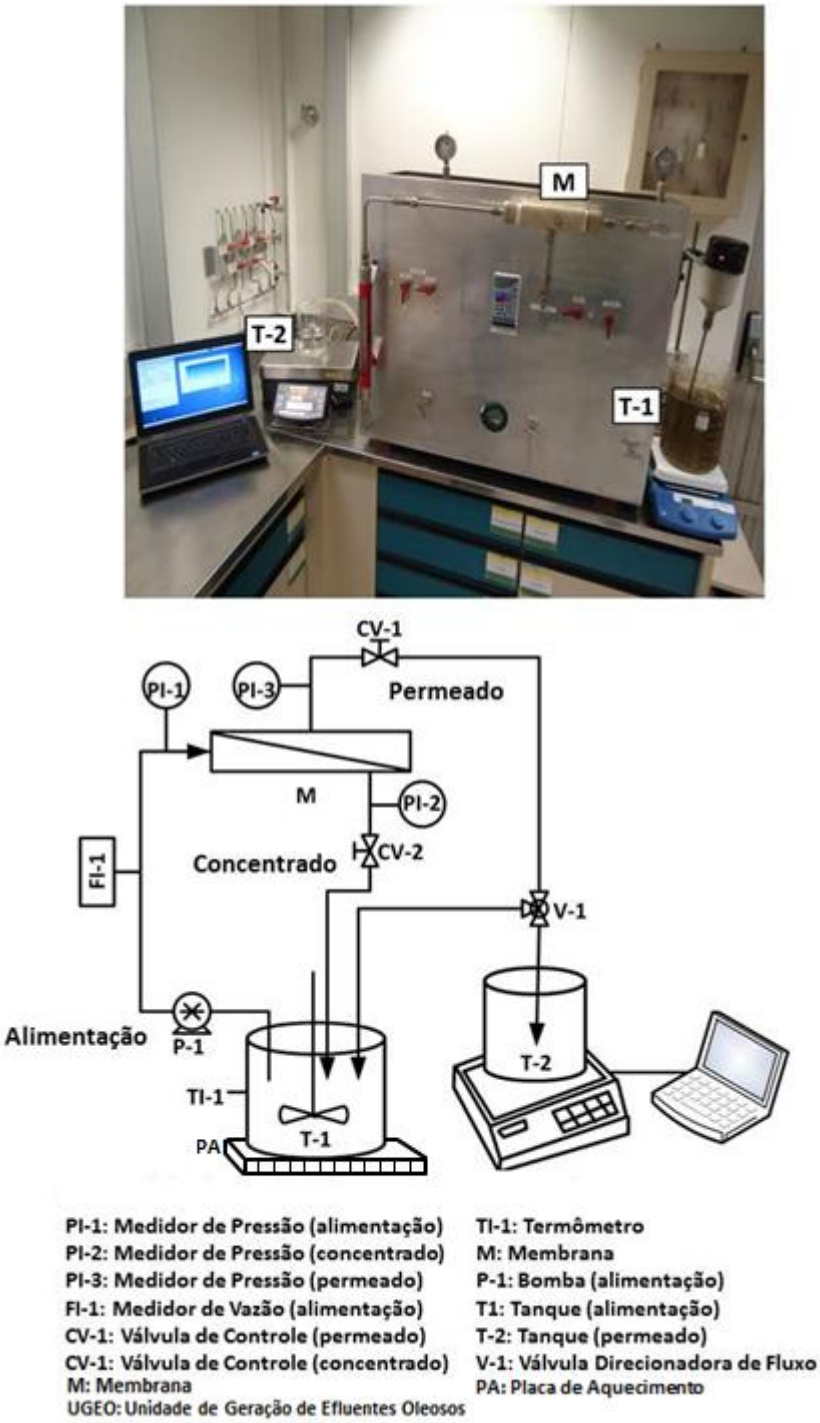


Figura 28 - Imagem e representação esquemática da unidade de permeação em escala de bancada.

Para a realização dos experimentos de permeação, a vazão de alimentação é controlada pelo ajuste do inversor de frequência conectado à bomba P-1. Nessa medida, a pressão através da membrana (ΔP_{AM}) – diferença de pressão entre a média das pressões PI-1

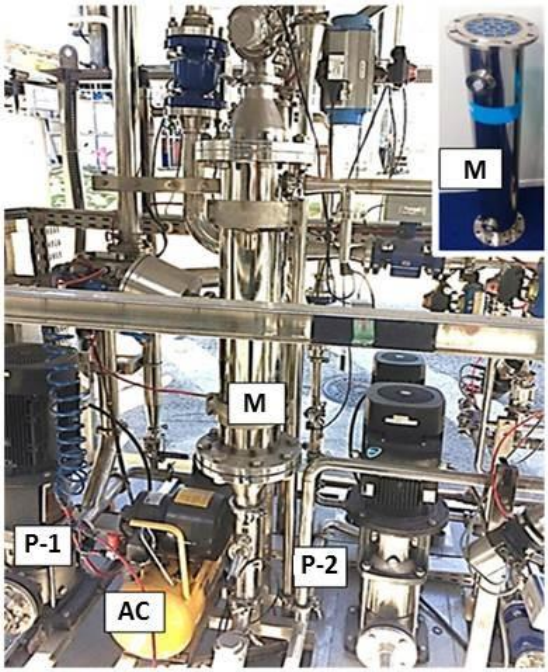
e PI-3 e a pressão PI-2 – é ajustada por meio da válvula CV-1, enquanto que a temperatura do sistema o é com uma placa de aquecimento.

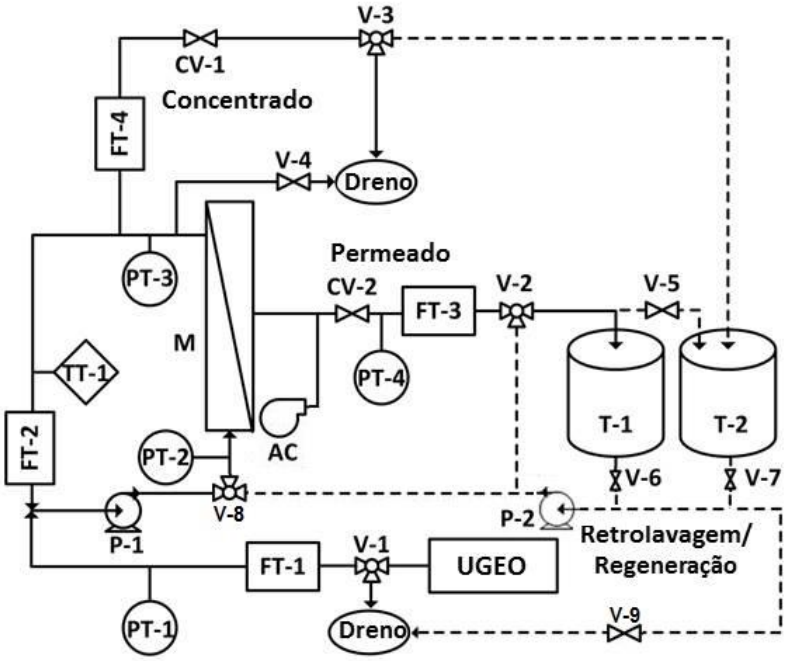
A avaliação do procedimento de regeneração das membranas foi conduzida em uma unidade de permeação do Centro de Investigaciones Técnicas de Guipuzcoa (CEIT), localizado na universidade de Navarra/Espanha. Os detalhes desse sistema são apresentados no Apêndice G deste trabalho.

3.3.2. Sistema de Permeação: Escala Piloto

Para a realização de experimentos em escala piloto, empregou-se uma unidade de permeação com maior capacidade. A Figura 29 apresenta uma imagem externa desta unidade enquanto que a Figura 30 oferece uma imagem ampliada do módulo de permeação e também uma representação esquemática da unidade.

Figura 29 - Imagem externa da unidade em escala piloto.





PT-1: Medidor de Pressão (alimentação)
PT-2: Medidor de Pressão (entrada do módulo)
PT-3: Medidor de Pressão (saída do módulo)
PT-4: Medidor de Vazão (permeado)
CV-1: Válvula de Controle (concentrado)
CV-2: Válvula de Controle (permeado)
V-1 a V-9: Válvulas Direcionadoras de Fluxo
AC: Compressor de Ar
M: Membrana

FT-1: Medidor de Vazão (alimentação)
FT-2: Medidor de Vazão (recirculação)
FT-3: Medidor de Vazão (permeado)
FT-4: Medidor de Vazão (concentrado)
P-1: Bomba de Recirculação
P-2: Bomba de Retrolavagem/Regeneração
T-1: Tanque (retrolavagem)
T-2: Tanque (limpeza química)
UGEO: Unidade de Geração de Efluentes Oleosos

Figura 30 - Imagem ampliada do módulo de permeação e representação esquemática da unidade em escala piloto.

O sistema piloto é constituído por um vaso capaz de acomodar 19 membranas M-4 (Figura 31), totalizando uma área superficial de permeação de 3,4 m^2.

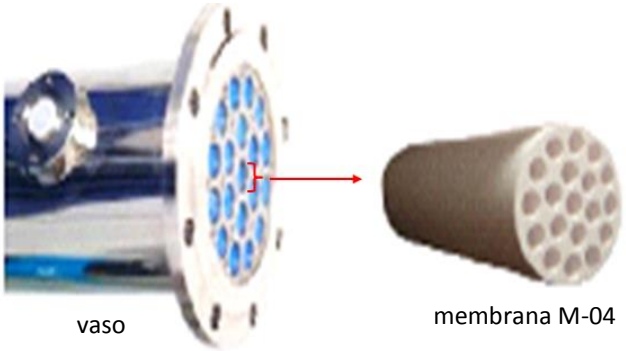


Figura 31 - Imagem do vaso (módulo) e da membrana M-04 (elemento de permeação).

Fazem parte da unidade piloto:

- duas bombas centrífugas, P-2 e P-3, respectivamente empregadas para a recirculação da corrente de concentrado e para a realização dos procedimenttos de retrolavagem e limpeza química;

- dois tanques, T-1 e T-2, utilizados para o armazenamento da corrente de permeado e para o preparo e estocagem da solução de regeneração da membrana.

- um compressor de ar, AC-1, acoplado ao módulo de filtração, o qual permite a realização de pulsos de ar (*backpulsing*) em intervalos de tempo pré-determinados, durante o processo de permeação;

- válvulas de controle, CV-1 e CV-2, destinadas ao controle da pressão através da membrana – estima-se o valor do ΔP_{AM} por meio da diferença entre a média das pressões PT-2 (pressão na entrada do módulo) e PT-3 (pressão da corrente na saída do módulo), e PT-4 (pressão na corrente de permeado).

- medidores de vazão, FT-1, FT-2, FT-3 e FT-4, destinados, respectivamente, às medidas das vazões de entrada, de recirculação, da corrente de permeado e de concentrado.

- Válvulas, V-1, V-2, V-3 e V-9, a fim de direcionarem ou interromperem o fluxo em função da etapa de filtração que se encontra o processo.

- sensor de temperatura, TT-1, para indicar a temperatura da corrente de alimentação.

A unidade de permeação em escala piloto também contempla um sistema de controle automatizado, o qual permite a manipulação remota das válvulas de controle e a seleção do tempo de duração de cada etapa do processo de filtração (permeação ou retrolavagem), assim como a aquisição de dados de todos os medidores que constituem a unidade.

3.4. Procedimentos Experimentais

As avaliações aqui propostas envolveram a realização de uma série de experimentos com efluentes reais e sintéticos, que foram conduzidos em escala de bancada e piloto. Antes do início de cada um dos experimentos, elencados na Figura 32, as membranas eram regeneradas quimicamente (por um procedimento a ser descrito posteriormente) e submetidas à avaliação da sua permeabilidade hidráulica (K_W). Este parâmetro, definido conceitualmente na seção 2.3.5, foi determinado por meio do registro do fluxo de permeado com água destilada, para os experimentos em escala de bancada, ou com água industrial previamente permeada com a membrana M-4, para os experimentos em escala piloto. Em ambos os casos, o sistema foi alimentado com a corrente aquosa a 25°C, sob um regime turbulento de escoamento (V_{EC}=3,0 $m.s^{-1}$), mediante a aplicação de diferentes pressões através da membrana (ΔP_{AM}) de 1,0, 2,0 e 3,0 bar. A permeabilidade hidráulica, dada em $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$, foi definida como sendo o coeficiente angular obtido por meio da correlação linear do fluxo de permeado ($L.h^{-1}.m^{-2}$) em função de ΔP_{AM} (bar).

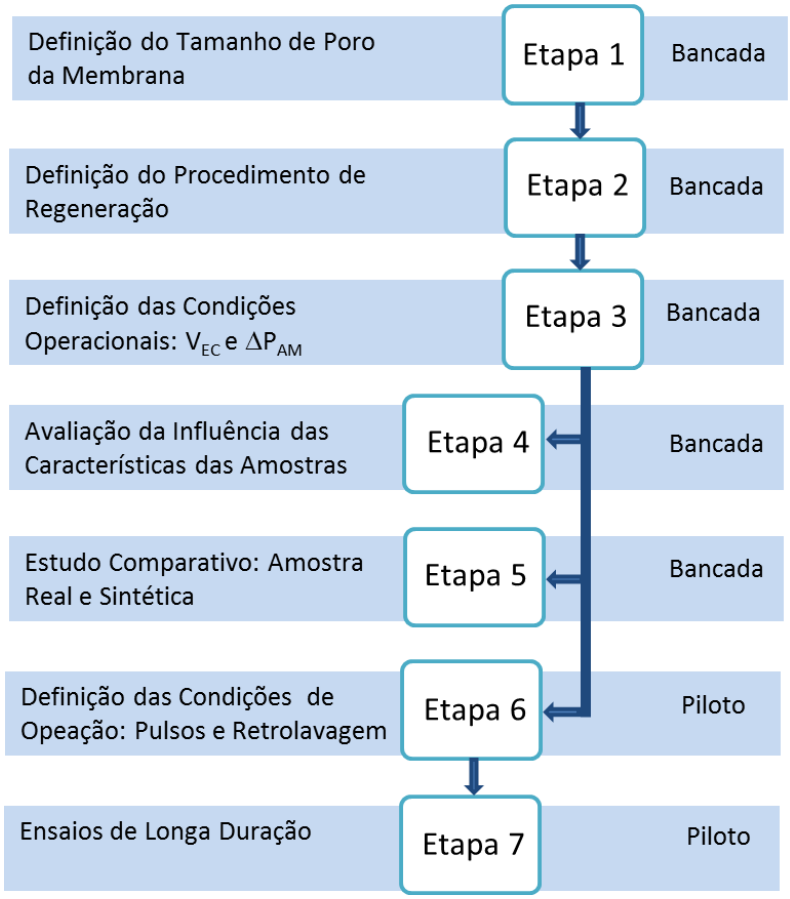


Figura 32 - Etapas experimentais.

A seguir serão apresentados os experimentos conduzidos neste estudo.

3.4.1. Ensaios em Escala de Bancada

3.4.1.1. Etapa 1: Influência do Tamanho dos Poros da Membrana

Quanto ao tamanho de poros da membrana, avaliou-se a sua influência em relação ao caráter qualitativo, visando à identificação das membranas cujos permeados satisfizessem o requisito de concentração de óleo residual em conformidade com o propósito do estudo realizado, isto é, a reinjeção em reservatório ($C_{OG} < 5$ mg.L^{-1}) (BENNION *et al.*, 1998). Paralelamente, efetuou-se a avaliação quantitativa do fluxo de permeado para fins de comparação de desempenho do processo.

Em função de sua disponibilidade, as membranas M-01, M-02 e M-03, cujos poros eram de tamanhos distintos, foram utilizadas durante os testes. Cabe ainda ressaltar que membranas contendo similar faixa de poros foram objetos de investigação em estudos anteriores para o tratamento de efluentes oleosos, como foi observado na Tabela 7.

A Tabela 10 apresenta as condições experimentais empregadas nesta etapa experimental.

Tabela 10 - Matriz Experimental: Avaliação da influência do tamanho de poros da membrana

Experimento	Amostra	V_{EC} ($m.s^{-1}$)	ΔP_{AM} (bar)	FRV	Membrana
1	R-01	3,0	1,0	10	M-01
2	R-01	3,0	1,0	10	M-02
3	R-01	3,0	1,0	10	M-03

Os experimentos foram realizados com o sistema de bancada do CENPES, alimentado com uma corrente bruta da amostra R-01, previamente submetida a um processo de redução de volume (FRV=10), mediante as seguintes condições operacionais: T=25°C, regime de escoamento turbulento (V_{EC}=3,0 $m.s^{-1}$ $\therefore$ Re≅9.000) e ΔP_{AM}=1,0 bar. Nesta etapa experimental os parâmetros de operação tiveram que ser arbitrados, uma vez que a avaliação do impacto dessas variáveis ainda não havia sido investigada.

Durante os experimentos, realizados em triplicata, as correntes de permeado e de concentrado foram recirculadas, a fim de garantir uma C_{OG} e um C_{SST} praticamente constantes na corrente de alimentação, simulando um fluxo contínuo de efluente. Cada ensaio foi conduzido até a estabilização do fluxo de permeado (J), medido continuamente desde o início do processo.

Para a análise quantitativa dos resultados (fluxos de permeado obtidos com membranas contendo diferentes tamanhos de poros), foram utilizadas as Equações 31 e 32 para calcular o desvio padrão (σ) e o erro padrão da média (σ_M), respectivamente.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(M - \overline{M}\right)^2}{n-1}} \tag{31}$$

$$\sigma_M = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \tag{32}$$

- σ = desvio padrão;
- M = refere-se ao valor de cada um dos resultados observados;
- $\overline{M}$ = refere-se à média dos valores observados;
- n = número de experimentos;
- σ_M = erro padrão da média.

3.4.1.2. Etapa 2: Avaliação do Processo de Regeneração

O objetivo desta etapa experimental foi identificar um protocolo de limpeza química com a finalidade de restaurar a permeabilidade hidráulica das membranas para que se aproximasse da da original, após os ciclos de testes. Esse procedimento de limpeza é necessário para a remoção de incrustações, fisicamente irreversíveis, por meio de produtos químicos, cuja escolha depende principalmente da natureza do depósito e do material da membrana. A remoção geralmente ocorre mediante a dissolução seletiva dos compostos incrustantes, sem ocorrência de dano à membrana.

Em razão das informações obtidas na literatura, mencionadas na seção 2.4.5, e da experiência do fabricante com incrustações provenientes de efluentes oleosos, optou-se por selecionar protocolos de limpeza com soluções aquosas ácidas e alcalinas, previamente aquecidas a 70°C. A solução aquosa ácida (SAA) tinha como princípios ativos o ácido cítrico (8,0 $mg.L^{-1}$) e o ácido glicólico (8,0 $mg.L^{-1}$); a solução aquosa alcalina (SAB) por sua vez, o hidróxido de sódio (1.000 $mg.L^{-1}$) e o hipoclorito de sódio (1.000 $mg.L^{-1}$). Para ambas as soluções, empregou-se água destilada, para a dissolução dos produtos químicos.

Os experimentos dessa etapa foram realizados no Centro de Investigaciones Técnicas de Gipuzkua (CEIT), em uma unidade de permeação descrita no Apêndice G.

Para a avaliação dos protocolos de limpeza, quatro membranas (A, B, C e D) com características idênticas, contendo o tamanho de poro selecionado na Etapa Experimental 1, foram previamente submetidas ao processo de permeação com o efluente real bruto (amostra R-01) por 48 horas. Nessa etapa experimental o tamanho de poro da membrana foi selecionado em função dos resultados obtidos na etapa experimental 1.

Visando à aproximação das condições comumente encontradas em plantas industriais, as quais empregam a recirculação para aumentar a recuperação de água (R_A), antes do início do processo de permeação a corrente de permeado era removida até que o volume do tanque de alimentação (T-1) fosse reduzido a 10% do volume original (FRV=10), representando, desta forma, uma R_A de aproximadamente 90% (Equação 9).

Durante os experimentos de permeação, os seguintes parâmetros operacionais foram fixados: V_{EC}=3,0 m.s^{-1}, ΔP_{AM}=1,5 bar e T=45°C. As duas primeiras condições foram arbitradas, uma vez que a avaliação do impacto dessas variáveis ainda não havia sido investigada. Como referência, foram adotados valores típicos reportados na literatura (Tabela 7). A temperatura foi mantida a 45°C em razão de uma particularidade da unidade de permeação do CEIT, a qual possuía uma bomba centrífuga, cuja recirculação inevitavelmente promovia o aquecimento da amostra. Cabe ressaltar que o ciclo de permeação de cada membrana foi conduzido com uma amostra distinta do mesmo efluente, isto é, com uma nova carga da mesma amostra bruta.

Para a avaliação da eficiência de regeneração, as membranas previamente permeadas com a amostra R-01 (FRV=10) foram submetidas a distintos processos de limpeza, respeitando-se a sequência e a duração de cada uma das etapas descritas na Tabela 11. Os intervalos de tempo foram selecionados com base em valores típicos de projeto, de acordo com o fabricante de membranas (empresa A).

Tabela 11 - Protocolos de limpeza química avaliados

Etapa	Membrana A	Membrana B	Membrana C	Membrana D
1. Enxague com água destilada[(a)]	1 min	1 min	0 min	1 min
2. Recirculação com solução alcalina[(a)]	0 min	15 min	0 min	15 min
3. Recirculação com solução alcanila[(b)]	0 min	15 min	0 min	15 min
4. Enxague com água destilada[(a)]	0 min	1 min	1 min	1 min
5. Recirculação com solução ácida[(a)]	0 min	0 min	15 min	15 min
6. Recirculação com solução ácida[(b)]	0 min	0 min	15 min	15 min
7. Enxague com água destilada[(a)]	0 min	0 min	1 min	1 min

(a) Recirculação com a linha de permeado restringida.
(b) Recirculação no sentido oposto ao empregado durante o processo de filtração, ou seja, com a corrente fluindo a partir da linha de permeado em direção ao módulo de filtração (ΔP_{AM}=-2,0 bar).

Após as etapas de enxague com água destilada, determinou-se a permeabilidade hidráulica da membrana, cujo valor foi comparado ao encontrado antes do processo de permeação com água produzida. Análises complementares por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectrometria de energia dispersa (EDS) também foram realizadas com o intuito de identificar os elementos aderidos à superfície das membranas e aulixiar na avaliação da eficiência de regeneração. Como estas técnicas analíticas exigem que os canais de permeação estejam expostos para visualização através do microscópio, as quatro membranas foram seccionadas transversal e longitudinalmente, após a última determinação da permeabilidade hidráulica de cada membrana.

3.4.1.3. Etapa 3: Influência das Condições Operacionais

A influência dos parâmetros operacionais V_{EC} e ΔP_{AM} sobre a eficiência do processo de permeação constituiu o estudo que se procurou empreender nesta etapa de pesquisa. Por estratégia experimental, adotou-se para essa avaliação o modelo da camada gel, no qual o fluxo limite de permeado (J_{lim}) é determinado para diferentes concentrações de óleos e graxas alimentadas no módulo e V_{EC}, conforme descrito na seção 2.3.5.2. Experimentalmente, o J_{lim} é o valor máximo do fluxo de permeado J, obtido incrementando-se gradativamente a ΔP_{AM}.

Os experimentos em escala de bancada foram realizados com as amostras S-01, S-02, S-03 e S-04, não submetidas à etapa de concentração prévia (FRV=1), a 25°C, com

variação da ΔP_{AM} entre 0,5 a 3,0 bar e da V_{EC} entre 0,33 (Re≅1.000) e 3,0 $m.s^{-1}$ (Re≅9.000), escoamento laminar e turbulento, respectivamente. Essas faixas adotadas para os parâmetros V_{EC} e ΔP_{AM} foram selecionadas a partir de estudos, com óleos similares, reportados na literatura da área (Tabela 7). As correntes de permeado e de concentrado foram alinhadas para o tanque de alimentação visando à manutenção da C_{OG} inicial.

A Tabela 12 apresenta a matriz de ensaios para essa etapa experimental.

Tabela 12 - Matriz experimental: avaliação das condições operacionais

Exp.	Am.	V_{EC} ($m.s^{-1}$)	ΔP_{AM} (bar)	Exp.	Am.	V_{EC} ($m.s^{-1}$)	ΔP_{AM} (bar)	Exp.	Am.	V_{EC} ($m.s^{-1}$)	ΔP_{AM} (bar)
1	S-01	0,33	0,5	23	S-02	1,0	2,0	44	S-03	2,0	3,0
2	S-01	0,33	1,0	24	S-02	1,0	3,0	45	S-03	3,0	0,5
3	S-01	0,33	2,0	25	S-02	2,0	0,5	46	S-03	3,0	1,0
4	S-01	0,33	3,0	26	S-02	2,0	1,0	47	S-03	3,0	2,0
5	S-01	1,0	0,5	27	S-02	2,0	2,0	48	S-03	3,0	3,0
6	S-01	1,0	1,0	28	S-02	2,0	3,0	49	S-04	0,33	0,5
7	S-01	1,0	2,0	29	S-02	3,0	0,5	50	S-04	0,33	1,0
8	S-01	1,0	3,0	30	S-02	3,0	1,0	51	S-04	0,33	2,0
9	S-01	2,0	0,5	31	S-02	3,0	2,0	52	S-04	0,33	3,0
10	S-01	2,0	1,0	32	S-02	3,0	3,0	53	S-04	1,0	0,5
11	S-01	2,0	2,0	33	S-03	0,33	0,5	54	S-04	1,0	1,0
12	S-01	2,0	3,0	34	S-03	0,33	1,0	55	S-04	1,0	2,0
13	S-01	3,0	0,5	35	S-03	0,33	2,0	56	S-04	1,0	3,0
14	S-01	3,0	1,0	36	S-03	0,33	3,0	57	S-04	2,0	0,5
15	S-01	3,0	2,0	37	S-03	1,0	0,5	58	S-04	2,0	1,0
16	S-01	3,0	3,0	38	S-03	1,0	1,0	59	S-04	2,0	2,0
17	S-02	0,33	0,5	39	S-03	1,0	2,0	60	S-04	2,0	3,0
18	S-02	0,33	1,0	40	S-03	1,0	3,0	61	S-04	3,0	0,5
19	S-02	0,33	2,0	41	S-03	2,0	0,5	62	S-04	3,0	1,0
20	S-02	0,33	3,0	42	S-03	2,0	1,0	63	S-04	3,0	2,0
21	S-02	1,0	0,5	43	S-03	2,0	2,0	64	S-04	3,0	3,0
22	S-02	1,0	1,0								

Am.= Amostra.
Exp.= Experimento.

Essa avaliação foi realizada apenas para a membrana selecionada na etapa experimental 1, sendo cada ensaio conduzido até a aparente estabilização do fluxo de permeado (J), medido continuamente desde o início do processo. Da mesma maneira, monitorou-se as concentrações de óleos e graxas das correntes de concentrado e de

permeado ao longo dos experimentos. A C_{OG} do tanque de alimentação foi mantida praticamente constante por meio da recirculação da corrente de permeado e concentrado.

3.4.1.4. Etapa 4: Influência das Características do Efluente

Para a avaliação dos efeitos das variáveis da corrente de alimentação sobre o fluxo do permeado, empregou-se o método de superfície de resposta (MSR) por meio de um delineamento composto central rotacional (DCCR). Esse método permite a descrição de modelos lineares ou não-lineares e é considerado uma técnica estatística muito útil para a análise de problemas nos quais a resposta é influenciada por múltiplas variáveis. Nesse sentido, o delinemaneto é importante tanto para a avaliação simultânea de diversos fatores em diferentes níveis como para análise das interações entre eles, utilizando um pequeno número de experimentos. Técnicas de planejamento dessa natureza são geralmente empregadas com o objetivo de compreender o efeito de múltiplas variáveis em um sistema, por meio de um modelo matemático pormenorizado, capaz de permitir, por inferência estatística, a contribuição de cada um dos fatores avaliados, assim como a magnitude do erro experimental (BARROS NETO *et al*., 2001; FURLANETTO *et al*., 2003; RODRIGUES e LEMMA, 2009).

O planejamento experimental adotado pertence a um grupo de experimentos denominado delineamento composto central (DCC) e usualmente é recomendado para utilização em pesquisas industriais, principalmente no que diz respeito à área química, em que normalmente os erros experimentais são pequenos (<10%) e as condições do experimento são mais facilmente controláveis. O DCC é empregado para representar experimentos de segunda ordem, podendo apresentar características de ortogonalidade e/ou rotacionalidade, a depender da localização dos termos axiais ($\pm\alpha$). A ortogonalidade favorece a estimativa independente dos coeficientes do modelo; por sua vez, a rotacionalidade propicia variâncias idênticas para pontos situados à mesma distância do centro (PERÁZIO, 2010). Segundo Perázio (2010), em estudos reportados na literatura, é comum que o valor de α seja arbitrado; em alguns estudos, no entanto, esse parâmetro é também avaliado. Mateus *et al*. (2001), por exemplo, verificaram, por meio de um estudo de

simulação para três fatores, em experimentos com coeficientes de variação iguais a 3; 6; 10; 15 e 21%, gerados por diferentes delineamentos compostos centrais, com uma repetição no ponto central e com valores de α iguais a 1 (DCC ortogonal) e 1,41 (DCC rotacional), que os melhores resultados poderiam ser obtidos com o DCC rotacional.

Para os fins do estudo aqui delineado, optou-se por empregar um DCCR, o qual requer o emprego do valor de α igual a 1,41, quando três parâmetros são avaliados, quais sejam, C_{OG}, T e C_S. Para melhorar as estimativas dos efeitos quadráticos e para possibilitar graus de liberdade adicionais para o erro, foram adicionados cinco pontos centrais ao delineamento, que permitiram a obtenção de informações adicionais quanto ao centro da região experimental, em que, frequentemente, estão localizados os melhores valores resposta (DEMING, 1993).

A matriz experimental, demonstrada na Tabela 13, foi elaborada com os parâmetros que, hipoteticamente, poderiam causar maior impacto no desempenho do processo de permeação, qual seja C_{OG}, T e C_S. Nesse caso, considerou-se como premissa que a variação da DTP, apresentada pelas distintas amostras sintéticas de água produzida, teria uma influência pouco significativa no fluxo de permeado. Tal hipótese pode ser reforçada pelo fato de as gotículas de óleo, presentes na fase emulsionada, possuírem dimensões muito superiores aos tamanhos de poros das membranas, conforme será posteriormente demonstrado e discutido na seção 4.1.2. Essa característica faz com que a inserção do óleo nos poros, mesmo em condições bastante desfavoráveis, como alta deformação do óleo em ΔP_{AM} elevados, seja dificultada.

Tabela 13 - Matriz experimental: avaliação da influência das características do efluente

Experimento	Amostra	C_S	C_{OG}	T
1	S-05	-1	-1	-1
2	S-06	+1	-1	-1
3	S-07	-1	+1	-1
4	S-08	+1	+1	-1
5	S-09	-1	-1	+1
6	S-10	+1	-1	+1
7	S-11	-1	+1	+1
8	S-12	+1	+1	+1
9	S-13	0	0	0
10	S-13	0	0	0
11	S-13	0	0	0
12	S-13	0	0	0
13	S-13	0	0	0
14	S-14	$-\alpha$	0	0
15	S-15	$+\alpha$	0	0
16	S-16	0	$-\alpha$	0
17	S-17	0	$+\alpha$	0
18	S-18	0	0	$-\alpha$
19	S-19	0	0	$+\alpha$

As amplitudes para cada um dos parâmetros, apresentados de maneira codificada naTabela 13, podem ser verificados na Tabela 14.

Tabela 14 - Planejamento experimental: avaliação das características físico-químicas do efluente (níveis atribuídos a cada parâmetro)

Parâmetro	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
C_{OG} ($mg.L^{-1}$)	0	400	1.000	1.400	2.000
T (°C)	25	35	50	65	75
C_S ($mg.L^{-1}$)	0	20.000	50.000	70.000	100.000

As amplitudes foram selecionadas tendo em vista a grande variação nas características da água produzida e também a representação de diferentes concentrações de óleos e graxas na corrente de concentrado, quando diferentes graus de recuperação de água são selecionados, conforme mencionado na seção 3.1.2.

Para avaliação, somente a membrana selecionada na Etapa 1 foi utilizada. As condições operacionais foram fixadas a partir dos resultados da Etapa 3, na qual se determinou os valores de V_{EC} e ΔP_{AM} que maximizam o fluxo de permeado.

As concentrações de óleos e graxas das correntes de concentrado e de permeado foram monitoradas ao longo dos experimentos. A C_{OG} do tanque de alimentação manteve-se praticamente constante por meio da recirculação das duas correntes que saem do módulo. Todos os experimentos foram conduzidos até a aparente estabilização do fluxo de permeado.

3.4.2. Etapa 5: Estudo Comparativo - Amostra Real e Sintética

O quinto momento de estudo teve como objetivo avaliar comparativamente a eficiência do processo de permeação ao serem empregadas amostras reais e sintéticas. Para tal avaliação, selecionou-se a amostra real R-02 e as amostras sintéticas S-03 e S-20, tendo sido esta última preparada de modo a reproduzir a salinidade existente na amostra real R-02. De forma a garantir a padronização da C_{OG} entre as amostras, submeteu-se a amostra R-02 a um processo de concentração prévio, para que a concentração do material disperso (FRV=5) fosse elevada. Durante essa etapa, a corrente de permeado foi removida até que o volume do tanque de alimentação fosse reduzido a aproximadamente 20% do seu volume inicial, representando uma R_A=80% (Equação 6). Esse valor foi arbirtrado nesse nível para a comparação com os resultados na unidade piloto, a qual possui uma limitação de operação de recuperação de água na ordem de 80%, em razão da configuração das tubulações e das válvulas de controle posicionadas na corrente de concentrado.

Após a concentração da amostra, regenerou-se quimicamente a membrana e iniciou-se o processo de permeação com a membrana selecionada na etapa 2, mediante condições operacionais investigadas na etapa subsequente, as quais apresentaram maior fluxo de permeado. A temperatura das amostras foi mantida a 25°C durante a permeação.

Os ensaios tiveram duração de 24h, durante os quais a C_{OG} das correntes de concentrado e de permeado foram monitoradas. A C_{OG} no tanque de alimentação foi

mantida praticamente constante por meio da recirculação das correntes de permeado e de concentrado.

3.4.3. Ensaios em Escala Piloto

A avaliação do processo de permeação em escala piloto, baseado em parâmetros operacionais selecionados na escala de bancada (ΔP_{AM} e V_{EC}), foi dividida em dois estágios de experimentos: no primeiro (Etapa Experimental 6), o objetivo foi investigar as condições operacionais que pudessem maximizar o fluxo de permeado; no posterior (Etapa Experimental 7), foi avaliar o processo em um teste de maior duração.

Em razão do grande consumo de sal, necessário para a produção contínua da amostra sintética, optou-se por conduzir os experimentos em escala piloto, indistintamente, com a amostra S-01. Essa amostra foi selecionada por apresentar C_{OG} em um nível bastante similar ao tipicamente encontrado em unidades de tratamento de água produzida a jusante da separação com hidrociclones (NICODEMOS, 2015) – vide Figura 8. As amostras foram produzidas a temperatura ambiente (25°C ± 2) em função da indisponibilidade de um sistema de aquecimento da corrente aquosa.

3.4.3.1. Etapa 6: Efeito do Emprego de Pulsos e Retrolavagem

A maximização do fluxo de permeado foi investigada com cinco condições operacionais distintas (P1, P2, P3, P4 e P5), as quais se diferenciam discretamente pela aplicação ou não de pulsos (*backpulsing)*, pelo intervalo entre a sequência de retrolavagens ou por ambos os fatores, conforme discriminado na Tabela 15.

Tabela 15 - Matriz experimental: avaliação do efeito do emprego de pulsos e retrolavagem

Experimento	Procedimento	IP (min)	IR (min)
1	P1	NR	NR
2	P2	5	NR
3	P3	NR	60
4	P4	NR	30
5	P5	5	30

IP: Intervalo entre a aplicação dos pulsos.
IR: Intervalos entre a realização do procedimento de retrolavagem.
NR: Procedimento não realizado durante o processo de permeação.

Os testes, conduzidos a 25°C, tiveram duração de 8 h, com aquisição contínua dos resultados de fluxo de permeado. A recuperação de água (R_A) foi mantida constante a 80%, mediante ajuste da vazão de alimentação. Cabe ressaltar que, em diferentes processos industriais, o valor da R_A comumente se situa na faixa de 80 a 98% (CHERYAN, 1998); no presente estudo, no entanto, o valor de R_A teve de ser selecionado em razão das limitações operacionais da unidade piloto.

Os parâmetros ΔP_{AM} e V_{EC} foram fixados nos valores obtidos na etapa 3. A retrolavagem foi realizada mediante a aplicação de uma contra pressão equivalente a 2,0 bar, durante 1 min, enquanto que, para o *backpulsing,* foi empregada uma contrapressão de 7,0 bar, por 500 ms (valores típicos empregados em diferentes unidades industriais de acordo com o fabricante de membranas, empresa A). Após cada um dos experimentos, a membrana foi regenerada com protocolo de limpeza química definido na Etapa 2. Para a unidade piloto, empregou-se água de abastecimento, previamente permeada com a membrana M-04, tanto para o preparo das soluções ácidas e alcalinas, como para a realização dos enxágues.

As concentrações de óleos e graxas das correntes de alimentação, de concentrado e de permeado foram monitoradas ao longo de cada experimento.

3.4.3.2. Etapa 7: Ensaios de Longa Duração

Os experimentos foram realizados neste momento de pesquisa durante um intervalo de 100h, no qual a evolução do fluxo de permeado foi monitorada continuamente.

Os parâmetros operacionais que apresentaram melhor desempenho na Etapa 6 foram aplicados para esses ciclos de testes. Assim como na etapa experimental anterior, a R_A foi mantida constante em 80% e a temperatura a 25°C.

A C_{OG} das correntes de alimentação, de concentrado e de permeado foram monitoradas ao longo do processo de permeação e, após o término deste, a membrana foi regenerada, assim como na Etapa 6.

3.5. Métodos Analíticos

3.5.1. Caracterização das Amostras

3.5.1.1. Distribuição do Tamanho de Partículas

Para a determinação do tamanho das partículas, foi utilizado o analisador de partículas MasterSizer 3000E, Malvern Instruments, equipamento apresentado na Figura 33, que utiliza a difração a laser para determinação do D_P, no qual feixes de luz atravessam um compartimento contendo a amostra e são espalhados (difratados) quando em contato com as gotas de óleo ou com sólidos presentes. O ângulo de espalhamento do feixe de laser, que é indiretamente proporcional ao diâmetro da gota, é detectado por um conjunto de sensores presentes no equipamento.

Figura 33 - Imagem do equipamento Malvern Master Sizer 3000E, empregado para determinação do tamanho de partículas.

Os percentis D(v; 0,1); D(v; 0,5) e D(v; 0,9) foram utilizados como medidas estatísticas para representar o D_P, sendo o percentil D(v; 0,5) a mediana da distribuição da população de partículas, ponderados por volume. Por sua vez, os termos D(v; 0,1) e D(v; 0,9) representam, respectivamente, os diâmetros equivalentes aos percentis 10% e 90% de uma distribuição em volume.

3.5.1.2. Caracterização Físico-Química

As análises de especiação e de quantificação dos íons presentes na amostra de água produzida foram realizadas pelo Laboratório de Fluidos da Petrobras, ao passo que as determinações de pH, C_{SST} e C_{OG}, foram-no no Laboratório de Reúso de Água, também pertencente à Petrobras. A Tabela 16 lista os diferentes métodos analíticos selecionados para a determinação dos íons, concentrações de óleos e graxas, pH e concentrações de sólidos suspensos.

Tabela 16 - Parâmetros e métodos usados para caracterização físico-química

Parâmetros	Método	Princípio do Método
Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}	ASTM D1976	Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente
SO_4^{2} , Cl^-, C_S	ISO 10304-1	Cromatografia Líquida de Íons
pH	APHA 2550	Potenciometria
C_{SST}	ASTM D5907	Gravimetrtia
C_{OG}	ASTM D7660	Extração com solvente com posterior detecção na região do infravermelho

A determinação do teor de óleos e graxas (C_{OG}), realizada pelo equipamento Horiba OCMA-350 (Figura 34), seguiu o método padrão ASTM D7660.

Figura 34 - Imagem do equipamento Horiba OCMA-350, empregado para determinação da concentração de óleos e graxas.

Segundo o princípio do método, a quantidade de energia absorvida na faixa de comprimento de onda no espectro infravermelho (3,4 e 3,5 µm) é diretamente proporcional à concentração de hidrocarboneto presente na amostra. Como a água também absorve energia na faixa de 3,4 a 3,5 µm faz-se necessária a extração do componente a ser determinado da amostra a partir do emprego de um solvente insolúvel em água que não absorva energia nessa faixa de comprimento de onda – nas análises envolvidas neste estudo, utilizou-se um solvente a base de tetraclorohexafluorobutano e de clorotrifluoretileno (S-316). Uma vez concluída a etapa de extração, tal concentração de hidrocarbonetos pode ser determinada tomando-se por base o valor indicado pelo equipamento e os fatores de diluição utilizados durante a etapa de extração. É importante ressaltar que o equipamento

deve ser calibrado previamente, utilizando-se como referência dois pontos distintos, geralmente localizados no início (ponto zero) e no ponto extremo da curva de calibração. Para a calibração no ponto zero, emprega-se o solvente puro; e para a calibração no ponto extremo (também chamado de "SPAN"), emprega-se o óleo padrão fornecido pelo fabricante do equipamento.

3.5.2. Caracterização do Óleo

As análises do petróleo utilizado para a produção das amostras sintéticas, realizadas pelo Laboratório de Fluidos da Petrobras, prestaram-se para a determinação das suas densidade e viscosidade, pelos métodos ASTM D7042 e ASTM D4052, respectivamente. Os resultados dessa caracterização estão apresentados no Apêndice E.

3.5.3. Avaliação da Superfície das Membranas

A análise química e morfológica das superfícies das membranas foi realizada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de energia dispersa de varredura (EDS), que permitem avaliar a estrutura física das membranas e a identificação de compostos nessas superfícies.

Antes da avalição por MEV e EDS, realizada somente na Etapa experimental 2 com o objetivo de auxiliar na definição do protocolo de regeneração, as membranas foram secas em estufa a 50°C, resfriadas e seccionadas para exposição dos canais internos (superfície de permeação).

3.5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As membranas, previamente preparadas, foram analisadas pelo microscópio eletrônico de varredura XL30CP (Figura 35), Philips, diponibilizado pelo Laboratório de Membranas do CEIT.

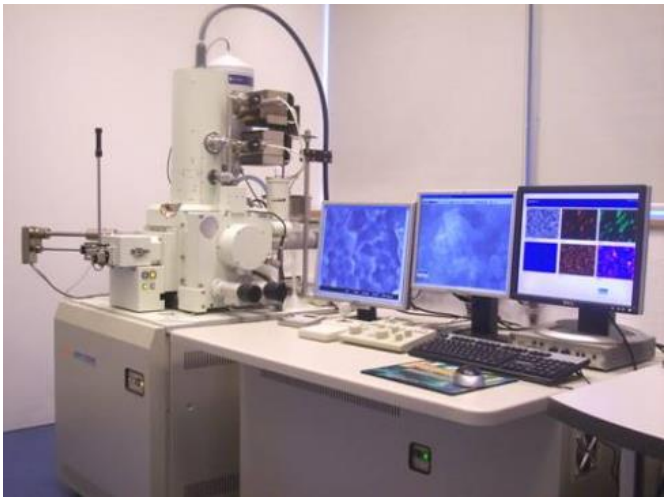


Figura 35 - Microscópio eletrônico empregado para avaliar as superfícies das membranas.

A microscopia eletrônica de varredura, cujo princípio consiste em irradiar a área a ser analisada por um fino feixe de elétrons, é uma técnica que produz imagens de alta ampliação (300.000x) e resolução. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, diferentes radiações são emitidas, entre as quais se destacam as radiações emitidas pelos elétrons secundários, responsáveis pela formação de imagens de topografia da superfície com alta resolução (DEDAVID *et al*., 2007).

Com o propósito de avaliar a superfície das membranas investigadas, foram geradas imagens por meio de um detector de elétrons secundários, o qual permitiu ampliações na ordem de 100 a 500 vezes. Os detalhes das condições de operação, como por exemplo, distância de trabalho (WD), tamanho de spot e ordem de ampliação das imagens estão disponíveis nas micrografias.

3.5.3.2. Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)

Para a especiação dos elementos químicos presentes na superfície da membrana foi utilizado um equipamento de espectroscopia de energia dispersa (EDS) que funciona acoplado ao MEV. Nessa técnica, um feixe de elétrons incide sobre um determinado composto excitando e alterando o nível energético daqueles mais externos em relação aos átomos presentes. O retorno do elétron ao estado original é acompanhado pela liberação de

energia, medida por um detector instalado na câmara de vácuo do MEV, sob a forma de uma radiação na faixa do Raio-x. Como as energias das radiações são distintas e específicas para cada elemento ou íon, é possível especiar e localizar pontualmente os compostos presentes na superfície (GARRATT-REED e BELL, 2003; DEDAVID *et al.,* 2007).

3.6. Estimativa de Custos do Processo

A estimativa de custos foi realizada com base nos resultados obtidos nos testes em escala piloto, sendo representada, no presente estudo, pelos custos de capital (CAPEX), pelos custos de operação (OPEX) e pelo custo total (CT), e normalizada por unidade de volume de água tratada. Conjeturou-se que a a alimentação da unidade dava-se com uma corrente contendo uma C_{OG} na faixa de valores tipicamente encontradas nas saídas dos hidroclones, conforme previamente mencionado (100 $mg.L^{-1}$). Optou-se também por levar em conta que a amostra estaria isenta de sais a 25°C (condição hipotética), sendo submetida à permeação com as condições operacionais capazes de maximizar o fluxo de permeado, as quais foram verificadas nas etapas experimentais 3 e 6.

Nessas análises, avaliou-se o impacto da frequência de regeneração da membrana nos custos do processo, para os intervalos de 1, 2, 5, 25, 50, 100 e 200 h, no qual o último ponto foi obtido por extrapolação da curva formada pelos intervalos inferiores. Arbitrou-se em 60 min, com base no estudo em escala piloto, o tempo para cada ciclo de regeneração, durante o qual a unidade permaneceria indisponível e após o qual o fluxo de permeado inicial seria restabelecido.

Como base de cálculo, foi considerado um sistema contendo uma quantidade de módulos de membrana, dispostas em paralelo, suficiente para a produção de 1.500 $m^3.h^{-1}$ de permeado, visando à reinjeção, operando ininterruptamente por 365 dias/ano. A vazão considerada foi arbitrada com o intuito de facilitar a comparação de custos com os sistemas convencionais de uma plataforma de referência, a qual possui similar capacidade de tratamento – características desta unidade de produção e as premissas para a comparação de custos serão abordados posteriormente no capítulo 3.7.

3.6.1. CAPEX

O CAPEX, ou custo de investimento, foi determinado somando-se os custos de aquisição de equipamentos, de módulos de membranas, de vasos (*housings*), de válvulas, de tubulações e de instrumentações que constituem uma unidade de permeação (SINGH e CHERYAN, 1998; SALEHI *et al.*, 2014).

i. Membranas e *Housings*

Os custos para aquisição de membranas e housings equivalem, aproximadamente, a 25-35% do valor total de investimento (LOH *et al*., 2002; SALEHI *et al*., 2014; CHERYAN, 1998). Segundo estimativa da empresa A, responsável por fornecer as membranas empregadas neste estudo, os custos seriam da ordem de US$ 520,00/m^2 e 200,00/m^2 para membranas e housings, respectivamente, tomando-se ligas de aço inoxidável da classe 316 (UNS S31 600) e também a seguinte conversão de moedas estrangeiras (€1,00 = US$1,10 – data de referência: 01/08/2015). Esses valores estão também de acordo com estimativas de custo utilizadas por Guerra e Pellegrino (2012) – custo da membrana igual a US$ 500,00/m^2 e custo do vaso equivalente a US$ 200,00/m^2. É relevante destacar que, caso haja a necessidade da aplicação de ligas mais nobres, como, por exemplo, as ligas da classe super-duplex (UNS S32750), em função da alta salinidade e da presença significativa de H_2S na água produzida, o custo dos materiais metálicos deve ser acrescido em aproximadamente 60%, de acordo com Grocki (2009). Neste estudo, adotou-se apenas ligas da classe 316 e custos de membranas e vasos fornecidos pelo fabricante.

ii. Periféricos e Bombas

O custo de investimento para periféricos estimado em estudos reportados na literatura é de aproxidamente US$ 780/m^2, considerando-se a aquisição de válvulas, de instrumentos, de equipamentos e de tubulações (SINGH e CHERYAN, 1998; SALEHI *et al*., 2014). No entanto, segundo a empresa A, para estes itens, geralmente é perspectivado um valor na ordem de US$ 580/m^2, o qual compreende calderaria (56%), válvulas (15%), instrumentação (6%), componentes elétricos e eletrônicos (23%).

Adicionalmente, foi tomado em consideração, nesta categoria, o custo de investimento para o sistema de geração de energia com o uso de turbos geradores a gás, bastante comuns em unidades marítimas de produção de petróleo que requerem um investimento estimado de US$ 1.410 por kW instalado (PAUSCHERT, 2009). Para as bombas estimou-se o custo de US$ 126.000,00 para as com capacidade de 3.000 $m^3.h^{-1}$, considerando ligas de aço inoxidável da classe 316 (UNS S31600) (LOH *et al.*, 2002). Custos com bombas de alimentação não foram contabilizados, partindo-se da premissa que a corrente enviada à unidade de tratamento de água produzida já possui pressão superior a 5 bar, segundo informações corporativas de projetos. Cabe ressaltar que os valores dos turbos geradores e das bombas foram corrigidos, por meio de informações referenciadas no *Chemical Engineering Plant Cost Index*, de modo a representar dados atualizados de 2014. Nestes casos se empregou um fator de correção 1,425 para a atualização dos custos das bombas e 1,096 para a atualização dos custos dos turbos geradores.

3.6.2. OPEX

Para a composição do OPEX, foram elencados os custos do consumo energético, da depreciação do investimento, da troca de membranas, da manutenção, da mão de obra e da regeneração das membranas (SINGH e CHERYAN, 1998).

i. Consumo Energético

A energia requerida para a operação do sistema (E_R) foi estimada por meio da Equação 33 (SINGH e CHERYAN, 1998).

$$E_R = \frac{\Delta P_{ES} \cdot Q_R}{A \cdot E_B}, \text{ em que:} \quad (33)$$

- Q_R = vazão de recirculação;
- ΔP_{ES} = variação de pressão na entrada e na saída do módulo;
- A = área superficial total de membranas;
- E_B = eficiência da bomba.

A área total de membrana foi obtida pela razão entre a vazão total de permeado arbitrado (1.500 $m^3.h^{-1}$) e o fluxo efetivo de permeado obtido nos experimentos.

O custo energético foi determinado multiplicando-se E_R pelo custo do valor unitário, tomado para este estudo pela geração de energia e pelo tempo de operação, na medida em que a eficiência da bomba apresentava-se a 80%. O custo da energia para as unidades marítimas foi estimado em US$ 0,008 por kWh gerado, considerando-se os custos de operação e de manutenção dos turbos geradores movidos, assim como a tarifa do gás (BRASIL, 2003).

ii. Depreciação:

A depreciação do investimento é normalmente compreendida ao longo de um período de 7 a 14 anos (CHERYAN, 1998; SALEHI *et al*., 2014); os custos das membranas não são incluídos nessa estimativa, sendo uma despesa operacional independente. Utilizando-se um método de depreciação linear de 10 anos, a depreciação foi calculada dividindo-se o custo de investimento fixo, excluindo-se o custo das membranas, pelo período estabelecido no cálculo.

iii. Trocas de Membranas:

O custo referente à troca de membranas depende do tempo de vida útil. As membranas inorgânicas são mais resistentes que as poliméricas, podendo resistir de 5 a 10 anos (KRAWCZYK e JONSSON, 2014; CHERYAN, 1998). Nesta análise, de forma conservativa, estipulou-se em cinco anos o tempo de vida útil das membranas.

iv. Manutenção e Mão de obra:

Guerra e Pelegrino (2012) estimaram o custo relacionado à mão de obra e manutenção em aproximadamente 2% do custo de capital, valor este adotado nesta avaliação.

v. Regeneração das Membranas:

Para a regeneração das membranas, são projetados gastos anuais entre US$ 1 a 32,00 por m^2, em função apenas do uso de detergentes e de produtos de limpeza convencionais. Esse custo é reduzido para plantas com baixo *holdup* e que demandem somente um ciclo breve de limpeza, diariamente, com NaOH e/ou NaClO. Havendo a necessidade de um sistema independente de limpeza, contendo bombas, trocadores de calor e controles próprios, deve-se adicionar ao custo de capital uma média de US$20.000 a US$50.000 (KRAWCZYK e JONSSON, 2014; SINGH e CHERYAN, 1998). Neste estudo, a frequência anual de limpeza química foi considerada como uma variável, tornando necessária a obtenção da estimativa de custo para cada um dos intervalos de regeneração arbitrados. Segundo Guerra e Pelegrino (2012), os custos com produtos ácidos e alcalinos podem ser equivalmenteS a US$ 0,70 m^{-2} por ciclo de regeneração.

3.6.3. Custo Total

O custo total (CT) por unidade de volume de água produzida tratada foi obtido pela Equação 34, que contabiliza o custo operacional (OPEX) e a remuneração sobre o capital investido (R_{CAPEX}), determinada por meio da Equação 35 e Equação 36. Nesta avaliação de custos, adotou-se um período de investimento de 20 anos – valor variável na faixa de 20 a 30 anos, de acordo com dados corporativos de projetos de unidades marítimas –. e taxa anual de juros de 6,0% (valor médio mundial – Fonte: World Interest Rates).

$$TC = R_{CAPEX} + OPEX \tag{34}$$

$$R_{CAPEX} = \frac{CAPEX \text{ x } \sum i}{V_T \text{ x } n} \tag{35}$$

$$\sum i = \sum \left(1 + \frac{T_J}{100}\right) \text{, onde:} \tag{36}$$

- $\sum i$ = somatório de juros em termos de fração;
- T_J = taxa de juros anual (%);

- n = período considerado (anos);
- V_T = volume total de efluente tratado ($m^3.ano^{-1}$).

3.7. Análise Técnica Preliminar

Para a análise técnica preliminar, foram comparados parâmetros relacionados aos custos, à massa e à área de instalação requerida por cada sistema. As premissas adotadas para a obtenção de cada parâmetro são apresentadas na sequência individualmente, primeiro para os sistemas convencionais de tratamento, depois para o que envolve o processo de separação por membranas cerâmicas.

3.7.1. Sistemas Convencionais

Para os sistemas convencionais de tratamento da água do mar (AM) e de água produzida (AP), cujos componentes são ilustrados, respectivamente, na Figura 7 e na Figura 8, foram utilizados dados corporativos, obtidos a partir de documentações técnicas pertencentes a um projeto de uma plataforma marítima de produção de petróleo; denominada como plataforma P-X, localizada no Brasil e, especificamente, foi dimensionada para gerar aproxidamente 1.500 $m^3.h^{-1}$de água produzida tratada para descarte no mar e 2.000 $m^3.h^{-1}$ de água do mar tratada para injeção.

3.7.2. Sistema Constituído por Membranas Cerâmicas

Com relação ao sistema que contempla membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida, similar capacidade de tratamento de efluente pelo sistema convencional da plataforma P-X foi considerada para a estimativa dos parâmetros supracitados. Utilizou-se, para a obtenção do custos do processo com membranas, os mesmos critérios considerados no tópico 3.6. As estimativas de massa e de espaço, por sua vez, foram levantadas com base em informações fornecidas por um fabricante de membranas cerâmicas (empresa A). Para a estimativa de massa da unidade de filtração por membranas

cerâmicas, foram utilizadas informações fornecidas pela empresa A. Por a empresa disponibilizar informações de projetos apenas de unidades comumente comercializadas, optou-se por estimar a massa considerando uma proporcionalidade linear entre as escalas. Para isso, tomou-se como referência as informações do sistema apresentado na Figura 67 (Apêndice J), com 10 vasos (módulos) idênticos aos considerados, neste estudo, para a escala industrial.

Assim como para a estimativa de massa, também a fim de determinar o tamanho do sistema que contempla membranas para o tratamento de água produzida foram utilizados dados de fabricantes de membranas cerâmicas, para o sistema proposto. A fim de aumentar a escala, a disposição dos módulos (vasos), cuja quantidade foi igualmente determinada neste estudo, seguiu uma configuração similar à da unidade fabricada pela empresa B (Figura 69 – Apêndice J). Em função da indisponibilidade de informações detalhadas dessa unidade, dados técnicos de uma unidade produzida pela empresa A (Figura 68 – Apêndice J) foram levados em consideração. Nesse caso, optou-se por adotar as dimensões reais dos vasos, os quais contêm a mesma área de permeação considerada neste estudo (Figura 67 – Apêndice J). Quanto ao escalonamento das tubulações, tomou-se o cuidado de corrigir as dimensões da unidade fabricada pela empresa A de modo a manter condições semelhantes de escoamento. A mesma atenção foi dada ao escalonamento das bombas, realizado por meio de correções das dimensões baseadas em informações contidas nos catálogos de fabricantes.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em um momento inicial, as características físico-químicas das amostras de efluentes empregados no estudo serão apresentadas e discutidas para, subsequentemente, também o serem os resultados dos ensaios preliminares de avaliação do tamanho de poro e dos métodos de regeneração de membrana. No segundo momento, serão abordados não apenas os resultados dos experimentos de avaliação do processo de separação por membranas, realizado nas escalas de bancada e piloto, mas também as avaliações econômica e técnica desse processo.

4.1. Caracterização dos Efluentes

As amostras dos efluentes reais e sintéticos foram caracterizadas por parâmetros físico-químicos, relevantes ao processo de separação por membranas (C_{OG}, C_{SST}, pH, especiação e quantificação iônica), e físico (DTP), abordados detalhadamente a seguir.

4.1.1. Parâmetros Físico-Químicos

Os resultados físico-químicos são apresentados para as duas categorias de amostras, a saber, a real e a sintética, de forma individual.

4.1.1.1. Amostra Real

As caracteríscticas físico-químicas determinadas para a amostra de água produzida real são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Caracterização físico-química da amostra de água produzida real

Parâmetro	Unidade	Valores
Ba^{2+}	$mg.L^{-1}$	2,0
Sr^{2+}	$mg.L^{-1}$	48,8
Ca^{2+}	$mg.L^{-1}$	1.940
Mg^{2}	$mg.L^{-1}$	1.020
SO_4^{2-}	$mg.L^{-1}$	99,4
Fe^{2+}	$mg.L^{-1}$	6,3
Cl^{-}	$mg.L^{-1}$	58.900
Na^{+}	$mg.L^{-1}$	36.750
C_S	$mg.L^{-1}$	98.800
pH		6,6
C_{OG}	$mg.L^{-1}$	(a) 25
C_{SST}	$mg.L^{-1}$	(b) 49

(a) Valor observado antes do armazenamento: C_{OG} = 100 $mg.L^{-1}$ (referência para a amostra R-02).
(b) Valor observado antes do armazenamento: C_{SST}=60 $mg.L^{-1}$.

De acordo com os dados constantes da Tabela 17, os íons cloreto e sódio representam cerca de 97% dos íons presentes no efluente. Os íons cálcio e magnésio, presentes na ordem de 3.000 $mg.L^{-1}$, assim como os íons sultato, identificado em uma proporção não desprezível, devem ser considerados com especial atenção, uma vez que podem estar relacionados à formação de incrustações em tubulações ou em equipamentos que compõem o processamento de petróleo.

Em razão da instabilidade do óleo disperso e dos sólidos suspensos, a quantificação desses parâmetros realizou-se imediatamente após a amostragem no campo produtor, a fim de se registrarem as condições originais para referências eventuais. Averiguou-se que, na condição original, a C_{OG} e a C_{SST} acusavam valores na ordem de 100 $mg.L^{-1}$ e de 60 $mg.L^{-1}$, respectivamente. A partir da leitura da Tabela 17, observa-se a ocorrência de uma significativa redução do teor de sólidos suspensos e de óleos e graxas durante a armazenagem da amostra, efeito que pode ser atribuído à adesão do material

disperso (óleo e sólidos suspensos) às paredes do recipiente. Além disso, possíveis fenômenos de oxidação e de desestabilização podem ter contribuído para a variação da C_{SST} da amostra.

4.1.1.2. Amostra Sintética

A concentração das espécies iônicas foi quantificada em razão da massa dos sais adicionados à amostra, por pesagem analítica (Tabela 8); em contrapartida, os íons Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{-2} e Fe^{2+} foram negligenciados por não terem sido adicionados às amostras.

O pH e a C_{OG} não foram regulados (ajustados) durante os processos de permeação. Valores praticamente constantes foram observados nas medições de pH, na faixa de 6,5 a 7,0. A C_{OG}, no entanto, apresentou variação significativa (principalmente nos ensaios em escala de bancada) durante o experimentos. Os valores médios da concentração de óleos e graxas, avaliados durante cada experimento de permeação, registraram desvio estatístico inferior a 5%, tomando-se como referência os valores nominais dos diversos experimentos, conforme Apêndice D. Tomando-se em consideração as variações dos valores absolutos de C_{OG}, ao longo do experimento, verifica-se uma variação de até 20%, a depender da condição das características da alimentação e da condição operacional. Tais variações observadas são comuns e esperadas, uma vez que parte do óleo e das partículas sólidas nas amostras brutas não apresenta estabilidade. A principal causa para essas variações é a aderência do óleo às diferentes partes dos equipamentos utilizados nos experimentos e, em menor grau, à imprecisão do método analítico utilizado para a medição, cuja variação pode ser de até 8%, segundo descrito na norma ASTM D7660.

4.1.2. Distribuição do Tamanho de Partículas

Realizou-se a determinação da distribuição do tamanho de partículas das amostras que contêm diferentes características físico-químicas. As medidas estatísticas D(v; 0,1); D(v; 0,5) e D(v; 0,9), selecionadas para a avaliação, estão presentes na Tabela 18.

Tabela 18 - Distribuição do tamanho de partículas obtidas antes do início dos experimentos (t=0 min) e após o término dos ensaios de permeação (t=60 min) para as diferentes amostras consideradas no estudo

Amostra	$D_{(v;0,1)}$ t=0min	$D_{(v;0,1)}$ t=60 min	$D_{(v;0,5)}$ t=0min	$D_{(v;0,5)}$ t=60 min	$D_{(v;0,9)}$ t=0min	$D_{(v;0,9)}$ t=60 min
S-01 (a)	3,0	6,1	18,1	25,0	35,8	53,7
S-01 (b)	12,2	17,9	29,2	35,9	69,7	85,0
S-02 (b)	16,6	19,2	32,3	42,2	74,1	88,2
S-03 (b)	15,1	20,7	30,8	50,0	75,3	89,5
S-04 (b)	17,7	18,4	42,7	51,9	80,6	93,6
S-05 (b)	11,0	16,2	25,9	30,2	59,6	53,9
S-06 (b)	13,6	10,3	30,0	31,1	60,3	66,5
S-07 (b)	15,1	11,6	26,3	32,8	62,1	60,2
S-08 (b)	14,0	12,6	32,7	35,6	65,4	71,4
S-09 (b)	5,5	2,9	11,6	8,0	19,0	13,8
S-10 (b)	6,9	4,2	15,1	13,7	22,2	18,7
S-11 (b)	4,0	2,5	10,9	10,7	18,8	16,3
S-12 (b)	7,6	5,8	20,6	16,3	29,7	24,2
S-13 (b)	14,1	11,0	24,1	21,8	50,3	37,7
S-14 (b)	10,3	6,1	21,6	18,5	33,5	30,4
S-15 (b)	13,8	12,3	30,7	28,1	52,4	47,9
S-16 (b)	11,5	8,7	10,9	21,7	30,2	33,1
S-17 (b)	12,5	10,6	22,0	29,4	42,5	50,2
S-18 (b)	16,4	21,7	45,2	62,0	79,3	100,8
S-19 (b)	5,2	2,5	10,2	7,3	15,4	10,0
S-20 (b)	17,8	21,4	51,8	56,4	85,1	103,0
R-01 (b)	4,1	7,8	30,9	25,5	55,1	50,6
R-02 (b)	5,7	4,2	42,0	30,2	61,9	55,7

(a) Amostra utilizada para a permeação na unidade em escala piloto.
(b) Amostras empregadas nos experimentos em escala de bancada.
*Condição operacional de referência:: V_{EC}=2,0 m.s^{-1} e ΔP_{AM}=2,0 bar.

Tomando-se como base as medidas referente à mediana das dimensões das partículas ($D_{v;0,5}$), percebe-se com maior nitidez a variação dos resultados, em até 20 µm, a depender das características da amostra; isso decorre dos fenômenos de cisalhamento e coalescência, provocados, para o caso de experimentos de bancada, pelos processos de recirculação e de agitação mecânica.

Ainda, concernente às medianas, constatou-se que, uma vez fixada a taxa de rotação do equipamento Turrax, o decréscimo na temperatura e o acréscimo da concentração de sais e de óleo aumentavam a proporção de partículas maiores na emulsão, fato esse associado a diferentes fenômenos, cujo detalhamento foge ao escopo deste trabalho. Schulz (2004 e 2005) indica que essas variações são parcialmente explicadas em função da redução da dupla camada elétrica, promovida pelo aumento da salinidade. Nesse

mesmo sentido, Bastidas (2007) e Tadros (2013) consideram igualmente a ocorrência de outros fenômenos,intervenientes no tamanho das partículas formadas, tais como:

- diminuição da solvatação da superfície das gotículas de óleo devido ao aumento da C_S;
- variação da viscosidade da fase contínua, em função da T e C_S;
- variação da viscosidade da fase dispersa, devido à variação da T;
- aumento na taxa de coalescência em virtude da elevação da C_{OG};

Em relação aos resultados expressos na Tabela 18, alguns destes foram expressos graficamente, tendo sido selecionadas, para a ilustração das curvas de distribuição, as amostras real R-01 (Figura 36a); sintética S-01, recorrentemente empregada nos ensaios em escala piloto (Figura 36b); sintética S-19, responsável pela geração das partículas com menores dimensões (Figura 36c); e sintética S-20, responsável pela geração das maiores partículas (Figura 36d).

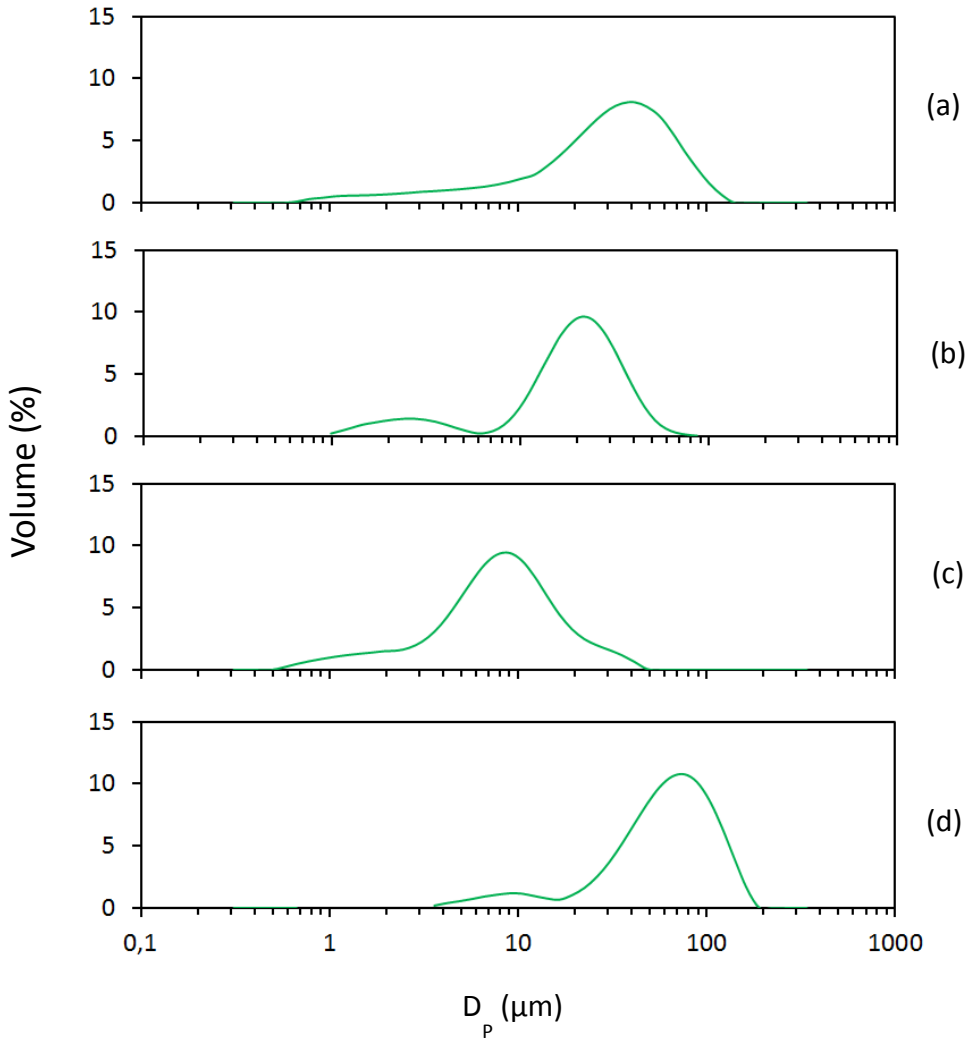


Figura 36 - Comparação dos resultados de DTP para diferentes amostras empregadas no estudo
(a) amostra real R-01; (b) amostra sintética S-1, gerada pela UGEO; (c) amostra sintética S-19; (d) amostra sintética S-20. Condição operacional: V_{EC}=2,0 m.s^{-1} e ΔP_{AM}=2,0 bar. Resultados obtidos antes do início dos experimentos de permeação.

Apesar da grande variação dos perfis de distribuição do tamanho de partículas, considera-se certa similaridade relativamente ao perfil de distribuição comum apontado na Figura 4. Cabe sublinhar também que, independentemente das características das amostras, as gotículas geradas possuíam dimensões consideravelmente superiores às dimensões dos poros das membranas investigadas no estudo (0,05 a 0,2 µm). Esta informação é relevante, visto que considerou-se para a etapa experimental 4, a hipótese de que a DTP não influenciaria, de maneira significativa, no desempenho do processo de permeação.

4.2. Permeabilidade Hidráulica das Membranas

A determinação da permeabilidade hidráulica inicial foi realizada com as membranas previamente regeneradas e, a partir disso, os valores médios de permeabilidade hidráulica (K_W^M) para todas as membranas, com seus respectivos desvios padrão (σ), foram elencados na Tabela 19. Todos os valores advieram do emprego da água destilada (ensaios de bancada) ou água industrial, previamente permeada pela membrana M-04 (escala piloto).

Tabela 19 - Permeabilidade hidráulica das membranas empregadas no estudo

Membrana	Escala	K_W^M($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)	σ ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)
M-01	Bancada	500	± 22
M-02	Bancada	966	± 35
M-03	Bancada	1.398	± 34
M-04	Piloto	636	± 70

A permeabilidade inicial das membranas apresentou uma variação pouco expressiva, conforme foi constatado pelos valores de σ; esse efeito pode ser atribuído à restauração das condições originais das membranas promovida pelo processo de regeneração, conforme será discutido na seção 4.3.2. Os valores de K_W obtidos previamente aos experimentos de permeação estão listados no Apêndice H.

4.3. Ensaios em Escala de Bancada

4.3.1. Etapa 1: Efeito do Tamanho de Poros da Membrana

Em caráter preliminar, esta etapa experimental foi realizada com o objetivo de avaliar a maximização do fluxo de permeado em função do tamanho dos poros da membrana, assim como verificar a adequação do efluente para reúso de acordo com as características de qualidade do permeado exigidas para os projetos de injeção em reservatórios restritivos, conforme as informações da Tabela 3. Para a avaliação foram utilizadas, pois, as membranas M-1, M-2 e M-3, submetidas a testes de permeação nos quais

foi acompanhado o fluxo de permeado (J) ao longo do tempo do experimento. O sistema de bancada foi alimentado com a amostra R-01 – submetida a um processo de concentração prévio (FRV=10) – sob as as seguintes condições de operação: regime turbulento (V_{EC}=3,0 m.s^{-1}) e ΔP_{AM}=1,0 bar.

Para representação dos resultados, optou-se por acompanhar a evolução do fluxo de permeado, normalizado pelo valor inicial (J/J_0), com o tempo de permeação para membranas constituídas de diferentes tamanhos de poros (Figura 37). Os pontos do gráfico se referem aos valores médios obtidos com 3 experimentos independentes e a barra de erro representa o erro padrão da média (σ_M), obtido por meio das Equações 31 e 32.

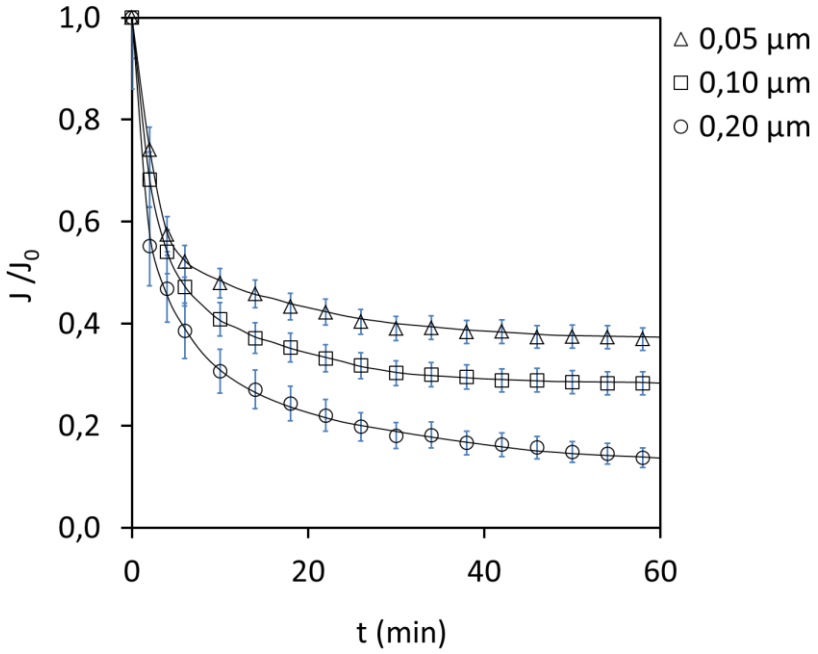


Figura 37 - Fluxo de permeado normalizado em função do tempo de operação para membranas com diferentes tamanhos de poros
(Amostra R-01 - FRV=10 -, T=25°C, V_{EC}=3,0 m.s^{-1}, ΔP_{AM}=1,0 bar, unidade de bancada)

Por meio do acompanhamento do parâmetro J/J_0, representado graficamente na Figura 37, torna-se mais prática a comparação do desempenho e do nível de polarização entre os diferentes experimentos, nos quais valores absolutos apresentam grande variação. Levando-se em consideração este critério, ao avaliar os resultados obtidos, é possível notar um decréscimo mais pronunciado do fluxo de permeado no início do processo de permeação

para a membrana com diâmetro de poros de 0,2 µm (maior nível de polarização). De acordo com a Teoria do Fluxo Crítico, esse fenômeno pode estar relacionado à rápida deposição de soluto na superfície da membrana, decorrente do elevado fluxo inicial (ZHAN *et al*., 2005).

Ademais da avaliação da polarização relativa a cada tamanho de poro, a comparação dos valores de fluxo de permeado absolutos, listados na Tabela 20, juntamente com os desvios padrão, igualmente deve ser levada em consideração.

Tabela 20 - Fluxo de permeado obtido com membranas contendo diferentes tamanhos de poros

Membrana	J ($L.h^{-1}.m^{-2}$) [(a)]	σ_M ($L.h^{-1}.m^{-2}$)
M-01	187	8,4
M-02	261	13,0
M-03	191	15,8

(a) Média dos valores observados em 3 experimentos independentes.

Os resultados obtidos após 60 min de permeação (tempo aproximado para a aparente estabilização do fluxo de permeado), indicaram que a membrana com tamanho de poros de 0,1 µm gerou um maior fluxo de permeado, em condições análogas ao estado estacionário. Segundo delineia Field (2010), em geral, as membranas com poros maiores produzem um fluxo inicial mais elevado, porém, com a evolução do tempo de operação podem promover fluxos inferiores em relação às membranas com poros menores. O autor menciona, além disso, que, para diferentes aplicações, membranas com poros maiores do que os adequados acabam sofrendo bloqueios excessivos dos poros internos, prejudicando o processo. Esse fenômeno foi observado em estudos de remoção de subprodutos de processo de desinfecção e de remoção de ácidos húmicos por processos de micro e ultrafiltração (COSTA e PINHO, 2005; YUAN e ZYDNEY, 2000; HARMAN *et al*., 2010).

Além do desempenho do processo em relação ao fluxo de permeado, avaliou-se a qualidade da corrente de permeado, de acordo com os resultados exibidos na Tabela 21.

Tabela 21 - Caracterização da corrente de permeado obtido com as distintas membranas

Parâmetro	Unidade	Membrana M-01	Membrana M-02	Membrana M-03
Ba^{2+}	$mg.L^{-1}$	-	2,2	-
Sr^{2+}	$mg.L^{-1}$	-	49,3	-
Ca^{2+}	$mg.L^{-1}$	-	1.914	-
Mg^{2}	$mg.L^{-1}$	-	1.002	-
SO_4^{2-}	$mg.L^{-1}$	-	103,4	-
Fe^{2+}	$mg.L^{-1}$	-	0,7	-
Cl^{-}	$mg.L^{-1}$	-	58.770	-
Na^{+}	$mg.L^{-1}$	-	36.690	-
C_S	$mg.L^{-1}$	-	98.680	-
pH		6,6	6,7	6,6
C_{OG} (a)	$mg.L^{-1}$	< 5	< 5	< 5
C_{SST} (b)	$mg.L^{-1}$	< 1	< 1	< 1

(a) Limite de detecção do método 5 $mg.L^{-1}$.
(b) Limite de detecção do método 1 $mg.L^{-1}$.

As três membranas estudadas (M-01, M-02 e M-03) produziram correntes de permeado com qualidade adequada para reinjeção em reservatórios, de acordo com o parâmetros demonstrados na Tabela 3. Dado este pré-requisito ter sido atendido indistintamente, a seleção da membrana para condução dos demais experimentos efetuou-se apenas com base na eficiência de produção de fluxo de permeado, tendo a membrana M-02 (0,1 µm) – cujas especiação e quantificação dos íons no permeado estão listadas na Tabela 21 – o melhor desempenho entre as demais (M-01 e M-03). Visto que as membranas de microfiltração não são seletivas às espécies solúveis, a concentração dos íons no permeado não apresentaram valores expressivamente diferentes dos da corrente de alimentação. A alteração observada na concentração de ferro pode ser atribuída à remoção de partículas em suspensão desse componente, originalmente presente na amostra bruta sob a forma de sulfetos e de óxidos insolúveis.

A título de comparação visual, são apresentados, na Figura 38, duas imagens que se referem, respectivamente, à amostra de efluente R-01 empregada nesse estudo e à corrente de permeado obtida.

Figura 38 - Imagens da amostra de efluente R-01 antes e após o processo de permeação.

O aspecto límpido observado na imagem que representa o permeado demonstra qualitativamente o desempenho do processo de permeação. É importante destacar que esse mesmo apecto foi igualmente observado em todas as correntes de permeado obtidas nos distintos experimentos conduzidos neste trabalho.

Nos ensaios conduzidos nesta etapa experimental, assim como nos realizados em escala de bancada (etapas experimentais 2, 3, 4 e 5), a permeação foi realizada com valores de R_A deveras reduzidos (indistintamente abaixo de 5%), diferentemente do valor adquirido em escala piloto (80%), na qual a elevação na R_A se deve à recirculação de parte da corrente de concentrado e à remoção contínua da corrente de permeado. Por essa configuração não estar disponível na escala de bancada como medida alternativa, elevou-se a concentração de óleos e graxas no efluente a ser tratado, de modo que a equivalência de C_{OG} na entrada no módulo fosse atingida em ambas as escalas (Equação 10).

Os resultados da permeabilidade hidráulica inicial, da concentração de óleos e graxas média na corrente de concentrado, assim como a evolução do fluxo de permeado com o tempo de operação, estão listados no Apêndice H (Tabela 32 e Tabela 33).

4.3.2. Etapa 2: Avaliação do Processo de Regeneração da Membrana

A deposição de partículas ou de substratos nos poros das membranas é necessária para que se possa avaliar os processos de regeneração. Para tanto, todas as membranas testadas foram previamente permeadas com a amostra R-01, por 48h, nas seguintes condições operacionais: ΔP_{AM}=1,5 bar, V_{EC} = 3,0m.s^{-1}, FRV=10 e T=45°C, e, subsequentemente, foram regeneradas, cada qual com um processo químico distinto, conforme especificação abaixo:

- Membrana A – Não submetida à regeneração química;
- Membrana B – Submetida a um ciclo de regeneração alcalina;
- Membrana C – Submetida a um ciclo de regeneração ácida;
- Membrana D – Submetida a um ciclo de regeneração alcalina, seguida por um ciclo de regeneração ácida.

A eficiência de cada processo de regeneração foi avaliada em relação ao grau de restauração da permeabilidade hidráulica K_W/K_{W0} – razão entre o valor obtido após a etapa de regeneração e o valor observado antes da permeação (K_{W0}). Os resultados dessa etapa experimental podem ser visualizados na Figura 39.

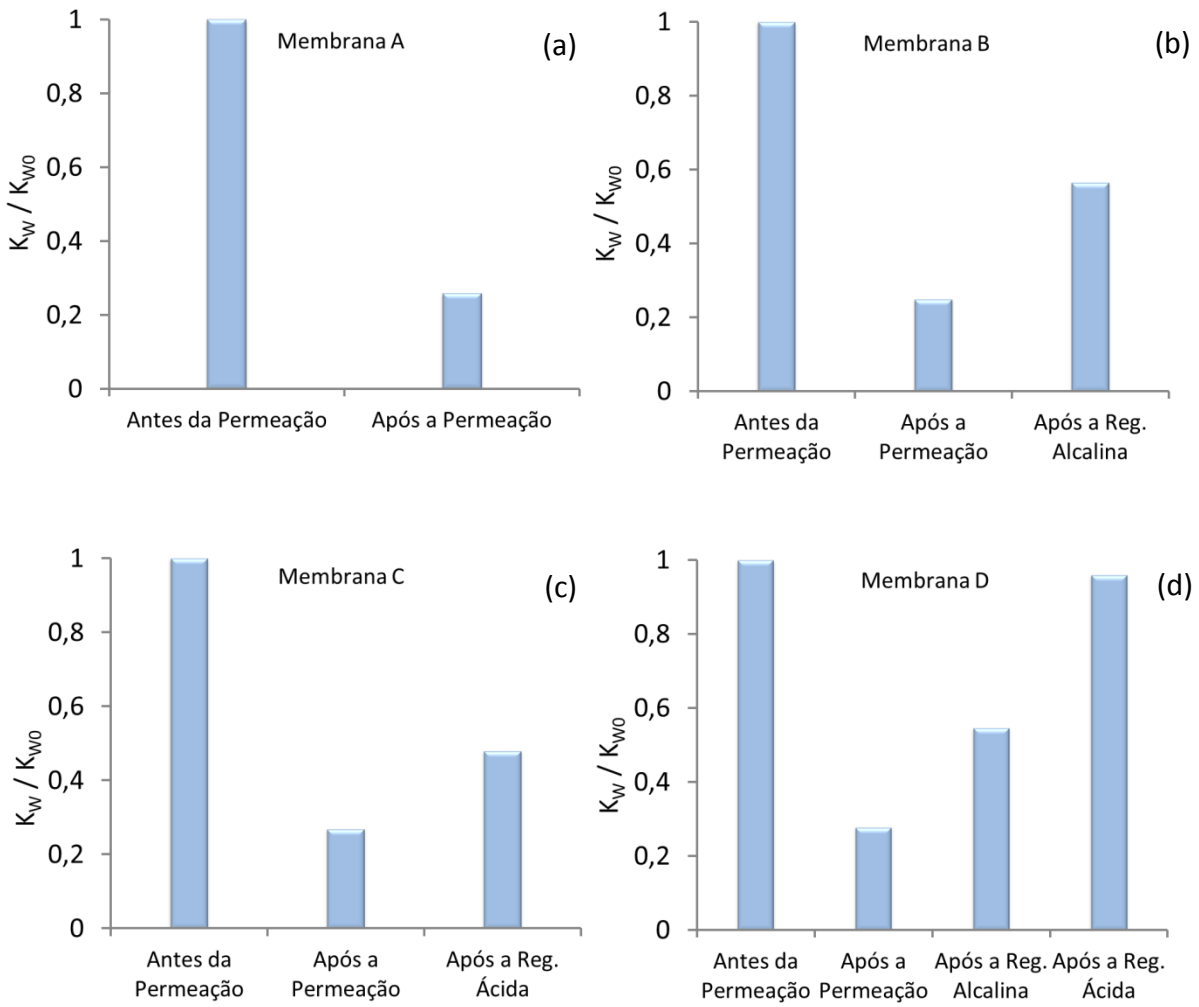


Figura 39 - Permeabilidade hidráulica da membrana, normalizada pelo valor obtido antes da permeação
(a) Membrana A; (b) Membrana B; (c) Membrana C; (d) Membrana D
(Amostra R-01, FRV=10 , T=45°C, V_{EC}=3,0 m.s^{-1}, ΔP_{AM}=1,5 bar, unidade de bancada).

O processo de regeneração alcalino, indicado para a remoção de incrustações orgânicas, e o processo de regeneração ácido, recomendado para a remoção de incrustações inorgânicas, promoveram, isoladamente, restaurações de 57% e de 49% da permeabilidade hidráulica inicial, respectivamente. Por sua vez, a aplicação sequencial de ambos os processos em uma mesma membrana ocasionou uma restauração total de 96% do valor inicial da K_W. Essas observações sugerem que os fenômenos de incrustação orgânica e inorgânica estão presentes no processo de permeação de água produzida.

Os valores absolutos de K_W, K_{W0} e da $C_{OG,}$ acompanhados nessa etapa experimental, estão reunidos no Apêndice H (Tabela 34).

A fim de identificar a natureza real das incrustações geradas durante o processo de permeação e daquelas remanescentes após cada ciclo de limpeza química, as membranas, seccionadas para que os canais pudessem ser avaliados, foram submetidas à análise por MEV e por EDS.

A Figura 40 expressa as imagens de cada uma das membranas analisadas, sendo:

- Membrana A – Superfície dos canais não submetidos à regeneração química;
- Membrana B – Superfície dos canais após um estágio de regeneração alcalina;
- Membrana C – Superfície dos canais após um estágio de regeneração ácida;
- Membrana D – Superfície da membrana após estágios sequenciais de regenerações alcalina e ácida.

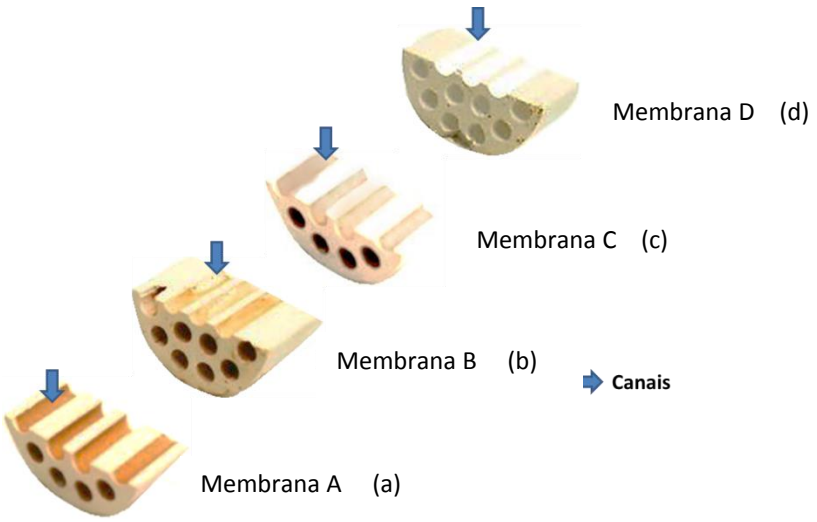


Figura 40 - Imagens dos cortes transversais das membranas utilizadas na avaliação
(a) membrana não submetida à regeneração química; (b) membrana submetida à regeneração alcalina ; (c) membrana submetida à regeneração ácida; (d) membrana submetida à regeneração sequencial com soluções alcalina e ácida.

Após o ciclo de 48h de permeação com a amostra R-01, os canais foram cobertos por uma camada de depósito de coloração marrom-alaranjada (Membrana A), camada esta que foi removida parcialmente, aquando da aplicação isolada dos protocolos de regeneração alcalina e ácida, conforme sugerem as imagens ilustradas na Figura 40 (Membranas B e C). Em seguida, quando a membrana foi submetida aos dois protocolos de limpeza, o efeito visual indicou o restabelecimento da sua superfície original, livre de depósito (Membrana D).

A Figura 41 apresenta as micrografias obtidas por MEV, com as devidas análises elementares da superfície das membranas, obtidas por EDS.

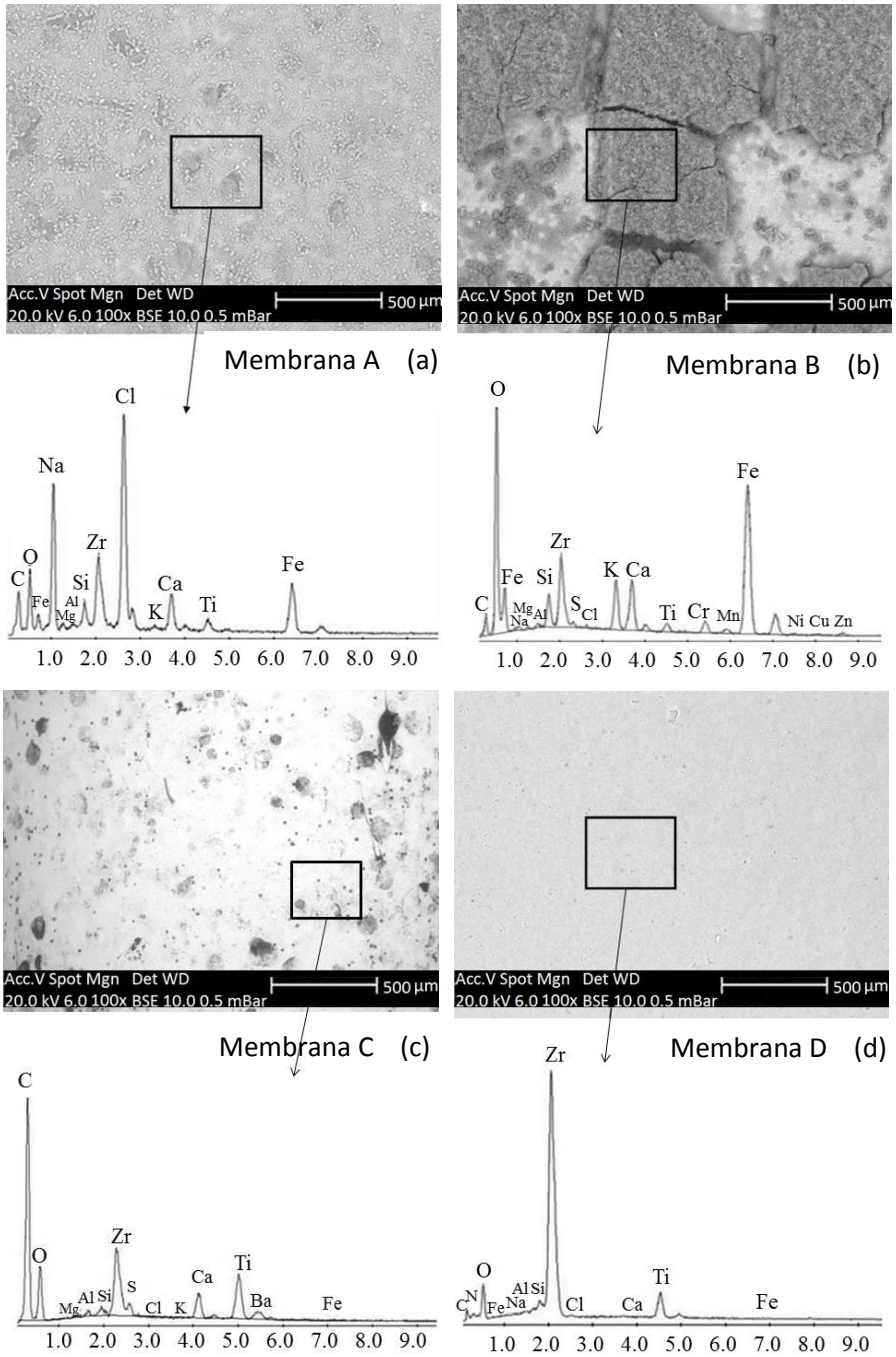


Figura 41 - Imagem da superfície dos canais da membrana e análise elementar dos compostos depositados na membrana

(a) membrana não submetida à regeneração química; (b) membrana submetida à regeneração alcalina; (c) membrana submetida à regeneração ácida; (d) membrana submetida à regeneração sequencial com soluções alcalina e ácida.

Os resultados da análise por MEV/EDS, que servem como validação das indicações anteriores, mostram a composição elementar na superfície das membranas testadas. Ao avaliar especificamente a membrana A, por meio das mesmas técnicas analíticas, foi possível a identificação, de maneira qualitativa – extenção dos picos demonstrados nas micrografias ilustradas na Figura 41 – dos compostos aderidos à superfície da membrana antes do processo de permeação. Nesse caso, observou-se que os elementos sódio, cloreto, ferro, zircônio, oxigênio e carbono estavam presentes em maior proporção.

A presença de zircônio e de oxigênio pode ser atribuída aos compostos da matriz da membrana; a de carbono, de cloreto e de sódio, aos hidrocarbonetos e sais da água produzida e a de ferro, a produtos de oxidação inerentes à produção e ao processamento de petróleo, eventualmente arrastados para a água produzida. Possivelmente sob a forma de óxido e hidróxidos, a presença do elemento ferro seria responsável pela coloração marrom-alaranjada dos depósitos na superfície dos canais das membranas.

A MEV/EDS da membrana B, submetida ao protocolo de limpeza alcalina, evidencia que os elementos cloreto e sódio foram praticamente removidos da superfície da membrana, assim como uma proporção significativa do carbono. Alguns elementos, principalmente o ferro, permaneceram na membrana, indicando que as espécies químicas que contém esses elementos são refratárias à ação alcalina. As principais evidências dessa análise na membrana C foram a presença dos elementos carbono e oxigênio, fato que sugere a resistência de alguns compostos orgânicos.

A MEV/EDS da membrana D evidencia que a aplicação sequencial dos processos de regeneração alcalina e ácida remove praticamente todos os elementos atribuídos à interação da amostra com a membrana durante o processo de permeação, restando na superfície apenas os elementos que compõem a matriz da membrana: zircônio, titânio e oxigênio.

A fim de verificar a integridade física da membrana, isto é, a resistência da matriz às condições ácidas e alcalinas dos processos de regeneração, realizou-se uma análise por MEV de uma seção transversal da membrana, cujo resultado é demonstrado na Figura 42.

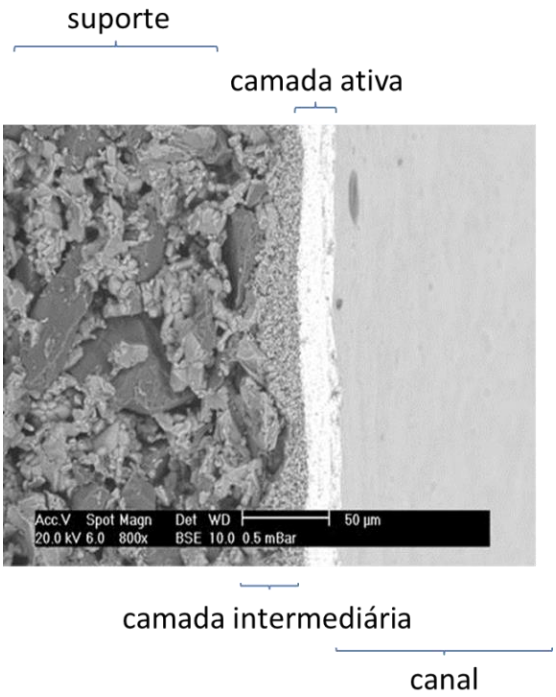


Figura 42 - Imagem do corte transversal da membrana D.

As camadas que compõem a membrana, quais sejam, a camada ativa, a camada intermediária e o suporte, podem ser visualizadas na Figura 42, na qual se evidencia a integridade da primeira, por sua uniformidade ser observável.

Dada a ação complementar dos protocolos de limpezas ácida e alcalina no incremento da eficiência de regeneração da membrana, adotou-se o protocolo misto para as demais etapas experimentais.

4.3.3. Etapa 3: Efeito das Condições Operacionais

Foram investigadas nesta etapa experimental as influências da velocidade de escoamento cruzado e do diferencial de pressão através da membrana sobre o processo de permeação. Assim, conduziram-se os testes com efluentes sintéticos contendo diferentes C_{OG}. Para garantir uma ampla avaliação sobre as variáveis estudadas, 64 experimentos foram realizados, com 60 min de duração cada (vide Tabela 12).

O comportamento do fluxo de permeado em função do tempo de experimento, para diferentes V_{EC}, está ilustrado na Figura 43. Para esse conjun to de testes as variáveis C_{OG}, ΔP_{AM} e T foram fixadas em 180 $mg.L^{-1}$, 0,5 bar e 25°C, respectivamente. A relação completa dos dados experimentais, obtidos nesta etapa, está presente no Apêndice H.

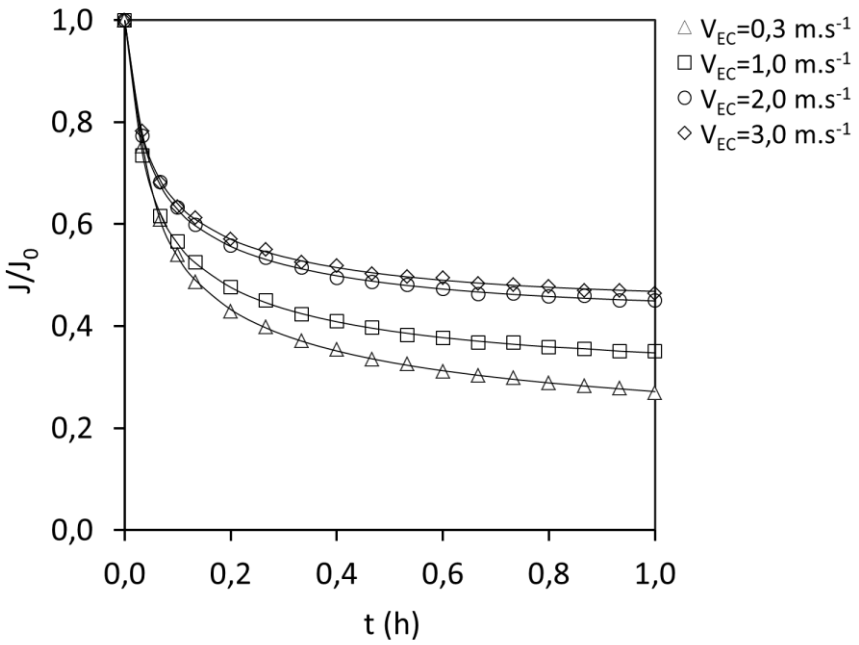


Figura 43 - Fluxo de permeado normalizado em função do tempo de operação para diferentes velocidades de escoamento do fluido
(Amostra S-02, FRV=1, T=25°C, ΔP_{AM} =0,5bar).

Invariavelmente, para todos os experimentos conduzidos nesta etapa experimental, observou-se um declínio acentuado do fluxo de permeado em todas as situações experimentais avaliadas, seguindo um comportamento análogo ao observado na Figura 43. Para esse caso, em específico, uma queda superior a 40% no fluxo de permeado pôde ser observada nos primeiros 15 min de permeação; decorridos aproximadamente 30 min, desde o início da operação, foi possível a aproximação da condição de estado estacionário, o que garantiu, assim, a formação da camada polarizada. A velocidade de formação dessa camada, no entanto, demonstrou ser variável, com dependência em relação aos parâmetros operacionais e às características do fluido permeado. Conforme os dados listados no Apêndice H, para alguns experimentos, períodos superiores a 50 min foram necessários para o aparente início da estabilização do fluxo de permeado.

Alem do mais, verificou-se que o incremento no valor da V_{EC} foi capaz de proporcionar um aumento no fluxo de permeado, fato que é atribuído a maior turbulência e, consequente redução da concentração da fase dispersa, próximo à superfície da membrana (SILALAHI e LEIKNES, 2009; MOHAMMADI *et al*., 2003 e 2004).

Os valores de fluxo de permeado em função de ΔP_{AM}, para diferentes V_{Ec}, são apresentados na Figura 44. Na representação, cada conjunto de dados foi ilustrado separadamente de acordo com a C_{OG} da corrente de alimentação (valor nominal representado na Tabela 12). Para esses testes, as amostras não passaram pela etapa de concentração prévia, ou seja, FRV=1.

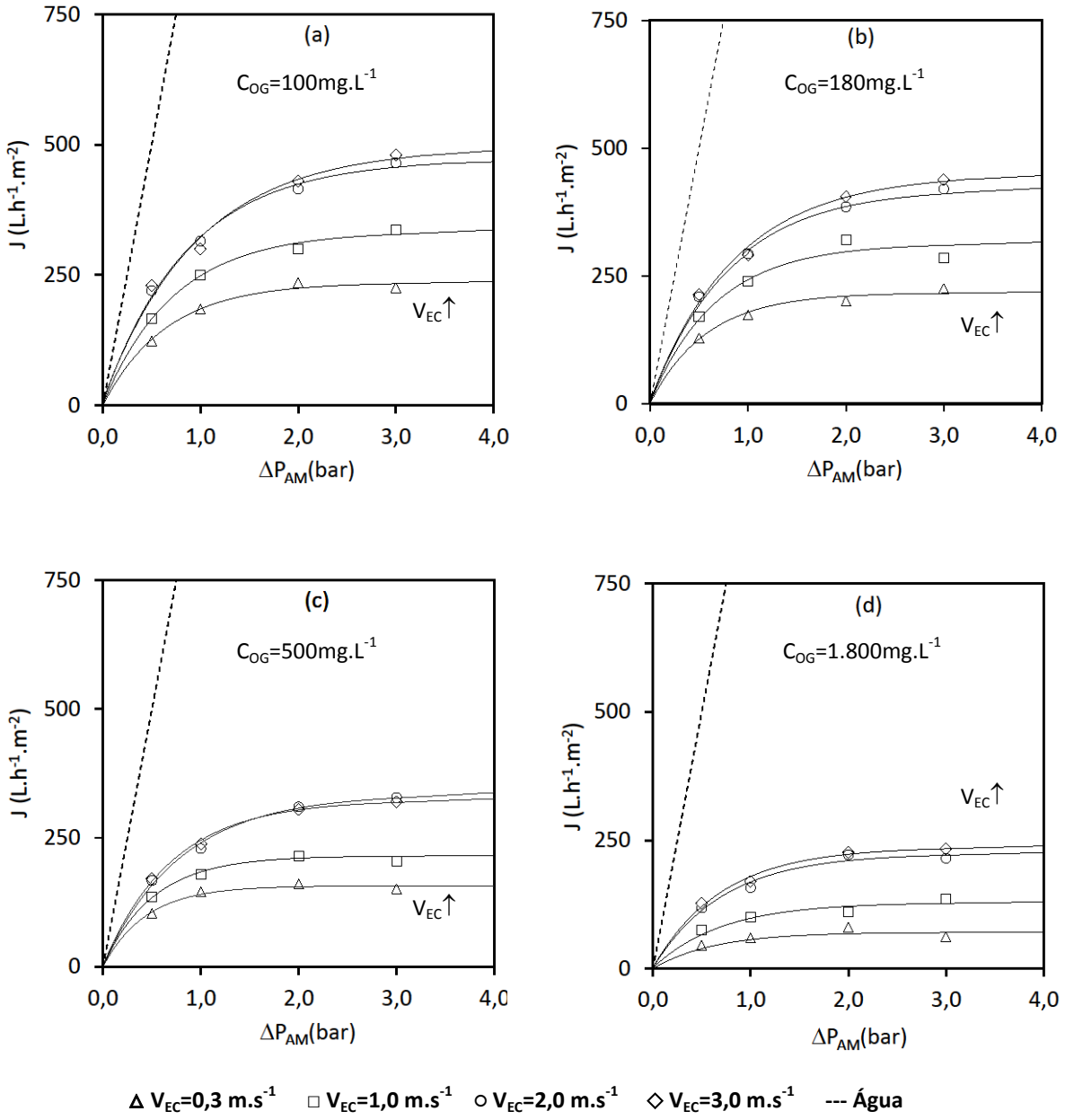


Figura 44 - Fluxo de permeado em função do ΔP_{AM} para diferentes V_{EC}
(a) Amostra S-01; (b) Amostra S-02; (c) Amostra S-03: (d) Amostra S-04
(FRV=1, T=25°C).

A análise das figuras elucida que o fluxo de permeado foi ampliado com o aumento da ΔP_{AM}; todavia, este é limitado, uma vez que, simultaneamente, ocorre uma elevação na velocidade de transporte das gotas de óleo para a superfície da membrana, intensificando o efeito de polarização da concentração. Dessa forma, a resistência à transferência de massa se contrapõe gradualmente ao aumento da força motriz do

transporte do solvente até se atingir a condição denominada fluxo limite de permeado, J_{lim} (MOHAMMADI *et al*., 2003 e 2004).

As figuras permitem concluir, igualmente, que o J_{lim} tem forte dependência com a V_{EC} e a C_{OG} — esses parâmetros serão tratados especificamente na avaliação da influência das características do efluente no processo. Em todas as condições experimentais testadas, o J_{lim} foi atingido com a ΔP_{AM} entre 2 a 3 bar. Além disso, as correntes de permeado obtidas não apresentaram óleos e graxas em concentrações detectáveis pelo método, isto é, acima de 5 $mg.L^{-1}$, para todas as C_{OG} e ΔP_{AM} analisadas. Em razão desses resultados, para a avaliação do modelo da camada gel, considerou-se a C_{OG} na corrente de permeado igual a zero.

A Figura 45 apresenta os pontos experimentais e as respectivas regressões lineares obtidas com o ajuste do modelo da camada gel. Com o propósito de determinar os coeficientes de transferência de massa, por meio da Equação 25, foram utilizados os dados de J_{lim} obtidos neste experimento, assim como os valores de C_{OG} da corrente de alimentação.

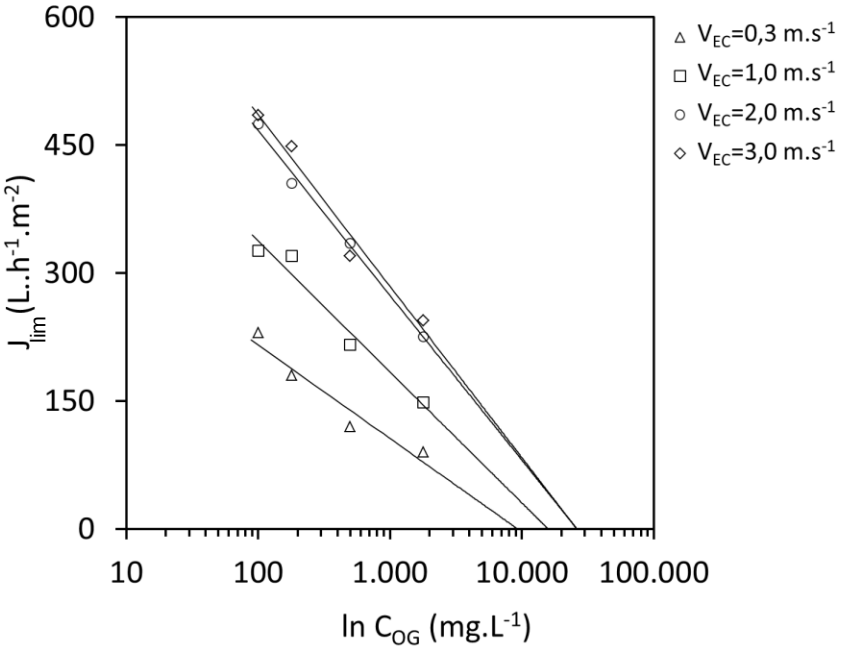


Figura 45 - Fluxo limite em função de C_{OG} para diferentes regimes de escoamento (T=25°C, FRV=1).

Segundo o modelo da camada gel, obteve-se o valor limite da concentração de óleos e graxas na superfície da membrana por extrapolação, observando-se a concentração, na qual J_{lim} tende a zero (BAKER, 2004; WIJMANS *et al.*, 1984). Com o exame da Figura 45, constata-se que a concentração limite, relacionada à máxima concentração que pode ser atingida na corrente de concentrado – indicando que elevadas recuperações de água podem ser empregadas durante a permeação –, encontra-se na faixa de C_{OG}, compreendida entre 10.000 e 30.000 $mg.L^{-1}$. Essa faixa de concentração está relacionada à máxima concentração que pode ser atingida na corrente de concentrado, indicando que elevadas recuperações de água são possíveis de ser empregadas durante a permeação.

A ampla faixa de valores observada para a concentração limite de óleos e graxas foi atribuída às particularidades do modelo da camada gel, conforme observações de Noble e Stern (1995). Conforme os autores, resultados regularmente reportados na literatura têm apontado que a concentração da camada gel não é constante, mas, sim, dependente da concentração do soluto no seio da solução e da V_{EC}. Além disso, atribui-se um valor constante a k, enquanto a difusividade é dependente da concentração. Outro fenômeno que pode explicar a variação observada está ligado à tendência de hidrocarbonetos em não geleificar ou precipitar na superfície da membrana, como relatado por López *et al*. (1995) e Lipp *et al*. (1988) – vide item 2.3.5.3.

Por meio da linearização da função que relaciona o fluxo limite com o logaritimo da concentração de óleo (Figura 45), obteve-se o coeficiente angular — valor que representa também o coeficiente de transferência de massa — para cada condição de escoamento. A Figura 46 apresenta esses coeficientes em função da V_{EC}.

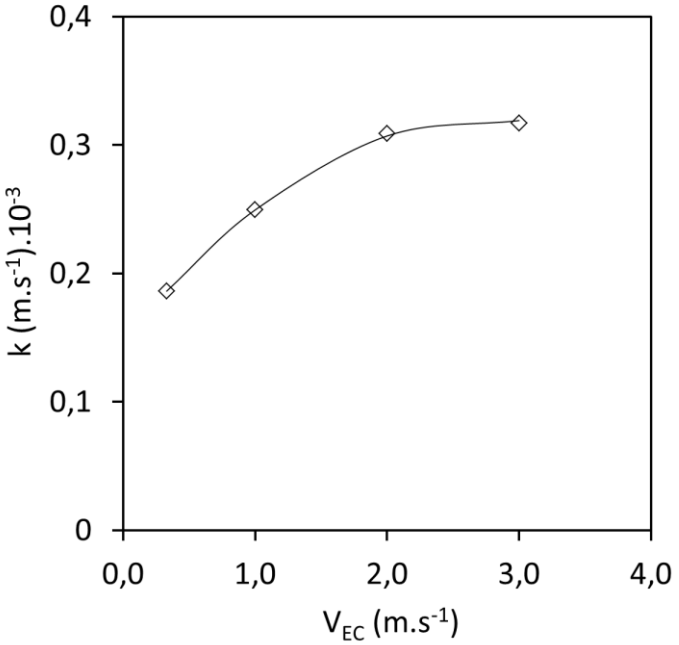


Figura 46 - Coeficiente de transferência de massa em função do regime de escoamento (T=25°C, FRV=1).

Devido ao atrito que se estabelece na interface membrana/fluido, a velocidade de escoamento na superfície da membrana é inferior à velocidade média do fluido no interior do canal. Na transição do regime laminar para o turbulento, a velocidade próxima à superfície da membrana aumenta consideravelmente, o que justifica o incremento na transferência de massa observada com Re na faixa de 3.000 a 6.000. Sublinha-se que a intensificação do cisalhamento, para condições hidrodinâmicas que representem velocidades de escoamento cruzado superiores a V_{EC}=2,0 m.s^{-1} (Re≅6.000), não produz incrementos relevantes no coeficiente de transferência de massa. Resultados similares a esses foram obtidos em estudos conduzidos por López *et al*. (1995), nos quais se constatou que, em condições de regime laminar, o coeficiente de transferência de massa é dependente da V_{EC}, enquanto para regimes turbulentos (Re>6.000) k é aproximadamente constante. Assim, o coeficiente de transferência de massa atinge um valor máximo, a partir do qual o incremento na turbulência de escoamento não apresenta mais influência sobre esse parâmetro.

4.3.4. Etapa 4: Efeito das Características do Fluido

A fim de diminuir o número de experimentos necessários para avaliar a influência das características da alimentação sobre o fluxo de permeado, empregou-se um delineamento composto central rotacional (DCCR). Os valores de V_{EC}=2.0 m.s^{-1} e ΔP_{AM} = 2,0 bar, selecionados na etapa experimental 3, foram adotados para todos os experimentos desta etapa. A Tabela 22 apresenta os resultados para o fluxo de permeado, obtidos após 1 h de permeação, referente a cada uma das amostras avaliadas no delineamento.

Tabela 22- Fluxo de permeado obtido, após 1 h de permeação, nas condições do planejamento experimental

Experimento	C_S (mg.L^{-1})	C_{OG} (mg.L^{-1})	T (°C)	J (L.h^{-1}.m^{-2})
1	20.000	400	35	464
2	70.000	400	35	374
3	20.000	1.400	35	252
4	70.000	1.400	35	204
5	20.000	400	65	638
6	70.000	400	65	521
7	20.000	1.400	65	359
8	70.000	1.400	65	284
9	50.000	1.000	50	395
10	50.000	1.000	50	323
11	50.000	1.000	50	377
12	50.000	1.000	50	341
13	50.000	1.000	50	362
14	0	1.000	50	438
15	100.000	1.000	50	301
16	50.000	0	50	654
17	50.000	2.000	50	280
18	50.000	1.000	25	214
19	50.000	1.000	75	426

* Condições Experimentais: V_{EC}=2,0 m.s^{-1} e ΔP_{AM}=2,0 bar

Os resultados dos experimentos planejados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), cujo detalhamento é apresentado no Apêndice I.

A regressão final do modelo pode ser expressa pela seguinte equação polinomial de segunda ordem:

$$J = 253 - 0{,}0014.C_S - 0{,}30.C_{OG} + 12{,}7.T - 0{,}00187.C_{OG}.T + 0{,}00011{C_{OG}}^2 - 0{,}066.T^2 \qquad (37)$$

Para o referido modelo, o valor de F, dentro do intervalo de confiança de 95%, foi considerado significativo para a representação dos dados experimentais. O valor de F para o *lack of fit*, obtido pela análise de variância, foi igual a 0,03. Através da análise desse resultado, inferiu-se que esse parâmetro não é significativo em relação ao erro puro, estimado em 8%, indicando que o modelo selecionado é adequado para representar os dados experimentais.

Os resultados, expostos graficamente na Figura 47, foram obtidos com o software Design Expert®. Nesta figura simularam-se os efeitos da concentração de óleo e de sais em três diferentes temperaturas: 25°C (Figura 47 .a), 50°C (Figura 47 .b) e 75°C (Figura 47 .c).

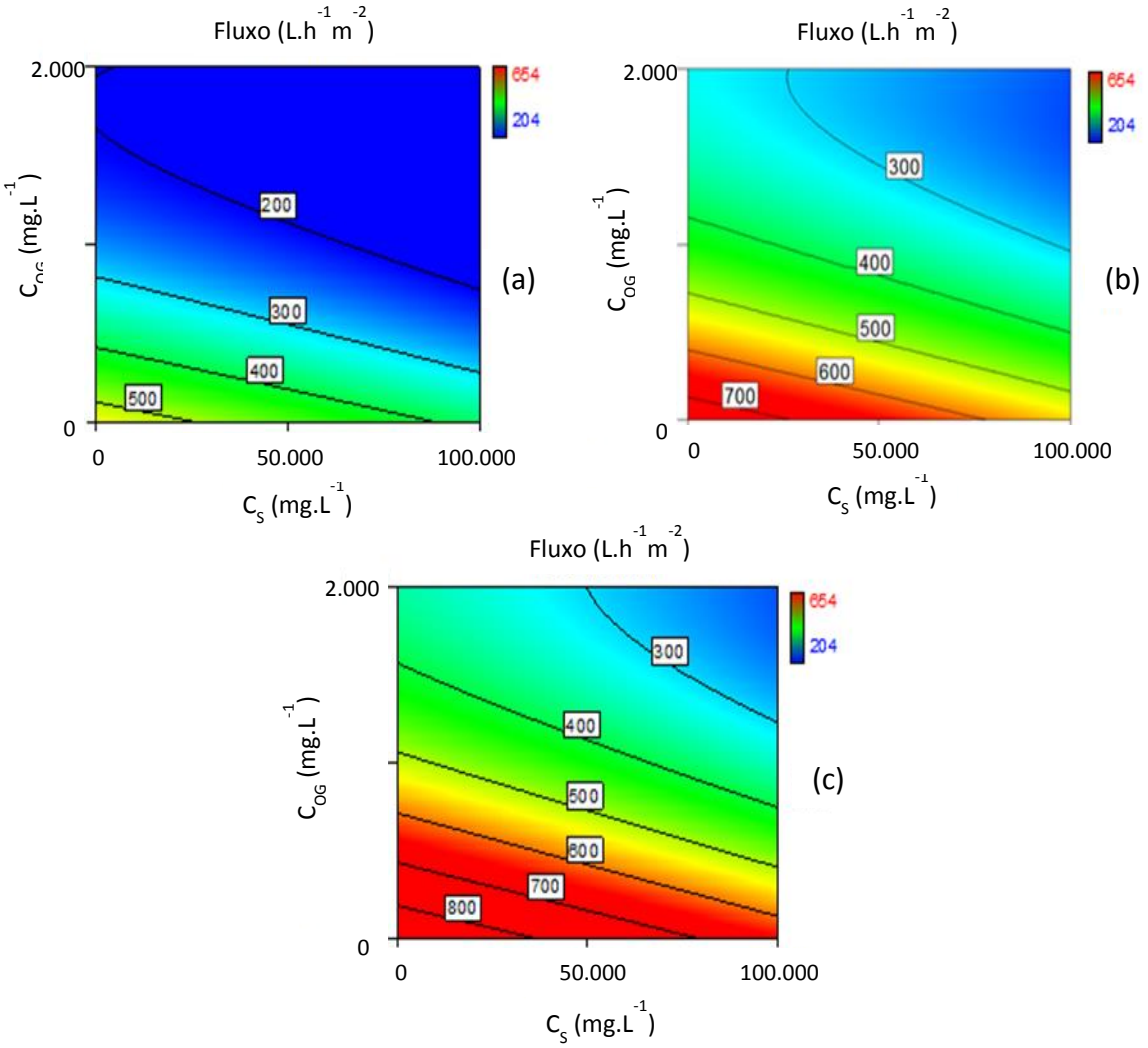


Figura 47 - Fluxo permeado em função de C_S e de C_{OG}
(a) T= 25°C; (b) T=50°C; (c) T=75°C
(ΔP_{AM}=2,0bar, V_{EC}=2,0m.s^{-1}, FRV=1).

Conforme constatado anteriormente, para dado incremento na concentração de óleo (C_{OG}) observa-se um decréscimo no fluxo de permeado; o aumento da temperatura, por sua vez, por diminuir a viscosidade da emulsão óleo/água e por aumentar a sua mobilidade, promove uma elevação no fluxo. Conclusões acerca desse resultado foram também reportadas em estudos similares (ABBASI *et al.*, 2010b; ABADI *et al.*, 2011; MOHAMMADI *et al.*, 2003 e 2004).

Em contraposição aos efeitos da temperatura, o incremento na salinidade resulta em um decréscimo do fluxo de permeado, efeito esse justificado em função da variação da viscosidade com aumento da concentração salina. Em seus estudos, Zhang *et al*. (2013) concluíram algo similar, ao verificarem que o fluxo de permeado variava inversamente proporcional à viscosidade — segundo dados compilados por El-Dessouky e Ettouney (2002), um incremento na salinidade em torno de 100 $g.L^{-1}$ produz um aumento da viscosidade em aproxidamente 22%.

O gráfico de perturbação, exposto na Figura 48 demonstra os efeitos de cada variável independente (C_{OG}, C_S e T) sobre o fluxo de permeado.

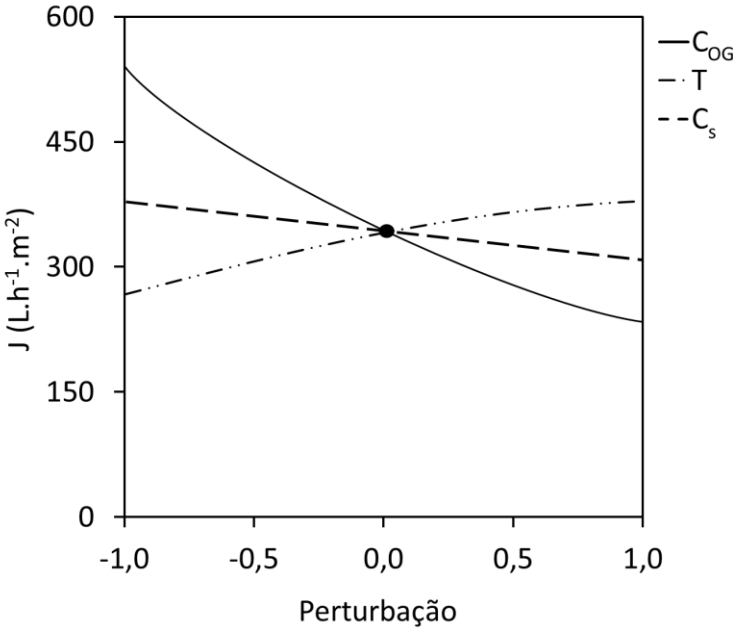


Figura 48 - Fluxo permeado em função da perturbação da C_{OG}, C_S e T
(ΔP_{AM}=2,0bar, V_{EC}=2,0m.s^{-1}, FRV=1).

Há uma sensibilidade maior do fluxo de permeado em relação às perturbações da T e C_{OG}, como vê-se a partir do gráfico da Figura 48, quando em comparação à C_S — que apresenta correlação praticamente linear com o fluxo de permeado. A ligeira curvatura constatada pelo efeito da temperatura pode estar relacionada ao aumento da polarização da concentração da fase dispersa, provocada pela elevação do fluxo do solvente. Como observado por Mohammadi *et al*. (2003 e 2004), a redução da viscosidade promovida pelo aumento da temperatura é parcialmente compensada pela maior concentração da fase dispersa próxima à superfície da membrana.

4.3.5. Etapa 5: Estudo Comparativo: Efluente Real x Efluente Sintético

Esta etapa experimental foi realizada com o objetivo de avaliar a influência, no desempenho do processo de filtração, de compostos não reproduzidos sinteticamente, como algumas espécies iônicas e compostos insolúveis em suspensão, presentes na água produzida . Os experimentos foram conduzidos à 25°C, ΔP_{AM}=2.0 bar e V_{EC}=2.0 $m.s^{-1}$, com a utilização da amostra real R-02 e das amostras sintéticas S-03 e S-20, tendo somente a real passada por processo de concentração prévia (FRV=5), necessária para a normalização da concentração de óleos e graxas (500 $mg.L^{-1}$). Para fins comparativos, acompanhou-se a evolução do fluxo de permeado normalizado pelo fluxo inicial (J/J_0) em função do tempo de operação (t), conforme apresentado na Figura 49.

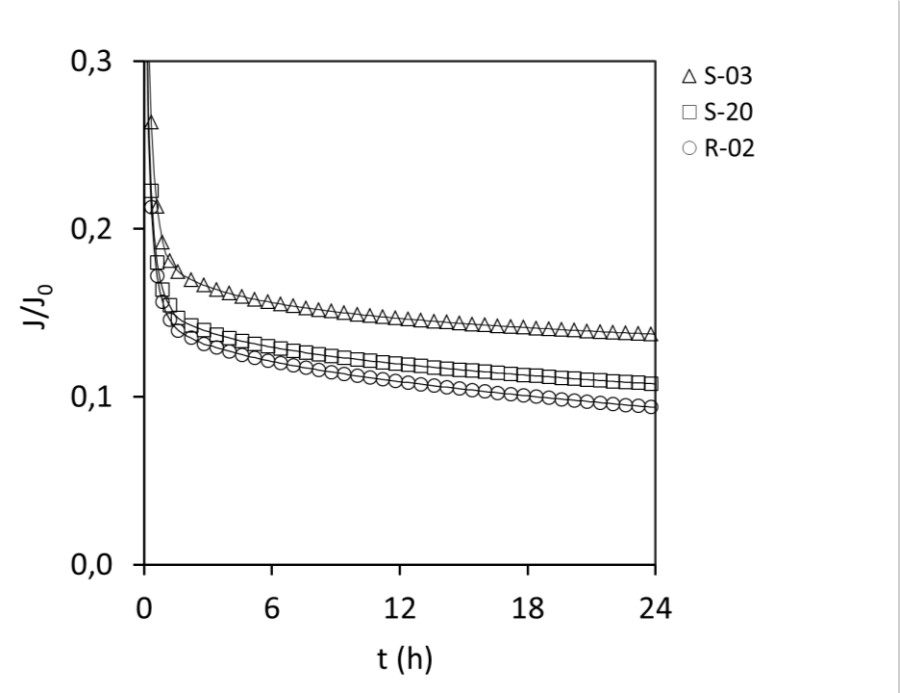


Figura 49 - Evolução do fluxo de permeado obtido com a amostra real e com as amostras sintéticas (Amostra R-02: FRV=5, Amostra S-03 e S-20: FRV=1, T=25°C, ΔP_{AM}=2.0 bar, V_{EC}=2.0 m.s^{-1}).

Decorridos aproximadamente 30 min desde o início do experimento, foi possível perceber o início da estabilização do fluxo de permeado com o tempo de operação, e decorridas 24 h de permeação, o fluxo de permeado, para as amostras S-03, S-20 e R-02, foi de 240, 194 e 175 L.h^{-1}.m^{-2}, respectivamente. A diferença notada entre os fluxos de permeado das amostras S-20 e R-02, que possuem salinidade e C_{OG} similares, foi atribuída à presença de sólidos em suspensão na amostra real, que contribuem na redução de permeabilidade da membrana pelo processo de incrustação. Por sua vez, a variação em torno de 24% entre as amostras S-03 e S-20, foi relacionada à diferença de viscosidade destas soluções, estimada em 22%, de acordo com as correlações apresentadas por El-Dessouky e Ettouney (2002).

4.4. Ensaios em Escala Piloto

4.4.1. Etapa 6: Avaliação de Métodos de Redução de Incrustação da Membrana

No primeiro ciclo de experimentos com a unidade piloto, foram investigados os efeitos da frequência de retrolavagem e da aplicação de pulsos sobre a evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação. Nesses testes, foram consideradas cinco condições distintas de operação, conforme descrito na Tabela 15. Em razão dos resultados obtidos nas etapas experimentais anteriores, as variáveis ΔP_{AM}, V_{EC}, T e R_A foram fixadas em 2,0 bar, 2,0 $m.s^{-1}$, 25°C e 80%, respectivamente. A alimentação foi conduzida com a amostra sintética S-01 (FRV=1). Os resultados da evolução do J/J_0, em função do tempo de operação (t), são observados na Figura 50.

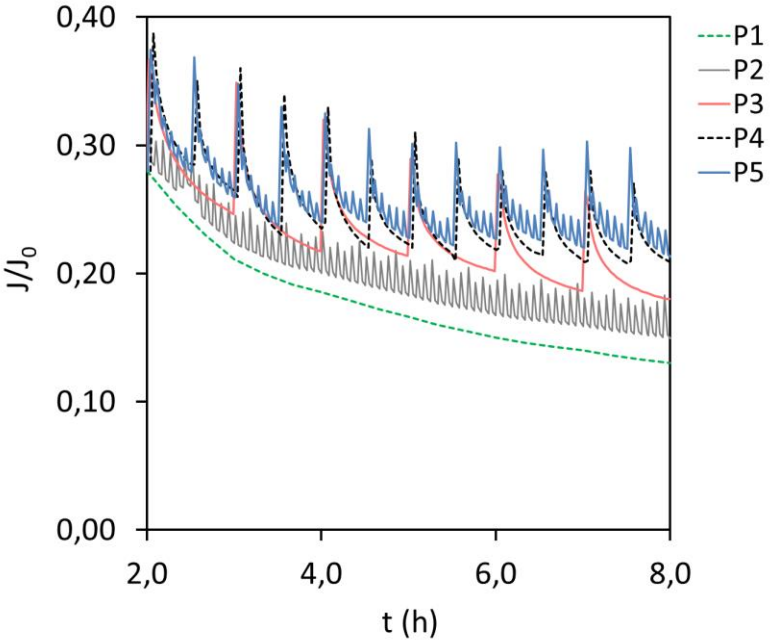


Figura 50 - Fluxo do permeado normalizado em função do tempo de operação para as diferentes condições de pemeação

P1: sem pulso e sem retrolavagem; P2: com pulsos a cada 5 min e sem retrolavagem; P3: sem pulsos e com retrolavagem a cada 60 min; P4: sem pulsos e com retrolavagem a cada 30 min; P5: com pulsos a cada 5 min e com retrolavagem a cada 30 min

(Amostra S-01, FRV=1, ΔP_{AM}=2,0 bar, V_{EC}=2,0 m.s-1, R_A=80%).

A aplicação de pulsos e/ou retrolavagens produz efeitos positivos pontuais que contribuem coletivamente para uma gradação do fluxo de permeado ao final do experimento, de acordo com a frequência de cada procedimento. Esses efeitos positivos sobre o fluxo de permeado são atribuídos à redução da polarização de concentração, promovida pela inversão momentânea do sentido do fluxo intramembrana. Ao final dos experimentos de permeação, o fluxo médio de permeado para as condições P1, P2, P3, P4 e P5 foi de aproximadamente 255, 289, 327, 349 e 366 $L.h^{-1}.m^{-2}$, respectivamente.

O aumento da frequência de retrolavagem acarreta um incremento do J_M (Equação 3); entretanto, parte do volume do permeado é utilizado para o procedimento de retrolavagem, motivo pelo qual se optou por comparar o fluxo efetivo presente no processo (J_E), calculado por meio da Equação 4. A Figura 51 apresenta essa comparação, considerando-se o fluxo médio de permeado (J_M), o fluxo efetivo de permeado (J_E) e o fluxo perdido em decorrência da retrolavagem ($J_M – J_E$), considerando 8 horas de permeação, para as diferentes condições de operação estudadas.

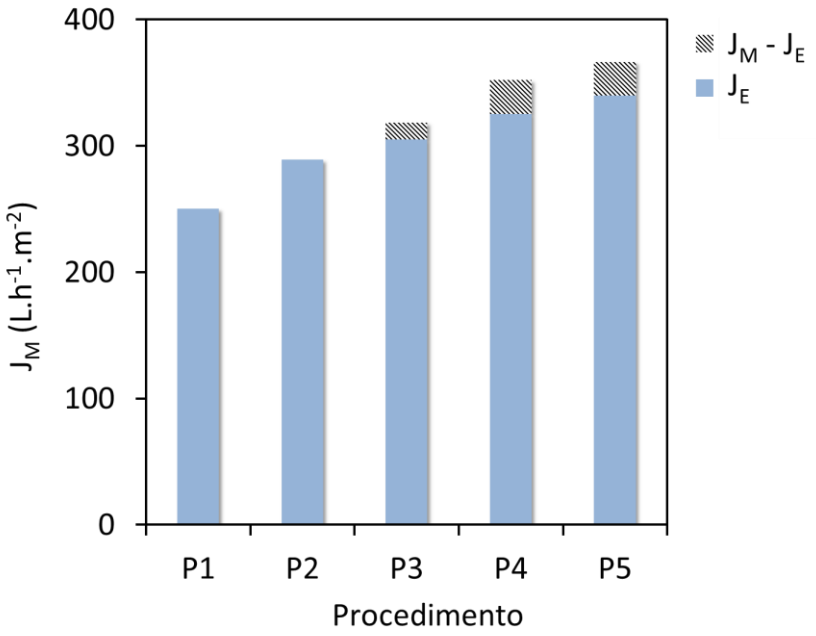


Figura 51 - Fluxo médio de permeado (JM) e fluxo efetivo de permeado (JE) obtidos na unidade com diferentes procedimentos de operação

P1: sem pulso e sem retrolavagem; P2: com pulsos a cada 5 min e sem retrolavagem; P3: sem pulsos e com retrolavagem a cada 60 min; P4: sem pulsos e com retrolavagem a cada 30 min; P5: com pulsos a cada 5 min e com retrolavagem a cada 30 min

(Amostra S-01, FRV=1, ΔP_{AM}=2,0 bar, V_{EC}=2,0 $m.s^{-1}$, R_A=80%, t=8h).

O fluxo efetivo de permeado (J_E) para as condições de operação P1, P2, P3, P4 e P5 foi de 255, 289, 314, 325 e 340 $L.h^{-1}.m^{-2}$, respectivamente — o maior fluxo efetivo foi alcançado, portanto, com a aplicação conjunta de pulsos e retrolavagem (P5). É significativo perceber que, mediante a aplicação de retrolavagens sem o uso de pulsos, pode-se incrementar o fluxo de permeado em aproximadamente 27%; por sua vez, quando aplicados isoladamente, os pulsos podem representar um ganho de 13% no fluxo de permeado. Cabe também destacar a contribuição menos significativa observada com a introdução de pulsos, para os procedimentos de permeação que contemplavam anteriormente etapas de retrolavagem — comparação entre os procedimentos P4 e P5 — cuja variação foi de aproximadamente 4% no J_E. Esse resultado estaria relacionado ao fato de o procedimento de retrolavagem já estar reduzindo consideravelmente a polarização de concentração.

Os resultados analíticos referentes à C_{OG} na corrente de concentrado, de alimentação e de permeado podem ser verificados no Apêndice H.

4.4.2. Etapa 7: Avaliação em Ensaio de Longa Duração

No segundo ciclo de experimentos em escala piloto — no qual se adotou a condição operacional P5, identificada, na etapa experimental 6, como a capaz de maximizar o fluxo de permeado efetivo —, avaliou-se a evolução do fluxo de permeado em um ensaio de longa duração com a amostra S-01 (FRV=1, T=25°C). Nesse experimento, a retrolavagem foi realizada a cada 30 min, e os pulsos foram utilizados a cada 5 min. O experimento teve duração de 100 h, mantendo ΔP_{AM}=2,0 bar, V_{EC}=2,0 $m.s^{-1}$ e R_A=80%.

A Figura 52 expressa o fluxo de permeado (J) em função do tempo de operação (t).

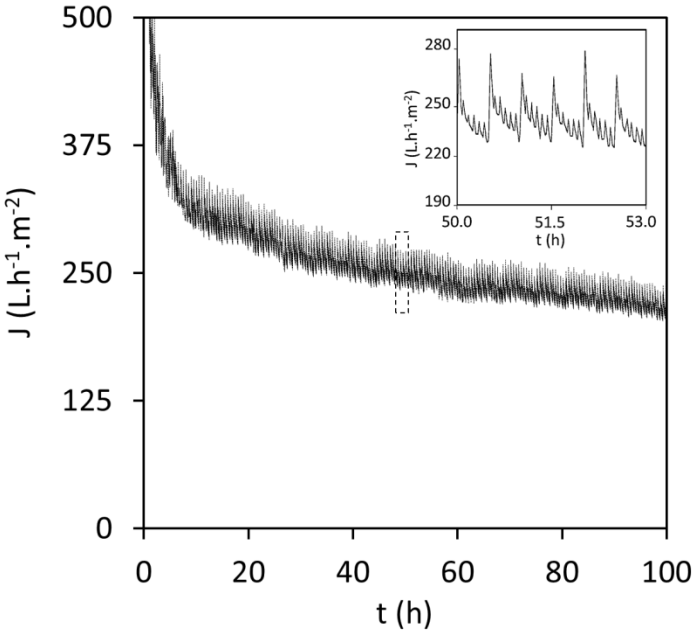


Figura 52 - Evolução do fluxo de permeado, obtido na unidade piloto, em função do tempo
(Amostra S-01, FRV=1, ΔP_{AM}=2,0 bar, V_{EC}=2,0 m.s^{-1}, R_A=80%, retrolavagens a cada 30 min e pulsos a cada 5 min)

Pela Figura 52, percebe-se um decréscimo contínuo do J, que pode ser atribuído à progressiva incrustação da membrana. Após 100h de operação, os valores de J, J_M e J_E foram de aproximadamente 217, 294 e 270 L.h^{-1}.m^{-2}, respectivamente, tendo sido o valor do fluxo efetivo de permeado utilizado na estimativa de custos do processo. A avaliação do desempenho do processo de permeação em ensaios de longa duração, raramente encontrada na literatura, é relevante para que a estimativa de custos possa ser realizada com dados mais aproximados das condições reais de operação.

Os resultados analíticos referentes à concentração de óleos e graxas observada nos diferentes experimentos conduzidos nesta etapa experimental podem ser verificados no Apêndice H.

4.5. Estudo Comparativo Realizado com as Escalas de Bancada e Piloto

Os resultados obtidos nas escalas de bancada e piloto foram comparados em condições de operação similares, isto é, ΔP_{AM}=2,0 bar, V_{EC}=2 m.s^{-1} e T=25°C, sem

retrolavagens e pulsos de ar. Na escala piloto, o sistema foi alimentado com a amostra S-01 (FRV=1) adotando-se uma R_A igual a 80%; em contrapartida, na de bancada, os resultados foram obtidos com a amostra S-03, contendo C_{OG}=500 mg.L^{-1}, o que permitiu, desta forma, a obtenção da equivalência de concentrações (vide Equação 10).

Após 8 h de permeação, a unidade de bancada apresentou J/J_0= 0,16, enquanto a unidade piloto teve um valor de 0,14 para o mesmo parâmetro — o que indica certa similaridade em relação ao desempenho do processo entre as escalas estudadas (cabe mencionar que os valores absolutos encontrados foram distintos, uma vez que o fluxo inicial era bastante diferente). Todavia, quanto maior a proximidade entre escalas, menor a possibilidade de desvios na extrapolação dos resultados experimentais, de modo que as informações obtidas nos testes em escalas piloto são mais adequadas para se projetar o comportamento das membranas na escala industrial. Na escala piloto o fluxo limite atingiu 182 L.h^{-1}.m^{-2}, enquanto que na escala de bancada esse mesmo parâmetro foi 280 L.h^{-1}.m^{-2}. É importante salientar que, concernente à distinção dos valores absolutos, esta pode ser atribuída à diferença do fluxo inicial, relação verificada no Apêndice H. Adicionalmente, essas variações podem sofrer contribuição de diferenças operacionais intrínsecas a cada escala, tais como:

- distribuição desigual da alimentação sobre os canais no interior do módulo;
- polarização variada ao longo do módulo em função do maior diferencial de pressão observado entre a entrada e saída do módulo (superior a 0,25 bar);
- dificuldade na regeneração da membrana, em função do tamanho do módulo e da possível presença de caminhos preferenciais, que foi responsável por diminuir a recuperação do K_W inicial.

No caso específico da regeneração química em escala piloto, diferentemente da eficiência observada em escala de bancada (96%), foi possível restabelecer em torno de 83% do valor original da K_W (870 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}). No entanto, nos ciclos subsequentes (permeação por 8 horas/CIP), após o procedimento de limpeza, o valor de K_w se manteve praticamente

constante, na faixa de 636 até 695 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$, indicando a baixa irreversibilidade do processo de incrustação na membrana. A regeneração da membrana, após 100 horas de permeação, também foi capaz de restaurar a K_W em patamar similar (650 $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$).

Após a conclusão de todas as etapas experimentais, procurou-se confrontar os resultados de fluxo de permeado, obtidos com amostras sintéticas, com os reportados na literatura, paralelo este dificultado por conta de a maioria dos estudos desta terem sido conduzidos com amostras sintéticas em ensaios com duração média de 60 min. Dessa forma, tornou-se possível relacionar os resultados de fluxo de permeado obtidos com amostras sintéticas. Pode-se notar uma similaridade entre os resultados encontrados nesse estudo (340 $L.h^{-1}.m^{-2}$) com a amostra S-01 e a faixa de valores encontrados na literatura (100 a 400 $L.h^{-1}.m^{-2}$) sob condições experimentais similares (EBRAHIMI *et al*., 2009 e 2010; HUA *et al*., 2007; ZHONG *et al*., 2003; SILALAHI e LEIKNES, 2009 e 2011; SRIJAROONRAT *et al*., 1999; YANG *et al*., 2011).

4.6. Estimativa de Custos de Processo

Os resultados obtidos no ensaio de longa duração em escala piloto foram considerados para a estimativa de custos do processo. A seguir são listadas as premissas adotadas:

- Vazão de permeado gerada: 1.500 $m^3.h^{-1}$;
- Características da alimentação: C_{OG}=100 $mg.L^{-1}$, $C_S \cong 0$ $mg.L^{-1}$ e T=25°C;
- Condições operacionais: ΔP_{AM}=2,0 bar, V_{EC}=2,0 $m.s^{-1}$, aplicação de pulsos a cada 5 min, retrolavagem a cada 30 min e R_A= 80%.

A título de comparação de custos, avaliou-se a influência da frequência dos procedimentos de limpeza química caso fossem realizados durante o processo de permeação a cada 12,5, 25, 50, 100 e 200 h. Na análise, a hipótese assumida foi a de que o fluxo inicial seria reestabelecido após a regeneração, conforme observado em testes experimentais (vide Tabela 54). Vale ressaltar que, para a estimativa do fluxo de permeado,

no tempo de operação igual a 200 h, o valor do fluxo de permeado foi obtido por extrapolação de linha de tendência ajustada aos dados apresentados na Figura 52. Ademais, os resultados do custo de investimento (CAPEX), do custo operacional (OPEX), da remuneração sobre o capital investido (R_{CAPEX}) e do custo total (CT), por unidade de volume de efluente tratado, são apresentados na Tabela 23. A Figura 53 ilustra graficamente os resultados obtidos.

Tabela 23 - Custo de investimento, custo de operação e custo total do processo

Item	Intervalo entre as limpezas químicas (h)				
	12,5	25	50	100	200
CAPEX (MUS$)	9,662	9,208	9,292	9,729	12,878
R_{CAPEX} (US$/m^3)	0,039	0,037	0,037	0,039	0,052
OPEX (US$/m^3)	0,306	0,196	0,151	0,133	0,163
CT (US$/m^3)	0,345	0,233	0,188	0,172	0,215

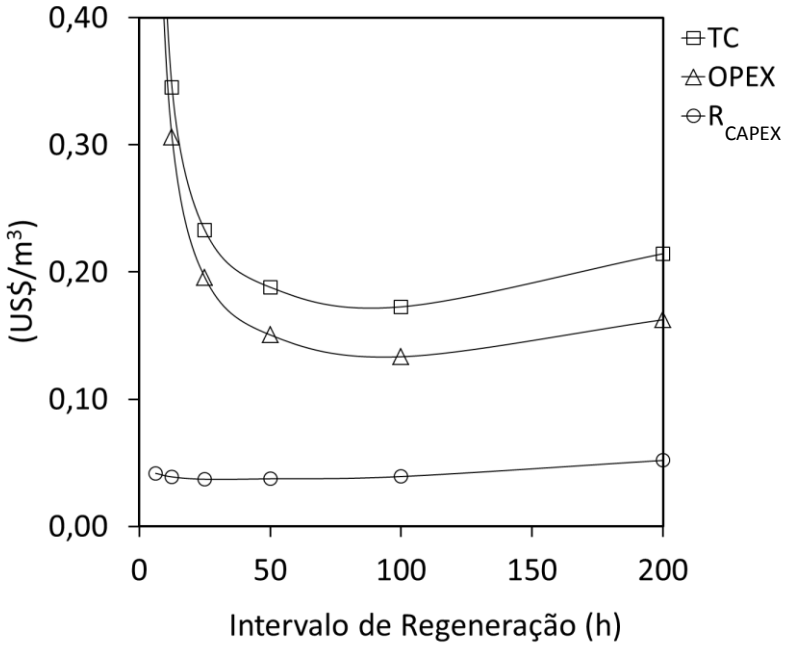


Figura 53 - Valores referentes ao OPEX, CAPEX e CT em função do intervalo entre as limpezas químicas
(Procedimento P5: retrolavagens a cada 30 min e pulsos a cada 5 min; amostra S-01: 100 mg.L^{-1}; ΔP_{AM}= 2,0 bar; V_{EC} =2,0 m.s^{-1}; R_A =80%).

O fluxo de permeado é influenciado diretamente pela frequência de regeneração da membrana, cujo efeito benéfico de incremento se relaciona ao aumento do fluxo médio de permeado. Por outro lado, a intensificação na frequência de regeneração da membrana

acarreta o aumento da indisponibilidade da unidade, o que provoca uma elevação do número de módulos necessários para a permeação. O custo operacional também tem relação com a disponibilidade da unidade e mantém forte dependência com o consumo de produtos químicos. Por meio da Figura 53, observa-se que, com a regeneração realizada a cada 100h, o custo total é minimizado. Tencionando a obtenção dos custos, foram selecionadas considerações tendo em vista um intervalo de regeneração química de 100 h (resultados desta avaliação são apresentados na Tabela 24).

Tabela 24 - Custos do processo de separação por membranas considerando um intervalo de regeneração de 100h

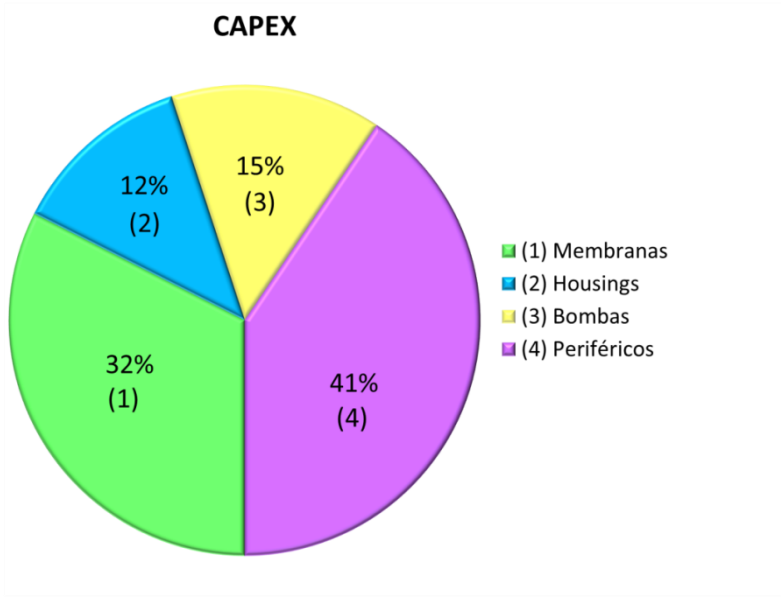
Parâmetros		
Vazão de permeado	m^3/dia	36.000
C_{OG} (alimentação)	$mg.L^{-1}$	100
C_S	$mg.L^{-1}$	0
T	°C	25
Período de operação da unidade [(a)]	anos	20
Taxa de juros annual	%	6
Depreciação: método linear	anos	10
Frequência de realização do teste de integridade [(b)]	ciclos/dia	1
Duração do teste de integridade [(b)]	min	20
Diâmetro do canal	m	0,0035
Comprimento do element	m	1,2
Número de canais por elemento	unidades	19
Número de elementos por módulo	unidades	91
Área de permeação por módulo	m^2	23
Área transversal por modulo	m^2	0,0166
Módulos por vaso	unidades	1
Custo das membranas	US$/$m^2$	520,00
Custo das membranas por vaso	US$	11.960,00
Custo do vaso que acomoda as membranas	US$/$m^2$	200,00
Custo do vaso	US$	4.600,00
Custo de periféricos	US$/$m^2$	780,00
Custo do gerador de energia	US$/kWh	1.545,00
Custo da bomba de alimentação	US$	0,00
Custo da bomba de recirculação (vazão 3.000 m^3/h): aço carbono	US$	70.000,00
Custo da bomba de retrolavagem e limpeza química: aço carbono	US$	70.000,00
Fator de conversão de custo da bomba (aço carbono para aço S-316)		1,80
Vida útil das membranas	anos	7,00
Eficiência da bomba		0,80
Custo de energia	US$/kWh	0,008
Custo do produto ácido empregado na regeneração (ácido cítrico)	US$/L	0,17
Custo do produto alcalino empregado na regeneração (NaOH + NaOCl)	US$/L	0,07
Consumo de produto ácido por ciclo de regeneração	L/m^2	2,20
Consumo de produto alcalino por ciclo de regeneração	L/m^2	4,00

(a) Valor variável na faixa de 20 a 30 anos, de acordo com dados corporativos de projetos de unidades marítimas.
(b) Fonte: Guerra e Pelegrino (2012).

...continuação

Variáveis		
Pressão através da membrana	bar	2,0
Velocidade de escoamento	$m.s^{-1}$	2,0
Fator de recuperação de água	%	80,0
Perda de carga entra a entrada e saída do módulo	bar	0,28
Pressão através da membrana durante retrolavagem	bar	2,0
Frequência de retrolavagem	ciclos/dia	48
Duração da retrolavagem	min	1
Fluxo de permeado	$L/h.m^2$	297
Volume aproximado empregado na retrolavagem	%	8
Intervalo entre limpezas químicas	h	100
Duração da limpeza química	min/ciclo	60
Indisponibilidade devido à retrolavagem	%	3
Indisponibilidade devido à limpeza química	%	1
Indisponibilidade devido ao teste de integridade	%	1
Indisponibilidade devido à manutenção de rotina	%	1
Fluxo para o dimensionamento	$L/h.m^2$	258,4
Vazão de alimentação real	m^3/h	47.880
Área de membrana	m^2	5.743
Número de módulos	unidades	250
Vazão de recirculação	m^3/h	26.306
Consumo de energia	$US\$/m^2$	0,045
Consumo de energia total	kWh	255,7
CAPEX		
Custo total com membranas	US$	2.986.468,00
Custo total com vasos	US$	1.148.642,00
Custo de periféricos (tanques, tubulações, válvulas e instrumentos)	US$	3.726.177,00
Custo com bomba de recirculação	US$	1.615.950,00
Custo com bomba de alimentação	US$	0,00
Custo com bomba de retrolavagem e de regeneração química	US$	252.000,00
TOTAL	US$	9.729.237,00
OPEX		
Custo anual com energia	$US\$/m^3$	0,0014
Depreciação	$US\$/m^3$	0,0513
Custo anual com manutenção	$US\$/m^3$	0,0103
Custo anual com regeneração	$US\$/m^3$	0,0250
Custo com substituição das membranas	$US\$/m^3$	0,0455
TOTAL	$US\$/m^3$	0,1334
Custo Total (OPEX + Remuneração sobre o capital)		
TOTAL	US$	0,1733

O gráfico da Figura 54 demonstra a composição relativa dos custos de operação e investimento apresentados na Tabela 24.



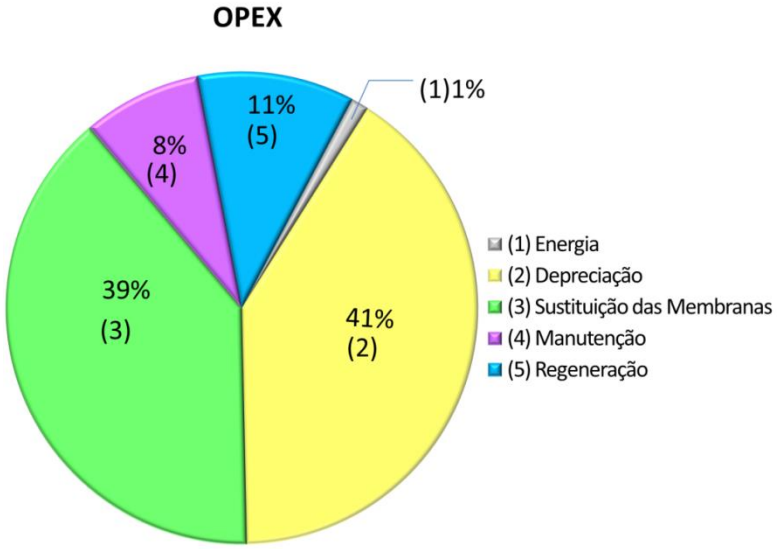


Figura 54 - Percentual relativo dos custos que compõem os valores de CAPEX e OPEX.

Os custos de investimento e de operação para a unidade de permeação com capacidade de geração de 1.500 $m^3.h^{-1}$ de permeado foram estimados em MUS$ 9,7 e US$ 0,13 por m^3, respectivamente – as membranas, consideradas componentes de elevado custo, representam em torno de 32% do custo de investimento. Com relação ao custo operacional, sobressai-se o valor percentual relacionado à energia, de 1%, que é bastante inferior aos valores normalmente encontrados em unidades industriais. O custo da energia

gerada em uma plataforma é o principal fator responsável por esse resultado, visto que ele é consideravelmente inferior ao custo médio estimado para indústrias, de US$0.065 kWh, conforme dados do departamento norte-americano U.S. Energy Information Administration.

4.7. Análise Técnica Preliminar

Os resultados obtidos neste estudo indicaram a capacidade de geração de uma corrente de água produzida adequada ao reúso em função do tratamento com membranas cerâmicas. Do mesmo modo, foi possível inferir a viabilidade da substituição dos flotadores, empregados convencionalmente para o tratamento de água produzida, pelo sistema de filtração por membranas cerâmicas; esta hipótese pode ser corroborada pelo fato de, ao alimentar o sistema de filtração por membranas cerâmicas com efluentes contendo concentrações de óleos e graxas similares às encontradas na corrente de alimentação dos flotadores, pode-se demonstrar, em escala piloto, um desempenho satisfatório do processo durante um período de operação igual a 100 h. Para essa conjectura, partiu-se igualmente do pressuposto, com base nas evidências deste estudo, de que o efluente gerado pelas membranas após a permeação possui características adequadas à reinjeção, sendo diminuída a necessidade de captação e de tratamento da água do mar – por meio de filtros, unidade de remoção de sulfato e sistema de desaeração – assim que ocorre o aumento gradativo da vazão de água produzida.

As análises que seguem apontam, além de avaliações comparativas de custos com os sistemas convencionais para os tratamentos de água do mar (AM) e de água produzida (AP), cujos componentes são ilustrados, respectivamente, na Figura 7 e na Figura 8, também estimativas de massa e de espaço requeridos para a instalação da configuração proposta, a qual considera a substituição da unidade de flotação pelo sistema de separação por membranas cerâmicas.

Cabe ressaltar que a análise técnica realizada visa uma comparação preliminar da possibilidade da utilização de membranas cerâmicas, com o processo atualmente

empregado para o tratamento da água produzida e para dessulfatação da água do mar para injeção. Nesta análise, apesar de algumas simplificações terem sido realizadas, as estimativas obtidas possibilitam uma maior compreensão do potencial de utilização do processo investigado.

4.7.1. Análise Comparativa de Custos

Baseado na hipótese supracitada, propõe-se a substituição do sistema de flotação pelo processo de membranas cerâmicas; a instalação da unidade de tratamento da água do mar, entretanto, acaba por ser imprescindível, visto o incremento da geração de água produzida ser temporal, e o volume produzido no início da produção de petróleo de uma plataforma ser geralmente insuficiente para suprir a cota de água de injeção. No gráfico da Figura 55, são apresentados os custo de investimento (CAPEX) para as unidades convencionais de tratamento de água do mar e de água produzida, assim como o custo de investimento para a configuração proposta, que contempla a manutenção da unidade de tratamento de água do mar (AM) e a substituição dos flotadores pelo sistema com membranas, para o tratamento da água produzida (AP).

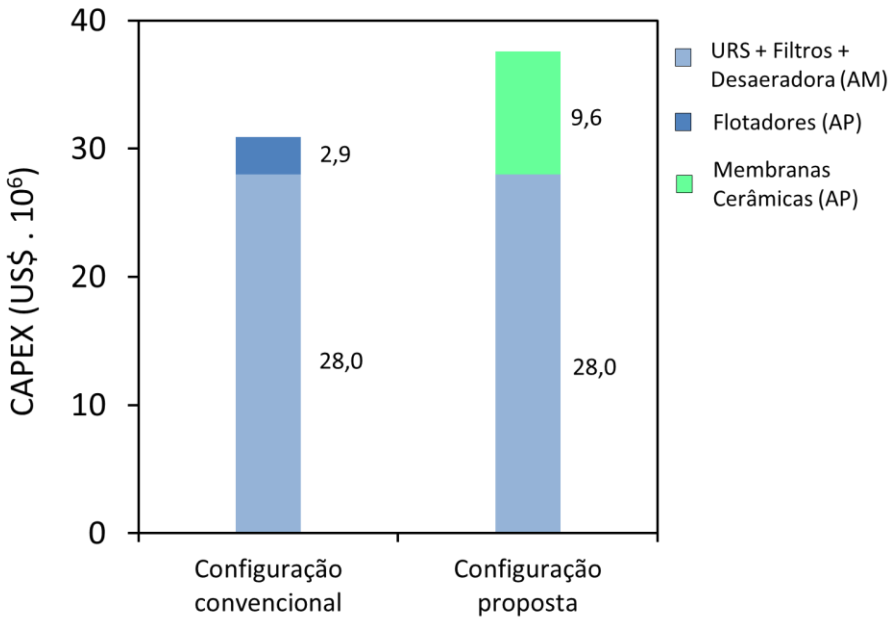


Figura 55 - Comparação entre custos de investimento (CAPEX) para os sistemas convencionais para o tratamento de água de injeção (AI) e água produzida (AP) e o sistema de tratamento de água produzida por membranas cerâmicas, todos com capacidade de geração de efluente tratado igual a 1.500 $m^3.h^{-1}$.

Haja vista a configuração proposta, estima-se um incremento no valor de investimento na ordem de US$ 6.700.000,00. Salienta-se que a unidade com membranas cerâmicas, no início da operação de produção, estará parcialmente ociosa e pode ser utilizada para a filtração da água do mar, substituindo o sistema de filtração convencional. Esta possibilidade reduziria o investimento na unidade de remoção de sulfato (URS), mas não foi considerada para se obter uma estimativa mais conservadora.

Além do CAPEX, também foram comparados os custos operacionais dos sistemas convencionais, os quais são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Custos operacionais dos sistemas convencionais

Equipamento	Custo	US$/m^3
Tratamento da Água do Mar com Unidade de Remoção de Sulfato (URS)	Regeneração química das membranas [(a,b)]	0,013
	Substituição de filtros utilizados no pré-tratamento [(a)]	0,027
	Substituição das membranas [(a)]	0,060
	Manutenção e mão de obra [(c)]	0,009
	Produtos químicos [(a)]	0,098
	Energia para operação [(d)]	0,001
	Depreciação [(e)]	0,140
Tratamento de Água Produzida com Unidade de Flotação	Manutenção e mão de obra [(f)]	0,003
	Produtos químicos [(g)]	0,000
	Energia para operação [(d)]	0,001
	Depreciação [(e)]	0,010
	TOTAL	0,362

(a) Valores baseados em custos médios obtidos a partir de dados de 10 unidades marítimas de produção de petróleo do Brasil (ROSSI *et al.*, 2015). Fator de conversão de moedas: US$ 1,00 = R$ 3,50 (data de referência: 01/08/2015).
(b) A relação de produtos químicos empregados é apresentada no Apêndice K.
(c) Valor reportado por Costa e Pinho (2005).
(d) Dados de consumo de energia para o sistema de tratameto de água do mar (1,58 kWh/m^3) e de água produzida por flotação (0,06 kWh/m^3) obtidos a partir de informações corporativas referentes a projetos de unidades marítimas de produção de petróleo da Petrobras. Considerou-se o custo de energia semelhante ao adotado no sistema de membranas cerâmicas (US$ 0,0008 kWh).
(e) Método linear: período de 10 anos.
(f) Adotou-se um valor anual equivalente a 2% em relação ao capital de investimento (proporções semelhantes ao empregado nos sistemas de membranas).
(g) Produto químico não adicionado na plataforma de referência (P-X).

O custo total para o tratamento por membranas cerâmicas, na ordem de US$ 0,17 por m^3 de efluente tratado gerado, é consideravelmente inferior ao custo operacional obtido com os processos convencionais, de US$ 0,36 por m^3 de efluente tratado gerado. Entretanto, deve-se ressaltar que a redução do OPEX será gradual, acompanhando a evolução de crescimento da vazão de água produzida.

Dada a necessidade de operação dos sistemas de tratamento da água do mar e da água produzida, considerou-se a ponderação dos custos de operação de ambas as unidades até o momento em que a vazão da corrente de água produzida atingisse o valor máximo de projeto (Q_{AP}).

Pelo fato do incremento da vazão de água de água produzida, com o tempo de operação da plataforma, ser bastante variável, conforme descrito no tópico 2.1 deste trabalho, optou-se, para simplificar as estimativas de custos, por adotar as seguintes hipóteses:

- $Q_{AP}^{Proj} = 13{,}1.10^6\ m^3.ano^{-1}$ ($\therefore$ 1.500 m^3.h) – vazão máxima de água produzida considerada no projeto da plataforma de referência P-X;

- $Q_{CI}^{Proj} = 17{,}5.10^6\ m^3.ano^{-1}$ ($\therefore$ 2.000 m^3.h) – vazão da cota de injeção no reservatório considerado no projeto da plataforma de referência P-X;

- $Q_{AP} = 0{,}1.\ Q_{AP}^{Proj}.n$ – função aproximada obtida por meio da observação da evolução da curva de produção de água de 3 plataformas (P-Y, P-Z e P-W), conforme consta no Apêndice L;

- $Q_{CI} = Q_{CI}^{Proj}$ – é importante ressaltar que este valor constuma ser tratado como invariável somente após cerca de 2 anos de operação das unidades marítimas, segundo informações corporativas. Isto ocorre por conta da cronologia de interligação de novos poços injetores, fato que provoca o aumento gradual do volume a ser injetado durante o início de produção da unidade.

O gráfico ilustrado na Figura 56 apresenta a evolução da composição da vazão a ser injetada no reservatório, dado o cenário hipotético supracitado.

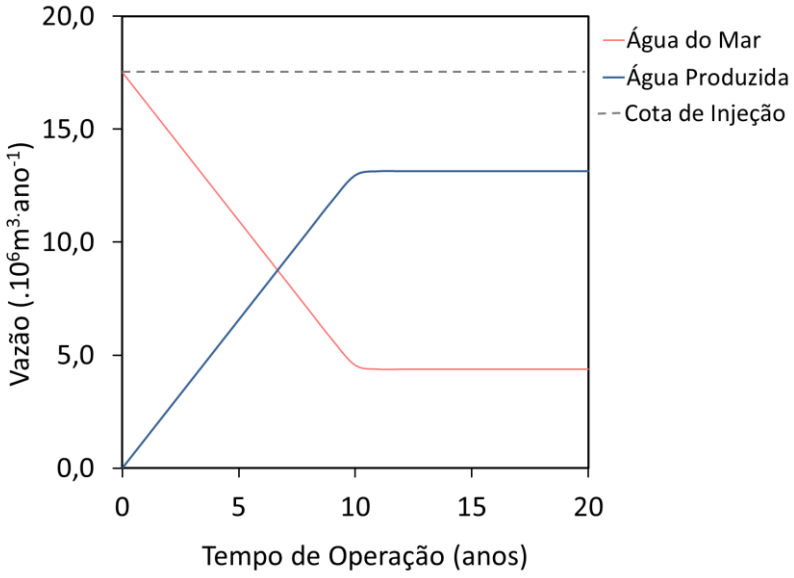


Figura 56 - Evolução da composição da água a ser injetada no reservatório.

A Figura 57 demonstra a evolução do custo operacional da configuração convencional e da configuração proposta, em função do tempo de operação da unidade, valores estes obtidos por meio da ponderação dos respectivos custos de operação pela fração de vazão de água do mar (tratada pelo processo convencional) e de água produzida (tratada por membranas cerâmicas).

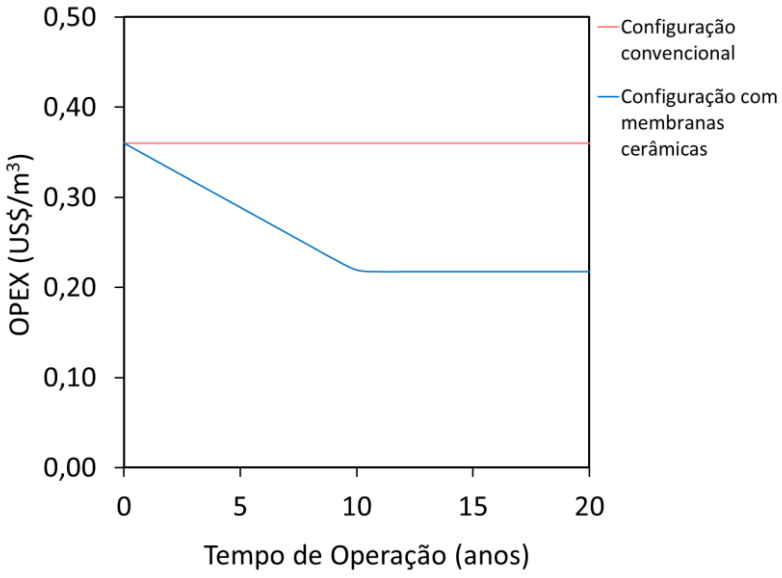


Figura 57 - Custo operacional em função do tempo de operação da produção de petróleo, considerando o tratamento combinado de água do mar e de água produzida por membranas cerâmicas.

Levando-se em consideração o acréscimo de CAPEX e a redução do custo de operação da configuração proposta, pode-se, por meio da Equação 38, estimar o tempo para o retorno de investimento (TRI).

$$\int_0^n [(OPEX_{conv.} \cdot (Q_{CI})]n - \int_0^n [OPEX_{prop} \cdot Q_{AP} + OPEX_{conv} \cdot (Q_{CI} - Q_{AP})]dn = CAPEX_{MC} - CAPEX_{SF} \quad (38)$$

em que:

- $OPEX_{CV}$ = custo operacional do sistema convencional de tratamento (US$/m^3);
- $OPEX_{PR}$ = custo operacional da configuração de tratamento proposta (US$/m^3);
- $CAPEX_{MC}$ = custo de investimento do sistema de membranas cerâmicas (US$);
- $CAPEX_{SF}$ = custo de investimento do sistema de flotação (US$);
- n = período necessário para o retorno do investimento, TRI (anos).

O tempo estimado para que a redução do custo operacional acumulado seja suficiente para que o CAPEX adicional seja integralmente recuperado, com a configuração proposta, foi de aproximadamente 7 anos.

Com relação a análise de custos, vale ressaltar, que variações nos fluxos de permeado são esperadas, a depender da quantidade de sólidos, do teor de óleos e graxas, da salinidade da água a ser tratada. Esta ocorrência, não levada em consideração nesta análise, tem impacto direto no dimensionamento e nos custos de implementação e operação de unidades industriais. Outro fator não considerado no estudo, está relacionado ao custo adicional de tratamento da fração de água rejeitada pela membrana (concentrado) e do resíduo de retrolavagem, estimados na pesquisa em 20% e 8%, respectivamente. Estas correntes poderiam, presumivelmente, ser encaminhadas para os separadores gravitacionais ou ser processadas por um hidrociclone adicional. Ambas as configurações para o tratamento da corrente residual foram desconsideradas tanto nas análises comparativas de custos quanto nas de massa e de espaço requeridas para a instalação.

4.7.2. Análise Comparativa de Massa e Espaço Requeridos para Instalação

A unidade completa de tratamento da água do mar para injeção costuma ocupar integralmente um módulo de produção de petróleo, enquanto a destinada ao tratamento de água produzida ocupa geralmente uma área equivalente a 50% de um módulo, segundo dados corporativos de projetos de unidades produtoras da Petrobras. Com fins comparativos, a imagem apresentada na Figura 58 ilustra a disposição e a proporção dos módulos em relação ao tamanho de uma unidade flutuante de produção de petróleo do tipo FPSO (*Floating Production Storage and Offloading*).

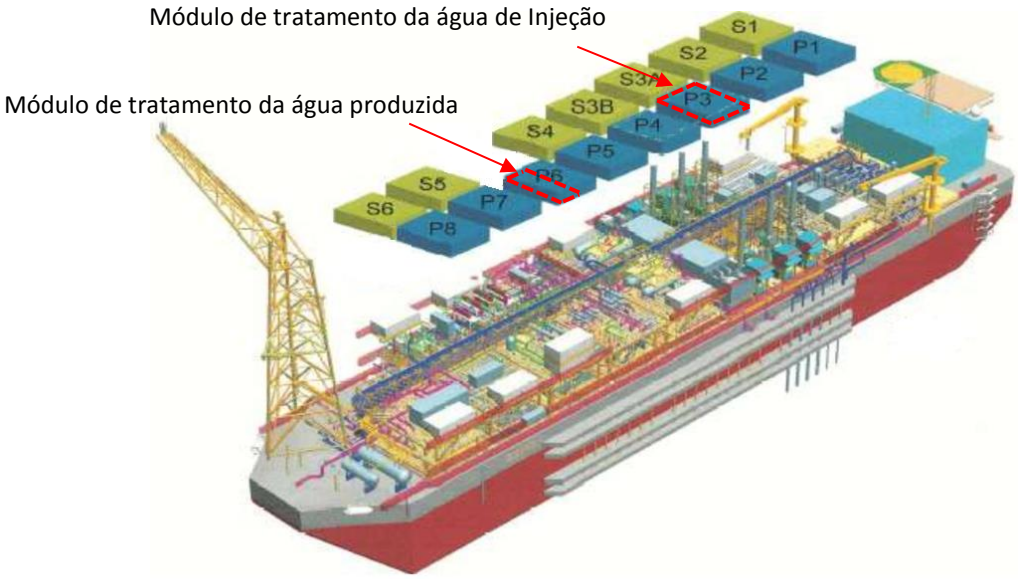


Figura 58 - Disposição dos módulos em uma unidade de produção de petróleo.
(Fonte: adaptado de Deruytter, 2008).

Em unidades marítimas de produção de petróleo, sobretudo nas flutuantes, a massa e o espaço (*fooprint*) requeridos pelos equipamentos são parâmetros levados em consideração na seleção das tecnologias a serem incorporadas nas unidade de tratamento. Por essa razão, de maneira análoga à análise de custos, comparou-se as massas e os espaços necessários para a instalação das configurações convencional e proposta.

No gráfico apresentado na Figura 59, demonstra-se a estimativa de massa tanto das unidades convencionais para o tratamento de água produzida e de água de injeção, como a da proposta, que considera a substituição dos flotadores pelo sistema com membranas cerâmicas, levando em conta a plena operação dos equipamentos.

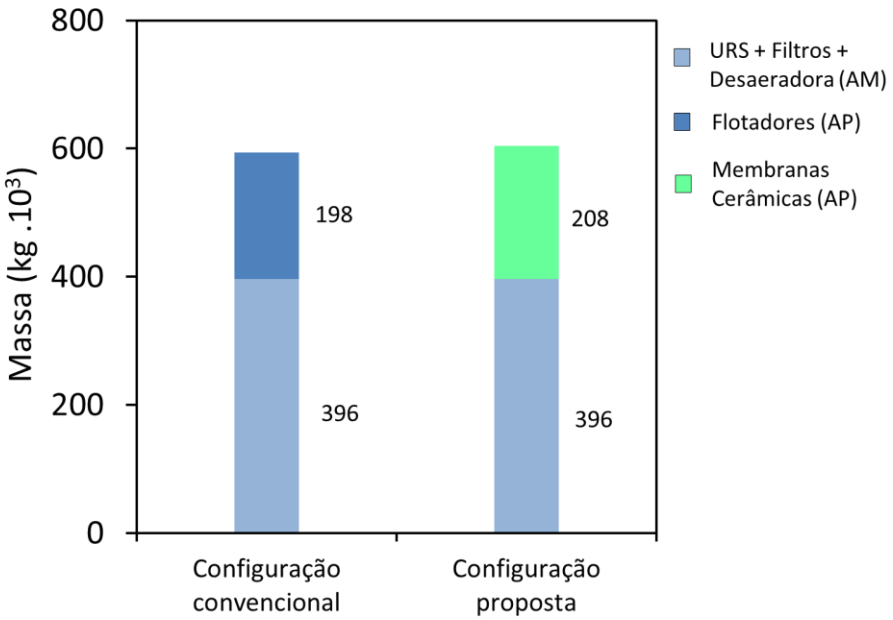


Figura 59 - Estimativa de massa para a configuração convencional e para a configuração proposta.

Constata-se uma equivalência entre as massas para ambas as configurações, embora seja preciso ponderar que a massa estimada para a unidade de membranas cerâmicas possa ser menor, tendo em vista que as considerações adotadas são conservadoras e não incluem a redução de massa e volume esperada pela utilização compartilhada de tanques, tubulações e quadro elétrico, assim como pelo dimensionamento mais adequado das bombas e da filtração empregada como pré-tratamento.

Do mesmo modo que para a estimativa de massa, também a fim de determinar o tamanho foram utilizadas informações de documentações técnicas corporativas do projeto da plataforma P-X, para a representação das dimensões do sistema convencional, e dados de fabricantes de membranas cerâmicas, para a das do sistema proposto. Informações detalhadas dos fabricantes de membranas são apresentadas no Apêndice J.

Para o sistema contendo membranas cerâmicas, a disposição dos módulos de permeação seguiu uma configuração similar à da unidade fabricada pela empresa B (Figura 69 – Apêndice J). Em função da indisponibilidade de informações detalhadas dessa unidade,

dados técnicos de uma unidade produzida pela empesa A (Figura 68 – Apêndice J) foram levados em consideração. Nesse caso, optou-se por adotar as dimensões reais dos vasos, os quais contêm a mesma área de permeação considerada neste estudo (Figura 67 – Apêndice J). Quanto ao escalonamento das tubulações tomou-se o cuidado de corrigir as dimensões de modo a manter condições semelhantes de escoamento. A mesma atenção foi dada ao escalonamento das bombas, realizado por meio de correções das dimensões baseadas em informações contidas nos catálogos de fabricantes. A Figura 60, obtida com software AutoDesk® Maya®, mostra a ilustração de um sistema de permeação de maior escala, com dimensões aproximadas, que foi escalonado com base em informações técnicas de fabricantes.

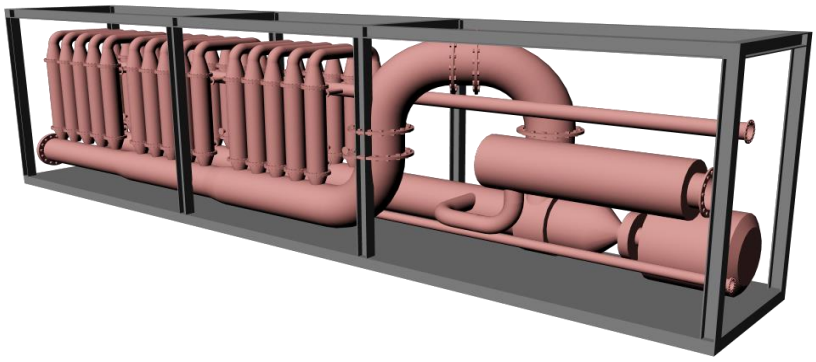


Figura 60 - Unidade industrial contendo 30 módulos de permeação elaborada com dimensões aproximadas a partir de informações técnicas de fabricantes.
(Fonte: elaboração gráfica própria)
(Imagem obtida por meio do software AutoDesk® Maya® 2015).

Esse sistema possui um número arbitrário de vasos (30, no total) e uma área superficial de permeação de 690 m^2. Calcula-se, de forma aproximada, com base na representação ilustrada na Figura 60, que cada sistema deva ocupar uma área aproximada de 84 m^2 (14 m de comprimento, 3 m de altura e 2,5 m de largura). Na medida em que se considera a capacidade de geração de permeado de 1.500 $m^3.h^{-1}$, faz-se necessária a utilização de aproximadamente 8,3 sistemas similares a este. Na Figura 61, constata-se a disposição de 9 sistemas, arbitrariamente posicionados sobre o módulo de uma plataforma marítima, com o mero objetivo de ilustrar o espaço requerido para a instalação.

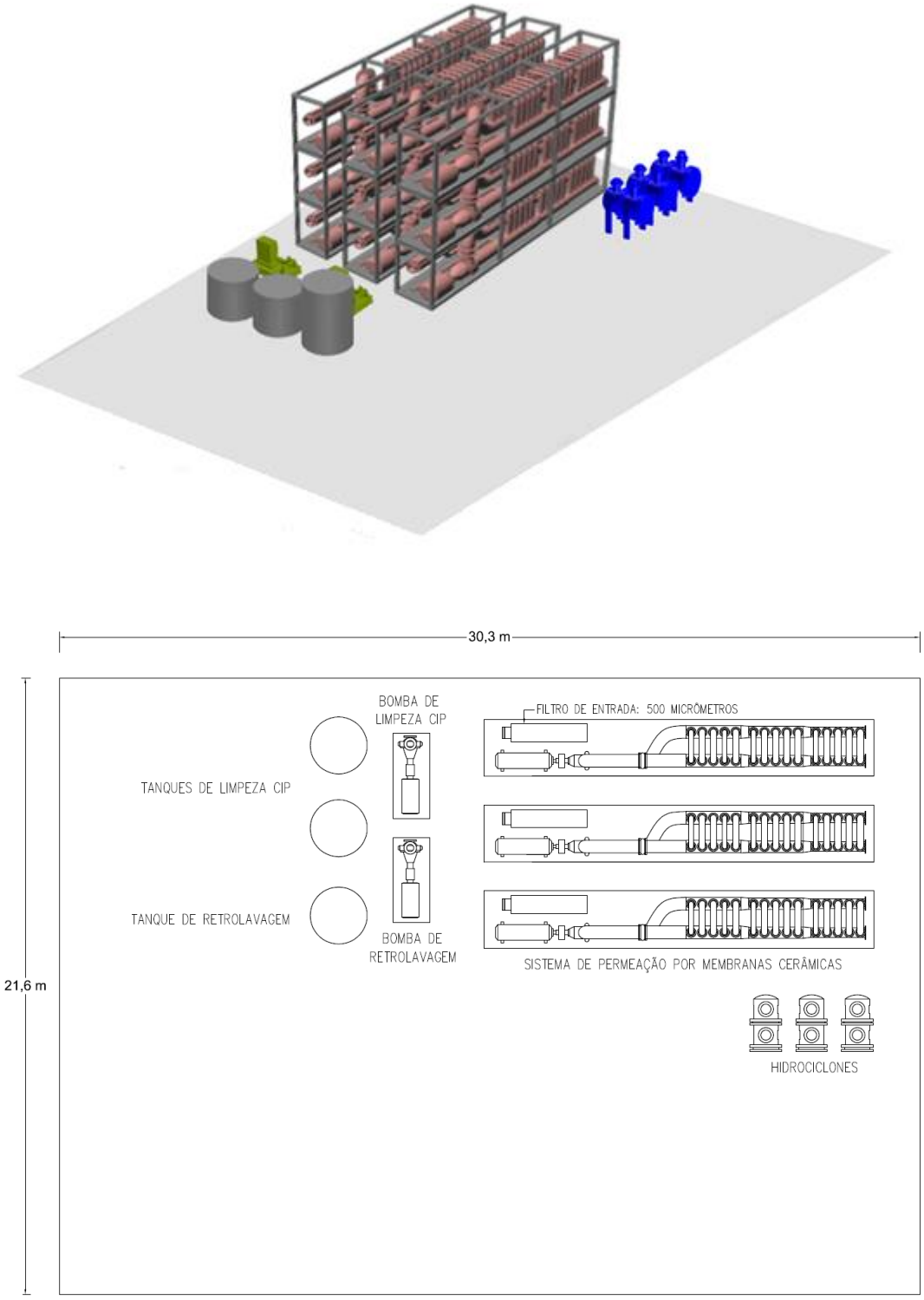
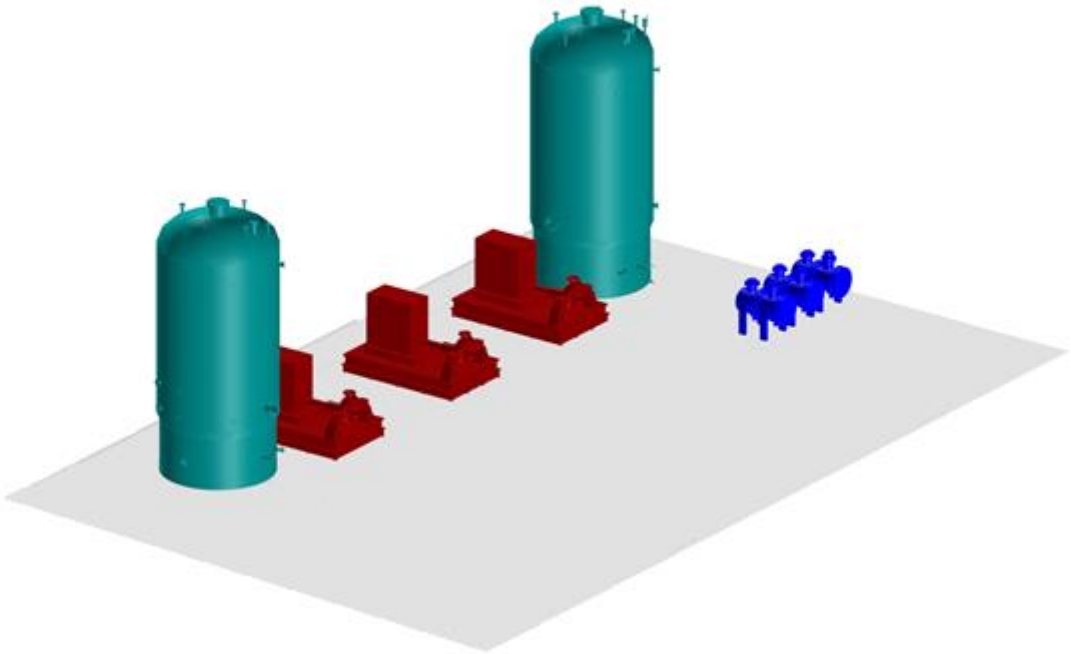


Figura 61 - Disposição dos equipamentos na solução proposta (substituição dos flotadores pelo processo de separação por membranas cerâmicas)
(Fonte: elaboração gráfica própria).
(Imagens obtida por meio dos softwares AutoDesk® Maya® 2015 e Autodesk® AutoCAD® 2013)

Na Figura 62 e Figura 63 são demonstradas, para fins comparativos no que concerne à área ocupada para a instalação, as disposições dos equipamentos convencionais empregados para o tratamento da água do mar e da água produzida.



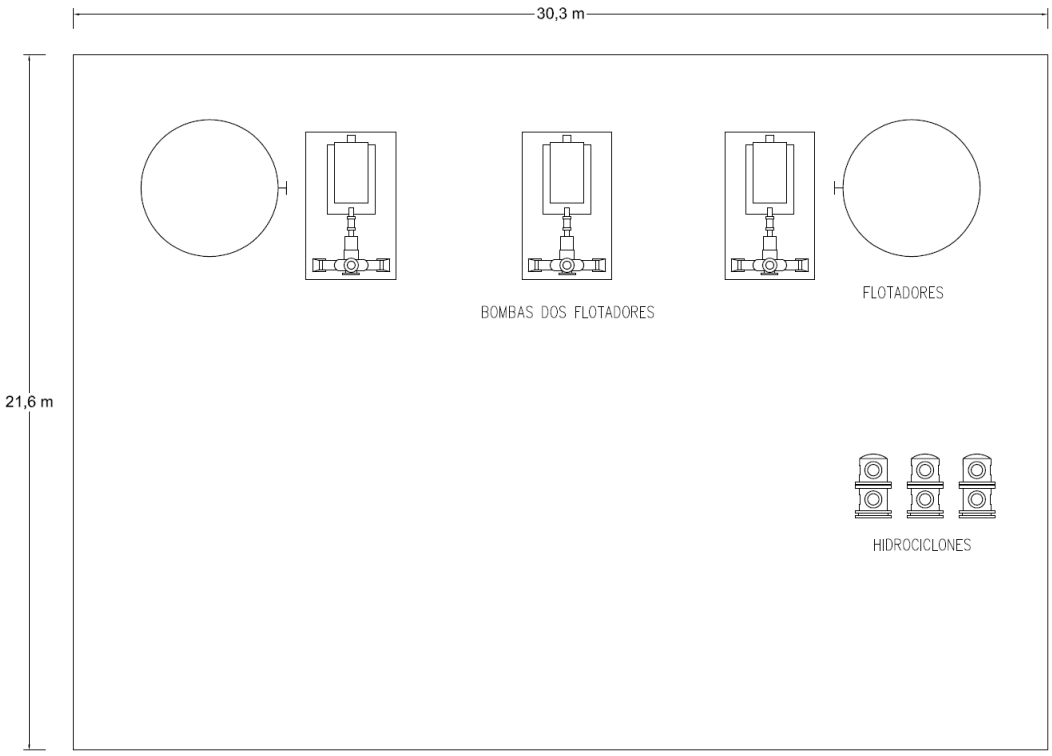
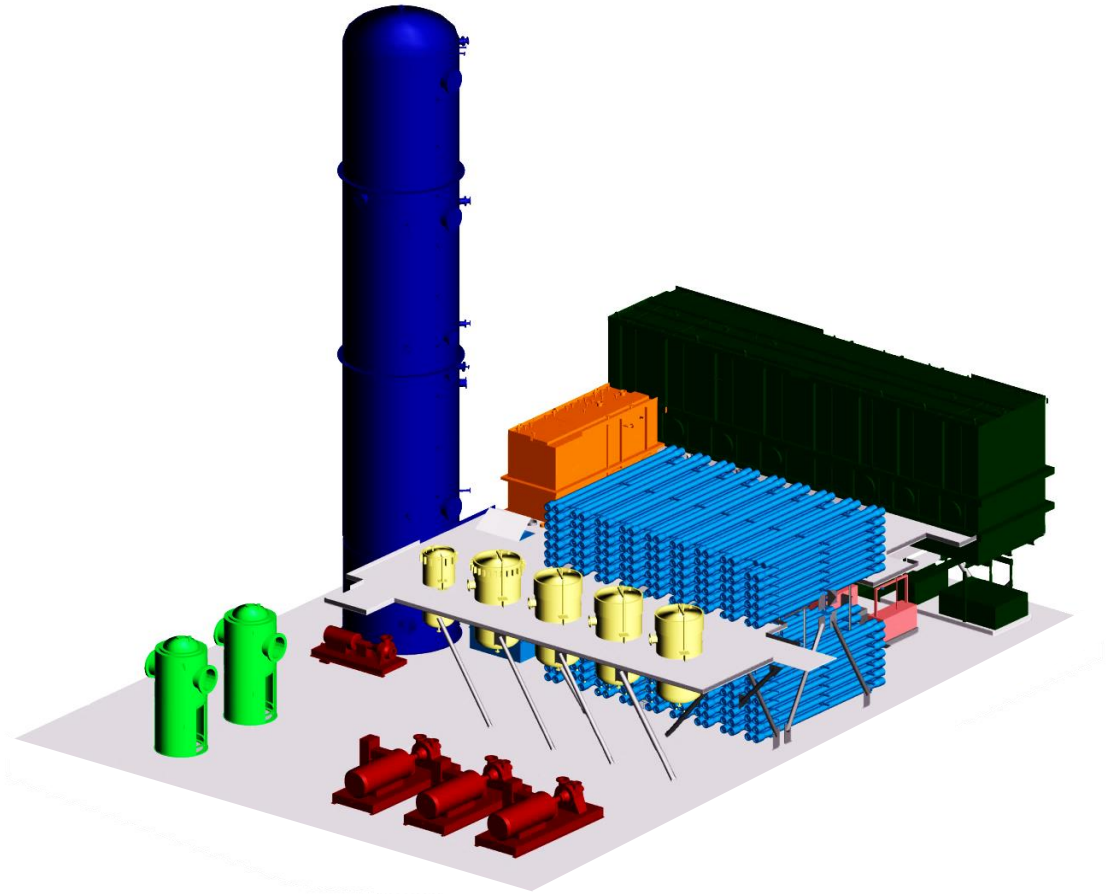


Figura 62 - Imagens representativas da disposição dos equipamentos das unidades de tratamento convencionais para o tratamento de água produzida (capacidade de tratamento 1.500 $m^3.h^{-1}$)
(Fonte: elaboração gráfica própria baseada em documentações técnicas e corporativas referentes ao projeto da plataforma P-X).
(Imagens obtida por meio dos softwares AutoDesk® Maya® 2015 e Autodesk® AutoCAD® 2013)



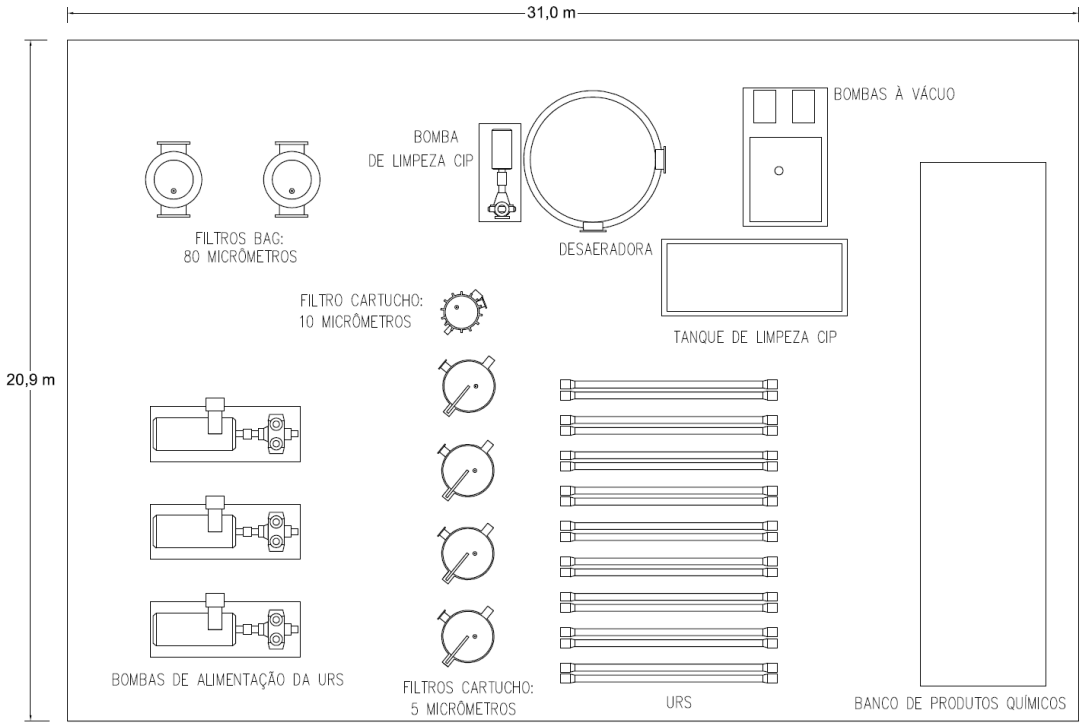


Figura 63 - Desenhos representativos da disposição das unidades de tratamento convencionais para o tratamento da água do mar de injeção (capacidade de tratamento 2.000 $m^3.h^{-1}$)

(Fonte: elaboração gráfica própria baseada em documentações técnicas e corporativas referentes ao projeto da plataforma P-X).

(Imagens obtida por meio dos softwares AutoDesk® Maya® 2015 e Autodesk® AutoCAD® 2013)

A Figura 64 expressa a estimativa da área ocupada para a instalação dos equipamentos convencionais e também para a da configuração proposta.

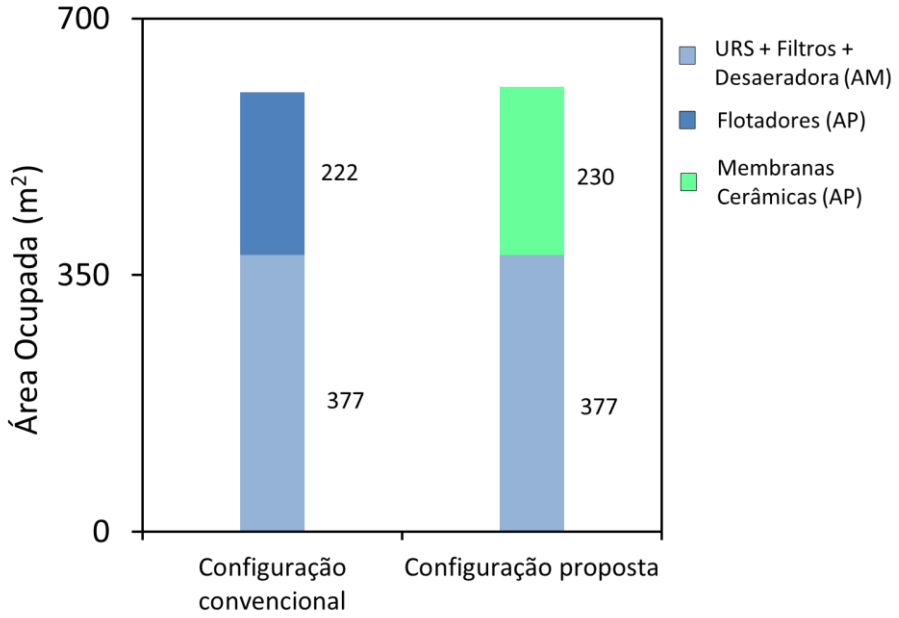


Figura 64 - Estimativa de área ocupada para a instalação dos equipamentos convencionais e para a solução proposta.

Com a substituição de um sistema pelo outro, também se espera uma equivalência em relação à área requerida, como observado na estimativa de massa. A altura do sistema com membranas cerâmicas, de aproximadamente 7,5 metros, no entanto, é ligeiramente inferior à do de flotação, estimada em nove metros; a título de comparação, a altura do sistema proposto é bastante inferior à da unidade de tratamento de água de injeção, que se estima possuir 20 metros.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Estima-se em 10 bilhões de litros anuais a redução de efluentes, caso as atividades marítimas de produção de petróleo incorporassem no processo o reúso da água produzida. Tal cenário foi avaliado nesse trabalho por meio da tecnologia de filtração por membrana cerâmica, tendo apresentado resultados técnico-econômicos favoráveis a aplicação desse processo em escala industrial, como sumarizado a seguir.

Experimentos, em escalas de bancada e piloto, foram realizados com amostras sintéticas para a avaliação paramétrica e compreensão do processo de filtração de água oleosa e com amostras reais para validação do modelo construído. As membranas selecionadas apresentavam, cada qual, tamanho de poros de 0,05, 0,1 e 0,2 µm e matriz de óxido de zircônio. Os experimentos de permeação demonstraram que o permeado, indistintamente, apresentava concentração de óleos e graxas e sólidos suspensos totais com qualidade adequada ao reúso em processos de reinjeção, isto é, inferiores a 5 $mg.L^{-1}$ e 1 mg.L-1, respectivamente. Uma vez que a faixa de poros estudada não apresentou distinção em relação aos requisitos de qualidade de permeado, o fluxo foi utilizado como parâmetro para a seleção do diâmetro de poros, tendo a membrana de 0,1 µm apresentado o maior fluxo entre os demais, em condições de operação análogas ao estado estacionário.

Os efeitos da composição da matriz da água produzida sobre o fenômeno de incrustação foram estudados por meio de análises de MEV/EDS. As membranas, após ciclos de permeação e/ou de protocolos de regeneração química, foram submetidas a autópsias. A análise da superfície de permeação da membrana, após um ciclo de permeação, seguido de regeneração alacalina, apresentou a existência de elementos comuns aos compostos inorgânicos, notamente Ca, K, Fe e O, indicando a resistência de sais inorgânicos a esse protocolo de limpeza. A mesma análise demosntrou a resistência de elementos comuns aos

compostos orgânicos ao protocolo de limpeza ácida. Somente a combinação dos protocolos de limpeza, ácido e alcalino, demonstrou-se satisfatório na remoção das incrustações, tendo restaurado a membrana à 96% da permeabilidade original.

A influência das condições operacionais sobre o fluxo de permeado foi realizado com amostras sintéticas, as quais continham concentração de óleos e graxas entre 100 e 1.800 $mg.L^{-1}$. Os resultados de fluxo de permeado obtidos com esses experimentos foram utilizados para obtenção, por meio do modelo da camada gel, do coeficiente de transferência de massa. O modelo foi considerado consistente para essa aplicação dada elevada correlação com os resultados experimentais.. Assim como era esperado, observou-se que o valor do coeficiente apresentou um comportamento assintótico com a elevação da velocidade de escoamento do fluido, não sendo possível o seu incremento em velocidades superiores a 2,0 $m.s^{-1}$ (Reynolds $\cong$ 6.000). A concentração máxima, teórica, situou-se no intervalo entre 10.000 e 30.000 $mg.L^{-1}$, indicando que o processo pode ser conduzido com elevados fatores de recuperação de água.

O efeito das características da água produzida sobre o fluxo de permeado pôde ser estimado a partir da avaliação de amostras sintetizadas em laboratório sob amplas faixas de temperatura, de salinidade e de concentração de óleos e graxas. Verificou-se, de maneira aproximada, a partir de um gráfico de perturbação obtido com o modelo empírico, que um aumento de aproximadamente 60% no fluxo de permeado pode ser obtido ao se aumentar a temperatura do efluente de 25 para 50°C. Já a elevação na concentração de óleo à qual a membrana ficou submetida, na ordem de 1.000 $mg.L^{-1}$, resultou em um decréscimo de 60% do fluxo de permeado, enquanto o aumento da salinidade em 100.000 $mg.L^{-1}$ acarretou a diminuição de aproximadamente 24% do mesmo prâmetro. Salientar tais informações é significativo, uma vez que as características da água produzida apresentam grandes variações, devendo estas serem levadas em consideração no dimensionamento de uma unidade industrial.

O impacto dos sólidos suspensos e espécies iônicas presentes apenas na água produzida real foi avaliado por meio de testes com amostras reais e sintéticas, contendo salinidade, e concentração de óleos e graxas equivalentes. Os resultados mostraram uma

variação inferior a 10% entre os valores de fluxo de permeado após 24h de permeação, validando a utilização de amostras sintéticas para o estudo do comportamento de amostras reais.

Com a unidade de escala piloto, foi possível aferir a influência de condições operacionais que não puderam ser investigadas em escala de bancada, como, por exemplo, o uso de pulsos de ar e a retrolavagem. Constatou-se, entre as condições operacionais avaliadas, singulares em função da frequência de retrolavagem e do uso de pulsos, que a combinação do uso de pulsos de ar a cada 5 min com retrolavagens a cada 30 min incrementou o fluxo efetivo de permeado em aproximadamente 30%.

Na segunda etapa de avaliação em escala piloto, foi conduzido um experimento com duração mais prolongada: durante as cerca de 100h de permeação, o sistema demonstrou-se estável e com um desempenho com relação à rejeição de óleo similar ao encontrado em escala de bancada. O fluxo de permeado na escala piloto, todavia, apresentou uma variação significativa, na ordem de 30%, quando comparado ao valor observado em escala de bancada, na mesma escala de tempo e com condições de operação análogas – esta ocorrência foi relacionada à distribuição desigual, sobre os canais da membrana, do fluido de regeneração e da corrente de alimentação. O fluxo de permeado, além disso, foi reduzido, por conta do constante processo de inscrustação, que acarretou na redução do fluxo de permeado para aproxidamente 230 $L.h^{-1}.m^{-2}$.

As informações obtidas nos experimentos com a unidade piloto foram utilizadas para a estimativa de custos do processo, na qual se constatou que a minimização do custo é atingida quando a etapa de regeneração química é aplicada a cada 100h de permeação. Nessas condições, para uma unidade de referência, com capacidade de geração de 1.500 $m^3.h^{-1}$ de permeado e com recuperação média de água de 80%, o custo de investimento e de operação foram estimados em MUS$ 9.67 e US$ 0,13/m^3, respectivamente. O custo total, que representa o custo da operação e a remuneração sobre as despesas de capital, foi estimado em US$ 0,17/m^3, sendo bastante compatível ao custo reportado na literatura para outros processos de separação por membranas.

Os resultados da avaliação econômica foram comparados com os custos dos processos convencionais, os quais empregam filtros, unidade de desaeração e remoção de sulfato para o tratamento de água do mar e flotadores para o tratamento de água produzida. Partiu-se do pressuposto que mediante a utilização do processo proposto seria possível abdicar do sistema de flotação, tornando-se de qualquer forma, imprescindível a instalação de uma unidade para o tratamento da água do mar. Para a substituição proposta, estimou-se um acréscimo no custo de investimento em torno de US$ 6.700.000,00. Considerando, por outro lado, a redução dos custos operacionais devido à substituição gradativa da água do mar pela água produzida tratada pelos processos de separação por membranas cerâmicas, estimou-se que em aproximadamente sete anos o tempo para o retorno do investimento seria atingido. Além da viabilidade econômica, a similaridade de massa e de espaço para a configuração proposta indicaram igualmente condições favoráveis à utilização de membranas cerâmicas para o tratamento de água produzida em unidades marítimas de produção de petróleo.

Para a sua aplicação em escala industrial, contudo, são recomendados estudos adicionais, com o objetivo de aprimorar alguns pontos, a saber:

Recomendações:

- Realizar testes de longa duração, em escala piloto, com efluentes reais;
- Avaliar o desempenho de diferentes materiais cerâmicos;
- Avaliar a influência de produtos químicos, comumente empregados no processamento primário de petróleo, no desempenho do processo de permeação;
- Avaliar diferentes configurações de vasos de forma a aumentar o número de membranas acomodadas, visando à redução da área de instalação, conforme indicado no Apêndice L;
- Avaliar a utilização do processo de separação por membranas como etapa de pré-tratamento da unidade de remoção de sulfato para o tratamento da água do mar, até o momento em que o volume de água produzida atinja a vazão máxima estipulada no projeto.

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADI, S. R. H.; SEBZARI, M. R.; HEMATI, M.; REKABDAR, F.; MOHAMMADI, T. Ceramic Membrane Performance in Microfiltration of Oily Wastewater. **Desalination**, v. 265, p. 222-228, 2011.

ABBASI, M.; MIRFENDERESKI, M.; NIKBAKHT, M.; GOLSHENAS, M.; MOHAMMADI, T. Performance study of mullite and mullite–alumina ceramic MF membranes for oily wastewaters treatment. **Desalination**, v. 259, p. 169-178, 2010a.

ABBASI, M.; SALAHI, A.; MIRFENDERESKI, M.; MOHAMMADI, T.; PAK, A. Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of wastewaters using mullite ceramic membranes. **Desalination**, v. 252, p. 113-119, 2010b.

ABBASI, M.; SEBZARI, M. R.; MOHAMMADI, T. Enhancement of oily wastewater treatment by ceramic microfiltration membranes using powder activated carbon. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, p. 1252–1258, 2011b.

ADAMSOM, A. W.; GAST, A. P. **Phisical Chemistry of Surfaces**. 6. ed. New York: John Willey & Sons Inc., 1997. 808 p.

ALZAHRANI, S.; MOHAMMAD, A. W. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 107-133, 2014.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Recommended Practice for Analysis of Oilfield Waters**. Recommended Practice 45, 3. ed., p. 1-72, 1998.

ANDERSEN, S. I.; DEL RIO, J. M.; KHVOSTITCHENKO, D.; SHAKIR, S.; LIRA-GALEANA, C. Interaction and Solubilization of Water by Petroleum Asphaltenes in Organic Solution. **Langmuir**, v. 17, p. 307-313, 2001.

ANDREI, M.; GAGLIARDI, F. Redissolution studies in bulk and in coreflood for PPCA scales inhibitor. **Jounal of Petroleum Science and Engineering**, v.43, p. 35-55, 2004.

ANSELME, C.; JACOBS, E. P. Ultrafiltration. In: J. Mallevialle, P. E. Odendaal and M. R. Wiesner (Eds.). **Water Treatment: Membrane Processes**. New York: McGraw-Hill, p. 1-88, 1996.

ARGILLIER, J. F.; HENAUT, I.; NOIK, C.; VIERA, R.; ROCA LEON, F.; AANESEN, B. **Influence Of Chemical Eor On Topside Produced Water Management**. Paper SPE 169067. In: SPE IMPROVED OIL RECOVERY SYMPOSIUM,Tulsa, 12-16 abr. 2014.

ARTHUR, J. D.; LANGHUS, B. G.; PATEL, C. **Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment Technologies**. Preparado para o Departamento de Energia dos Estados Unidos. Tulsa, 2005.

ASHAGHI, K. S.; EBRAHIMI, M.; CZERMAK, P. Ceramic Ultra- and Nanofiltration Membranes for Oilfield Produced water Treatment: A Mini Review. **The Open Environmental Journal**, v. 1, p. 1-8, 2007.

AVEYARD, R.; BINKS, B.P.; ESQUENA, J.; FLETCHER, P.D.I. Flocculation of Weakly Charged Oil-Water Emulsions. **Langmuir**, v. 15, p. 970-980, 1999.

BADER, M. S. H. Sulfate Removal Technologies for Oil Fields Seawater Injection Operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 55, p. 93-110, 2007.

BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. 545 p.

BAKER R. W. **Membrane Technology and Applications**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2012. 588 p.

BAKKE, T.; KLUNGSØYR, J.; SANNI, S. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. **Marine Environmental Research**, vol. 92, p. 154-169, 2013.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001. 480 p.

BASTIDAS, T. J. P. **Geração de Emulsões durante a Produção de Petróleo**. 2007. 100 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

BEDRIKOVETSKY, P. G.; MACKAY, E. J.; SILVA, R. M. P.; PATRICIO, F.M.R.; ROSÁRIO, F. F. Produced water re-injection with seawater treated by sulphate reduction plant: Injectivity decline, analytical model. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 68, p. 19-28, 2009.

BELFORT, G.; DAVIS, R. H.; ZYDNEY, A. L. Review Article. **Journal of Membrane Science**, v. 96, p. 1-58, 1994.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for Experimenters: An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1978. 653 p.

BENI, A. H. **Screening of Microfiltration and Ultrafiltration Ceramic Membranes for Produced Water Treatment and Testing of Different Cleaning Methods**. 2014. 155 f. Dissertação (Mestrado) – University of Regina, Regina, Saskatchewan, 2014.

BENKO, K.; DREWES, J. Produced Water in the Western United States: Geographical Distribution, Occurrence and Composition. **Environmental Engineering Science**, v. 25, p. 239-246, 2008.

BENNION, D. B.; THOMASAND, F. B.; BIETZ, R.F. **Underbalanced Drilling: Praises and Perils**. SPE Drilling and Completion, Dez. 1998.

BEZERRA, M. C. M.; ROSARIO, F. F.; ROCHA, A. A. **Scale Prediction and Remediation for Deep Water Fields**. SPE 80403. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD SCALE. Aberdeen, 30-31 Jan. 2003.

BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUZA, E. C. **Processamento de Petróleo e Gás**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 288 p.

BRASIL, N. P. **Impactos do Setor Elétrico e da Indústria de Gás Natural na Co-geração no Brasil**. 2003. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

BRATBY, J. **Coagulation and Floculation: With an Emphasis on Water and Wastewater Treatment**. 1. ed. Croydon: Upland Press, 1980. 354 p.

CAKLY, J.; BAUER, I.; DOLECEK, P.; MIKULASEK, P. Effects of backflushing conditions on permeate flux in membrane crossflow microfiltration of oil emulsion. **Desalination**, v. 127, p. 189-198, 2000.

CAKLY, J.; DOLECEK, P. **Boundary Layer phenomena in backflushed cross-flow microfiltration**. In: INTERNATIONAL CHISA CONGRESS, 13., Prague, 1998.

CAMPOS, J. C. **Processos Combinados Aplicados ao Tratamento de Água de Produção de Petróleo**. 2000. 176 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2000.

CASSELLA, R. J.; OLIVEIRA, E. P.; SANTELLI, R. E. Direct Determination of Lead in Produced Waters from Petroleum Exploration by ETAAS Using Ir-W Permanente Modifier Combined with Hydrofluoric Acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 545, p. 85-91, 2005.

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

CHEREMISINOFF, N. **Liquid Filtration**. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. 320 p.

CHERYAN, M. **Ultrafiltration and Microfiltration Handbook**. 2. ed. Stranton: CRC Press, 1998. 527 p.

CHERYAN, M.; RJAGOPALAN, N.; Membrane Processing of oily stream. Wastewater treatment and waste reduction. **Journal of membrane Science**, v. 151, p. 13-18, 1998.

CLARK, C. E.; VEIL, J. A. Produced Water Volumes and Management Practices in the United States. Relatório preparado para o Departamento de Ciências e Meio-Ambiente dos Estados Unidos, 2009.

COLORADO SCHOOL OF MINES. **An Integrated Framework for Treatment and Management of Produced Water**: Technical Assessment of produced water treatment technologies. RPSEA Project 07122-12. Colorado, p. 8–128, 2009.

CONAMA. Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento de águas subterrâneas. Publicada no DOU nº 66, de 7 de abril de 2008, Seção 1, p. 64-68.

CONAMA. Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, p. 72-73.

COSTA, A. R.; PINHO, M. N. Effect of membrane pore size and solution chemistry on the ultrafiltration of humic substances solutions. **Journal of Membrane Science**, v. 255, p. 49-56, 2005.

COSTA, A. R.; PINHO, M. N. Performance and cost estimation of nanofiltration for surface water treatment in drinking water production. **Desalination**, v. 196, p. 55-65, 2006.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical engineering: Particle technology and separation processes**. 4 ed. v. 2. Oxford: Pergamon Press, 1991. 968 p.

CUI, J.; ZHANG, X.; LIU, H.; LIU, S.; YEUNG, K. L. Preparation and application of zeolite/ceramic microfiltration membranes for treatment of oil contaminated water. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 420–426, 2008.

CUSSLER, E. L. **Diffusion: Mass Tranfer in Fluid Systems**. 3. ed. New York: Cambridge University Press, 2009. 647 p.

CZERMAK, P.; EBRAHIMI, M.; ASHAGHI, K. S.; ENGEL, L.; MUND, P. **Feasibility of using ceramic micro-, ultra- and nanofiltration membranes for efficient treatment of produced water**. In: WORLD FILTRATION CONGRESS, 10., Leipzig, 14-18 Abr. 2008.

ÇAKMAKCE, M.; KAYAALP, N.; KOYUNCU, I. Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. **Desalination**, v. 222, p. 176-186, 2008.

DAHER, J. S.; GOMES, J. A. T.; ROSÁRIO, F. F.; BEZERRA, M. C.; MACKAY, E. J.; SORBIE, K. S. **Evaluation of inorganic scale deposition in unconsolidated reservoir by numerical simulation**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD SCALE, 7., Aberdeen, 2005.

DAL FERRO, B.; SMITH, M. **Global onshore and offshore water production**. Oil & Gas. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, Houston, 2007.

DAUFIN, G.; ESCUDIER, J. P.; CARRÈRE, H., BÉROT, S., FILLAUDEAU, L., DECLOUX, M. Recent and emerging applications of membrane processes in the food and dairy industry. **Food and Bioproducts Processing**, v. 79, n. 2, p. 89-102, 2001.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. 60 p.

DEMING, S. N.; MORGAN, S. L. **Experimental Design: A Chemometric Approach**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1993. 285 p.

DERUYTTER, P. 16 Set. 2008. FPSO Module Arrangement, a challenge for Automation, Safety and Instrumentation. Disponível em: <http://www.emersonprocessxperts.com/papers/FPSOOverviewPatrickDeruytter.pdf> Acesso em: 16 Jul. 2015.

DUDÁŜOVÁ, D.; SJÖBLOM, J.; ØYE, G. Characterization and Suspension Stability of Particles Recovered from Offshore Produced Water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 1431-1436, 2014.

EBRAHIMI, M.; ASHAGHI, K. S.; ENGEL, L.; WILLERSHAUSEN, D.; MUND, P.; CZERMAK, P. Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. **Desalination**, v. 245, p. 533-540, 2009.

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

EL-DESSOUKY, H. T.; ETTOUNEY, H. M. **Fundamentals of Salt Water Desalination**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2002. 690 p.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABIDIN, Z. Z.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R.; MADAENI, S. S. Application of membrane-coupled sequencing batch reactor for oilfielld produced water recycle and beneficial re-use. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6942-6949, 2010.

FAKHRU'L-RAZI, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C; BIAK, D. R. A.; MADAENI S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of Technologies for Oil and Gas Produced Water Treatment. **Journal of Hazardous Material**, v. 179, p. 530-551, 2009.

FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil–water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromaticity and nonionic surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, p. 120-128, 2010.

FERNANDES, R. S. **Emprego de Agentes Floculantes Poliméricos na Otimização do Processo de Tratamento de Água Oleosa proveniente da Indústria de Petróleo**. 2001. Dissertação (Mestrado) – IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.

FIELD, R. Fundamentals of fouling. In: **Membrane Technology: Membranes for water treatment**. Weinheim: WILEY-VCH, v. 4, p. 1-24, 2010.

FILLO, J. P.; EVANS, J. M. **Characterization and management of produced waters from underground natural gas storage reservoirs**. In: American Gas Association Operation Section Proceedings, p. 448-459, 1990.

FINLEY, J. Ceramic membranes: A robust filtration alternative. **Filtration & Separation Journal**, v. 429, n. 9, p. 34-37, 2005.

FURLANETTO, S.; ORLANDINI, S.; MURA, P.; SERGENT, M.; PINZAUTI, S. How experimental design can improve the validation process: Studies in pharmaceutical analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 377, p. 937-944, 2003.

FURTADO, M. **Revista Química e Derivados**. 19/10/2012. Disponível em: <http://www.quimica.com.br/pquimica/petroleo-e-energia/sistema-completo-inclui-pre-tratamento> Acesso em: 10/05/2013.

GARRAT-REED, A. J.; BELL, D. C. **Energy-Dispersive X-Ray Analysis in the Electron Microscope**. 1. ed. Oxford: BIOS Scientific Publishers Ltd., 2003. 160 p.

GIRARD, B.; FUKUMOTO, L.; SEFA KOSEOGLU, S. Membrane processing of fruit juices and beverages: A review. **Critical Reviews in Biotechnology**, v. 20, n. 2, p. 109-175, 2000.

GOROUHI, E.; SADRZADEH, M.; MOHAMMADI, T. Microfiltration of oily wastewater using PP hydrophobic membrane. **Desalination**, v. 200, p. 319-321, 2006.

GUERRA, K. K.; DAHM; DUNDORF, S. **Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States.** Science and Technology Program Report nº 157, 2011.

GUERRA, K.; PELLEGRINO, J. **Investigation of low-pressure membrane performance, cleaning, and economics using a techno-economic modeling approach**. Science and Technology Program Report nº 174, 2012.

GUIZARD, C.; JULBE, A.; LARBOT, A.; COT, L. **Chemical Processing of Ceramics**. 2. ed., Taylor and Francis, 2005.

GUSTOMSC. 2015. FPSO and FSO Projects. Disponível em http://www.gustomsc.com/attachments/141_GustoMSC%2006.100%20-%20FPSO%20and%20FSO%20projects.pdf> Acesso em: 11 Set.2015.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 2006. 180 p.

HAGHSHENAS, A.; NASR-EL-DIN, H. A. Effect of dissolved solids on reuse of produced water at high temperature in hydraulic fracturing Jobs. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 316-325, 2014.

HANSEN, B. R.; DAVIES, S. R. H. Review of Potential Technologies for the Removal of Dissolved Components from Produced Water. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 72, p. 176-188, 1994.

HARMAN, B. I.; KOSEOGLU, H.; YIGIT, N. O.; SAYLGAN, E.; BEYHAN, M.; KITIS, M. The removal of disinfection by-product precursors from water with ceramic membranes. **Water Science and Technology.**, v. 62, p. 547-555, 2010.

HAYES, T.; ARTHUR, D. **Overview of emerging produced water treatment technologies**. In: ANNUAL INTERNATIONAL PETROLEUM ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 11., Albuquerque, 2004.

HAYES, T.; GOWELLY, S.; MOON, P.; SNYDER, S. **Electrodialysis treatment of coal bed methane produced water: application issues and projections of costs**. In: INTERNATIONAL PETROLEUM ENVIRONMENTAL CONFERENCE, 13., San Antonio, 17-20 Out. 2006.

HO, W. S. W.; SIRKAR, K. K. **Membrane Handbook**. Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.

HÖG, A.; LUDWIG, J.; BERRY, M. The use of integrated flotation and ceramic membrane filtration for surface water treatment with high loads of suspended and dissolved organic matter. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 129-135, 2015.

HUA, F. L.; TSANG, Y.; WANG, Y.; CHAN, S.; CHUA, H.; SIN, S. Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, p. 169-175, 2007.

HUDGINS, C. M. Petrotech Consultants Inc. Chemical use in North Sea oil and gas E&P. **Journal of Petroleum Technologies**, v. 46, p. 67-74, 1994.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, 2012.

JOHNSON, B. M.; KANAGY, L. E.; RODGERS JR., J. H.; CASTLE, J. W. Chemical, physical, and risk characterization of natural gas storage produced waters. Water Air Soil Pollut. **International Journal of Environmental Pollution**, v. 191, p. 33-54, 2008.

JONES, W. F.; VALENTINE, R. L.; RODGERS, V. G. J. Removal of suspended clay from water using transmembrane pressure pulsed microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 157, p. 199-210, 1999.

JORDAN, M. M.; COLLINS, R. I.; MACKAY, J. E. **Low-sulfate Seawater Injection for Barium Sulfate Scale Control: A life-of-field solution to a complex challenge**. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM AND EXHIBITION ON FORMATION DAMAGE CONTROL, Lafayette, 2006.

JUDD, S. The status of membrane bioreactor technology. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 2, p. 109-116, 2008.

JUDD, S.; QIBLAWEY, H.; AL-MARRI, M.; CLARKIN, C.; WATSON, S.; AHMED, A.; BACH, S. The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 241-246, 2014.

KARODE, S. K. Unsteady state flux response: a method to determine the nature of the solute and gel layer in membrane filtration. **Journal of Membrane Science**, v. 188, p. 9-20, 2001.

KLOET, J. V.; SCHRAMM, L. L. The Effect of Shear and Oil/Water Ratio on the Required. Hydrophile-Lipophile Balance for Emulsification. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 5, p. 19-24, 2002.

KRAWCZYK, H.; JONSSON, A. S. The influence of feed flow channel diameter on frictional pressure drop, membrane performance and process cost in full-scale tubular ceramic membranes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 1, p. 174-180, 2014.

KRSTIĆ, D. M.; ANTOV, M. G.; PERIČIN, D. M.; HÖFLINGER, W.; TEKIĆ, M. N. The possibility for improvement of ceramic membrane ultrafiltration of an enzyme solution. **Biochemical Engineering Journal**, v. 33, n. 1, p. 10-15, 2007.

KWAN, S. M.; YEUNG, K. L. Zeolite micro-fuel cell. **Chemical Communications**, v. 31, p. 3631-3633, 2008.

KULKARNI, S. S.; FUNK, E. W.; LI, N. N. Ultrafiltration. In: **Membrane Handbook**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

KYLLÖNEN, H.; PIRKONEN, P.; NYSTRÖM, M.; NUORTILA-JOKINEN, J.; GRÖNROOS, A. Experimental aspects of ultrasonically enhanced cross-flow membrane filtration of industrial wastewater. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 13, p. 295–302, 2006.

LEE, M.; WU, Z.; LI, K. **Advances in membrane technologies for water treatment: Materials, Processes and Applications**. 1. Ed. Cambridge: Woodhead, 2015. 666 p.

LI, K. **Ceramic Membranes for Separation and Reaction**. 1. ed. Londres: John Wiley & Sons, 2007. 316 p.

LI, L.; LEE, R. Purification of Produced water by Ceramic Membranes: Material Screening, Process Design and Economics. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 3455-3484, 2009.

LIPP, P.; LEE, C. H.; FANE, A. G.; FELL, C. J. D. A fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions. **Journal of Membrane Science**, v. 36, p. 161-177, 1988.

LOBO, A.; CAMBIELLA, Á.; BENITO, J. M.; PAZOS, C.; COCA, J. Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes: Influence of pH and crossflow velocity. **Journal of Membrane Science**, v. 278, p. 328-334, 2006.

LOH, H. P.; LYONS, J.; WHITE, C. W. Process Equipment Cost Estimation by Aspen Icarus. Relatório Final. National Energy Technology Centre (DOE/NETL), 2002.

LÓPEZ, R. V.; EEMALEH, S.; GHAFFOR, N. Cross-flow ultrafiltration of hydrocarbon emulsions. **Journal of Membrane Science**, v. 102, p. 155-64, 1995.

LUDZACK, F. J.; NORAN, D. K. Tolerance of high salinities by conventional wastewater treatment processes. **Water Environment Federation**, v. 37, n. 10, p. 1404-1416, 1965.

LUE, S. J.; CHOW, J.; CHIEN, C.; CHEN, H. Cross-flow microfiltration of oily water using a ceramic membrane: Flux decline and oil adsorption. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 3435-3454, 2009.

MADAENI, S. S.; GHESHLAGHI, A.; REKABDAR, F. Membrane treatment of oily wastewater from refinery processes. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 8, p. 45–53, 2013.

MADAENI, S. S.; AHMADI MONFARED, H.; VATANPOUR, V.; ARABI SHAMSABADI, A.; SALEHI, E.; DARAEI, P.; LAKI, S.; KHATAMI, S. M. Coke removal from petrochemical oily wastewater using γ-Al2O3 based cermic microfiltration membrane. **Desalination**, v. 293, p. 87-93, 2012.

MAIA, D. F. **Desenvolvimento de Membranas cerâmicas para separação óleo/água**. 2006. 111 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campipna Grande, Campina Grande, PB, 2006.

MAJEWSKA-NOWAK, K. M. Application of ceramic membranes for the separation of dye particles. **Desalination**, v. 254, n. 1-3, p. 185-191, 2010.

MATEUS, N. B. **O delineamento composto central e sua viabilidade de uso em algumas áreas de pesquisa**. 2001. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2001.

MIKULÁŠEK, P.; CAKL, J.; POSPISIL, P.; DOLECEK, P. The use of Flux Enhancement Methods for High Flux Cross-flow Membrane Microfiltration Systems. **Chemical & Biochemical Engineering**, vol. 14, n.4, p. 117-123, 2000.

MOHAMMADI, T.; KAZEMIMOGHADAM, M.; SAADABADI, M. Modeling of membrane fouling and decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions. **Desalination**, v.157, p. 369-375, 2003.

MOHAMMADI, T.; PAK, A.; KARBASSIAN, M.; GOLSHAN, M. Effect of operating conditions on microfiltration of an oily-water emulsion by a kaolin membrane. **Desalination**, v. 168, p. 201-205, 2004.

MOLLET, H.; GRUBENMANN, A. **Formulation Technology: Emulsions, Suspensions, Solid Forms**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. 450 p.

MUELLER, J.; CEN, Y.; DAVIS, R. H. Crossflow Microfiltration of Oily Water. **Journal of Membrame Science**, v. 129, p. 221-235, 1997.

MUÑOZ, M. E. S. **Separação de Óleos Emulsificados por Flotação Não-Convencional**. 1998. 123 f. Tese (Doutorado) – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 1998.

NANDI, B.; UPPALURI, R.; PURKAIT, M. Treatment of Oily Waste Water Using Low-Cost Ceramic Membrane: Flux Decline Mechanism and Economic Feasibility. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 2840-2869, 2009.

NETA, L. S. F. **Análise de Técnicas de Caracterização da Tranferencia de Massa em Módulos de Microfiltração**. 2009. 138 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

NICODEMOS, J. F. Processamento de Superfície: Unidade de Flotação a Gás Dissolvido: Unidade de Eletrocloração para Água do Mar. 2015. Disponível em: < http://www.fiesp.com.br/arquivo-download/?id=147606> Acesso em: 07 Ago. 2015.

NOBLE, R. D.; STERN, S. A. **Membrane separations technology: principles and applications**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 1995. 738 p.

Oil Online. 06 Ago. 2011. Disponível em: <http://www.oilonline.com/default.asp?id=259&nid=19276&name=New-ook+KBR+flexes+London+muscle> Acesso em: 30 Abr. 2013.

ORTEGA, J. L.; RODRIGUEZ, A. M.; ÁLVAREZ, R. H. Colloidal Stability of Polymer Colloids with Different Interfacial Properties: Mechanisms. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 184, p. 259-267, 1996.

OSPAR Comission. 2002. Background Document concerning Techniques for the Management of Produced Water from Offshore Installations. Disponível em:

<http://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00162/p00162_techniques%20for%20the%20management%20of%20produced%20water.pdf> Acesso em: 07 Ago. 2015.

PABBY, A. K.; RIZVI, S. S. H.; SASTRE, A. M. **Handbook of Membrane Separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications**. 1. ed. New York: CRC Press, 2009. 1184 p.

PARNHAM, C. S.; DAVIS, R. H. Protein recovery from bacterial cell debris using crossflow microfiltration with backpulsing. **Journal of Membrane Science**, v. 118, p. 259-268, 1996.

PAUSCHERT, D. Study of Equipment Prices in the Power Sector. ESMAP Technical Paper 122/09.

PEDENAUD, P.; HENG, S.; EVANS, W.; BIGEONNEAU, D. **Ceramic membrane and core pilot results for produced water management**. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE BRASIL, Rio de Janeiro, 4-6 Out. 2011.

PERÁZIO, B. A. A. **Efeitos dos pontos axiais e centrais sobre a eficiência do delineamento composto central rotacional**. 2010. 68 f. Dissertação (Mestrado em Magister Scientiae) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

PITRE, R. L. **Produced Water discharges into marine ecosystems**. In: ANNUAL OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, Houston, 1984.

QAISRANI, T.; SAMHABER, W. Impact of Gas Bubbling and Backflushing on Fouling Control and Membrane Cleaning. **Desalination**, v. 266, p. 154-161, 2011.

RAMIREZ, J. A., AND DAVIS, R. H. Application of cross-flow microfiltration with rapid backpulsing to wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 63, p. 179–197, 1998.

REGO, F. C. A. **Estudo do Hidrociclone Cilíndrico de uma Unidade de Flotação Centrífuga com Auxílio de Fluidudinâmica Computacional**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

REYNOLDS, R. R. **Produced Water and Associated Issues: A Manual for the Independent Operator**. Oklahoma Geological Survey Open-file Report, v. 6, p. 1-56, 2003.

RHUDY, J. S.; HARDY, J. A.; BARTHORPE, R. T. Scale control in the south brae field. **Society of Petroleum Engineers Production and Facities Journal**, v. 9, n. 2, p. 127-131, 1994.

RIBEIRO, C. M. S. **Ozonização de Efluentes da Indústria de Petróleo**. 1995. Dissertação (Mestrado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 1995.

ROBINSON, D. Oil and Gas: Treatment of produced waters for injection and reinjection. **Filtration & Separation Journal**, v. 50, p. 38-43, 2013.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**. 2. ed. Campinas: AMIC, 2007. 325 p.

ROSA, J. J. **Tratamento de Efluentes Oleosos por Floculação Pneumática em Linha e Separação por Flotação - Processo FF**. Tese (Doutorado em Engenharia) – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2002.

ROSSI, S. R.; CURTY, P.; MANSUR, J. F. Relatório de custo de água de injeção. PETROBRAS. Relatório Interno. 2015.

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

SALAHI, A.; ABBASI, M.; MOHAMMADI, T. Permeate flux decline during UF of oily wastewater: Experimental and modeling. **Desalination**, v. 251, p. 153-160, 2010c.

SALAHI, A.; MOHAMMADI, T.; REKABDAR, F.; MAHDAVI, H. Reverse osmosis of refinery oily wastewater effluents. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 7, p. 413-422, 2010b.

SALEHI, E.; MADAENI, S. S.; SHAMSABADI, A. A.; LAKI, S. Applicability of ceramic membrane filters in pretreatment of coke-contaminated petrochemical wastewater: Economic feasibility study. **Ceramics International**, v.40, p. 4805-4810, 2014.

SAUER, T. C. JR. Volatile Liquid Hydrocarbon Characterization of underwater Vents and Formation Waters from offshore production Operations. **Environmental Science & Technology**, v. 15, p. 917-923, 1981.

SCHENK FILTERSYSTEME. Crossflow filtration. Waldstetten, 1995. Não paginado. Catálogo.

SCHULZ, C. K.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Tratamento de Efluentes Oleosos Utilizando Processo de Separação por Membranas. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 14, 2004, Curitiba.

SCHULZ, C. K. **Tratamento de Efluentes Oleosos Utilizando Processo de Separação por Membranas**. 2005. 146 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química)–COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

SHEPHERD, M. C.; SHORE, F. L.; MERTENS, S. K.; GIBSON, J. S. Characterization of produced waters from natural gas production and storage operations: regulatory analysis of a complex matrix. In: **Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions**. New York: Plenum, p. 163-174, 1992.

SILALAHI, S. H. D.; LEIKNES, T. Cleaning strategies in ceramic microfiltration membranes fouled by oil and particulate matter in produced water. **Desalination**, v. 236, p. 160-169, 2009.

SILALAHI, S. H.; LEIKNES, T. High frequency back-pulsing for fouling development control in ceramic microfiltration for treatment of produced water. **Desalination and Water Treatment**, v. 28, p. 137-152, 2011.

SINGH, R. Produced Water Treatment for Beneficial Uses. **Filtration & Separation Journal**, v. 47, p. 20-23, 2010.

SINGH, N.; CHERYAN, M. Process Design and Economic Analysis of a Ceramic Membrane System for Microfiltration of Corn Starch Hydrolysate. **Journal of Food Engineering**, v. 38, p. 57-67, 1998.

SONDHI, R.; BHAVE, R.; JUNG, G. Applications and benefits of ceramic membranes. **Membrane Technology**, v. 2003, n. 11, p. 5-8, 2003.

SONDHI, R.; BHAVE, R. Role of backpulsing in fouling minimization in crossflow filtration with ceramic membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 186, p. 41-52, 2001.

SPELLMAN, F. R. **Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations**. 1. Ed. New York: CRC Press, 2003. 696 p.

SRIJAROONRAT, P.; JULIEN, E.; AURELLE, Y. Unstable Secondary oil/water Emulsion Treatment Using Ultrafiltration: Fouling Control by Back Flushing. **Journal of Membrane Science**, v. 159, p. 11-20, 1999.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Emulsions and oil treating equipment: Selection, sizing and troubleshooting**. Amsterdam: Gulf Professional Publishing, 2009. 304 p.

SULLIVAN, P. J.; REDDY, K. J.; YELTON, J. L. Iron Sulfide Oxidation and the Chemistry of Acid Generation. **Environmental Geological Water Science**, v. 11, n.3, 1988.

SUTRISNA, P.; LINGGANINGRUM, F.; WENTEN, I. Separation of oil-in-water emulsion using slotted pore membrane. **Jurnal Teknik Kimia Indonesia**, v. 11, p. 57-65, 2012.

TADROS, T. F. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. In: **Emulsion Formation and Stability** (ed T. F. Tadros). Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

TAN, L.L. Trend in water sector, Innovation 12, 2010.

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

TIBBETS, P. J. C.; BUCHANAN, I. T.; GAWEL, L. J.; LARGE, R. A Comprehensive determination of produced water composition. In: **Produced Water: Technological/Environmental Issues and Solutions**. New York: Plenum, 1992, p. 97–113.

TSIBRANSKA, I. H.; TYLKOWSKI, B. Concentration of Ethanolic Extracts From Sideritis ssp. L. by Nanofiltration: Comparison of Dead-end and Cross-Flow Modes. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, p. 169-174, 2013.

U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATIOM. Intenational energy Outlook. US Department of Energy, 2011. Disponível em:

<http://www.eia.gov/forecasts/ieo/more_highlights.cfm#world>. Acesso em: 30 Abr. 2013.

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. EPA/625/R-04/108. Guidelines for Water Reuse, 2004.

VAN DEN BERG, G. B.; GRÁCZ, I.; SMOLDERS, C. A. Mass transfer coefficients in cross-flow ultrafiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 47, p. 25-51, 1989.

VAN OERS, C. W.; VORSTMAN, M. A. G.; MUIJSELAAR, W. G. H. M.; KERKHOF, P. J. A. M. Unsteady-State Flux Behaviour in Relation to the Presence of a Gel Layer. **Journal of Membrane Science**, v. 73, p. 231-246, 1992.

VASANTH, D.; PUGAZHENTHI, G.; UPPALURI, R. Fabrication and properties of low cost ceramic microfiltration membranes for separation of oil and bacteria from its solution. **Journal of Membrane Science**, v. 379, p. 154-163, 2011.

VEGUERIA, S. F. J.; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the 'Bacia de Campos' oil-field offshore platforms. **Brazilian Journal of Environmental Radioactivity**, v. 62, p. 29-38, 2002.

VEIL, J. A.; PUDER, M. G.; ELCOCK, D. A **White Paper Describing Produced Water from Production of Crude oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane**. Relatório. US. Department of Energy, Argonne National Laboratory, 2004. 87 p.

VENTRESQUE, C.; TURNER, G; BABLON, G. Nanofiltration: from prototype to full scale. **Jounal - American Water Works Association**, v. 89, p. 65-76, 1997.

WANG, P.; XU, N.; SHI, J. A pilot study of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 173, p. 159-166, 2000.

WESCHENFELDER, S. E.; LOUVISSE, A. M. T.; BORGES, C. P.; CAMPOS, J. C. **Preliminary Studies on the Application of Ceramic Membranes for Oilfield Produced Water Management**. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, 2013, Rio de Janeiro.

WIJMANS, J. G.; NAKAO, S.; SMOLDERS, C. A. Flux limitation in ultrafiltration: osmotic pressure model and gel layer model. **Journal of Membrane Science**, v. 20, p. 115-124, 1984.

WYLDE, J, J. **Sulfide Scale Control in Produced Water Handling and Injection Systems: Best Practices and Global Experience Overview**. SPE-169776-MS. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD SCALE, Aberdeen, 14-15 Maio 2014.

XU, P.; CATH, T.; WANG, G.; DREWES, J. E. Critical Assessment of Implementing Desalination Technology. Water Research Foundation, 2009.

YANG, C.; ZHANG, G.; XU, N.; SHI, J. Preparation and application in oil-water separation of ZrO2/α-Al2O3 MF membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 142, p. 235-243, 1998.

YANG, Y.; CHEN, R.; XING, W. Integration of ceramic membrane microfiltration with powdered activated carbon for advanced treatment of oil-in-water emulsion. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 373-377, 2011.

YUAN, W.; ZYDNEY, A. L. Humic acid fouling during ultrafiltration. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 5043-5050, 2000.

YUDIN, I. K.; NIKOLAENKO, G. L.; GORODETSKII, E. E.; KOSOV, V. I.; MELIKYAN, V. R.; MARKHASHOV, E. L.; FROT, D.; BRIOLANT, Y. Mechanisms of Asphaltenes Aggregation in Toluene-Heptane Mixtures. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 20, p. 297-301, 1998.

ZEMAN, L. J.; ZYDNEY, A. L. **Microfiltration and ultrafiltration: principles and applications**. New York: CRC Press, 1996. 642 p.

ZHAN, Y. J.; HANG, Y.; XING, W. H.; XU, N. P. Treatment of titanium white waste acid using ceramic membrane. **Chemical Engineering Journal**, v. 111, p. 49-56, 2005.

ZHANG, H., ZHONG, Z., AND XING, W. Application of ceramic membranes in the treatment of oilfield-produced water: Effects of polyacrylamide and inorganic salts. **Desalination**, v. 309, p. 84-90, 2013.

ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 32, p. 93-98, 2003.

ZONDERVAN, E.; ROFFEL, B. Evaluation of different cleaning agents used for cleaning ultra filtration membranes fouled by surface water. **Journal of Membrane Science**, v. 304, n. 1-2, p. 40-49, 2007.

APÊNDICES

APÊNDICE A Sólidos Produzidos.

Os íons que podem acarretar maiores problemas durante a produção de petróleo são aqueles que reagem para formar precipitados quando ocorrem mudanças na pressão, temperatura ou composição. Estes precipitados acabam se depositando nas tubulações, linhas de fluxo, vasos e equipamentos que compõem a unidade de tratamento de água produzida. A água produzida também contém frequentemente outros sólidos em suspensão como areia, argilas, fluidos de completação de poços, fluidos de fraturamento ou produtos diversos de corrosão. A seguir são listados os sólidos frequentemente contidos na água produzida, conforme relatado por Stewart e Arnold (2009).

Tabela 26 - Principais sólidos encontrados na água produzida

Tipos de Sólidos	Descrição	Solubidade	Principais Problemas
Carbonato de Cálcio ($CaCO_3$)	Formado pela mistura de duas correntes aquosas com composições diferentes. No entanto, a causa mais comum é a redução da pressão e liberação de dióxido de carbono dissolvido da água produzida. Isto aumenta o pH da água produzida, o que reduz a solubilidade do $CaCO_3$ e leva à precipitação.	A solubilidade do $CaCO_3$ é de aproximadamente 1.000mg.L^{-1} a 15°C e diminui para 230mg.L^{-1} quando a temperatura é aumentada para 93°C.	Deposita-se em trocadores de calor, aquecedores e tratadores.
Sulfato de Cálcio ($CaSO_4$)	Pode ser formado por meio da mistura de águas dissimilares ou naturalmente como resultado de mudanças de temperatura e de pressão, quando a água se desloca do subsolo para a instalação de tratamento na superfície.	A solubilidade do $CaSO_4$ apresenta seu nível máximo de 2.150mg.L^{-1} a aproximadamente 38°C e diminui para 2.000mg.L^{-1} à medida que arrefece a 15° C. A solubilidade do $CaSO_4$ também diminui com o aumento da temperatura acima de 38°C, reduzindo a 1.600mg.L^{-1} a 93 °C.	Deposita-se nas tubulações, linhas de fluxo, vasos e equipamentos que compõem a unidade de tratamento de água produzida.
Sulfeto de Ferro (FeS_2)	É um produto de corrosão gerado pelo contato da água produzida contendo sulfeto de hidrogênio dissolvido (H_2S) com equipamentos fabricados a partir de ligas de ferro ou aço carbono. A mistura de uma corrente aquosa contendo cátions de ferro (Fe^{2+}) com outra corrente contendo sulfeto de hidrogênio também resulta na formação do precipitado FeS_2.	_	Deposita-se nas tubulações, linhas de fluxo, vasos e equipamentos que compõem a unidade de tratamento de água produzida.
Sulfato de Bário ($BaSO_4$)	Não é comum na água produzida.	A solubilidade do $BaSO_4$ é muito baixa, com um valor de cerca de 3mg.L^{-1} na faixa de 15 °C a 93 °C.	Deposita-se nas tubulações, linhas de fluxo, vasos e equipamentos que compõem a unidade de tratamento de água produzida.
Sulfato de Estrôncio ($SrSO_4$)	Não é comum na água produzida.	A solubilidade do $SrSO_4$ é de 129mg.L^{-1} a 25 °C e diminui para 68mg.L^{-1} com o aumento da temperatura da solução para 125 °C.	Deposita-se nas tubulações, linhas de fluxo, vasos e equipamentos que compõem a unidade de tratamento de água produzida.

Tipos de Sólidos	Descrição	Solubidade	Principais Problemas
Areia, argilas, fluidos de completação de poços, fluidos de fraturamento ou produtos diversos de corrosão.	A quantidade de sólidos em suspensão é geralmente pequena, a menos que o poço produza a partir de uma formação não consolidada, caso em que grandes volumes de areia podem ser produzidos. A areia produzida é encoberta por uma camada de óleo e sua disposição pode ser problemática.	_	Em função da carga eletrostática destes sólidos, pode ocorrer atração com as gotículas de óleo dispersas, ocasionando a estabilização das emulsões e dificultando a coalescência e separação da fase oleosa. O peso específico da combinação do óleo com o sólido resultante pode ser aproximadamente igual à da água produzida, tornando a separação por gravidade mais problemática.

Fonte: STEWART e ARNOLD (2009).

APÊNDICE B Tecnologias para o Tratamento de Água Produzida.

A Tabela 27 apresenta as principais tecnologias aplicáveis ao tratamento de água produzida.

Tabela 27 - Tecnologias para o tratamento de água produzida

Tecnologia	Descrição	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Separador de placas corrugadas	Separação de óleo isento de água sob os efeitos da gravidade. Essa separação pode ser aumentada por floculação na superfície das placas.	(1) Não requer energia; (2) Eficaz para remoção de óleo livre e óleo suspenso; (3) Tecnologia robusta e resistente.	(1) Manutenção; (2) Ineficiente para remoção de partículas diminutas de óleo; (3) Requer elevado tempo de retenção.	Recuperação de petróleo a partir de emulsões ou tratamento da água produzida com alto teor de óleo. A água pode conter óleos e graxas em concentrações superiores a 1000 $mg.L^{-1}$.
Centrífuga	Separação de óleo isento de água sob a força centrífuga gerada por rotação.	(1) Eficiente na remoção de partículas pequenas de óleo e sólidos suspensos; (2) Menor tempo de retenção.	(1) Requer energia ; (2) Alto custo de manutenção.	
Hidrociclone	Utiliza a força centrífuga para separar e remover sólidos suspensos. É aplicável para o tratamento de todos os tipos de água produzida, podendo reduzir a concentração de óleos e graxas a 10 $mg.L^{-1}$.	(1) Módulos compactos; (2) Partes móveis; (3) Não requer o uso de produtos químicos; (4) Alta recuperação da água; (5) Não requer pré-tratamento.	(1) A formação de incrustações pode gerar custos adicionais na limpeza; (2) Energia requerida para pressurizar a entrada; (3) Alto custo de manutenção.	
Flotação a gás	Esta técnica de separação gravitacional consiste em injetar bolhas de ar no interior da massa líquida. É largamente utilizada na indústria do petróleo, principalmente para o tratamento da água produzida com alto teor de óleos e graxas e partículas sólidas (< 7%).	(1) Recuperação de água produzida é de quase 100%; (2) Não é necessário um pós-tratamento; (3) Fácil operação; (4) Tecnologia robusta e durável.	(1) Geração de grande quantidade de ar; (2) Tempo de retenção para separação; (3) Não é ideal para alimentação a altas temperaturas; (4) Eliminação de resíduos é necessária.	
Extração	Esta técnica consiste na remoção de óleo solúvel livre ou dissolvido em solvente de hidrocarboneto leve.	(1) Não requer energia; (2) Fácil operação; (3) Remove óleo dissolvido.	(1) Uso de solventes; (2) Regeneração do solvente; (3) Operação manual.	Remoção de óleo da água com baixo conteúdo de óleos e graxas (<1000 $mg.L^{-1}$).
Ozônio/ Peróxido de hidrogênio/ Oxigênio	Baseia-se na oxidação de contaminantes solúveis e na sua posterior remoção.	(1) Fácil operação; (2) Eficiente como tratamento primário para constituintes solúveis; (3) Não requer pré e pós-tratamento; (4) 100% de recuperação de água.	(1) Separação do precipitado; (2) Gera como subproduto CO_2; (3) Custo químico pode ser elevado.	
Adsorção	Os contaminantes da corrente afluente são adsorvidos nos meios porosos. Essa tecnologia é aplicável a todos os tipos de água produzida, podendo reduzir significativamente os metais pesados, carbono orgânico total, BTEX e C_{OG}.	(1) Módulos de leito fixo compactos; (2) Tecnologia barata; (3) Eficiente; (4) >80% de remoção de metais pesados; (5) Pode atingir quase 100% de recuperação de água.	(1) Alto tempo de retenção; (2) Menos eficiente com altas concentrações na alimentação.	

Fontes: IGUNNU e CHEN (2012); COLORADO SCHOOL OF MINES (2009); LUDZACK e NORAN, (1965); HAYES e ARTHUR (2004); SPELLMAN (2003); GUERRA *et al.* (2011); ARTHUR *et al*. (2005); COULSON *et al.*(1991).

Tecnologia	Descrição	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Microfiltração	Essa tecnologia consiste na remoção de micropartículas da água por meio da aplicação da pressão através da membrana.	(1) Alta recuperação de água; (2) Módulos compactos.	(1) Menos eficiente para remoção de sais divalentes e monovalentes.	
Ultrafiltração	Remoção de ultrapartículas da água por meio da aplicação da pressão através da membrana.	(1) Alta recuperação de água; (2) Módulos compactos.	(1) Incrustação da membrana.	Remoção de pequenas quantidades de óleos e graxas, compostos orgânicos solúveis, sais divalentes, ácidos e traços de sólidos.
Nanofiltração	Esse sistema remove espécies que situam-se em uma faixa intermediária entre as separadas pelos processos de ultrafiltração e osmose inreversa.	(1) Remoção de compostos orgânicos de baixo peso molecular; (2) Módulos compactos; (3) Remoção de sais bivalentes.	(1) Alta energia requerida; (2) Menos eficiente para remoção de sais monovalentes; (3) Incrustação da membrana.	
Osmose Inversa	Para separação dos contaminantes, utiliza-se um diferencial de pressão e duas soluções de concentrações diferentes (água pura e água contaminada).	(1) Módulos compactos; (2) Remoção de sais monovalentes, contaminantes dissolvidos, etc.	(1) Requer alta pressão; (2) Pequenas quantidades de óleos e graxas também causam incrustação da membrana.	Remoção de cloreto de sódio, de outros sais monovalentes e de compostos orgânicos. Algumas espécies orgânicas podem requerer pré-tratamento. Capaz de remover de forma eficiente sais em teores superiores a 10.000 mg.L-1.
Filtração em leitos de profundidade (filtro de meio granular)	Esta técnica é baseada na separação sólido-fluido através de um meio filtrante e pode ser realizada através de vários tipos de meios granulares como areia, cascalho, casca de noz e outros.	(1) Eficiência de remoção de óleos e graxas(>90%); (2) Alta recuperação de água.	1) É necessário um sistema para eliminação dos resíduos.	É aplicável para qualquerteor de sólidos dissolvidos e qualquer concentração de sal.

*Referências: IGUNNU e CHEN (2012); COLORADO SCHOOL OF MINES (2009); LUDZACK e NORAN, (1965); HAYES e ARTHUR (2004); SPELLMAN (2003); GUERRA *et al.* (2011); ARTHUR *et al*. (2005); COULSON *et al.*(1991).

A Tabela 28 apresenta os métodos de regeneração química reportados na literatura.

Tabela 28 - Métodos de regeneração química reportados na literatura

Referência	Membrana			Condição*	Etapas
	Tipo	Material	Poros		
LOBO *et al.* (2006)	Cerâmica	ZrO_2/TiO_2	MWCO: 50 e 300kDa	*in situ*	1. Recirculação de solução contendo 1% em volume de Derquim (detergente comercial fornecido pelo fabricante Panreac), durante 45 min a 40°C, 1 bar e 5 $m.s^{-1}$; 2. Enxágue com água; 3. Recirculação de solução contendo 0,3% em volume de solução aquosa de HNO_3 a 40°C , 1 bar e 5 $m.s^{-1}$ durante 45 minutos; 4. Enxágue com água.
NANDI *et al.* (2009)	Cerâmica	Kaolin, quartzo, carbonato de cálcio, carbonato de sódio, ácido bórico e metassilicato de sódio.	0,7 µm	*ex situ*	1. Contato com o produto Surfexcel - uma solução de detergente de laboratório.
VASANTH *et al.* (2011)	Cerâmica	Kaolin, quartzo, carbonato de cálcio.	1,42, 1,60, 2,72 µm	*ex situ*	1. Contato com água quente a 90°C durante 20 min; 2. Contato com solução detergente aquosa por 30 min; 3. Enxágue com água Millipore para remover o detergente sobre a superfície da membrana; 4. Contato com solução alcalina.
ZHANG *et al.* (2013)	Cerâmica	$ZrO_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ $\alpha\text{-}Al_2O_3/\ \alpha\text{-}Al_2O_3$	0,02, 0,05 µm 0,2, 0,5 µm	*in situ*	1. Enxágue com água; 2. Recirculação de solução de NaOH (pH>12), a 40°C durante 2 h; 3. Enxágue para neutralização.
MUELLER *et al.* (1997)	Cerâmica Polimérica	$\alpha\text{-}Al_2O_3$ Poliacrilonitrila	0,2, 0,8 µm 0,1 µm	*in situ*	1. Enxágue com água; 2. Recirculação de solução contendo 0,2% em peso de NaOH; 3. Recirculação de solução contendo 1,0% de HNO_3 a 40°C.
RAMIREZ e DAVIS (1998)	Cerâmica Polimérica	$\alpha\text{-}Al_2O_3$ Polissulfona	0,2, 0,8 µm 0,2, 0,45 µm	*ex situ*	1. Limpeza com 5 L de um detergente cáustico (1%m/v de Alconoz); 2. Limpeza com detergente; 3. Limpeza com álcool etílico puro e enxágue com água.
ABADI *et al.* (2011)	Cerâmica	$\alpha\text{-}Al_2O_3$	0,2 µm	*in situ*	1. Enxágue com água à temperatura ambiente; 2. Recirculação de solução de NaOH a 2% a 70-80°C; 3. Enxágue com água à temperatura ambiente; 4. Recirculação com ácido cítrico a 2% a 70-80°C; 5. Enxágue com água à temperatura ambiente.
LUE *et al.* (2009)	Cerâmica	$ZrO_2\text{-}TiO_2$ suportada em carbono	0,14 µm	*ex situ*	1. Contato com solução de NaOH a 30% durante 12 h 2. Enxágue com água industrial e com água deionizada; 3. Contato com ácido nítrico a 30% durante mais de 12 h; 4. Enxágue com água industrial e água deionizada.
YANG *et al.* (2011)	Cerâmica	$ZrO_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$	0,2 µm	*in situ*	1. Enxágue com água; 2. Recirculação de solução de ácido nítrico a 1% em peso a 50°C, durante 40 min; 3. Recirculação de solução de NaOH a 1% em peso a 50°C durante 60 min; 4. Enxágue com água deionizada.

* o termo *in situ* refere-se ao processo de regeneração realizado localmente, sem a remoção da membrana do sistema de permeação, enquanto que o termo *ex situ* se refere ao processo em que a membrana é regenerada por meio da remoção do módulo.

A Tabela 29 apresenta a descrição dos efluentes oleosos avaliados em estudos relacionados ao tratamento de água produzida, os quais foram reportados na literatura.

Tabela 29 - Revisão de efluentes oleosos usados como alimentação para o processo de filtração por membranas

Referência	Membrana			Efluente	Descrição
	Tipo	Material	Poros		
NANDI *et al.* (2009)	Cerâmica	Kaolin,quartzo, carbonato de cálcio, carbonato de sódio, ácido bórico e metassilicato de sódio	0,7 µm	Efluente oleoso sintético	O petróleo foi utilizado para preparar emulsões contendo 40, 50, 125, e 250 mg.L^{-1} de óleo em água, utilizando um tanque de sonicador (Marca: Elmasonic; Modelo: S30H) durante 15 horas à temperatura de 25°C. Nenhum tensoativo foi usado e os surfactantes naturais, presentes no óleo bruto, foram utilizados para a estabilização da emulsão. Após duas semanas, uma película fina de óleo formou-se sobre a superfície da água. Portanto, as emulsões preparadas foram usadas no prazo de 10 dias da data de preparação.
VASANTH *et al.* (2011)		Kaolin, quartzo e carbonato de cálcio	1,42, 1,60, 2,72 µm		
ZHANG *et al.* (2013)	Cerâmica	$ZrO_2/\alpha\text{-}Al_2O_3$ $\alpha\text{-}Al_2O_3/\ \alpha\text{-}Al_2O_3$	0,02, 0,05µm 0,2, 0,5 µm	Água produzida sintética	NaCl foi dissolvido em água destilada (0,1%, 3%, e 25% m/m) e posteriormente foram adicionadas diferentes concentrações de poliacrilamida (5, 15, 30, e 50 mg.L^{-1}). A solução foi misturada durante 30 min a uma velocidade de 150 rpm.
MUELLER *et al.* (1997)	Cerâmica Polimérica	$\alpha\text{-}Al_2O_3$ Poliacrilonitrila	0,2, 0,8 µm 0,1 µm	Efluente oleoso sintético	Um petróleo bruto pesado (densidade 0,972 g.cm^{-3}) foi misturado com água a várias concentrações em altas taxas de cisalhamento, durante 2 minutos usando um misturador (Osterizer Modelo 890-28M). Surfactantes naturais presentes no óleo pesado foram usados para estabilizar a emulsão. A emulsão foi centrifugada durante 60 min a 1850 rpm (Centrífuga Modelo Internacional portátil IPC-2) para remover todas as gotículas maiores do que 0,5 µm de diâmetro.
CUI *et al.* (2008)	Cerâmica	Zeólita/ $\alpha\text{-}Al_2O_3$	0,2 ,0,4, 1,2µm	Efluente oleoso sintético	Emulsionou-se 0,1 g de óleo lubrificante em 1.000 mL de água destilada, com 5 mL do tensoativo Tween 80 durante 60 min.
ABBASI *et al.* (2010a)	Cerâmica	Mulita, Mulita/alumina.	0,578 µm	Efluente oleoso sintético	Água destilada, condensado de gás e o agente emulsionante Triton X-100 (0,01% em peso) foram agitados usando um misturador a velocidade de 6000 rpm durante 30 minutos para preparar uma emulsão de óleo em água a 1000 ppm. Após 12 h, constatou-se que a emulsão era altamente estável.
ABBASI *et al.* (2011)			0,952 µm		
EBRAHIMI *et al.* (2009 e 2010)	Cerâmica	Al_2O_3 TiO_2/Al_2O_3 TiO_2/TiO_2 TiO_2/Al_2O_3	0,1, 0,2 µm 0,05 µm 1.000Da 750Da	Água produzida sintética	Misturou-se resíduos de óleo (5%, 10%, 20% m/m) e água destilada em um tanque de mistura durante 30 min a 60°C. A mistura ficou em repouso durante 30 min para clarificar e o óleo livre foi removido. O teor de óleo das soluções modelo não foi constante (32-180 mg.L^{-1}). A mistura apresentou uma cor amarelada uniforme.
CZERMAK *et al.* (2008)		Al_2O_3 TiO_2/Al_2O_3 TiO_2/TiO_2	0,1, 0,2 µm 20kDa 1kDa		

Referência	Membrana			Efluente	Descrição
	Tipo	Material	Poros		
LUE *et al.* (2009)	Cerâmica	ZrO_2-TiO_2 suportada em carbono	0,14 µm	Água oleosa sintética	Querosene foi usado para fazer uma emulsão óleo-água 0,2-2% sem agente tensoativo.
YANG *et al.* (2011)	Cerâmica	ZrO_2/α-Al_2O_3	0,2 µm	Emulsão sintética óleo-água	P-xileno, água deionizada e espuma de combate ao fogo foram usadas para preparar a emulsão óleo-água usando o circuito de filtração de membrana a uma velocidade de fluxo cruzado de 4 $m.s^{-1}$ e uma pressão de 0,05 MPa durante 20 min, enquanto a válvula de permeado foi mantida fechada.
SALAHI *et al.* (2010a)	Polimérica	Polissulfona Poliacrilonitrila	0,1, 0,2 µm e MWCO: 30kDa MWCO: 20 e 100kDa	Efluente oleoso sintético	Gás-óleo (proveniente de uma refinaria no Teerã, Irã), água deionizada e o agente tensoativo (Triton X-100, Merck) foram usados para preparar uma emulsão (concentração de óleo de 0,1%). Dissolveu-se o tensoativo em água e, após 10 minutos, adicionou-se à solução, o petróleo. A mistura foi agitada a 6.000 rpm durante 30 min.
CHAKRABARTY *et al.* (2008)	Polimérica	Polissulfonas modificadas com aditivos, tais como polivinilpirrolidina e polietilenoglicol.	3,0 – 3,88 µm	Emulsão sintética óleo-água	Para o preparo da emulsão, manteve-se o óleo cru (refinaria Guwahati, na Índia) e água Millipore em um tanque de sonicador (S30H Elmasonic) por 5-15 h a uma temperatura de 30°C (concentração de óleo de 75, 100, e 200 $mg.L^{-1}$). Nenhum surfactante foi adicionado e a emulsão permaneceu estável por pelo menos 2 semanas.
GOROUHI *et al.* (2006)	Polimérica	Polipropileno	0,2 µm	Efluente oleoso sintético	Gás-óleo e água destilada foram agitados sem utilizar qualquer agente tensoativo porque a emulsão se manteve estável a concentrações baixas de petróleo (5% em peso de óleo em água).
SUTRISNA *et al.* (2012)	Cerâmica	Alumina	33 e 80 µm	Emulsão sintética óleo-água	Querosene ou óleo bruto, água destilada e o agente surfactante SPAN 80 (1% em peso) foram misturados para preparar a emulsão (6,25% v, 10% v e 13,75% v).
MADAENI *et al.* (2013)	Polimérica	Polissulfona	0,1, 0,2 µm	Efluente oleoso sintético	Óleo (refinaria de Teerã, Irã), água deionizada e o surfactante Tween 85 (Merck) foram utilizados para preparação de emulsão (0,3% de óleo em água). O surfactante foi dissolvido em água e depois de 10 min, gás-óleo foi gradualmente adicionado à solução (durante 1,5 h).
SILALAHI e LEIKNES (2011)	Cerâmica	α-Al_2O_3	0,1, 0,2 e 0,5 µm	Emulsão sintética óleo-água	Adicionou-se o óleo na solução de NaCl dissolvido em água e, em seguida, acrescentou-se também o surfactante SERDOX (Champion Technology, The Netherland) nas concentrações de 65 e 450 ppm. As concentrações de petróleo testadas foram 50, 150, 250 e 350 $mg.L^{-1}$ com salinidade 1% m/v A mistura foi agitada usando Ultraturrax (Janke & Kunkel TP 18/10, Alemanha) a 20.000 rpm por 10 min. O pH foi ajustado a 4, 6,2 e 9 e utilizou-se NaOH e HCl 1N à temperatura de 27°C.. Partílculas sólidas de Kaolin (pó fino com DTP de 0,1-4 µm, Aldrich, USA/Alemanha) foram adicionadas na concentração de 50 ppm. Por fim, inibidor de incrustação e corrosão foram adicionados na concentração de 10 $mg.L^{-1}$ para tornar a composição final análoga à da água produzida.

Referência	Membrana			Efluente	Descrição
	Tipo	Material	Poros		
SRIJAROONRAT *et al.* (1999)	Cerâmica	Zircônia e Zircônia revestida com Alumina	0,05, 0,1, 0,5 µm	Emulsão sintética óleo-água	Querosene foi usado para preparar a emulsão óleo-água.
HUA *et al*. (2007)	Cerâmica	α-Al_2O_3	0,05 µm	Efluente oleoso sintético	O efluente foi preparado por uma mistura de óleo com água destilada e surfactante durante 15 min a uma velocidade de 5000 rpm utilizando um homogeneizador. A temperatura da solução de alimentação foi controlada entre 20 ± 1 °C por meio de um permutador de calor imerso no tanque de alimentação.
ABADI *et al*. (2011)	Cerâmica	α-Al_2O_3	0,2 µm	Efluente oleoso	Utilizou-se o separador gravitacional água-óleo (API) da refinaria localizada no Teerã, Irã. À medida que a distribuição do tamanho de gota foi inferior a 20 µm, o óleo foi emulsionado em água.
PEDENAUD *et al.* (2011)	Cerâmica	Titânia Carbeto de silício	0,01, 0,1 µm 0,04 µm	Água produzida	A água produzida a partir do separador gravitacional de água e óleo foi passada através pré-filtros de 500 µm para remover partículas grandes e evitar danos na membrana.
MADAENI *et al.* (2012)	Cerâmica	γ- Al_2O_3	0,2 µm	Efluente oleoso	O efluente produzido na unidade de craqueamento de gás da planta de olefinas da indústria petroquímica Marun Co. (Mahshahr, Irã), foi permeado por meio de filtros para remoção parcial das partículas de coque.
FAKHRU'L-RAZI *et al*. (2010)	Polimérica	Polietersulfona Fluoreto de polivinilideno	MWCO: 6.000, 9.000, 25.000 MWCO: 10.0000, 200.000	Água produzida	Água produzida a partir de um campo petrolífero da Malásia (Petronas BCOT, Sarawak) foi recolhida e armazenada a 4°C antes de ser utilizada.
SALAHI *et al.* (2010b)	Polimérica	Poliamida	–	Efluente oleoso	O efluente foi permeado pelo filtro de areia da unidade de tratamento de águas residuais da Refinaria Teerã, Irã.
SALAHI *et al.* (2010c)	Polimérica	Poliacrilonitrila	MWCO:20 kDa	Efluente oleoso	Saída da unidade de API da refinaria Teerã, Irã, foi usada no processo de UF.
ÇAKMAKCE *et al.* (2008)	Polimérica	Acetato de celulose Ultrafilic Poliamida *Thin film composite*	0,2 µm MWCO: 100.000 MWCO: 200-300 MWCO: 200-300	Água produzida	Utilizou-se dois tipos de água produzida (Vakiflar e Devecatagi).
ZHONG *et al*. (2003)	Cerâmica	ZrO_2	0,2 µm	Efluente oleoso	Obteve-se o efluente a partir da planta de refinaria de Yangtze Petrochemical Company (China).

APÊNDICE E Propriedades do Petróleo Presente na Amostra de Água Produzida Investigada.

As análises físico-químicas de caraterização do petróleo, cujos resultados são apresentados na Tabela 30, foram realizadas pelo Laboratório de Fluidos da Petrobras.

Tabela 30 - Propriedades do petróleo

Parâmetro	Unidade	Valor
Densidade [(a)]	°API	28,1
Densidade Relativa	kg/L	0,8824
Ponto de fluidez	°C	-26
Viscosidade a 25°C	mPa.s	75,0
Viscosidade a 50°C	mPa.s	27,0
Viscosidade a 75°C	mPa.s	13,6
Teor de Água	%	2,9
Resíduo de carbono [(b)]	%m/m	4,6
Asfaltenos	%m/m	1,6
Teor de Água por Karl Fisher	%	0,26
Resinas	%m/m	16,0
Saturados	%m/m	55,4
Aromáticos	%m/m	27,0
Enxofre	%m/m	0,58
Nitrogênio Total	%m/m	0,30
Acidez total	mg KOH/g	0,09
Metais	mg/kg	
Ni		9,0
V		16,0

(a) Classificação do petróleo segundo o grau API (*American Petroleum Institute*): superior a 30 indica um petróleo leve, entre 22 e 30 indica um petróleo médio e um valor inferior a 22 indica um petróleo pesado.
(b) Parâmetro empregado para indicação de constituintes com alto ponto de ebulição.

A Tabela 31 apresenta as principais membranas cerâmicas disponíveis no mercado.

Tabela 31 - Membranas cerâmicas comerciais

Geometria	Fabricante	Produto	Material	Tamanho de poros (µm)	Diâmetro do Canal (mm)	Densidade de empacotamento ($m^2.m^{-3}$)	K_W ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)
Plana	ItN Nanovation AG	(1) CFM Systems®	Substrato: α-Al_2O_3 / Camada seletiva: α-Al_2O_3/ZrO_2	0,2	3,0/–	91,8	-
Plana	Meidensha Corporation	(2) Ceramic membrane unit	α-Al_2O_3	0,1	-	36,1	1.670
Plana	LiqTech Internation Inc.	(3) Silicon carbide flat sheet membrane	SiC	0,2	-	37,7	-
Disco	LiqTech Internation Inc.	(4) Silicon carbide	SiC	0,04, 0,1, 1,0	-	-	3.000, 4.000, 10.000
Tubular	Tami Industries	(5) Inside céram™ (6) Isoflux™		MF: 0,14-1,4 UF:: 1-150 kDa	-	-	-
Tubular	Atech Innovations GmbH	(7) Ceramic membranes	MF: α- Al_2O_3 UF: TiO_2	MF:0,1-1,2 UF: até 0,05 e MWCO: 5kDa	MF:2,5-8,0 UF 10,0-52,0	-	-
Tubular	LiqTech Internation Inc.	(8) SteriMem® (9) CoMem® (10)CoMem® (11)AQUASOLUTION®	SiC	0,04, 0,1 e 1,0	3,0 – 146,0	-	-
Tubular Multicanal	Pall Corporation	(12) Pall® Membralox® (13) Membralox®	Substrato: Al_2O_3 Camada seletiva: MF: Al_2O_3 ou ZrO_2 UF: TiO_2	MF: 0,1-5,0 UF: 0,02-0,1 MWCO: 1-5 kDa	MF: 3,0-6,0 UF: /–	285	-
Tubular Monolítica	Veolia Water, Ltd	(14) Ceramem®	MF: α- Al_2O_3, SiC, TiO_2 UF: SiC, SiO_2, TiO_2	MF: 0,1-0,5 UF: 0,005-0,05	MF:2,0-5,0 UF:142,0	782	MF: 400-1200 UF: 200-800
Tubular Multicanal	Likuid Nanotek	(15) Ceramic membranes	Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2	0,001-0,8	3	-	-

Geometria	Fabricante	Produto	Material	Tamanho de poros (µm)	Diâmetro do Canal (mm)	Densidade de empacotamento ($m^2.m^{-3}$)	K_w ($(L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})$)
Fibra Oca	Hyflux, Ltd	(16) InoCep®	α- Al_2O_3	0,02-1,4	3,0/4,0	157	250-4.500
Fibra Oca	Media and Process Technology, Inc.	(17) MPT hollow-fibre membranes	α- Al_2O_3	0,004-0,2	1,0-3,5/-	502	-

Fontes:
(1) http://www.itn-nanovation.com/fileadmin/user_upload/pdf-downloads/TechnologyDataSheet_CFM.pdf
(2) http://www.meidensha.com/catalog/BB60-3163.pdf
(3) http://liqtech.com/img/user/file/SiC%20Ceramic%20Flat%20Sheet%20Membrane.pdf
(4) http://liqtech.com/img/user/file/SiC-Disc-Sheet_V1.pdf
(5) http://www.tami-industries.com/INSIDE-CeRAM-TM.109.0.html
(6) http://www.tami-industries.com/Isoflux-TM.111.0.html
(7) http://www.atech-innovations.com/fileadmin/downloads/atech_housings.pdf
(8) http://www.liqtech.it/pdf/SteriMem.pdf
(9) http://www.liqtech.dk/img/user/file/CoMem-OD25mm-ID3.pdf
(10) http://www.liqtech.dk/img/user/file/CoMem-Conduit-OD146mm%20%C3%983.pdf
(11) http://www.liqtech.dk/img/user/file/AQS-146mm.pdf
(12) http://www.pall.com/pdfs/Fuels-and-Chemicals/PIMEMBRAEN.pdf
(13) http://www.pall.com/pdfs/Food-and-Beverage/PIMEMBRAICEN.pdf
(14) http://www.tundrasolutions.ca/files/TechnologyBriefVWSCeramicMembranes.pdf
(15) http://www.likuidnanotek.com/pt/aguas-residuais/sistemas-filtrado-mbrs/sistema-de-filtracao-an-cbr/
(16) http://www.hyfluxmembranes.com/inocep_membrane.html
(17) http://www.mediaandprocess.com/products/products01.html

A unidade experimental de bancada disponibilizada pelo CEIT, empregada na etapa experimental 2, apresenta uma configuração bastante similar à unidade utilizada nas demais etapas experimentais conduzidas em escala de bancada (Figura 28).

Esta unidade é constituída por um módulo de aço inoxidável, capaz de acomodar uma membrana com caracteísticas semelhantes às membranas M-01, M-02 e M-03 em termos de comprimento (0,2 m), diferenciando apenas no número de canais (19) e na consequente área de permeação 0,0381 m^2. Também compõem a unidade uma bomba centrífuga para a recirculação, medidores de pressão das correntes de alimentação (PI-1), de permeado (PI-2) e de concentrado (PI-3), um medidor de vazão na corrente de alimentação, válvulas de controle nas correntes de permeado (V-2) e de concentrado (V-3), válvulas direcionadoras de fluxo (V-1, V-4, V-5), um tanque de alimentação, dotado de agitação mecânica e um permutador de calor empregado para a manutenção da temperatura de alimentação e um recipiente graduado para a medição do fluxo de permeado. Uma imagem e representação esquemática desta unidade são apresentadas esquematicamente nas Figuras 65 e 66.

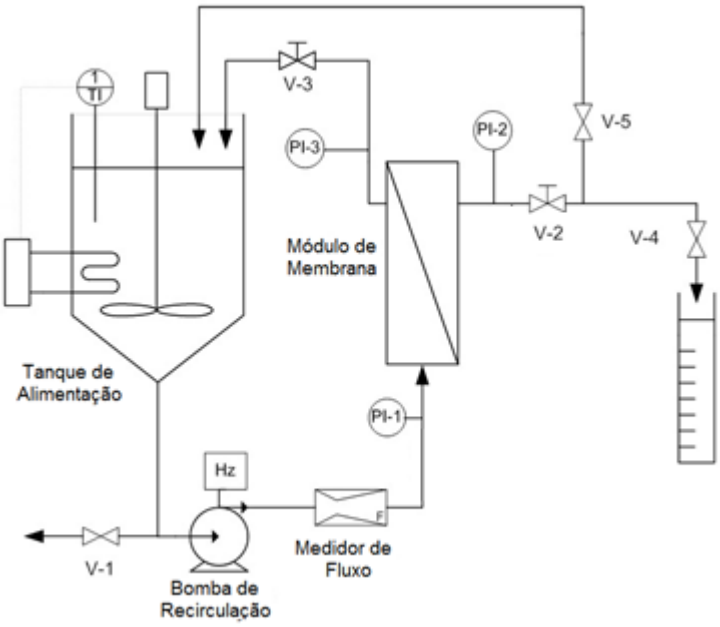


Figura 65 - Diagrama esquemático da unidade de permeação em escala de bancada disponibilizada pelo CEIT.

Figura 66 - Imagem da unidade de permeação em escala de bancada disponibilizada pelo CEIT.

A ΔP_{AM} era ajustada por meio da válvula V-2 (na linha de permeado) e era estimada por meio da diferença entre o valor médio fornecido por PI-1 e PI-3 e o valor indicado por PI-2.

Os resultados apresentados nas tabelas que compõe este apêndice representam medidas experimentais observadas nas distintas etapas experimentais. A média dos valores da concentração de óleos e graxas ($\hat{C}_{OG}$) e o coeficiente de variação desta media (C_V), definidos a seguir, referem-se aos valores observados na corrente de concentrado no início e no final do processo de permeação.

$$\hat{C}_{OG} = \frac{\sum C_{OG}}{n}$$

$$C_V = \frac{C_{OG}^{inicial} - C_{OG}^{final}}{C_{OG}^{inicial}}$$

O termo K_W reflete a permeabilidade hidráulica da membrana observada antes do início dos experimentos enquanto que o parâmetro J se refere ao fluxo de permeado obtido após determinado tempo de permeação (t).

❖ Etapa Experimental 1

Tabela 32 - Resultados da etapa experimental 1 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J)

Experimento	$\hat{C}_{OG}$ [(a)] (mg.L^{-1})	C_V	K_W (L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})	J (t=60min) (L.h^{-1}.m^{-2})
1	233	0,12	500	187
2	242	0,09	920	261
3	220	0,14	1398	191

* Condições operacionais: amostra R-01, FRV= 10, T= 25°C, ΔP_{AM}= 1,0bar, V_{EC} = 3,0 m.s^{-1}.
** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.
*** A concentração de óleos e graxas na corrente de permeado (C_{OG}^P) para todas as condições experimentais foi inferior a 5 mg.L^{-1} — amostra coletada após 30 min de permeação.
[(a)] Valor de referência da corrente de concentrado (2 coletas amostrais com intervalo de 60 min). A $\hat{C}_{OG}^A$ (referente a corrente de alimentação) não foi analisada analiticamente. No entanto, devido ao baixo grau de recuperação de água, pode-se inferir que $\hat{C}_{OG}^A \cong \hat{C}_{OG}^C$.

Tabela 33 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para membranas com diferentes tamanhos de poros (Experimentos 1, 2 e 3 da etapa experimental 1)

Tempo (min)	J ($L.h^{-1}.m^{-2}$) Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
0	490	910	1382
2	372	630	807
4	289	498	637
6	262	436	546
8	250	401	479
10	242	374	432
12	235	360	398
14	229	344	371
16	225	335	349
18	220	324	331
20	216	315	316
22	212	307	302
24	208	300	289
26	205	291	280
28	203	286	272
30	200	280	264
32	199	277	256
34	197	275	249
36	196	273	241
38	194	271	235
40	193	269	228
42	192	267	222
44	191	266	216
46	190	265	211
48	189	264	207
50	188	264	203
52	188	263	201
54	188	263	198
56	188	263	196
58	187	262	194
60	187	261	191

* Valores de J se referem aos resultados obtidos a partir de 3 experimentos independentes.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ e condições operacionais são referenciados na Tabela 32.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

❖ Etapa Experimental 2

Tabela 34 - Resultados da Etapa Experimental 2 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J)

Experimento	$\hat{C}_{OG}^{(a)}$ ($mg.L^{-1}$)	C_V	K_W ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)	J (t=2.304 min) ($L.h^{-1}.m^{-2}$)
1	193	0,11	867	301
2	211	0,09	823	311
3	204	0,11	807	255
4	199	0,08	853	274

* Condições operacionais: amostra R-01, FRV=10, T= 45°C, ΔP_{AM}= 1,5bar, V_{EC} = 3,0 $m.s^{-1}$.
** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.
*** A concentração de óleos e graxas na corrente de permeado (C_{OG}^P) para todas as condições experimentais foi inferior a 5 $mg.L^{-1}$ — amostra coletada após 30 min de permeação.
[(a)] Valor de referência da corrente de concentrado (2 coletas amostrais com intervalo de 60 min durante o processo de permeação). A $\hat{C}_{OG}^A$ (referente a corrente de alimentação) não foi analisada analiticamente. No entanto, devido ao baixo grau de recuperação de água, pode-se inferir que $\hat{C}_{OG}^A \cong \hat{C}_{OG}^C$.

❖ Etapa Experimental 3

Tabela 35 - Resultados da Etapa Experimental 3 ($\hat{C}_{OG}$, C_V K_W e J)

Experimento	$\hat{C}_{OG}^{(a)}$ (mg.L^{-1})	C_V	K_W (L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})	J (t=60min) (L.h^{-1}.m^{-2})
1	104	0,16	910	123
2	99	0,12	906	167
3	95	0,17	956	220
4	105	0,14	982	230
5	99	0,18	957	184
6	95	0,15	995	250
7	105	0,16	942	315
8	103	0,14	967	300
9	102	0,13	957	235
10	98	0,16	995	300
11	104	0,15	941	415
12	105	0,15	902	430
13	103	0,17	994	225
14	96	0,16	940	336
15	98	0,17	924	465
16	104	0,14	904	480
17	182	0,15	942	128
18	173	0,14	978	170
19	189	0,10	930	209
20	175	0,21	914	214
21	180	0,05	965	173
22	189	0,19	943	240
23	171	0,19	998	293
24	176	0,21	1003	291
25	184	0,15	1012	200
26	185	0,11	975	320
27	180	0,17	946	385
28	173	0,11	963	405
29	185	0,15	942	225
30	189	0,14	921	285
31	171	0,20	975	420
32	187	0,15	914	438
33	520	0,18	918	102
34	475	0,14	924	136
35	485	0,19	984	167
36	520	0,20	990	171
37	525	0,14	966	145
38	495	0,13	1014	180
39	520	0,17	970	229
40	490	0,15	956	238
41	515	0,14	967	160
42	480	0,18	1015	215
43	495	0,18	969	310
44	510	0,14	1011	305
45	525	0,13	1004	150
46	475	0,10	959	205
47	490	0,14	951	328
48	505	0,14	1027	320
49	1746	0,19	950	45
50	1764	0,12	996	75
51	1818	0,13	956	119
52	1872	0,14	984	128
53	1764	0,12	974	60
54	1782	0,13	961	100
55	1710	0,14	1027	158
56	1890	0,17	973	170
57	1782	0,13	995	80
58	1872	0,13	974	111
59	1710	0,17	984	222

... continuação

Experimento	$\hat{C}_{OG}$	C_V	K_W	J (t=60min)
60	1854	0,13	1086	227
61	1728	0,12	952	62
62	1872	0,18	939	135
63	1836	0,13	1004	215
64	1890	0,15	958	233

* Condições operacionais: amostras S-01, S-02, S-03 e S-04, FRV=1, T= 25°C. A V_{EC} e a ΔP_{AM} por serem variáveis são referenciadas nos experimentos listados nas tabelas 36 a 51.

** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

*** A concentração de óleos e graxas na corrente de permeado (C_{OG}^P) para todas as condições experimentias foi inferior a 5 $mg.L^{-1}$ — amostra coletada após 30 min de permeação.

[(a)] Valor de referência da corrente de concentrado (2 coletas amostrais com intervalo de 60 min durante o processo de permeação). A $\hat{C}_{OG}^A$ (referente a corrente de alimentação) não foi analisada analiticamente. No entanto, devido ao baixo grau de recuperação de água, pode-se inferir que $\hat{C}_{OG}^A \cong \hat{C}_{OG}^C$.

Tabela 36 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 1, 2, 3 e 4 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}-m^{-2}$)			
	Experimento 1 V_{EC}=0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 2 V_{EC}=1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 3 V_{EC}=2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 4 V_{EC}=3,0 $m.s^{-1}$
0	450	448	472	486
2	345	352	390	388
4	277	297	341	351
6	242	273	317	322
8	217	254	303	309
10	205	241	287	299
12	189	234	277	284
14	181	223	274	282
16	173	218	265	272
18	167	212	259	273
20	166	205	255	268
22	156	205	248	266
24	153	201	252	255
26	153	196	246	252
28	151	191	244	255
30	144	190	244	251
32	145	186	240	246
34	143	187	233	241
36	137	180	236	246
38	136	179	231	240
40	138	182	227	244
42	135	176	231	243
44	133	175	228	240
46	132	176	223	237
48	130	176	225	230
50	126	171	225	236
52	125	173	222	234
54	127	167	222	230
56	124	168	218	235
58	123	169	220	230
60	123	167	220	230

* ΔP_{AM}=0,5bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 37 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 5, 6, 7 e 8 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}-m^{-2}$)			
	Experimento 5 V_{EC}=0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 6 V_{EC}=1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 7 V_{EC}=2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 8 V_{EC}=3,0 $m.s^{-1}$
0	952	989	937	915
2	688	644	747	738
4	517	513	600	583
6	445	458	536	525
8	392	413	494	485
10	355	382	456	451
12	337	375	446	433
14	314	352	422	413
16	306	344	405	401
18	285	329	398	387
20	277	327	394	380
22	265	315	386	371
24	258	308	375	363
26	249	302	369	355
28	241	294	359	347
30	238	288	357	350
32	229	285	356	341
34	228	287	354	337
36	221	274	345	337
38	218	279	346	330
40	213	270	336	324
42	206	266	336	320
44	203	266	332	313
46	205	266	329	316
48	199	257	322	312
50	195	255	325	310
52	191	255	319	302
54	192	256	323	306
56	188	251	314	304
58	185	249	315	301
60	184	250	315	300

* ΔP_{AM}= 1,0bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 38 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 9, 10, 11 e 12 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}-m^{-2}$)			
	Experimento 9 V_{EC}=0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 10 V_{EC}=1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 11 V_{EC}=2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 12 V_{EC}=3,0 $m.s^{-1}$
0	1914	1989	1881	1803
2	1132	1058	1101	1141
4	832	782	881	909
6	686	668	760	789
8	578	566	693	722
10	519	502	650	662
12	493	490	624	636
14	457	451	599	604
16	438	437	564	603
18	406	424	557	572
20	396	418	548	558
22	371	407	535	547
24	356	396	514	545
26	352	379	516	520
28	337	368	502	509
30	326	359	503	517
32	314	360	496	496
34	315	358	490	490
36	297	341	485	492
38	296	346	477	479
40	282	337	459	479
42	277	329	467	460
44	270	330	451	455
46	269	328	444	466
48	258	313	442	457
50	252	313	447	449
52	245	313	428	443
54	246	312	436	443
56	240	299	425	442
58	233	303	423	440
60	234	300	425	430

* ΔP_{AM}= 2,0bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 39 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 13, 14, 15 e 16 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}.m^{-2}$)			
	Experimento 13 V_{EC} =0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 14 V_{EC} =1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 15 V_{EC} =2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 16 V_{EC} =3,0 $m.s^{-1}$
0	2982	2820	2771	2713
2	1447	1571	1646	1633
4	985	1167	1259	1242
6	813	1013	1110	1080
8	682	870	988	973
10	596	767	895	875
12	561	743	859	832
14	510	667	795	778
16	491	638	740	756
18	443	601	722	714
20	428	589	707	694
22	398	558	682	672
24	381	535	647	656
26	368	509	636	628
28	348	485	610	608
30	340	467	604	618
32	321	460	597	591
34	320	459	587	580
36	302	426	568	580
38	298	432	563	561
40	284	411	534	551
42	264	397	536	533
44	254	396	519	519
46	250	391	509	528
48	237	367	495	517
50	230	363	502	512
52	226	361	483	497
54	230	360	492	503
56	229	340	471	498
58	224	338	468	491
60	224	336	465	480

* ΔP_{AM}= 3,0bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 40 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 17, 18, 19 e 20 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}-m^{-2}$)			
	Experimento 17 V_{EC} =0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 18 V_{EC} =1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 19 V_{EC} =2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 20 V_{EC} =3,0 $m.s^{-1}$
0	471	489	465	457
2	351	359	361	349
4	288	301	318	318
6	257	277	295	292
8	233	256	282	280
10	220	243	268	271
12	203	236	259	258
14	194	225	256	256
16	184	220	248	247
18	178	213	243	249
20	176	207	238	244
22	167	207	232	242
24	163	203	235	233
26	165	198	232	232
28	160	194	230	232
30	158	191	226	231
32	152	192	223	225
34	149	187	225	227
36	145	186	221	222
38	143	183	219	226
40	144	180	217	224
42	142	179	218	224
44	142	179	217	219
46	139	177	217	219
48	139	176	214	220
50	134	177	212	215
52	133	175	215	217
54	130	174	212	214
56	129	171	211	218
58	131	171	209	215
60	128	170	209	214

* ΔP_{AM}= 0,5bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 41 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 21, 22, 23 e 24 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}-m^{-2}$)			
	Experimento 21 V_{EC} =0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 22 V_{EC} =1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 23 V_{EC} =2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 24 V_{EC} =3,0 $m.s^{-1}$
0	966	1014	970	956
2	818	863	888	853
4	577	662	690	681
6	480	560	615	577
8	436	494	555	531
10	389	449	517	496
12	362	419	481	471
14	330	400	455	440
16	311	375	443	428
18	292	360	421	417
20	284	342	406	402
22	264	338	389	392
24	255	327	389	372
26	255	315	377	366
28	244	305	371	361
30	239	298	358	355
32	227	296	351	341
34	220	286	349	341
36	213	283	339	331
38	213	273	333	333
40	202	275	325	330
42	203	265	324	323
44	194	267	316	322
46	190	262	320	308
48	194	258	315	308
50	188	252	312	306
52	187	250	306	304
54	180	251	302	293
56	177	245	303	293
58	177	239	294	296
60	173	240	293	291

* ΔP_{AM}= 1,0bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 42 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 25, 26, 27 e 28 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}-m^{-2}$)			
	Experimento 25 V_{EC} =0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 26 V_{EC} =1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 27 V_{EC} =2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 28 V_{EC} =3,0 $m.s^{-1}$
0	2024	1950	1892	1925
2	1622	1511	1236	1322
4	1090	1111	950	1020
6	871	933	818	877
8	736	825	740	780
10	640	737	677	729
12	558	693	627	688
14	509	646	609	632
16	469	608	567	622
18	453	571	556	586
20	421	540	539	568
22	401	518	516	554
24	379	500	505	532
26	357	476	488	525
28	331	470	471	516
30	317	454	473	490
32	304	441	452	494
34	300	420	449	482
36	281	417	437	477
38	281	403	439	460
40	269	388	429	459
42	253	387	418	448
44	255	375	421	431
46	245	363	412	431
48	231	363	403	426
50	224	353	409	410
52	226	340	399	410
54	217	327	391	413
56	203	330	384	414
58	200	327	392	400
60	200	320	385	405

* ΔP_{AM}= 2,0bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 43 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 29, 30, 31 e 32 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}.m^{-2}$)			
	Experimento 29 V_{EC}=0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 30 V_{EC}=1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 31 V_{EC}=2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 32 V_{EC}=3,0 $m.s^{-1}$
0	2827	2762	2924	2742
2	1813	1865	1811	1747
4	1339	1342	1317	1325
6	1055	1085	1092	1094
8	871	916	964	972
10	764	810	861	888
12	665	740	793	806
14	602	669	752	768
16	547	625	702	716
18	508	581	666	699
20	481	541	643	668
22	452	512	618	643
24	433	494	596	612
26	407	468	580	596
28	391	450	556	583
30	365	438	540	556
32	349	416	534	551
34	332	404	516	531
36	320	389	504	533
38	314	375	500	516
40	307	365	485	509
42	292	351	480	502
44	287	346	472	486
46	275	335	467	482
48	270	327	454	473
50	256	323	447	456
52	249	311	447	458
54	240	307	437	445
56	234	298	430	450
58	231	289	423	445
60	225	285	420	438

* ΔP_{AM}= 3,0bar, T=25°C.

**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.

*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 44 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 33, 34, 35 e 36 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}.m^{-2}$)			
	Experimento 33 V_{EC}=0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 34 V_{EC}=1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 35 V_{EC}=2,0 $m.s^{-1}$	Exeprimento 36 V_{EC}=3,0 $m.s^{-1}$
0	471	489	465	457
2	283	287	288	287
4	229	241	254	250
6	202	222	235	234
8	182	206	223	223
10	170	193	214	213
12	162	185	207	210
14	155	178	203	203
16	150	176	198	200
18	143	170	194	197
20	138	165	191	191
22	136	164	189	190
24	132	158	186	186
26	128	158	184	187
28	125	154	182	183
30	124	154	181	182
32	120	151	179	182
34	118	148	178	179
36	118	149	177	178
38	116	145	175	177
40	113	146	174	177
42	112	142	173	175
44	112	144	173	175
46	109	142	172	175
48	108	139	170	173
50	108	141	171	173
52	105	139	170	173
54	104	137	169	171
56	104	138	169	171
58	104	135	168	170
60	102	136	167	171

* ΔP_{AM}= 0,5bar, T=25°C.

**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.

*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 45 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 37, 38, 39 e 40 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}.m^{-2}$)			
	Experimento 37 V_{EC} =0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 38 V_{EC} =1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 39 V_{EC} =2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 40 V_{EC} =3,0 $m.s^{-1}$
0	965	943	998	1003
2	567	493	561	594
4	431	398	460	480
6	359	348	409	427
8	318	314	376	389
10	294	298	355	367
12	272	276	337	347
14	253	267	323	337
16	240	254	311	321
18	229	248	302	315
20	219	237	293	303
22	214	235	288	297
24	206	225	281	289
26	198	223	275	286
28	192	215	270	278
30	189	215	267	276
32	183	210	262	272
34	178	205	258	266
36	177	206	256	263
38	173	199	252	259
40	168	199	249	259
42	164	194	246	254
44	163	195	245	253
46	159	192	242	251
48	156	188	239	246
50	156	189	238	246
52	152	187	236	245
54	149	182	234	239
56	148	185	234	240
58	146	182	231	240
60	145	180	229	238

* ΔP_{AM}= 1,0bar, T=25°C.

**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.

*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 46 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes VEC (Experimentos 41, 42, 43 e 44 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}-m^{-2}$)			
	Experimento 41 V_{EC} =0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 42 V_{EC} =1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 43 V_{EC} =2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 44 V_{EC} =3,0 $m.s^{-1}$
0	2024	1950	1892	1925
2	1200	1029	1002	986
4	798	753	767	762
6	631	621	658	648
8	543	556	594	587
10	476	494	547	538
12	424	460	512	511
14	391	424	487	480
16	364	406	465	461
18	335	382	445	444
20	314	360	428	423
22	301	351	417	412
24	284	331	404	398
26	269	323	395	392
28	257	308	386	382
30	250	303	380	377
32	240	294	373	369
34	228	284	365	363
36	220	273	358	352
38	216	271	354	349
40	208	260	349	341
42	200	257	345	337
44	197	253	339	329
46	192	247	333	325
48	187	242	328	320
50	179	236	323	316
52	174	229	319	310
54	172	228	316	309
56	166	219	314	305
58	162	218	312	307
60	160	215	310	305

* ΔP_{AM}= 2,0bar, T=25°C.

**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.

*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 47 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 45, 46, 47 e 48 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}.m^{-2}$)			
	Experimento 45 V_{EC} =0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 46 V_{EC} =1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 47 V_{EC} =2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 48 V_{EC} =3,0 $m.s^{-1}$
0	2827	2762	2924	2742
2	1221	1344	1408	1310
4	889	965	1025	953
6	695	781	850	802
8	571	662	744	709
10	495	577	672	638
12	442	521	620	601
14	403	477	583	556
16	372	449	550	528
18	340	418	522	504
20	317	388	497	478
22	301	375	480	462
24	283	350	463	444
26	267	338	448	435
28	253	320	434	418
30	244	310	422	411
32	232	297	412	404
34	224	286	405	390
36	217	281	395	384
38	206	270	386	376
40	199	260	379	363
42	193	252	371	362
44	187	245	365	351
46	183	243	358	346
48	175	235	351	340
50	169	227	344	331
52	167	226	341	329
54	162	217	337	323
56	157	214	333	324
58	152	206	330	319
60	150	205	328	320

* ΔP_{AM}= 3,0bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 48 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 49, 50, 51 e 52 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}.m^{-2}$)			
	Experimento 49 V_{EC} =0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 50 V_{EC} =1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 51 V_{EC} =2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 52 V_{EC} =3,0 $m.s^{-1}$
0	471	471	471	471
2	280	279	311	323
4	210	218	260	267
6	176	192	232	242
8	150	170	215	224
10	133	153	200	209
12	123	143	190	204
14	114	134	184	192
16	107	131	176	187
18	98	123	169	181
20	92	115	164	172
22	90	114	161	170
24	84	107	156	163
26	78	105	152	164
28	75	100	148	157
30	74	101	146	155
32	69	97	144	154
34	66	92	140	149
36	66	93	139	147
38	63	88	136	144
40	60	89	135	144
42	58	84	131	141
44	57	86	131	139
46	54	84	130	139
48	52	80	126	134
50	52	82	127	134
52	49	80	124	135
54	48	76	123	130
56	48	78	122	130
58	47	74	120	127
60	45	75	119	128

* ΔP_{AM}= 0,5bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 49 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 53, 54, 55 e 56 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}.m^{-2}$)			
	Experimento 53 V_{EC} =0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 54 V_{EC} =1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 55 V_{EC} =2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 56 V_{EC} =3,0 $m.s^{-1}$
0	965	943	998	1003
2	613	562	634	658
4	435	424	492	505
6	341	350	419	433
8	287	300	373	383
10	256	276	343	353
12	227	244	317	325
14	202	231	297	311
16	184	211	280	290
18	170	202	267	281
20	157	187	254	264
22	150	183	246	256
24	140	169	236	245
26	129	165	228	241
28	122	154	220	230
30	118	154	215	227
32	109	146	208	221
34	103	138	203	212
36	102	139	199	208
38	96	129	194	202
40	90	129	190	202
42	85	121	185	194
44	84	123	182	193
46	79	118	179	190
48	74	112	174	183
50	74	114	173	183
52	69	110	169	181
54	66	104	165	173
56	64	107	165	174
58	61	103	161	173
60	60	100	158	170

* ΔP_{AM}= 1,0bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 50 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 57, 58, 59 e 60 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}-m^{-2}$)			
	Experimento 57 V_{EC}=0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 58 V_{EC}=1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 59 V_{EC}=2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 60 V_{EC}=3,0 $m.s^{-1}$
0	2024	1950	1892	1925
2	1584	1360	1112	1164
4	1005	937	812	857
6	765	734	672	701
8	638	634	590	618
10	540	539	529	550
12	465	487	484	512
14	416	432	452	471
16	377	404	423	444
18	336	368	398	420
20	305	334	376	392
22	285	319	362	376
24	261	289	345	356
26	239	276	333	349
28	221	253	322	334
30	211	246	314	327
32	196	232	304	316
34	180	217	294	308
36	167	200	284	293
38	160	197	280	288
40	150	180	273	278
42	138	176	267	271
44	133	168	260	261
46	126	160	253	256
48	118	152	245	248
50	108	143	239	243
52	101	133	234	235
54	97	131	231	233
56	88	117	227	227
58	83	115	225	229
60	80	111	222	227

* ΔP_{AM}= 2,0bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

Tabela 51 - Evolução do fluxo de permeado com o tempo de permeação para diferentes V_{EC} (Experimentos 61, 62, 63 e 64 da Etapa 3)

Tempo	J ($L.h^{-1}.m^{-2}$)			
	Experimento 61 V_{EC} =0,33 $m.s^{-1}$	Experimento 62 V_{EC} =1,0 $m.s^{-1}$	Experimento 63 V_{EC} =2,0 $m.s^{-1}$	Experimento 64 V_{EC} =3,0 $m.s^{-1}$
0	2827	2762	2924	2742
2	1717	1768	1644	1636
4	1204	1224	1139	1133
6	903	961	908	919
8	712	790	767	788
10	593	668	672	687
12	512	589	603	634
14	451	525	553	571
16	404	484	510	531
18	354	440	473	497
20	318	398	441	460
22	294	378	418	438
24	267	343	395	412
26	241	325	375	400
28	220	300	357	375
30	206	285	340	364
32	188	267	327	355
34	175	251	317	335
36	165	244	305	326
38	148	228	292	314
40	136	213	283	297
42	127	203	272	296
44	119	193	264	279
46	112	189	255	272
48	101	178	245	264
50	91	167	237	251
52	88	165	233	248
54	80	151	227	240
56	73	147	222	240
58	65	137	218	233
60	62	135	215	235

* ΔP_{AM}= 3,0bar, T=25°C.
**Valores de $\hat{C}_{OG}$ são referenciados na Tabela 35.
*** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

❖ Etapa Experimental 4

Tabela 52 - Resultados da Etapa Experimental 4 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J)

Experimento	$\hat{C}_{OG}$ [(a)] (mg.L^{-1})	C_V	K_W (L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})	J_F (t=60 min) (L.h^{-1}.m^{-2})
1	396	0,14	903	464
2	409	0,12	941	374
3	1376	0,15	913	252
4	1365	0,14	904	204
5	393	0,07	933	638
6	408	0,10	924	521
7	1443	0,10	906	359
8	1376	0,12	925	284
9	974	0,11	926	395
10	1025	0,09	907	323
11	1018	0,12	927	377
12	997	0,11	908	341
13	1021	0,09	918	362
14	1015	0,09	919	438
15	984	0,19	910	301
16	97	0,16	929	654
17	1966	0,17	911	280
18	992	0,21	921	214
19	1031	0,07	922	426

* Condições operacionais: FRV=1, ΔPAM= 2,0 bar, VEC = 2,0 m.s-1. Os valores de T são indicados na Tabela 13.

** Grau de recuperação de água observado ($R_A = R_A^{passagem}$) inferior a 5%.

*** A concentração de óleos e graxas na corrente de permeado (C_{OG}^P) para todas as condições experimentais foi inferior a 5 mg.L^{-1} — amostra coletada após 30 min de permeação.

[(a)] Valor de referência da corrente de concentrado (2 coletas amostrais com intervalo de 60 min durante o processo de permeação). A $\hat{C}_{OG}^A$ média na corrente de alimentação não foi analisada analiticamente. No entanto, devido ao baixo grau de recuperação de água, pode-se inferir que $\hat{C}_{OG}^A \cong \hat{C}_{OG}^C$.

❖ Etapa Experimental 5

Tabela 53 - Resultados da Etapa Experimental 5 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J)

Experimento	$\hat{C}_{OG}$ [(a)] (mg.L^{-1})	C_V	k_W (L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})	J (t=480 min) (L.h^{-1}.m^{-2})	J (t=1.440 min) (L.h^{-1}.m^{-2})
1 [(b)]	480	0,22	919	280	240
2 [(c)]	501	0,23	908	227	194
3 [(d)]	519	0,18	899	213	176

* A concentração de óleos e graxas na corrente de permeado para todas as condições experimentais foi inferior a 5 mg.L^{-1} — amostra coletada após 30 min de permeação.

** Condição de Operação: T=25°C; ΔP_{AM}= 2,0 bar; V_{EC}= 2,0 m.s^{-1}.

[(a)] Valor de referência da corrente de concentrado (4 coletas amostrais com intervalo de 8h durante o processo de permeação). A $\hat{C}_{OG}^A$ média na corrente de alimentação não foi analisada analiticamente. No entanto, devido ao baixo grau de recuperação de água, pode-se inferir que $\hat{C}_{OG}^A \cong \hat{C}_{OG}^C$.

[(b)] Amostra S-03, FRV=1.

[(c)] Amostra S-20, FRV=1.

[(d)] Amostra R-02, FRV=5.

❖ Etapa Experimental 6

Tabela 54 - Resultados da Etapa Experimental 6 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J)

Experimento	$\hat{C}_{OG}$ [(a)] (mg.L^{-1})	C_V	$\hat{C}_{OG}$ [(b)] (mg.L^{-1})	C_V	K_W (L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})	J (t=480 min) (L.h^{-1}.m^{-2})
1	495	0,12	95	0,08	636	181
2	465	0,11	95	0,05	695	225
3	491	0,15	104	0,06	672	268
4	499	0,16	99	0,09	649	305
5	505	0,12	105	0,11	642	320

*$R_A \cong$ 80%; FRV=1, T=25°C; ΔP_{AM}= 2,0 bar; V_{EC}= 2,0 m.s^{-1}.

** A concentração de óleos e graxas na corrente de permeado para todas as condições experimentais foi inferior a 5 mg.L^{-1} — valores observados em 3 amostras coletadas em intervalos de tempo de aproxidamente 4 h , durante a permeação, na corrente de permeado.

[(a)] Valores de concentração de óleos e graxas referem-se aos valores médios determinados analiticamente em 3 amostras coletadas em intervalos de tempo de aproxidamente 4 h , durante a permeação, na corrente de concentrado.

[(b)] Valores de concentração de óleos e graxas referem-se aos valores médios determinados analiticamente em 3 amostras coletadas em intervalos de tempo de aproxidamente 4 h , durante a permeação, na corrente de alimentação.

❖ Etapa Experimental 7

Tabela 55 - Resultados da Etapa Experimental 7 ($\hat{C}_{OG}$, C_V, K_W e J)

Experimento	$\hat{C}_{OG}$ [(a)] (mg.L^{-1})	C_V	$\hat{C}_{OG}$ [(b)] (mg.L^{-1})	C_V	K_W (L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1})	J (t=480 min) (L.h^{-1}.m^{-2})
1	482	0,20	96	0,14	650	217

*$R_A \cong$ 80%; T=25°C; ΔP_{AM}= 2,0bar; V_{EC}= 2,0m.s^{-1}.

** A concentração de óleos e graxas na corrente de permeado para todas as condições experimentais foi inferior a 5 mg.L^{-1} — valores observados em 6 amostras coletadas em intervalos de tempo de aproxidamente 20 h , durante a permeação, na corrente de permeado.

[(a)] Valores de concentração de óleos e graxas referem-se aos valores médios determinados analiticamente em 6 amostras coletadas em intervalos de tempo de 20 h, durante a permeação, na corrente de concentrado.

[(a)] Valores de concentração de óleos e graxas referem-se aos valores médios determinados analiticamente em 6 amostras coletadas em intervalos de tempo de 20 h, durante a permeação, na corrente de alimentação.

APÊNDICE I Resultados Estatísticos do Modelo Empírico (DCCR/MSR)

Os resultados dos experimentos planejados previamente apresentados na seção 4.3.4 (Tabela 22) foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para avaliar a construção de um modelo empírico para a descrição do processo —dados experimentais — (BOX *et al*., 1978). Para tal, os resultados foram analisados pelo Método de Superfície de Resposta (MSR). Este método consiste em uma técnica estatística muito úil para a análise de problemas nos quais a resposta é influenciada por várias variáveis e que permite a descrição de modelos lineares ou não.

Utilizando o programa Design Expert®8, avaliou-se primeiramente o tipo de modelo mais adequado para representar os dados medidos experimentalmente. Esta escolha foi baseada seguindo, em ordem de importância, os seguintes parâmetros:

1. Valor da distribuição de Fisher (F) para a soma dos quadrados;
2. Valor da distribuição de Fisher (F) para lack of fit;
3. Valor de R^2.

A Tabela 56 demonstra os valores obtidos com o programa Design Expert®8 para a análise de variância (ANOVA), utilizada para avaliar a adequação do modelo que descreve os dados experimentaias, segundo descrito por BOX *et al.* (1978).

Tabela 56 - Aplicação de ANOVA aos dados experimentais planejados pelo método de superfície de resposta

	Sequential	Lack of Fit	Adjusted	Predicted	
Source	p-value	p-value	R-Squared	R-Squared	
Linear	< 0.0001	0.1367	0.8640	0.8062	
2FI	0.6932	0.1042	0.8487	0.8193	
Quadratic	0.0001	1.0000	0.9768	0.9819	Suggested
Cubic	1.0000	0.9734	0.9583	0.9811	Aliased

Dentre os modelos testados, apenas o modelo que avalia 2 variáveis independentes apresentou o p-value acima de 0,05 para a soma dos quadrados, significando estar fora do intervalo de confiança de 95%.

Ao avaliarmos os testes de “Lack of Fit”, comparamos o erro residual com o “erro puro” a partir dos pontos feitos com repetição. Caso haja um Lack of Fit significativo, como é o caso do modelo proposto pelo autor, deve-se tomar um cuidado especial ao utilizar o modelo para previsão das respostas.

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^{k} \beta_j X_j + \sum_{j=1}^{k} \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i} \sum_{<j=2}^{k} \beta_{ij} X_i X_j + e_i \text{ , em que:} \qquad (A)$$

- Y = resposta;
- X_i e X_j = variáveis;
- β_0 = coeficiente constante;
- β_j = coeficiente de interação dos termos lineares;
- β_{jj} = coeficiente de interação dos termos quadráticos;
- β_{ij} = coeficiente de interação dos termos de segunda ordem;
- k = número de fatores estudados;
- e_i = erro.

Já o modelo cúbico aparece na Tabela 56 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** como aliased", não devendo, desta forma, ser utilizado.

A Tabela 57 mostra os dados obtidos com o programa Design Expert®8 antes da análise do p-value.

Tabela 57 - ANOVA para o modelo quadrático - MSR (antes da remoção de parâmetros não significativos) - software Design Expert® 8

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	2.770E+005	9	30775.31	85.27	< 0.0001	significant
A-Salinidade	*22996.93*	*1*	*22996.93*	*63.72*	*< 0.0001*	
B-TOG	*1.707E+005*	*1*	*1.707E+005*	*473.06*	*< 0.0001*	
C-Temperatura	*54729.97*	*1*	*54729.97*	*151.64*	*< 0.0001*	
AB	*882.00*	*1*	*882.00*	*2.44*	*0.1524*	
AC	*364.50*	*1*	*364.50*	*1.01*	*0.3412*	
BC	*2244.50*	*1*	*2244.50*	*6.22*	*0.0342*	
A^2	*157.20*	*1*	*157.20*	*0.44*	*0.5258*	
B^2	*19751.29*	*1*	*19751.29*	*54.72*	*< 0.0001*	
C^2	*2750.70*	*1*	*2750.70*	*7.62*	*0.0221*	
Residual	3248.34	9	360.93			
Lack of Fit	*1.14*	*5*	*0.23*	*2.796E-004*	*1.0000*	*not significant*
Pure Error	*3247.20*	*4*	*811.80*			
Cor Total	2.802E+005	18				

Pela análise da Tabela 57, observa-se que três parâmetros (AB, AC e A^2) apresentam valores de p-value maiores que 0,05, indicando que o termo não é significativo estatisticamente dentro do nível de confiança de 95%. Após a remoção dos parâmetros não significativos, obtém-se a Tabela 58, mostrada a seguir.

Tabela 58 - ANOVA para o modelo quadrático - MSR (após a remoção dos parâmetros não significativos)- software Design Expert® 8

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	2.756E+005	6	45929.01	118.47	< 0.0001	significant
A-Salinidade	*22996.93*	*1*	*22996.93*	*59.32*	*< 0.0001*	
B-TOG	*1.707E+005*	*1*	*1.707E+005*	*440.42*	*< 0.0001*	
C-Temperatura	*54729.97*	*1*	*54729.97*	*141.18*	*< 0.0001*	
BC	*2244.50*	*1*	*2244.50*	*5.79*	*0.0331*	
B^2	*19642.47*	*1*	*19642.47*	*50.67*	*< 0.0001*	
C^2	*2992.70*	*1*	*2992.70*	*7.72*	*0.0167*	
Residual	4652.04	12	387.67			
Lack of Fit	*1404.84*	*8*	*175.60*	*0.22*	*0.9685*	*not significant*
Pure Error	*3247.20*	*4*	*811.80*			
Cor Total	2.802E+005	18				

O valor de F igual a 118,47 mostra que o modelo é significativo estatisticamente, uma vez que a probabilidade para que o valor de F seja superior devido à algum ruído é inferior a 0,01%.

A Tabela 59 apresenta influências correspondentes às variáveis e as suas interações obtidas pelo Design Expert®8.

Tabela 59 - Influências dos parâmetros e interações

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	362.76	1	7.28	346.89	378.63	
A-Salinidade	-40.82	1	5.30	-52.37	-29.27	1.00
B-TOG	-111.22	1	5.30	-122.77	-99.67	1.00
C-Temperatura	62.97	1	5.30	51.42	74.52	1.00
BC	-16.45	1	6.84	-31.35	-1.55	1.00
B^2	37.38	1	5.25	25.94	48.82	1.01
C^2	-14.59	1	5.25	-26.03	-3.15	1.01

A Tabela 60 apresenta os desvios padrão e valores de R^2 gerados pelo modelo na análise fatorial completa com o auxílio do software Design Expert®8.

Tabela 60 - Dados estatísticos

Std. Dev.	19.69
Mean	379.32
C.V. %	5.19
PRESS	8323.07
R-Squared	0.9834
Adj R-Squared	0.9751
Pred R-Squared	0.9703
Adeq Precision	39.309

Observa-se na Tabela 60 que o valor R^2 foi de 0,9834 e o R^2 ajustado de 0,9751, indicando que o ajuste entre o que foi calculado e observado é razoável. O valor R^2 previsto pelo modelo também apresentou boa aproximação.

A regressão final do modelo, em termos de seus valores codificados pode ser expressa pela seguinte equação polinomial de segunda ordem:

$$
\begin{aligned}
\text{Fluxo (J)} = & \\
& +362{,}76 \\
& -40{,}82 * C_S \\
& -112{,}22 * C_{OG} \\
& +62{,}97 * T \\
& -16{,}45 * C_{OG}.T \\
& +37{,}38 * C_{OG}^{\ 2} \\
& -14{,}59 * T^2
\end{aligned}
$$

Em termos de fatores reais, o modelo que representa a relação entre a remoção de nitrogênio e as variáveis de processo pode ser expresso pela seguinte equação polinomial de segunda ordem:

$$
\begin{aligned}
\text{Fluxo (J)} = & \\
& +254{,}24851 \\
& 1{,}37295E\text{-}003 * C_s \\
& -0{,}30545 * C_{OG} \\
& +12{,}70035 * T \\
& -1{,}86111E\text{-}003 * C_{OG}.T \\
& +1{,}05730E\text{-}004 * C_{OG}^{\ 2} \\
& -0{,}066032 * T^2
\end{aligned}
$$

As dimensões de cada um dos vasos considerados, os quais são capazes de acomodar 91 elementos de membranas (19 canais e área superficial de permeação de 0,25 m^2), são apresentadas na Figura 67. Para este vaso, especificamente, a área total é de aproxidamente 23 m^2, sendo a massa estimado em 186 kg.

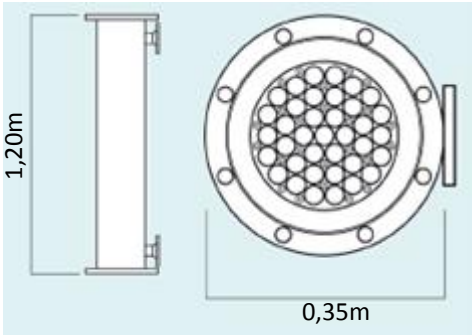


Figura 67 - Dimensões do módulo contendo 91 elementos de membranas.
(Fonte: Manual do sistema disponibilizado comercialmente pela empresa A)

A referida empresa comercializa comumente sistemas com configuração semelhante à demonstrada na Figura 68, ou seja, unidades que contém 10 vasos idênticos aos apresentados na Figura 67. Segundo o mesmo fabricante, estes sistemas pesam em torno de 7.900 kg e possuem aproxidamente 6 metros de comprimento, 2 metros de largura e 2,5 metros de altura, considerando-se bombas, vasos, tubulações e tanques para limpeza química e retrolavagem.

Figura 68 - Unidade industrial fabricada pela empresa A.
(Fonte: http://www.likuidnanotek.com/en/water-polishing/industrial-water-conditioning/reverse-osmosis-pre-reatment/)

Levando-se em consideração a vazão de efluente tratado, arbitrado no estudo em 1.500 $m^3.h^{-1}$, seriam necessários 25 sistemas semelhantes a este, de modo que a área total de permeação fosse equivalente a 5743 m^2 (Tabela 24). Dado o número elevado de sistemas e a área ocupada para instalação, optou-se por adotar

um sistema de maior escala, contendo um número superior de vasos, dispostos de maneira similar à empregada no sistema disponibilizado pela empresa B (Figura 69).

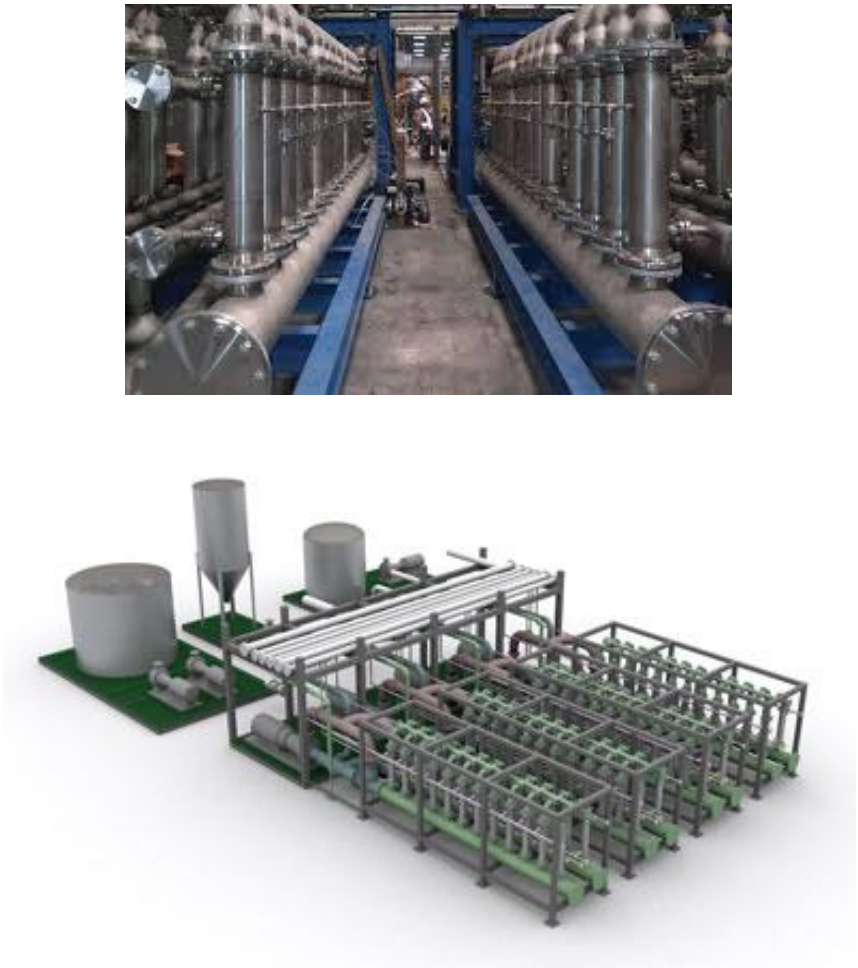


Figura 69 - Imagem e representação esquemática de uma unidade industrial fabricada pela empresa B.
(Fonte: http://technomaps.veoliawatertechnologies.com/ceramem/en/ceramem-markets-applications.htm)

Neste estudo a possiblidade de utilização de membranas cerâmicas monolíticas (Figura 21), as quais caracterizam-se por um elevado fator de empacotamento (razão entre área superficial de permeação e a área ocupada para instalação) em comparação às demais membranas multicanais, considerada no estudo (Figura 31). Valendo-se ainda da possilibidade de instalação de múltiplos elementos de membranas, com esta conformação, em um único vaso (Figura 70), a depender do desempenho de permeação, é bastante razoável considerar uma redução significativa na área requerida para instalação do sistema.

Figura 70 - Vasos contendo múltiplos elementos de membranas monolíticas de carbeto de silício fabricadas pela empresa C.

a) 19 elementos; b) 26 elementos; c) 90 elementos; d) 192 elementos.

(Fonte: Adaptado do catálogo da empresa PWN Technologies disponibilizado no website: http://pwntechnologies.com/portfolio-item/c-series/ http://usa.metawater.com/product/ceramic/pdf/CeramicMembraneFiltrationSystem.pdf)

Cada um dos elementos instalados no interior dos vasos demonstrados na Figura 70 possui 2.000 canais com 1,50 m de comprimento, totalizando 25 m^2 de área superficial de permeação. Contudo, para os equipamentos que possuem 19, 26, 90 e 192 elementos são estimadas áreas de permeação, respectivamente, iguais a 475, 650, 2.250 e 4.800 m^2.

Na Tabela 61 são listados os produtos químicos utilizados em sistemas convencionais de tratamento da água do mar visando à injeção.

Tabela 61 - Produtos químicos empregados para o tratamento de água do mar para injeção

Função do Produto Químico	Matéria Ativa	Concentração
Anti-incrustante para URS	Não divulgada pelos Fornecedores.	5 $mg.L^{-1}$.
Biocida de choque para URS	DBNPA (2-2-dibromo-3-nitrilopropionamida).	200 $mg.L^{-1}$ durante uma hora.
Sequestrante de cloro e/ou oxigênio dissolvido	Bissulfito de sódio não catalisado.	30 $mg.L^{-1}$ $mg.L^{-1}$.
Limpeza alcalina das membranas das unidades de remoção de sulfato	Sal EDTA; hidróxidos.	2%
Limpeza ácida das membranas das unidades de remoção de sulfato	Variável conforme o fornecedor podendo ser ácido cítrico, ácido fosfórico, etc.	1%.
Biocida para água de injeção	THPS [*tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium sulfate*].	300 $mg.L^{-1}$ durante uma hora, 2 vezes por semana.
Biodispersante para água de injeção	Sal Quaternário de Amônio (Cloreto de Benzalcônio).	10 $mg.L^{-1}$..
Sequestante de oxigênio para água de injeção	Bissulfito de Sódio sem catalisador.	20 $mg.L^{-1}$.

Fonte: Informações corporativas do projeto da plataforma P-X.

Nas figuras 71, 72 e 73 são ilustradas as curvas de produção de três distintas plataformas marítimas de produção de petróleo (P-Y, P-Z e P-W).

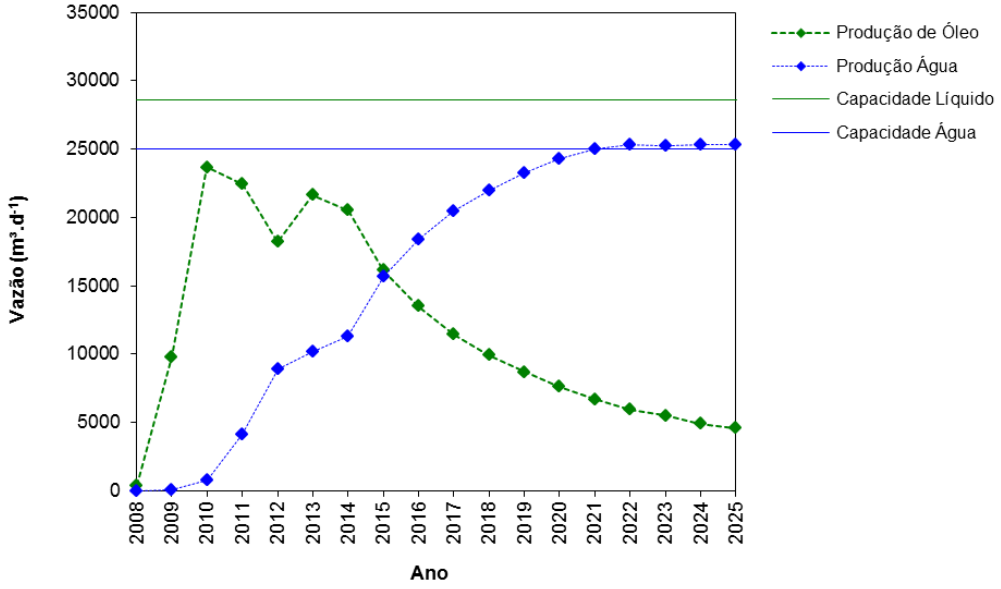


Figura 71 - Curva de produção da plataforma P-Y.

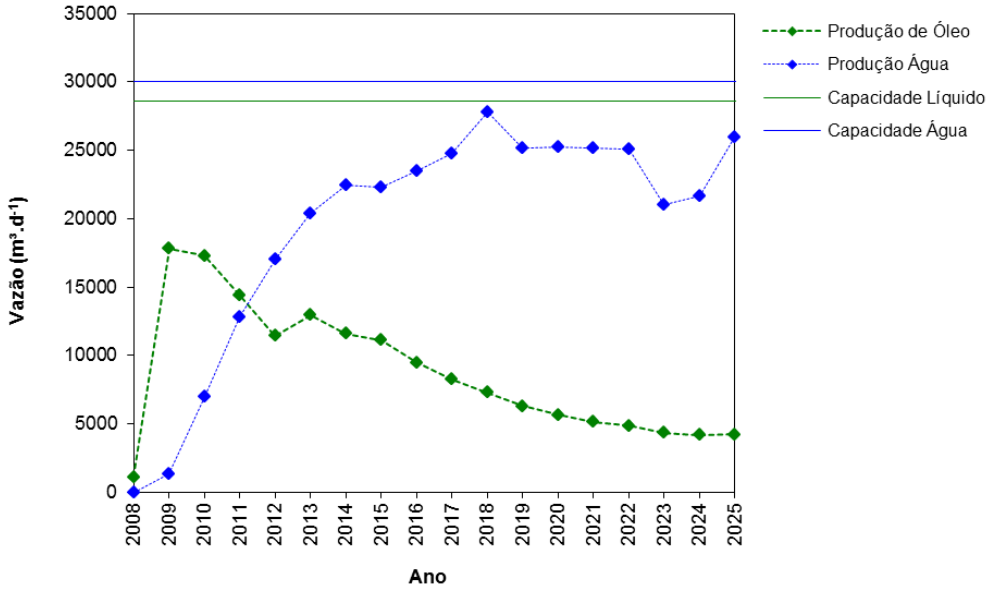


Figura 72 - Curva de produção da plataforma P-Z.

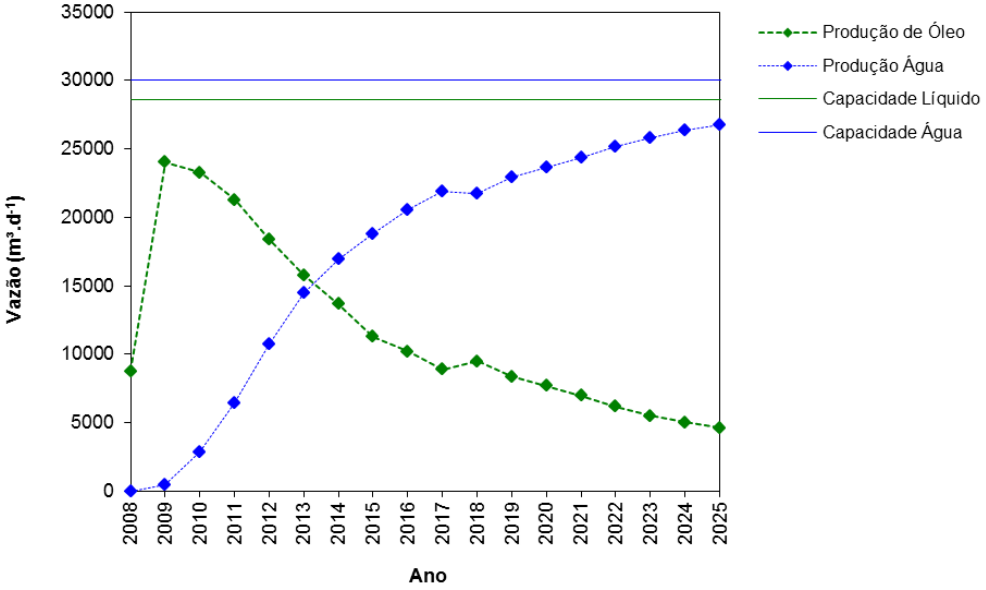


Figura 73 - Curva de produção da plataforma P-W.