UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUIMICA

TAÍS NENO DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS À NANOFILTRAÇÃO EM UNIDADES REMOVEDORAS DE SULFATO DA ÁGUA DO MAR

RIO DE JANEIRO
2018

Taís Neno dos Santos

AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS À NANOFILTRAÇÃO EM UNIDADES REMOVEDORAS DE SULFATO DA ÁGUA DO MAR

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

Orientadora: Lídia Yokoyama.

Rio de Janeiro

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP – Catalogação na Publicação

NENO DOS SANTO, TAÍS

N237a AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS À NANOFILTRAÇÃO EM UNIDADES REMOVEDORAS DE SULFATO DA ÁGUA DO MAR / TAÍS NENO DOS SANTOS. - - RIO DE JANEIRO, 2018.

179 f.

Orientador: LÍDIA YOKOYAMA.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. ÁGUA DO MAR. 2. MEMBRANA. 3. NANOFILTRAÇÃO. 4.PRÉ-TRATAMENTOS. 5. UNIDADE REMOVEDORA DE SULFATO. I. YOKOYAMA, LÍDIA, orient. II. Título

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) aluno(a)

FOLHA DE APROVAÇÃO

TAÍS NENO DOS SANTOS

AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS À NANOFILTRAÇÃO EM UNIDADES REMOVEDORAS DE SULFATO DA ÁGUA DO MAR

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

Rio de Janeiro, 07 de Fevereiro de 2018.

Aprovada por:

Prof. Lídia Yokoyama, D.Sc. - Orientadora, Escola de Química/UFRJ

Prof. Magali Christe Cammarota, D.Sc. - Escola de Química/UFRJ

Francisca Ferreira do Rosário, D.Sc. - Cenpes/Petrobras

Prof. Marco Antônio Gaya de Figueiredo, D.Sc. - UERJ

Rosane Alves Fontes, D.Sc. - Cenpes/Petrobras

Rio de Janeiro

2018

DEDICATÓRIA

Dedico esta Tese de Doutorado a minha filha, Sofia dos Santos Alvim, minha inspiração para nunca desistir dos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado força, coragem e inspirações para realização deste trabalho.

A minha orientadora Lídia Yokoyama, pelo incentivo, apoio, orientação, confiança, dedicação, inspiração e amizade.

A meu esposo, Felipe Batista Alvim, pelos cuidados, carinho, paciência, compressão e por me ajudar tecnicamente também.

Aos meus pais, Edson Crespo e Zenir Neno, por acreditarem em mim, pelo carinho, apoio, amizade e incentivo.

A minha filha, Sofia dos Santos Alvim, por ter chegado em minha vida no meio do doutorado, fazendo desse estudo ainda mais importante. O amor que ela me oferecia foi estimulador em muitos momentos difíceis, e me fez não desistir, sendo possível a conclusão deste trabalho.

A minha sogra, Cássia Batista Alvim, pelo carinho e por cuidar da minha filha enquanto eu trabalhava e estudava.

Ao meu sogro Reinaldo Batista Alvim, pelo carinho e ajuda nas aberturas dos módulos de filtração para retirada das membranas.

Aos amigos do Laboratório de Tecnologia de Incrustação, Stefan e Felipe, pela grande ajuda na etapa de construção da unidade de bancada utilizada nos experimentos desta tese;

Ao corpo técnico do Laboratório de Tecnologia de Incrustação, Alan, Alexandre, Davi, Jefferson e Leonardo, pelo apoio técnico e amizade.

A todos integrantes e colegas de trabalho do Grupo de Incrustação e ao gerente Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira (Cenpes/Petrobras/PDEP/TEE), pela oportunidade de conciliar trabalho e tese.

As queridas coordenadoras Maria Carmen e Francisca por participarem mais uma vez da minha trajetória profissional.

Ao amigo Gustavo Lage, pela amizade, ajuda técnica e pela contribuição com sua experiência *offshore* em Unidades Removedoras de Sulfato.

A banca examinadora, pela participação e contribuição.

A Escola de Química/UFRJ, por ter me oferecido excelentes professores e ensinamentos, desde a graduação até o doutorado.

RESUMO

SANTOS, Taís Neno dos. **AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS À NANOFILTRAÇÃO EM UNIDADES REMOVEDORAS DE SULFATO DA ÁGUA DO MAR**. Orientadora: Lídia Yokoyama. Rio de Janeiro. UFRJ / Escola de Química, 2018. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos).

O processo de remoção dos íons sulfato da água do mar é realizado por Unidades Removedoras de Sulfato (URS) *offshore* para reduzir o risco de incrustações de sulfato durante a recuperação secundária de petróleo. Esse processo ocorre por nanofiltração e na superfície das membranas de nanofiltração há o risco de formação de sulfato de cálcio devido as característica da iônica água do mar e condições do módulo de permeação de nanofiltração. Para otimizar o processo de nanofiltração é realizado o pré-tratamento nas URS, que usualmente é feito por filtros cartuchos. Porém, este tipo de pré-tratamente apresenta algumas limitações como alto risco de entupimentos por ação dos materiais retidos, altos custos de manutenção e operação, necessidade de limpezas químicas periódicas e frequente troca dos cartuchos. Nesta pesquisa, a microfiltração foi avaliada como método alternativo ao pré-tratamento, em comparação aos filtros cartuchos para as URS. A avaliação foi feita, principalmente, em relação a formação de precipitado na superfície da membrana de nanofiltração. Os principais ensaios realizados envolveram a permeação da água do mar num sistema de bancada de nanofiltração sem e com os pré-tratamentos envolvidos. Os parâmetros monitorados foram fluxo de permeado em função do tempo, análise morfológica do precipitado formado na superfície da membrana de nanofiltração e análise da água do mar antes e após a nanofiltração. Dentre os ensaios realizados o que mais se destacou foi o que usou a microfiltração como pré-tratamento e com dosagem de químicos (inibidor de incrustação e biocida). Com tais resultados a microfiltração pode ser considerada como uma boa opção ao pré-tratamento nas URS. Isso foi confirmado pela consulta técnico-econômica realizada por duas empresas atuantes na área de membranas que afirmaram que a microfiltração apresenta alto CAPEX e baixo OPEX, devido a redução da frequência das limpezas e aumento da vida útil das membranas de nanofiltração, principalmente.

Palavras-Chave: Água do Mar, Membrana, Nanofiltração, Pré-tratamento, Unidade Removedora de Sulfato.

ABSTRACT

SANTOS, Taís Neno dos. **AVALIAÇÃO DE PRÉ-TRATAMENTOS À NANOFILTRAÇÃO EM UNIDADES REOVEDORAS DE SULFATO DA ÁGUA DO MAR**. Orientadora: Lídia Yokoyama. Rio de Janeiro. UFRJ / Escola de Química, 2017. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos).

The sulfate removal process of the seawater is carried out by offshore Sulphate Removal Units (SRU) to reduce the risk of scale sulfate during the oil secondary recovery. This process occurs by nanofiltration and on the nanofiltration membrane surface there is the risk of calcium sulfate formation because the ionic characteristics of the seawater and the permeation module conditions. To optimize the nanofiltration process, pretreatment in the URS is carried out, which is usually done by cartridge filters. However, this type of pretreatment has some limitations such as high risk of clogging of the retained materials, high maintenance and operation costs, need for periodic chemical cleaning and frequent cartridge replacement. In this research, the microfiltration was evaluated as an alternative method to pretreatment, in comparison to cartridge filters for URS. The evaluation was done mainly in relation to the formation of calcium surface on nanofiltration membrane surface. The main assays involved the permeation of seawater in nanofiltration system without and with the pretreatments involved. The permeate flow with the time, morphological analysis of precipitate formed on the nanofiltration membrane surface and analysis of seawater before and after nanofiltration were monitored. Among the assays carried out, the one that stood out the most was the one that used the microfiltration as pretreatment and with chemical dosage (scale inhibitor and biocide). With such results the microfiltration can be considered as a good option to the pretreatment in the URS. This was confirmed by the technical-economical consultation carried out by two companies operating in the area of membranes that confirmed that the microfiltration showed high CAPEX and low OPEX, due to the reduction of frequency of cleaning and increase of the useful life of the nanofiltration membranes, mainly.

***Keywords**: Membrane, Nanofiltration, Pretreatment, Seawater, Sulfate Remover Units.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção de petróleo via recuperação secundária (convencional), com uso de água do mar como água de injeção 7

Figura 2: Incrustações formadas em tubulações da produção do petróleo 9

Figura 3: Etapas no processo de formação de incrustação e parâmetros influenciadores 10

Figura 4: Etapas para formação das incrustações (nucleação e crescimento dos cristais) 11

Figura 5: Formação de incrustação com presença de sulfato de bário 12

Figura 6: Aspecto visual, localização e principal parte integrante das Unidades Removedoras de Sulfato *offshore* 18

Figura 7: Panorama mundial de operação das Unidades Removedoras de Sulfato *offshore*, de 1998 a 2007 (17 URS), destacadas em preto as nacionais 19

Figura 8: Panorama mundial de operação das Unidades Removedoras de Sulfato offshore, de 1998 a 2011 (38 URS), destacadas em preto as nacionais 20

Figura 9: Capacidade acumulativa de água injetada, destacando as fases de desenvolvimento e aplicações (internacional e nacional) das URS de 1988 até 2012 21

Figura 10: Etapas do processo de dessulfatação da água de injeção (água do mar) na URS 22

Figura 11: Configuração 2:1 de um pacote presente na etapa de nanofiltração, com especificação dos percentuais para cada corrente dos bancos do 1º e 2º estágio 24

Figura 12: Vasos de pressão arranjados e módulos de permeação que os compõe 25

Figura 13: Processos de separação por membranas, com uso de gradiente de pressão como força motriz, e suas especificações 26

Figura 14: Faixa de transição entre a ultrafiltração e a osmose inversa, especifica região para nanofiltração 26

Figura 15: Mecanismo de transporte da nanofiltração situado na região de transição entre o da ultrafiltração e o da osmose inversa 30

Figura 16: Representação esquemática do mecanismo de transporte, via convecção, em membranas porosas (específico da ultrafiltração) 31

Figura 17: Esquema do mecanismo de transporte via sorção-difusão, em membranas densas (especifico a osmose inversa) 32

Figura 18: Aspecto visual e estrutural dos módulos de permeação que constituem as URS 34

Figura 19: Composição e especificação das camadas formadoras da membrana que compõe os módulos de permeação para a nanofiltração, presentes nas URS 36

Figura 20: Definição da estrutura da membrana que compõe o módulo de permeação presentes nas URS, por microscopia eletrônica por varredura (MEV) 37

Figura 21: Possíveis tipo de filtrações através de membranas, sendo o tangencial (b) especifico do que ocorre nos módulos de permeação de nanofiltração presentes nas URS 37

Figura 22: Membranas de nanofiltração presentes nos módulos de permeação das URS, com superfície carregada negativamente 38

Figura 23: Retenção dos íons pela membrana de nanofiltração, contendo filme fino de poliamida aromática (com superfície carregada negativamente) 39

Figura 24: Representação do efeito *Donnan* para membranas carregadas negativamente, como as membranas de nanofiltração presentes nas URS 40

Figura 25: Fenômeno de polarização da concentração, ocorrente nos processos de separação por membranas, assim como na nanofiltração 42

Figura 26: Danos causados por precipitação inorgânica e biológica em um módulo de permeação (nanofiltração) removido de uma URS *offshore* em operação 46

Figura 27: Danos na SR-90 apresentados na literatura (30a e 30b) e danos comprovados após análise por microscopia eletrônica por varredura (aumento de 800x) do mesmo tipo de membrana, retirada de URS real (30a e 30b) 47

Figura 28: Presença de precipitados inorgânicos por microscopia eletrônica por varredura (aumento de 1000x) da membrana de nanofiltração 47

Figura 29: Resistências a transferência de massa em processos de separação por membranas, provocadas por incrustações e polarização da concentração 49

Figura 30: Efeito de polarização da concentração e formação de *fouling* nos processos de separação por membrana (ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração e osmose inversa) 50

Figura 31: Aspecto visual dos filtros cartuchos usados na filtração fina do pré-tratamento a nanofiltração nas URS (5 μm absoluto) 54

Figura 32: Dois tipos de carcaça ou vaso de pressão para acomodação dos filtros cartucho usados no pré-tratamento a nanofiltração nas URS 55

Figura 33: Tipos de polímeros que podem ser base das membranas de fibra oca de ultrafiltração (fluoreto de polivinilideno ou poliéter sulfona) e de microfiltração (poliimida) 57

Figura 34: Microscopias eletrônicas por varredura da membrana de fibra oca de poliimida, usada para microfiltração 58

Figura 35: Elemento filtrante ou filtro cartucho (a esquerda), fornecido pela Pentair, e vaso (a direita) para acomodação do filtro cartucho, utilizado nos ensaios estáticos e dinâmicos 71

Figura 36: Dimensões do vaso do sistema de filtração por filtro cartucho, considerado no pré-tratamento convencional 72

Figura 37: Módulo de permeação para microfiltração constituídos por fibras ocas, fornecido pela PAM Membranas Seletivas, utilizado nos ensaios dinâmicos 73

Figura 38: Aspecto visual das fibras ocas presentes nos módulos para microfiltração PAM0136, fabricados pela PAM Membranas Seletivas e utilizado nos experimentos desta tese 74

Figura 39: Membranas de microfiltração, planas e circulares, de ésteres de celulose, fornecida pela *Millipore*, utilizado nos ensaios estáticos 74

Figura 40: Módulo de permeação para nanofiltração, de formato espiral, fornecido pela *AMI Membranes*, utilizado nos ensaios dinâmicos 75

Figura 41: Esquemas de filtrações envolvendo pré-tratamento (filtro cartucho ou microfiltração) em sequência do tratamento (nanofiltração), para realização dos experimentos dinâmicos 78

Figura 42: Sistema de filtração com filtro cartucho, fornecido pela *Pentair*, utilizado nos ensaios estáticos e dinâmicos como pré-tratamento a nanofiltração 79

Figura 43: Sistema de microfiltração com destaque a membrana utilizada, fornecida pela *Millipore/ Merck*, utilizado nos ensaios estáticos 80

Figura 44: Sistema de microfiltração com módulo de fibras ocas, fornecido pela PAM Membranas Seletivas, utilizado nos ensaios dinâmicos como pré-tratamento a nanofiltração 81

Figura 45: Unidade de bancada para fluxo contínuo de água do mar em módulo de permeação para nanofiltração, com temperatura e pressão controladas (partes integrantes I) 82

Figura 46: Unidade de bancada para fluxo contínuo de água do mar em módulo de permeação para nanofiltração, com temperatura e pressão controladas (partes integrantes II) 82

Figura 47: Abertura do módulo de nanofiltração de uma URS para caracterização do material sólido depositado (a) e separação das folhas de membranas (b) 87

Figura 48: Sistema para realização dos ensaios para avaliação da interação química entre produtos químicos e o fluido aquoso AMS_ESM, a 25°C por até 24 horas 93

Figura 49: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas na praia oceânica de Camboinhas, região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 07/07/2013 104

Figura 50: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas na praia de Charitas, região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 07/07/2013 105

Figura 51: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas na praia de São Francisco, região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 07/07/2013 106

Figura 52: Comparação entre as composições iônicas médias, das amostras de NAM_A, coletadas nas três diferentes praias de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 31/07/2013 107

Figura 53: Comparação entre as composições iônicas médias, das amostras de NAM_A, coletadas nas três praias de Niterói, com a AM_A 112

Figura 54: Módulo de permeação composto por membranas de nanofiltração, removido da URS *offshore*, para autópsia e caracterização do precipitado formado 118

Figura 55: Processo de abertura do módulo de permeação removido da URS *offshore*, em operação na Bacia de Campos, para coleta do material depositado em seu interior 119

Figura 56: Material precipitado e depositado na superfície da membrana de nanofiltração do módulo de permeação removido da URS operante na Bacia de Campos, Brasil 119

Figura 57: Micrografias da superfície das membranas do envelope de número 20 contendo precipitação. (a): regiões com ausência da camada seletiva, (b): aspecto irregular da camada seletiva, (c) e (d): precipitações formadas na superfície das membranas 120

Figura 58: Análise de MEV-EDS, DRX e FRX para precipitação formada na superfície das membranas do envelope número 10, presente no módulo de permeação da URS removido 121

Figura 59: Análise de MEV-EDS, DRX e FRX para precipitação formada na superfície das membranas do envelope número 20, presente no módulo de permeação da URS que foi removido 121

Figura 60: Análise de MEV-EDS, DRX e FRX para precipitação formada na superfície das membranas do envelope número 30, presente no módulo de permeação da URS que foi removido 122

Figura 61: Cinética da reação de precipitação de $CaSO_4$, com NAM_A (água do mar coletada na praia de São Francisco) sem e com os dois pré-tratamentos, filtros cartucho e microfiltração 123

Figura 62: Cinética de reação de precipitação do $CaSO_4$, com amostra NAM_ESM (água do mar coletada na praia de São Francisco, com composição iônica ajustada), sem e com os dois pré-tratamentos, filtros cartucho e microfiltração 124

Figura 63: Caracterização média considerando as amostras dos precipitados formados nos ensaios de nanofiltração com amostra NAM_ESM sem pré-tratamento, após filtro cartucho e após microfiltração 125

Figura 64: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor de incrustação I1 (Fosfonato) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste 127

Figura 65: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor I2 (EDTA tetrasódico) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste 128

Figura 66: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor I3 (ácido de [nitrilotris(metileno)] fosfônico) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste 128

Figura 67: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor I4 (DETA-fosfonato) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste 129

Figura 69: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor I5 (fosfonato em KCl) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste 129

Figura 69: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor I6 (ácido amino fosfônico) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste 130

Figura 70: Micrografia e análise elementar da superfície da folha de membrana número 5, do módulo de nanofiltração M-N2514A9, antes deste ser utilizado no ensaio dinâmico, por MEV-EDS 132

Figura 71: Micrografia e análise elementar da superfície da folha de membrana número 5, do módulo de nanofiltração M-N2514A9, antes deste ser utilizado no ensaio dinâmico 133

Figura 72: Permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração M-N2514A9 usada no ensaio com permeação da amostra NAM_A, sem pré-tratamento, a 25 °C 134

Figura 73: Permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração M-N2514A9 usada no ensaio com permeação da amostra NAM_A, após filtros cartuchos, a 25 °C 134

Figura 74: Permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração M-N2514A9 usada no ensaio com permeação da amostra NAM_A, após microfiltração, a 25 °C 135

Figura 75: Permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração M-N2514A9 usada no ensaio com permeação da amostra NAM_A, após microfiltração com dosagem de 5 mg/L de inibidor de incrustação e 300 mg/L de biocida produtos, a 25 °C 135

Figura 76: Fluxo volumétrico de permeado, para os ensaios dinâmicos realizados na unidade de nanofiltracão com a amostra NAM_A, sem e com os diferentes pré-tratamentos 136

Figura 77: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, sem pré-tratamento (envelope número 1) 140

Figura 78: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, sem pré-tratamento (folha número 10) 141

Figura 79: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de filtros cartucho (folha número 1) 142

Figura 80: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de filtros cartucho (folha número 10) 143

Figura 81: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de microfiltração (folha número 1) 144

Figura 82: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de microfiltração (folha número 10) 145

Figura 83: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de microfiltração e dosagem de 5 mg/L de I5 e 300 mg/L de B1 (folha número 01) 146

Figura 84: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de microfiltração e dosagem de 5 mg/L de I5 e 300 mg/L de B1 (folha número 10) 147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais parâmetros que influenciam na formação das incrustações de sulfato e carbonato 14

Tabela 2: Processos de separação por membranas e suas faixas de gradiente de pressão e tipos de membranas 29

Tabela 3: Propriedades de dois módulos de permeação para nanofiltração, atualmente em algumas URS em operação (SR90-440i *da FilmTec* Membranes e NANO SW-MAX da *Hydranautics*) 35

Tabela 4: Coeficientes de difusão para os principais íons presentes na água do mar (fluido de alimentação das membranas de nanofiltração presentes nas URS) 45

Tabela 5: Composição iônica estimada para água do mar localizada na superfície da membrana de nanofiltração presente nas URS 45

Tabela 6: Condições das amostragens para a seleção do fluido aquoso a ser utilizado nos ensaios experimentais desta pesquisa 64

Tabela 7: Monitoramento da AM_AR coletada de uma URS *offshore* real, operante na Bacia de Campos, durante um ano, a cada dois mêses 66

Tabela 8: Descrição e identificação dos diferentes fluidos aquosos utilizados especificamente nos experimentos desta tese de doutorado 69

Tabela 9: Especificações das membranas de microfiltração e nanofiltração e do filtro cartucho usados nos ensaios 70

Tabela 10: Especificações do elemento filtrante utilizado nos experimentos desta tese, simulando a filtração fina do pré-tratamento nas URS (filtros cartucho) 72

Tabela 11: Propriedades dos módulos de permeação de nanofiltração SR90-440i (da *FilmTec Membranes*) e M-N2514A9 (da *AMI Membranes*), utilizado nos ensaios desta tese 76

Tabela 12: Parâmetro operacional limite de pressão específico aos diferentes processos de separação por membrana, envolvidos no pré-tratamento das URS 83

Tabela 13: Condições das URS consideradas para as simulações termodinâmicas realizadas 86

Tabela 14: Condições dos ensaios de cinética de precipitação para $CaSO_4$ avaliadas considerando os principais senários das URS *offshore* 89

Tabela 15: Especificação dos produtos avaliados 91

Tabela 16: Condições dos ensaios, isolados e combinados com biocida, para definição da faixa de dosagem permitida dos produtos químicos na AMS_ESM 94

Tabela 17: Condições dos ensaios (combinados e isolados) para avaliação dos inibidores de incrustação, na AMS-ESM 95

Tabela 18: Condições avaliadas nos ensaios dinâmicos com permeação da NAM_A no módulo de nanofiltração (a 25 °C e 10 bar), sem e com pré-tratamentos (a 25 °C e 2 bar) 97

Tabela 19: Parâmetros aferidos para as caracterizações dos fluidos aquosos (alimentação e permeado da nanofiltração) e morfológica e elementares da superfície da membrana de nanofiltração, antes e após ensaios dinâmicos 100

Tabela 20: Condições das unidades de microfiltração de cinco empresa contribuintes da consulta técnico-econômica realizada entre microfiltração e filtração por filtros cartucho 101

Tabela 21: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas na praia oceânica de Camboinhas, região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 07/07/2013 103

Tabela 22: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas na praia de Charitas, situada na Baia da Guanabara, na região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 31/07/2013 104

Tabela 23: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas nas praias de São Francisco, situada na Baia da Guanabara, na região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 31/07/2013 105

Tabela 24: Composições iônicas médias, das amostras de NAM_A, coletadas nas três diferentes praias de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 31/07/2013 107

Tabela 25: Composições iônicas das nove primeiras amostragens realizadas da AM_A, da URS *offshore*, operante na Bacia de Campos, de 30/07/2012 a 03/12/2012 109

Tabela 26: Composições iônicas das nove últimas amostragens realizadas da AM_A, da URS *offshore*, operante na Bacia de Campos, de 05/02/2013 a 02/08/2013 110

Tabela 27: Composições iônicas médias, das 18 amostragens realizadas da AM_A, da URS *offshore*, operante na Bacia de Campos, de 30/07/2012 a 02/08/2013 111

Tabela 28: Composições iônicas médias, das 18 amostragens realizadas das AM_A, AM_P e AM_C, coletadas na URS *offshore* da Bacia de Campos, durante um ano, no período de 30/07/2012 a 02/08/2013 113

Tabela 29: Composição iônica estimada para a AMS-ESM (superfície da membrana de nanofiltração) 114

Tabela 30: Composições iônicas dos fluidos aquosos NAM_A, ASM_ESM, NAM_ESM e as correções feitas para que a composição da NAM_A se tornasse a da AMS_ESM 115

Tabela 31: Composições iônicas dos diferentes fluidos aquosos utilizados nesta tese, assim como suas descrições 116

Tabela 32: Valores de massa precipitada, índice de saturação e tipo de precipitação formada, gerados das simulações termodinâmicas realizadas para cada condição da URS 117

Tabela 33: Turbidez e pH da AMS_ESM com os inibidores de incrustação, na presença e ausência do biocida, em diferentes concentrações, a 25°C após 24 horas 126

Tabela 34: Composições iônicas da NAM_A durante ensaios dinâmicos após nanofiltração sem e com pré-tratamentos, a 25°C e 10 bar na nanofiltração 138

Tabela 35: Principais elementos formadores dos precipitados formados nos ensaios dinâmicos, na membrana M-N2514A9, após 6 horas de permeação da amostra de água do mar NAM_A 148

Tabela 36: Principais custos envolvidos no pré-tratamento (etapa de filtração fina) a nanofiltração nas URS (filtração por filtros cartuchos e microfiltração) 151

Tabela 37: Condições da URS considerada na pesquisa da empresa Francesa, com descrição tanto do tratamento como dos pré-tratamentos, convencional ou alternativo 152

Tabela 38: OPEX para os dois pré-tratamento da URS, segundo empresa Francesa 152

Tabela 39: Custo anual de perda de produção versus água injetada: taxa de recuperação de óleo, para os dois pré-tratamentos da URS, cartucho e microfiltração, segundo empresa Francesa 153

Tabela 40: Custos operacionais do sistema de filtro cartucho e microfiltração como pré-tratamento em URS, segundo empresa Espanhola 155

LISTA DE SIGLAS

A:	Área de permeação da membrana, m^2
aA:	Atividade do ânion A
aC:	Atividade do cátion C
AF:	Água da formação
AI:	Água de injeção
AM:	Água do mar
AM_A:	Água do Mar como Alimentação das URS
AM_C:	Água do Mar como Concentrado das URS
AM_P:	Água do Mar como Permeado das URS
AMS:ESM:	Água do Mar Sintética de composição Estimada para a Superfície da Membrana
B1:	Biocida 1 (a base de DBNPA)
BPD:	Barril por dia
C:	Concentração, mg/L
CAP:	Bomba centrífuga de alta pressão
CAPEX:	Custos de implementação
Cbr:	Concentração de Ca^{+2} nos ensaios em branco (sem produtos)
CEB:	*Chemically Enhanced Backwash*
Cens:	Concentração de Ca^{+2} nos ensaios com produtos
Ci:	Concentração iônica, mg/L
C_{if}:	Concentração iônica na alimentação, mg/L
C_{im}:	Concentração iônica na superfície da membrana, mg/L
C_{ip}:	Concentração iônica no permeado, mg/L
CIP:	*Clean in place*
cm:	Centímetros
$C_{máx}$:	Concentração máxima, mg/L
$C_{mín}$:	Concentração minima, mg/L
Cs:	Concentração de saturação, mg/L
C_{zero}:	Concentração de Ca^{+2} no momento zero dos ensaios, sem dosage dos produtos
DBNPA:	2,2-Dibromo-3-Nitrilopropionamida
Di:	Coeficiente de difusão, m^2/s
DOW:	Dow Chemical Company
DRX:	Difração de Raios-X
E1:	Empresa 1 - Francesa
E2:	Empresa 2 – Espanhola
E3:	Empresa 3 – Alemã
E4:	Empresa 4 – Chinesa
E5:	Empresa 5 - Americana

EDS:	Espectroscopia por dispersão de energia
EDTA	ácido etileno diamino tetracético
EE%:	Eficiência estática de inibição para $CaSO_4$, %
EExt:	Embalagem externa
FC:	Filtro cartucho
FPSO:	*Floating Production Storage and Offloading*
FRX:	Fluorescência de Raios-X
GLP:	Gás liquefeito de petróleo
HEFM:	*Heated Enhanced Flux Maintance*
HF:	*High Flux*
I1:	Inibidor de incrustação 1 (a base de Fosfonato)
I2:	Inibidor de incrustação 2 (a base de EDTA tetrassódico)
I3:	Inibidor de incrustação 3 (a base de Ácido de [nitrilotris(metileno)] fosfônico pentassódico)
I4:	Inibidor de incrustação 4 (a base de Ácido de metileno dietilenotriamina penta fosfónico)
I5:	Inibidor de incrustação 5 (a base de Fosfonato em KCl)
I6:	Inibidor de incrustação 6 (a base de Ácido aminofosfônico)
IC:	Cromatrografia de íons
ICPOES:	Espectroscopia de Emissão Ótica com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado
IS:	Índice de saturação
Jv:	Fluxo volumétrico atraves da membrana, L/h. m^2
Kps:	Produto de solubilidade
KpsAC:	Produto de solubilidade do compost AC
Lp:	Permeabilidade hidráulica, L/h m^2.bar
M.A.:	Matéria ativa
m:	Metro
MEV:	Microscópio Eletrônico por Varredura
MF:	Microfiltração
µm:	Micrômetro
mm:	Milímetros
MNF:	Membrana de nanofiltração
Mptda:	Massa de sal precipitado, mg/L
N.R.:	Análise não realisada na amostra
NAM_A:	Nova Água do Mar como Alimentação das URS
NAM_ESM:	Nova Água do Mar de composição ajustada para a Estimada para a Superfície da Membrana
NF:	Nanofiltração
nm:	Nanômetro
NPT:	Rosca *National Pipe*
NTU:	Unidade de turbidez neflométrica

OI:	Osmose inversa
OPEX:	Custos opracionais
PES:	Poliéster sulfonas
PM:	Peso molecular, g/mol
PMS:	Processo de separação por membranas
PVDF:	Fluoreto de polivinilideno
Q:	Vazão volumétrica, L/h
R^2:	Coeficiente de determinação da reta
R_a:	Resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção
R_b:	Resistência adicional devido ao bloqueio físico de poros
R_g:	Resistência adicional devido à formação de uma camada gel sobre a membrana
R_m:	Resistência ao transporte através da membrana
R_{pc}:	Resistência adicional devido ao fenômeno de polarização da concentração
R_T:	Resistência total à transferência de massa através da membrana
SASRF:	*Simultaneous Air Scrub Reverse Flush*
SDI_{15}:	*Silt Density Index* para 15 minutos, min^{-1}
SST:	Teor de sólidos suspensaos
TFC:	*Thin film composite membrane*
THPS:	Tetrakis Hidroximetil Fosfônico Sulfato
UF:	Ultrafiltração
URS:	Unidade Removedora de Sulfato
x:	Coordenada perpendicular a superfície da membrana

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔC:	Gradiente de concentração
ΔE:	Gradiente de potencial elétrico
$\Delta \mu$:	Gradiente de potencial eletrquímico ou químico
ΔP:	Gradiente de pressão, bar
ΔT:	Gradiente de temperatura
$\Delta \pi$:	Gradiente de pressão osmótica, bar
A:	Angstrom ($1A = 10^{-10}$ m)
δ:	Espessura da camada de polarização da membrana, m
η:	Viscosidade, cP

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

2. OBJETIVOS 5

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **6**

3.1 RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA DE PETRÓLEO 6

3.2 INCRUSTAÇÕES 8

3.2.1 Formação das incrustações 9

3.2.2 Tipos mais comuns de incrustações na produção do petróleo 12

3.2.2.1 Incrustações de sulfato 12

3.2.2.2 Incrustações de carbonato 13

3.2.3 Parâmetros que influenciam na formação das incrustações 13

3.2.3.1 Temperatura 14

3.2.3.2 Concentração iônica no meio aquoso 14

3.2.3.3 Pressão 14

3.2.4 Métodos de inibição de incrustações 15

3.2.4.1 Injeção de inibidores de incrustação 15

3.2.4.2 *Squeeze* de inibição 16

3.2.4.3 Remoção de sulfato na água de injeção (água do mar) 17

3.3 UNIDADES REMOVEDORAS DE SULFATO 17

3.3.1 Cenário das URS 17

3.3.2 Etapas do processo de dessulfatação da água do mar via URS 21

3.3.2.1 Captação da água do mar/ Cloração 22

3.3.2.2 Filtração grossa 23

3.3.2.3 Filtração fina 23

3.3.2.4 Desaeração 23

3.3.2.1 Dosagem de produtos químicos 23

3.3.3 Configuração da nanofiltração nas URS 24

3.3.4 Nanofiltração: características e parâmetros operacionais 25

3.3.5 Mecanismo de transporte na nanofiltração 29

3.3.5.1 Transporte por convecção 31

3.3.5.2 Transporte por sorção-difusão 31
3.3.6 Membranas de nanofiltração para remoção de sulfato 33
3.3.6.1 Retenção das espécies por nanofiltração 38
3.3.6.2 Polarização da concentração 40
3.3.6.3 Fluido aquoso na superfície da membrana de nanofiltração das URS 43
3.3.6.4 Danos causados nas membranas de nanofiltração das URS 45
3.3.6.5 Limpezas das membranas de nanofiltração das URS 50
3.3.7 Pré-tratamento (filtração fina) a nanofiltração nas URS 52
3.3.7.1 Filtros cartuchos (pré-tratamento convencional) 53
3.3.7.2 Microfiltração (pré-tratamento alternativo) 55

4. METODOLOGIA 62
4.1 FLUIDOS AQUOSOS UTILIZADOS 63
4.1.1 Seleção da amostra de água representativa da corrente de alimentação das URS 63
4.1.1.1 Água do mar referência usada na alimentação das URS 65
4.1.2 Caracterização das amostras coletadas em uma URS *offshore* 66
4.1.3 Água do mar sintética de composição iônica estimada para a condição de superfície das membranas de nanofiltração das URS 67
4.1.4 Composição iônica da água do mar de uma URS ajustada para alcançar a composição da estimada para a superfície das membranas de nanofiltração 68
4.2 MEMBRANAS E FILTRO CARTUCHO UTILIZADOS 69
4.2.1 Filtros cartucho (pré-tratamento convencional) 71
4.2.2 Membranas de microfiltração (pré-tratamento alternativo) 73
4.2.3 Módulo para nanofiltração (dessulfatação) 75
4.3 UNIDADES EXPERIMENTAIS DE PRÉ-TRATAMENTOS E TRATAMENTO 77
4.3.1 Unidade de pré-tratamento com filtro cartucho 78
4.3.2 Unidade de pré-tratamento com microfiltração 79
4.3.3 Unidade de tratamento com nanofiltração 81
4.3.4 Definição dos parâmetros operacionais 83
4.4 AVALIAÇÃO DO PRECIPITADO FORMADO NO INTERIOR DOS MÓDULOS DE PERMEAÇÃO DAS URS 85

4.4.1 Simulações termodinâmicas 85
4.4.2 Autópsia do módulo e membrana de nanofiltração da URS 87
4.5 ENSAIOS ESTÁTICOS (COM CONTROLE DE TEMPERATURA) 88
4.5.1 Cinética de precipitação do $CaSO_4$ na água do mar nas condições da URS 88
4.5.2 Seleção de inibidor de incrustação 89
4.5.2.1 Produtos químicos avaliados 90
4.5.2.2 Faixa de dosagem permitida dos produtos químicos na AMS_ESM 92
4.5.2.3 Eficiência de inibidores de incrustação no sistema estático 94
4.6 ENSAIOS DINÂMICOS (CONTROLE DE TEMPERATURA E PRESSÃO) 96
4.6.1 Compactação das membranas de nanofiltração M-N2514A9 antes do uso nos ensaios dinâmicos 98
4.6.2 Parâmetros monitorados nos ensaios dinâmicos, sem e com os diferentes pré-tratamentos 98
4.7 CONSULTA TÉCNICO-ECONÔNICA 101

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 103
5.1 FLUIDOS AQUOSOS UTILIZADOS 103
5.1.1 Seleção da água representativa da corrente de alimentação das URS 103
5.1.1.1 Água do mar referência (água do mar usada na alimentação das URS) 108
5.1.2 Composição iônica das correntes de uma URS *offshore* 112
5.1.3 Água do mar sintética de composição iônica estimada para a condição de superfície da membrana de nanofiltração das URS 113
5.1.4 Água do mar natural de composição iônica ajustada para alcançar a composição da estimada para a superfície das membranas de nanofiltração das URS 115
5.2 AVALIAÇÃO DO PRECIPITADO FORMADO NO INTERIOR DOS MÓDULOS DE PERMEAÇÃO NA ETAPA DE NANOFILTRAÇÃO DAS URS 117
5.2.1 Simulações termodinâmicas 117
5.2.2 Autópsia do módulo e membrana de nanofiltração da URS 118
5.3 ENSAIOS ESTÁTICOS (COM CONTROLE DE TEMPERATURA) 122
5.3.1 Cinética de precipitação do $CaSO_4$ na água do mar nas condições da URS 122

5.3.2 Seleção de inibidor de incrustação a ser dosado nos ensaios dinâmicos 125

5.3.2.1 Faixa de dosagem permitida dos produtos químicos na AMS_ESM 125

5.3.2.2 Eficiência dos inibidores de incrustação no sistema estático 127

5.4 ENSAIOS DINÂMICOS (CONTROLE DE TEMPERATURA E PRESSÃO) 131

5.4.1 Caracterização da membrana de nanofiltração M-N2514A9 antes do uso 131

5.4.2 Compactação das membranas de nanofiltração M-N2514A9 antes do uso nos ensaios dinâmicos 133

5.4.3 Fluxo volumétrico de permeado após nanofiltração com M-N2514A9 em função do tempo, definidos nos ensaios dinâmicos, sem e com os diferentes pré-tratamentos 136

5.4.4 Balanço entre as composições iônicas de alimentação e permeado nos ensaios dinâmicos 137

5.4.5 Análise morfológica e elementar da superfície da membrana M-N-2514, após realização dos ensaios dinâmicos 139

5.4.5.1 Ensaios dinâmicos de nanofiltração com NAM_A sem pré-tratamento 139

5.4.5.2 Ensaios dinâmicos de nanofiltração com NAM_A pré-tratada com filtros cartucho 143

5.4.5.3 Ensaios dinâmicos de nanofiltração com NAM_A pré-tratada com microfiltração 144

5.4.5.4 Ensaios dinâmicos de nanofiltração com amostra NAM_A pré-tratada e com dosagem de inibidor de incrustação e biocida 146

5.5 CONSULTA TÉCNICO-ECONÔNICA 148

5.5.1 Custos envolvidos nos pré-tratamento (filtração fina) a nanofiltração nas URS 148

5.5.2 Consulta técnico-econômica fornecida pela empresa Francesa 151

5.5.3 Consulta técnico-econômica fornecida pela empresa Espanhola 154

6. CONCLUSÕES 156

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 158

ANEXOS 167

1. INTRODUÇÃO

Durante o processo de produção de petróleo, há situações em que o óleo presente no reservatório consegue ser produzido somente por ação da sua energia natural (ALEMI et al, 2011). A este tipo de recuperação é chamada de recuperação primária de petróleo. Nos casos em que a energia natural existente no reservatório não seja suficiente para a produção do petróleo existente, há contribuição dos métodos de recuperação secundária (convencional) ou terciária (avançada) (JUDD et al, 2014). Na recuperação secundária ou convencional, o petróleo é produzido mediante a suplementação da sua energia natural através da injeção de água ou gás. Já na recuperação terciária ou avançada o petróleo é produzido por injeção de outras fontes de energia e/ou efeitos físicos, químicos e biológicos com uso de métodos térmicos (injeção de vapor ou combustão *in situ*), miscíveis (injeção de CO_2, GLP ou gás liquefeito de petróleo, N_2), biológicos (injeção de micro-organismos) ou químicos (injeção de polímeros, tensoativo ou álcalis) (DAKE, 2014; GANDOMKAR, 2015).

A atuação dos métodos de recuperação secundária ou terciária pode ser necessária em reservatórios mais maduros ou mesmo em reservatórios mais novos, porém com baixa pressão para elevação. Estes métodos de recuperação fazem com que a pressão no reservatório aumente ao ponto de se tornar superior a pressão necessária a elevação do óleo através do poço produtor (DAKE, 2014; GANDOMKAR, 2015).

A recuperação através da injeção de água do mar (AM) é bastante utilizada tanto internacionalmente como nos reservatórios nacionais, pois é um fluido abundante e com maior facilidade de captação devido à sua proximidade nas plataformas *offshore* (DAKE, 2014). Porém, mesmo sendo coletada em alto mar, a água do mar pode apresentar características como presença de materiais particulados, sólidos dissolvidos, materiais de origem biológica, turvação devido a presença de chuvas, e a principal delas é a alta concentração de sulfato (aproximadamente 2700 mg/L) (DAVIS, 2002; SU, 2012). Por essas características principalmente, a água do mar, antes da injeção no poço injetor, precisa passar por uma série de pré-tratamentos (filtrações e dosagem de produtos químicos) (VASCONCELOS, 2009, AL-QURAISHI, 2015).

A alta concentração de sulfato, característica da água do mar, favorece a formação das incrustações de sulfato, devido a reações entre esta e a água da formação (fluido rico em íons bário, cálcio e estrôncio, principalmente) durante a recuperação avançada de petróleo (VASCONCELOS, 2009; AL-QURAISHI, 2015). As incrustações são depósitos minerais, de alta dureza, formadas por precipitações salinas. A presença das incrustações pode gerar

dificuldades na operação ou até na redução da produção. Elas podem se formar em várias localidades ao longo da linha de produção do petróleo. Por exemplo, pode haver ocorrência destas na coluna de produção ou mesmo em equipamentos de superfície como bombas ou separadores água/óleo (KUMAR, VISHWANATHAM, KUNDU, 2010)

Para minimizar a formação das incrustações na produção de petróleo, métodos de inibição podem ser aplicados. Tais métodos de inibição podem ser classificados como: injeção de inibidores de incrustação por cabos umbilicais (sistema de cabos acoplados com uma linha especial de acessórios e terminais que permitem ligar a cabeça do poço às plataformas ou navios na superfície); *Squeeze* de inibição, ou seja, tratamento químico no meio poroso do reservatório, fazendo com que durante a produção, o inibidor de incrustação absorvido pela rocha reservatório seja consumido, evitando a formação das incrustações ao longo da linha de produção do mesmo; e remoção de sulfato na água de injeção (água do mar), antes desta ser injetada no poço injetor (Unidades Removedoras de Sulfato ou URS) (DAKE, 2014).

Devido às dificuldades de controle nas dosagens dos inibidores de incrustação, a dificuldade de dosagem em locais muito restritos ao acesso, ou mesmo por conta de custos operacionais e de manutenção de equipamentos envolvidos na produção do petróleo, a pré-remoção dos íons sulfato da água de injeção tem sido uma alternativa bastante utilizada. Esta técnica é chamada de dessulfatação da água do mar via Unidades Removedoras de Sulfato ou URS, e tem como principal objetivo reduzir os riscos de formação das incrustações de sulfato durante a recuperação secundária do petróleo (DAVIS, 2002; SU, 2012; DAKE, 2014; LEE, 2016).

A tecnologia realizada pelas Unidades Removedoras de Sulfato foi desenvolvida em 1988, quando foi patenteada (PLUMMER, 1988). Porém, só foi aplicada dez anos depois, quando a primeira URS foi implementada, no campo de *Brae*, situado no Mar do Norte com produção de água de baixo sulfato. Neste cenário, a remoção dos íons sulfato ocorre através de uma sequência de filtrações, diferenciada em pré-tratamento para remoção de materiais particulados, sólidos suspensos e materiais de natureza biológica; e, tratamento propriamente dito, para a remoção seletiva dos íons sulfato através da permeação da água do mar em membranas poliméricas de poliamida. No Brasil, desde a implantação da primeira URS, instalada no campo de Roncador, em 2002, e até o momento se utiliza como pré-tratamento, a filtração grossa (filtros de 2000 a 80 μm), seguida da filtração fina (filtros cartuchos de 5 μm) (DAVIS, 2002; SU, 2012). A etapa seguinte, em que ocorre a remoção dos íons sulfato, através de filtração por membranas de nanofiltração com camada seletiva de poliamida. Esta membrana tem camada seletiva contendo poliamida aromática e até 2008 esta tecnologia era

regida por parceria de duas empresas, a *Dow Chemical Company*, responsável pela fabricação das membranas de nanofiltração (inicialmente com o modelo *FilmTec* NF40) e a empresa *Marathon Oil Company*, responsável pelo projeto da URS (PLUMMER, 1988; DAVIS, 2002; SU, 2012).

Com o uso das URS, a concentração de sulfato da água do mar é reduzida a partir de valores de 2700 mg/L a valores próximos ou menores que 100 mg/L (DAVIS, 2002; SU, 2012), permitindo manter a salinidade, em relação a concentração de NaCl, em torno de 35000 mg/L. Por esta razão, o processo é conhecido de remoção seletiva, pois retém o sulfato e permite a permanência do cloreto. A salinidade, em relação a concentração de NaCl, na água do mar é importante para evitar o inchaço da argila no interior dos poços (SANTOS et al, 2008).

Apesar da técnica de nanofiltração ser fundamental ao processo de remoção dos íons sulfato nas URS, é importante valorizar também o pré-tratamento nas URS. O pré-tratamento sendo realizado de maneira eficaz, há principalmente redução de possíveis paradas na nanofiltração ou necessidade de troca das membranas de nanofiltração, geralmente causada por formação de filmes inorgânicos ou de origem biológica ou precipitação.

O foco deste estudo é avaliar uma alternativa ao uso dos filtros cartucho na etapa de filtração fina do pré-tratamento das URS, com objetivo de minimizar os custos operacionais, otimizando o processo de remoção dos íons sulfato da água do mar nas URS. Uma opção para a filtração fina neste cenário é a microfiltração.

A microfiltração é um processo de separação por membranas que utiliza a variação da pressão através da membrana como força motriz, podendo esta variar de 0,5 a 2 atm. As membranas de microfiltração podem ter tamanho dos poros entre 0,1 a 10 μm. Com isso, retém principalmente materiais em suspensão e coloidais com massa molar entre 0,05 a 10 μm e bactérias, desde que os poros da membrana sejam menores que 0,3 μm. Além disso, permitem a permeação de água e sólidos dissolvidos (CASSANO, 2011; NATH, 2017).

No caso das Unidades Removedoras de Sulfato (URS), a microfiltração seria útil na etapa de filtração fina, existente no pré-tratamento com especificação de tamanho de poros de 5 μm. Atualmente nas URS nacionais, principalmente, há utilização dos filtros cartuchos na etapa de filtração fina. Os filtros cartuchos são usados em vários tipos de indústrias sendo algumas delas a alimentícia, química, de papel e celulose, de água potável e industrial, petrolífera, de óleos vegetais, entre outras muitas.

Na etapa de filtração fina do pré-tratamento das URS a filtração através dos cartuchos ocorre da parte externa para interna. Desta forma, o fluido atravessa a parede porosa do meio

filtrante, e as partículas maiores que o tamanho dos poros do cartucho polimérico são retidas. Estes são geralmente compostos por fibras de celulose, polipropileno ou poliéster e retém em geral sólidos suspensos, devido a especificação dos cartuchos ser 5 μm, em relação ao tamanho de seus poros. Para retenção de material microbiológico como bactérias, a especificação dos cartuchos deve ser menor que 0,3 μm. O uso dos filtros cartuchos acarreta em redução de custos em sistemas de alto valor agregado como sistemas de membranas de osmose inversa ou nanofiltração, como é o caso das URS. Nesses processos, como há uma sequência de etapas dependentes uma das outras, cada uma delas precisa ser bastante eficaz na remoção dos contaminantes, de modo não interferir na etapa seguinte de maneira negativa. A filtração fina no pré-tratamento é uma etapa de muita importância no processo de remoção do sulfato na água do mar pelas as URS, pois viabiliza uma maior vida útil das membranas de nanofiltração e minimiza os danos estruturais significativamente.

Uma das principais desvantagens do uso de filtros cartuchos, principalmente em unidades onde a vazão de água tratada é muito alta, é que são mais sujeitos a entupimentos por ação de materiais úmidos ou mais aderentes. Neste cenário, os custos de manutenção e operação são grandes, pois envolvem necessidade de limpezas químicas ou até mesmo troca dos cartuchos periodicamente. Uma alternativa a esse processo de filtração fina é a microfiltração, desde que esta tenha a mesma especificação em relação ao tamanho dos poros. Com a microfiltração, os custos iniciais com implementação da unidade de microfiltração e o espaço necessário para construção de uma unidade dessas são próximos aos dos filtros cartuchos. No entanto, os custos de manutenção ou operacionais são bem inferiores. Além disso, com o uso da microfiltração há aumento na disponibilidade de água de injeção; redução do consumo de produtos químicos na etapa de nanofiltração; e aumento da vida útil das membranas de nanofiltração.

Com este intuito, nesta tese será abordada a avaliação, tanto experimental como consulta técnico-econômica do uso da microfiltração como filtração fina na etapa de pré-tratamento das Unidades Removedoras de Sulfato, de modo poder ser uma alternativa aos filtros cartuchos já usados.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta tese é avaliar o efeito de dois pré-tratamentos, filtro cartucho e microfiltração, à nanofiltração das Unidades Removedoras de Sulfato (URS), de modo a microfiltração ser uma alternativa ao método convencional (filtro cartucho).

Os objetivos específicos são:

- Avaliar o desenvolvimento de filmes ou precipitações na superfície das membranas de nanofiltração, causados por ausência de pré-tratamento ou presença dos pré-tratamentos avaliados (filtros cartucho e microfiltração);
- Definir uma melhor condição para o processo de remoção de sulfato da água do mar (pré-tratamento seguido da nanofiltração) que propicie maior estabilidade operacional;
- Consultar a analise técnico-econômica do uso da microfiltração em relação aos filtros cartuchos, para avaliar o impacto desses pré-tratamentos sobre os custos de capital e operacionais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA DE PETRÓLEO

Existem diferentes maneiras de produzir o petróleo existente em um reservatório localizado abaixo do nível do mar. Para definição da melhor técnica de recuperação a ser adotada deve-se ter conhecimento das características e propriedades petrofísicas do reservatório, assim como geológicas também.

Quando o reservatório é novo, geralmente apresenta pressão natural suficiente para que o petróleo existente seja produzido espontaneamente, chamados de poços surgentes. Nesses casos a pressão natural do reservatório é superior a pressão necessária a elevação do mesmo. A esse tipo de recuperação recebe o nome de recuperação primária ou convencional (ALEMI, 2011; LI, 2014; AL-QURAISHI, 2015; GANDOMKAR, 2015).

Nos casos em que a pressão natural do reservatório não é suficientemente alta para superar a pressão necessária a elevação do petróleo, se faz uso das tecnologias de recuperação secundária (convencional) ou terciária (avançada). Nesses processos são injetados fluidos específicos, que podem ser, por exemplo, vapor, CO_2, GLP, N_2, micro-organismos, polímeros, tensoativos, entre outros diversos tipos de fluidos capazes de aumentar a pressão natural do reservatório. Na recuperação secundária ou convencional, os fluidos mais comumente usados são água, na maioria dos casos água do mar, ou gás. Já na recuperação terciária ou avançada, os demais já citados (DAKE, 2014). Os métodos de recuperação secundária ou terciária podem ser necessários em reservatórios mais maduros ou mesmo em reservatórios mais novos, porém que apresentem desde o início mais baixa pressão para elevação (DAKE. 2004; GANDOMKAR, 2015).

A recuperação secundária faz parte do foco desta tese, pois o tratamento pelas Unidades Removedoras de Sulfato (URS) é realizado antes da injeção da água do mar como recuperação secundária do petróleo. E nas URS é importante a etapa de pré-tratamento, o qual é o foco principal desta pesquisa.

A Figura 1 apresenta um esquema da recuperação secundária (convencional) por injeção de água do mar. Nela, a água do mar (fluido de injeção) é injetada no poço injetor através de bombas, sob uma pressão suficiente para superar a pressão natural do reservatório. A vazão de injeção é determinada em função de algumas variáveis relacionadas à geometria do poço, parâmetros da formação e outras variáveis como índice de injetividade do poço,

estado de pressão do reservatório, quantidade de poços em relação à potência das bombas de injeção, entre outras (MISDAN, 2016; GANDOMKAR, 2015).

A água do mar é a água de injeção (AI) mais comumente usada na recuperação secundária (convencional), e atuar como fluido deslocador do petróleo existente no reservatório. Ela apresenta a vantagem de ser encontrada em abundância e com baixo custo de obtenção e tratamento em relação a outros fluidos de injeção próximo às plataformas *offshore*. Porém, a água do mar apresenta alta concentração de sulfato (aproximadamente 2700 mg/L) e quando em contato com a água da formação (AF), que apresenta altas concentrações de cátions como bário, cálcio e estrôncio, principalmente, pode potencializar o risco de formação de incrustações de sais de sulfato ao longo da linha de produção (Figura 1) (BEDRIKOVETSKY, 2009a; BEDRIKOVETSKY, 2009b).

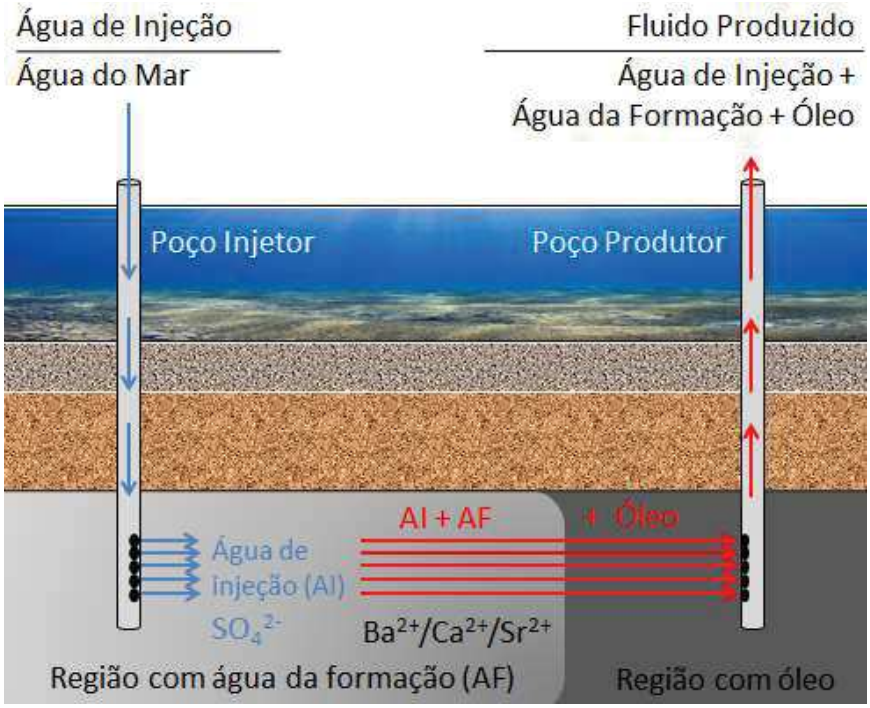


Figura 1: Produção de petróleo via recuperação secundária (convencional), com uso de água do mar como água de injeção (MAC-ADAM, JARVIS, 2015 com adaptações).

Na recuperação secundária (convencional), as incrustações de sais de sulfato que podem se formar por reação entre a água de injeção (água do mar) e água da formação (conata do reservatório) são a base de $BaSO_4$, $SrSO_4$ e $CaSO_4$. O $BaSO_4$ é o precipitado mais facilmente formado devido apresenta menor valor de Kps ($1{,}08 \times 10^{-10}$), seguido do $SrSO_4$

(Kps = 3,44 x 10^{-7}) e $CaSO_4$ (Kps = 4,93 x 10^{-5}) (SANTOS, 2008; CASSANO, 2011; DEMIR, 2015).

Devido a esse mais alto potencial para formação de incrustações de sulfato, a água do mar antes de ser injetada no poço injetor precisa ser tratada para a remoção dos íons sulfato. Os tratamentos prévios ao sistema de nanofiltração geralmente são feitos para redução das impurezas, sólidos em suspensão, produtos de origem biológica ou microbiológica (fungos, bactérias, algas, restos da fauna e flora oceânica), oxigênio dissolvido, se em excesso (MAC-ADAM, JARVIS, 2015).

3.2 INCRUSTAÇÕES

Quando o petróleo é produzido, além do óleo pode haver fase aquosa e/ou gasosa associada. A fase aquosa, titulada de água produzida, pode ter origem a água da formação ou a água da formação junto à água de injeção para os poços onde se adotou a recuperação secundária.

Devido à existência da água associada ao petróleo, alguns problemas podem ser gerados por conta de algumas características típicas desta ou por variação de condições, como pressão e temperatura, ao longo da linha de produção do petróleo. Um desses problemas, considerado bastante crítico, pois pode dificultar a operação e/ou reduzir a produção, são as incrustações. Estas podem se formar na coluna de produção ou mesmo em equipamentos de superfície como bombas ou separadores água/óleo (VAZIRIAN et al, 2016).

As incrustações são depósitos minerais, de alta dureza, formadas por precipitações salinas, formadas majoritariamente por sais de sulfato e/ou carbonato.

A alta concentração de sulfato, característica da água do mar, favorece a formação das incrustações de sulfato, devido a reações entre o íon sulfato e os íons catiônicos contidos na água da formação, tais como bário, cálcio e estrôncio, principalmente, durante a recuperação secundária do petróleo (VASCONCELOS, 2009; AL-TAQ, 2015; VAZIRIAN, 2016). As incrustações podem se formar também nos casos em que não há injeção de água do mar, mas em que a água da formação associada ao petróleo passe por variações das condições termodinâmicas e fenômenos superficiais. Os íons presentes na água da formação podem se concentrar tornando o meio supersaturado por conta da variação de alguns parâmetros como tempo, pH, pressão, temperatura, tamanho das partículas e agitação.

A Figura 2 apresenta tubulações com presença de incrustações

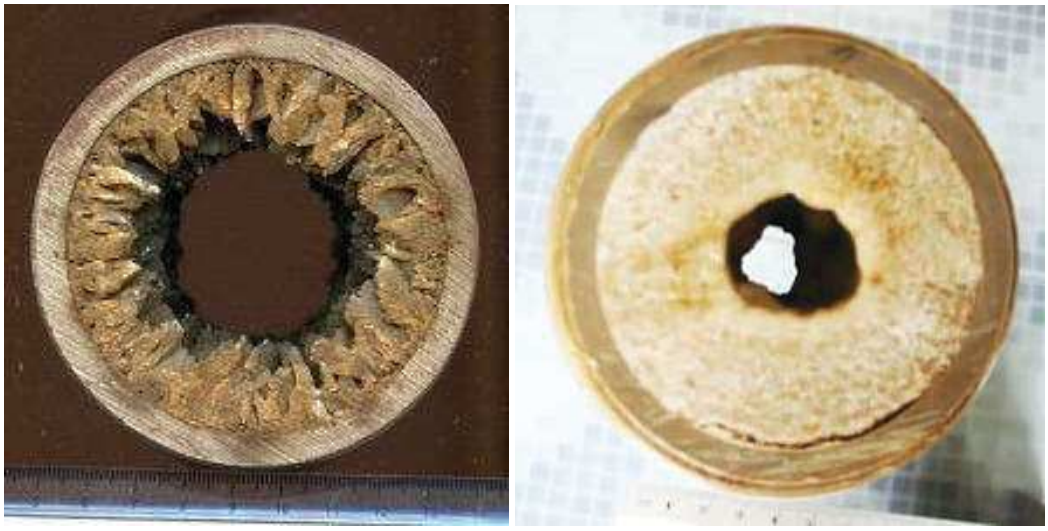


Figura 2: Incrustações formadas em tubulações da produção do petróleo (https://www.ntcbrasil.com.br/wp-content/uploads/2015/10/incrustacoes-em-tubulacao-de-petrolifera.jpg, acesso em 20/04/2016; https://www.ntcbrasil.com.br/wp-content/uploads/2015/10/tubo-com-incrustacao.jpg, acesso em 21/04/2016).

3.2.1 Formação das incrustações

Para que haja a formação dos precipitados, formadores das incrustações, é necessário que ocorram as etapas de supersaturação dos íons presentes na solução aquosa, nucleação e crescimento dos cristais. A Figura 3 apresenta um esquema com as etapas do processo de formação das incrustações, assim como os parâmetros influenciadores (SANTOS, 2007; AL-TAQ, 2015; MAC-ADAM, 2015).

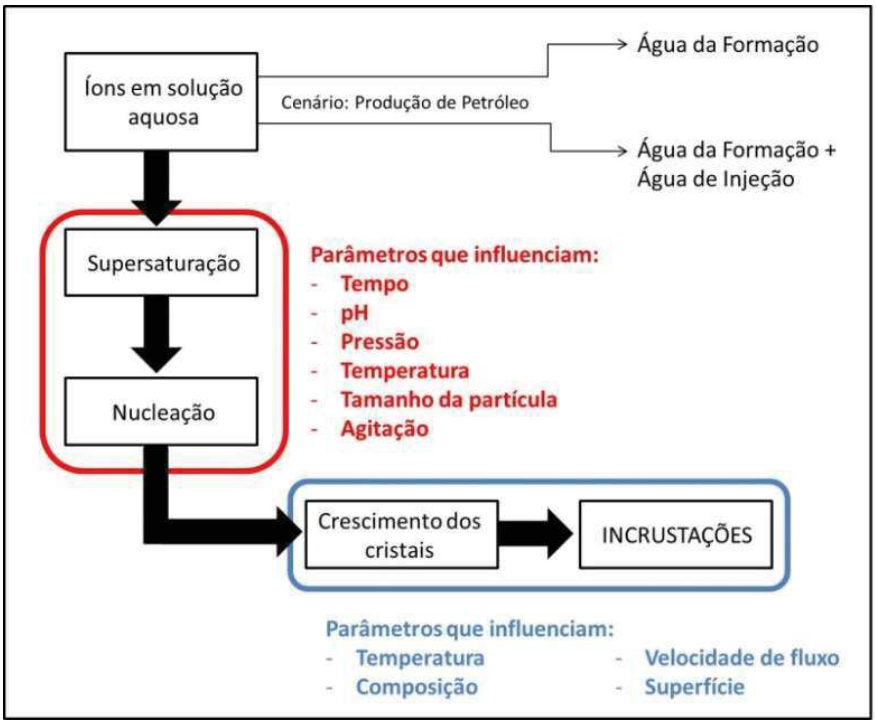


Figura 3: Etapas no processo de formação de incrustação e parâmetros influenciadores (MAC-ADAM, JARVIS, 2015 com adaptações)

A supersaturação é a primeira etapa no processo de formação dos precipitados, responsáveis pela formação das incrustações. Nesta etapa ocorre a concentração dos íons dissolvidos na solução aquosa (água associada ao petróleo, que pode ser apenas a água da formação ou a água da formação misturada à água de injeção).

A etapa seguinte é a nucleação, que pode ser definida como etapa onde os primeiros pequenos agregados iônicos (centros ativos), por conta das energias de atração entre os íons envolvidos, promovendo posterior crescimento espontâneo, gerador da precipitação. Nesta fase a concentração dos íons em solução é maior que a concentração desses mesmos íons na fase de equilíbrio. A nucleação pode ocorrer de duas maneiras: homogênea (sem interferência de agentes externos) ou heterogênea (com interferência de agentes externos, sendo a opção mais comum na prática). No processo de nucleação pode haver alguns interferentes, tais como: tempo de reação, pH da solução em que os íons se encontram, pressão, temperatura, tamanho das partículas também presentes no meio (exemplos: micro-organismos, partículas em suspensão, partículas oriundas de processos corrosivos), agitação, presença de bolhas de gás, entre outros muitos fatores. Quanto maior for o tempo de contato, mais favorecida será a adesão do precipitado e, consequentemente, a formação das incrustações (AL-AMOUDI, 2007; AL-TAQ, 2015; VAZIRIAN, 2016).

A Figura 4 apresenta as etapas para formação das incrustações, destacando a etapa de nucleação e crescimento dos cristais.

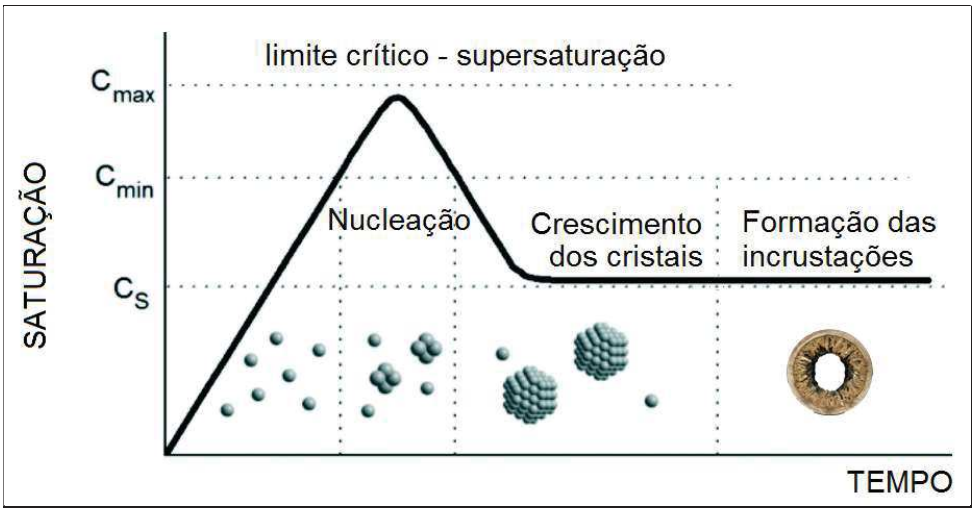


Figura 4: Etapas para formação das incrustações (nucleação e crescimento dos cristais) (AL-AMOUDI, LOVITT, 2007 com adaptações).

A fase de crescimento dos cristais, neste caso, ocorre a partir dos núcleos já formados no processo de nucleação, na qual após atingirem o raio crítico, o crescimento se torna espontâneo. Nesta etapa se predomina a formação de um número menor de cristais, porém, maiores. A formação de cristais em águas associadas ao petróleo é principalmente decorrente da nucleação heterogênea. Acredita-se que o processo de nucleação heterogênea em escala molecular ocorra com adsorção de íons e moléculas na superfície dos heteronúcleos, caracterizados como impurezas presentes na água. Estas impurezas ou substratos sólidos podem ser cristais inorgânicos, argilominerais, areia, produtos de corrosão e superfícies biológicas, que atuam acelerando o processo de nucleação. Quando a superfície de um substrato sólido se une a um cristal, a energia interfacial entre os dois sólidos é menor que a energia interfacial entre o cristal e a solução. Numa etapa posterior de envelhecimento, os cristais são bem formados, estabelecendo-se o equilíbrio e a separação da fase sólida e solução (AL-AMOUDI, LOVITT, 2007).

3.2.2 Tipos mais comuns de incrustações na produção do petróleo

As incrustações mais comuns, formadas durante o processo de produção do petróleo, tem como base sais de sulfatos ($BaSO_4$, $CaSO_4$ ou $SrSO_4$) e/ou de sais de carbonatos ($CaCO_3$) (MAC-ADAM, JARVIS, 2015).

3.2.2.1 Incrustações de sulfato

Incrustações de sulfato (na maioria dos casos representadas por $BaSO_4$) ocorrem, em geral, nos poços produtores de petróleo com necessidade de recuperação secundária (convencional), ou seja, nos casos em que há injeção de água do mar. Com a mistura entre a água do mar e a água da formação, o risco de formação de incrustação de sulfato é alto, pois a água do mar contribui com sua alta concentração de sulfato (cerca de 2700 mg/L) e a água da formação com suas altas concentrações dos íons bário, cálcio e estrôncio, principalmente. A precipitação ocorre uma vez que o meio aquoso se torna supersaturado, favorecendo a formação dos núcleos e consequente precipitação.

As incrustações formadas por precipitados de sais de sulfato ocorrem preferencialmente na região próxima ao poço produtor (reservatório, *gravel pack*, tela de contenção de areia e coluna), conforme ocorrência apresentada na Figura 5.

Figura 5: Formação de incrustação com presença de sulfato de bário (SANTOS, 2007).

Gravel pack é um equipamento para contenção de areia presente nos poços produtores de formações inconsolidadas. Este equipamento se baseia na colocação de telas no interior dos poços em frente aos canhoneados seguido do empacotamento de argila sinterizada (*gravel*), no anular existente entre as telas e o revestimento. O *gravel* possui uma

granulometria apropriada de modo a conter as partículas finas da formação (JUDD et al, 2014).

3.2.2.2 Incrustações de carbonato

As precipitações de carbonato de cálcio podem ocorrer como consequência do aumento da temperatura, redução da concentração de CO_2 dissolvido no meio, e/ou queda de pressão, podendo ser representado pela reação de equilíbrio da Reação 1.1 (MAC-ADAM, 2015; CIVAN, 2016).

$$Ca^{+2}_{(aq)} + 2\ HCO_3^{-}{}_{(aq)} \longleftrightarrow CaCO_{3(s)}\downarrow + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)} \qquad \text{(Reação 1.1)}$$

A formação de $CaCO_3$ pode ocorrer nos sistemas de injeção como efeito do aumento de temperatura nos poços ou em equipamentos como bombas por ação da turbulência e variações de pressão existentes nestes equipamentos. A ocorrência desse tipo de incrustação é também observada nas colunas dos poços produtores, mais especificamente nos mandris de gás-*lift*, onde há um arraste do dióxido de carbono para a fase gasosa (CIVAN, 2016). O gás-*lift* é utilizado como forma de recuperação do petróleo existente no poço quando neste não há pressão suficiente para produção. Geralmente esse gás se encontra na forma gás natural (MAC-ADAM, 2015; CIVAN, 2016).

As incrustações formadas por precipitados de carbonatos são comumente formadas em campos de condensado e de gás, como resultado da expressiva redução de pressão que provoca um deslocamento da água para as fases do condensado e do gás, gerando consequentemente aumento da concentração dos íons na fase aquosa. O depósito de sais provocado pela supersaturação da fase aquosa pode ocasionar na obstrução de válvulas de segurança, de colunas e de separadores.

3.2.3 Parâmetros que influenciam na formação das incrustações

Na formação das incrustações durante o processo de produção do petróleo, alguns parâmetros podem ser considerados influenciadores, como tempo de reação, pH da solução em que os íons se encontram, pressão e temperatura, tamanho das partículas também presentes no meio, agitação, concentrações iônicas no meio aquoso, total de sais dissolvidos no meio, fluxo e tipo de superfície. Porém, a temperatura, a salinidade e a pressão podem ser consideradas principais, no que diz respeito à formação das incrustações de sulfato e carbonato.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros que influenciam a formação das principais incrustações de sulfato ($BaSO_4$, $CaSO_4$ e $SrSO_4$) e carbonato ($CaCO_3$) (BASSIONI, 2010; SENTHILMURUGAN, 2010; MAC-ADAM, 2015; CIVAN, 2016).

Tabela 1: Principais parâmetros que influenciam na formação das incrustações de sulfato e carbonato.

Incrustações	Parâmetros que influenciam a formação das incrustações
$CaCO_3$	Pressão parcial do CO_2, temperatura e total de sais dissolvidos
$BaSO_4$	Temperatura e pressão
$CaSO_4$	Temperatura e total de sais dissolvidos
$SrSO_4$	Total de sais dissolvidos

3.2.3.1 Temperatura

O aumento da temperatura pode interferir na formação das incrustações de maneira favorecendo a precipitação ou até mesmo desfavorecendo, dependendo do tipo de incrustação que está em questão. Por exemplo, para a formação de $CaCO_3$ o aumento da temperatura é um fator favorecedor, enquanto que para $BaSO_4$ esse efeito é inverso (BINMERDHAH, 2010; KIRBOGA, 2013). Isso é justificado, pois em mais altas temperaturas a solubilidade do $BaSO_4$ tende a aumentar (BINMERDHAH, 2010; CIVAN, 2016; VAZIRIAN, 2016).

3.2.3.2 Concentração iônica no meio aquoso

A concentração iônica no meio aquoso interfere na formação das incrustações de carbonato e sulfato. Num meio aquoso onde queira avaliar a precipitação de $CaCO_3$ e $BaSO_4$, por exemplo, e que as concentrações iônicas dos demais íons (todos envolvidos menos Ba^{+2}, Ca^{2+}, CO_3^{-} e SO_4^{2-}) são muito mais altas, maior será a solubilidade dos precipitados $BaSO_4$ e $CaCO_3$, e consequentemente menor o potencial para formação de incrustação a base desses sais (BINMERDHAH, 2010; VAZIRIAN, 2016).

3.2.3.3 Pressão

A pressão também afeta bastante a formação de incrustações, principalmente as constituídas por carbonato de cálcio ($CaCO_3$). Com base na Reação 1, anteriormente mencionada, é possível entender a interferência da pressão. Ou seja, quando a concentração de CO_2 no meio aquoso é reduzida, o equilíbrio da reação é deslocado para formação do sólido $CaCO_3$, aumentando sua concentração (STAMATAKIS, STUBOS, MILLER, 2011). E

a concentração de CO_2 dissolvida no meio é influenciada pela pressão do poço, uma vez que quando há redução da pressão, a solubilidade do $CaCO_3$ no meio também é reduzida. Em outras palavras, quando a pressão do poço é mais baixa que a do ponto de bolha do CO_2, este é liberado do meio aquoso, afetando o equilíbrio da reação e aumentando a formação de incrustação (CIVAN, 2016).

3.2.4 Métodos de inibição de incrustações

A formação das incrustações gera perdas ou mesmo inviabiliza a produção nos poços produtores. Por esta razão, medidas de prevenção precisam ser adotadas, tais como injeção de produtos químicos, na dosagem de inibidores de incrustação via bateladas ou injeção contínua, na corrente de produção do petróleo, focando as localidades mais propícias à formação desses precipitados; tratamento de inibição na rocha reservatório, chamado de *Squeeze* de inibição, onde o inibidor de incrustação é dosado na rocha reservatório, de modo que com a produção do petróleo haverá consumo de maneira progressiva do produto absorvido pela rocha reservatório, e assim a prevenção ocorrerá por todo caminho percorrido pelo petróleo produzido; ou remoção de sulfato na água de injeção (água do mar) da recuperação secundária ou convencional do petróleo (DAKE, 2014).

A seguir serão descritas cada uma das tecnologias usadas para a inibição de incrustações.

3.2.4.1 Injeção de inibidores de incrustação

A injeção de inibidores de incrustação na corrente de produção do petróleo é uma técnica de prevenção bastante utilizada. Seu princípio se baseia na inibição do crescimento das incrustações, reduzindo a aderência após formação. Os inibidores de incrustação mais utilizados industrialmente são, geralmente, compostos derivados de três grupos químicos: polifosfatos, polifosfonatos e ácidos policarboxílicos (LI et al, 2015).

O mecanismo que envolve a inibição das incrustações, geralmente, é a adsorção do inibidor na superfície do sal, bloqueando crescimento dos seus sítios ativos. Após essa etapa, os inibidores podem retardar a germinação do cristal ou a taxa de crescimento, deformando os cristais, resultando em uma estrutura frágil que não se adere bem à superfície (SHEN, 2012; LI, 2015; CIVAN, 2016).

Existem, basicamente, três formas de se realizar a injeção de inibidores de incrustação na linha de produção do petróleo: inibição em bateladas ou injeção contínua. A dosagem via batelada realiza o tratamento de inibição no poço produtor periodicamente com injeção de

inibidor pelo anular, porém, apesar de ser bastante simples apresenta alguns pontos negativos. A concentração do inibidor de incrustação é alta inicialmente e posteriormente decresce e cai rapidamente. Isto significa um tratamento com produto sobressalente no início seguido de um tratamento precário. Outro ponto negativo é que atua apenas em uma parte da coluna de produção. Se a incrustação se forma no término da coluna (canhoneados ou na formação), a inibição não será tão eficiente.

A melhor alternativa é, no entanto, a injeção contínua, mesmo sendo considerada uma técnica mais complexa. Nela há o bombeio do inibidor de incrustação continuamente desde o fundo do poço até as facilidades de superfície. O bombeio pode ser feito através de válvula de gás-*lift* ou de flexitubos constituintes do mandril de injeção química.

Entretanto, estes métodos não previnem a deposição de incrustação nos canhoneados ou na própria formação.

3.2.4.2 *Squeeze* de inibição

Para as incrustações a base de carbonato, a melhor opção de tratamento de inibição é a técnica de *Squeeze*, bastante utilizada nas unidades produtoras de petróleo (OLAJIRE, 2015). Nesta técnica há injeção sob pressão de inibidor de incrustação dentro da formação (rocha reservatório). O inibidor é adsorvido ou complexado na superfície da formação retornando à unidade de produção de petróleo juntamente com a água de formação/injeção, prevenindo a formação de incrustação (ANDREI, GAGLIARDI, 2004). Existem dois tipos principais de *Squeeze*, de adsorção e de precipitação, os quais são classificadas pelo mecanismo de retenção do inibidor na rocha reservatório. No *Squeeze* de adsorção, o inibidor de incrustação é adsorvido no substrato da rocha reservatório através de processos físico-químicos e posteriormente liberado por dessorção. No *Squeeze* de precipitação, o inibidor de incrustação precipita, geralmente na forma de um complexo de cálcio, e é em seguida, liberado para o meio através de dissolução (BARAKA-IOKMANE, 2010; AL-TAQ, 2015; LI, 2016).

O *Squeeze* de adsorção geralmente a opção mais adotada, tratando-se de formações arenosas. Isso porque o mecanismo de retenção pode não atender às necessidades dos reservatórios carbonáticos, a este tipo de rocha ser muito reativa (possível reação entre o inibidor de incrustação e a formação resultando na precipitação de cálcio) (BARAKA-LOKMANE, 2010; AL-TAQ, 2015).

Para realização do *Squeeze* de inibição algumas etapas prévias devem ser consideradas ao tratamento. A primeira etapa é a pré-injeção (*preflush*) onde a rocha é preparada para receber o tratamento de inibição. Nessa fase, o inibidor é dosado na água de injeção, numa

concentração baixa na presença de surfactante. A injeção do inibidor é feita em duas etapas: na primeira, o inibidor é injetado em uma região próxima ao poço e na segunda, é deslocado ao ponto específico do tratamento (*overflush*). O deslocamento no *overflush* é feito pela injeção de mais água de formação.

Com o deslocamento do inibidor de incrustação, o poço é fechado para que haja interação entre a rocha reservatório e o inibidor dosado por um tempo previamente definido. Essa fase é denominada parada (*shut in*) e não deve haver produção de petróleo. Após o período de parada, a produção é retomada e o inibidor de incrustação retorna a superfície. Durante esse processo, a concentração do inibidor de incrustação é monitorada para definição da eficiência do *Squeeze* (BARAKA-LOKMANE, 2010; AL-TAQ, 2015).

3.2.4.3 Remoção de sulfato na água de injeção (água do mar)

A remoção de sulfato é uma das etapas realizadas no pré-tratamento da água de injeção (água do mar) durante a recuperação secundária do petróleo. É também considerada um método de inibição, atuantes nos poços com mais alto potencial de formação de incrustações a base de sais de sulfato (DAVIS, 2002; SU, 2012).

Este método é realizado por um sistema complexo de membranas de nanofiltração e por ser foco deste estudo, será mais detalhadamente abordado no item 3.3.

3.3 UNIDADES REMOVEDORAS DE SULFATO

3.3.1 Cenário das URS

A inibição das incrustações de sulfato no setor petrolífero, mais precisamente durante a recuperação secundária do petróleo, pode ser feita por dosagem de inibidores de incrustação. Apesar deste tipo de inibição ser bastante vantajosa, apresenta algumas restrições como dificuldade de controle devido a limitações ao acesso de certas localidades e altos custos operacionais e de manutenção envolvidos. Por conta disso, a remoção dos íons sulfato na água de injeção (água do mar) tem sido realizada desde 1998 (DAVIS, 2002; SU, 2012), ano em que a primeira Unidade Removedora de Sulfato (URS) começou a operar em regime *offshore*, e vem com o passar dos anos se desenvolvendo no intuito de otimização e aperfeiçoamento. O processo realizado por esta técnica de inibição é conhecido no setor petrolífero como dessulfatação da água do mar, via URS (ZHOU et al, 2015).

As URS têm como principal objetivo remover parcialmente os íons sulfato da água do mar para reduzir os riscos de formação de incrustações de sulfato durante a recuperação secundária do petróleo (DAVIS, 2002; SU, 2012; DAKE, 2014). Neste processo os íons sulfatos, presentes na água de injeção (água do mar) em concentração próxima de 2700 mg/L, são removidos de forma seletiva a valores menores que 100 mg/L (DAVIS, 2002; SU, 2012; SEVYEDI, 2015). A remoção é dita seletiva pois remove os íons sulfato permitindo que os demais, principalmente o cloreto e sódio, permaneçam no fluido de injeção, uma vez que esses íons são importantes para evitar o inchamento das argilas presentes nos poços durante a recuperação secundária (D'COSTA, 2015).

A Figura 6 apresenta o aspecto visual de uma URS, assim como sua localização em unidades operacionais *offshore* nomeadas de FPSO (*Floating Production Storage and Offloading*) e principal parte integrante (vasos de pressão com os módulos de permeação compostos pelas membranas de nanofiltração seletivas a sulfato). Os FPSO são navios capazes de produzir, armazenar e transportar o petróleo.

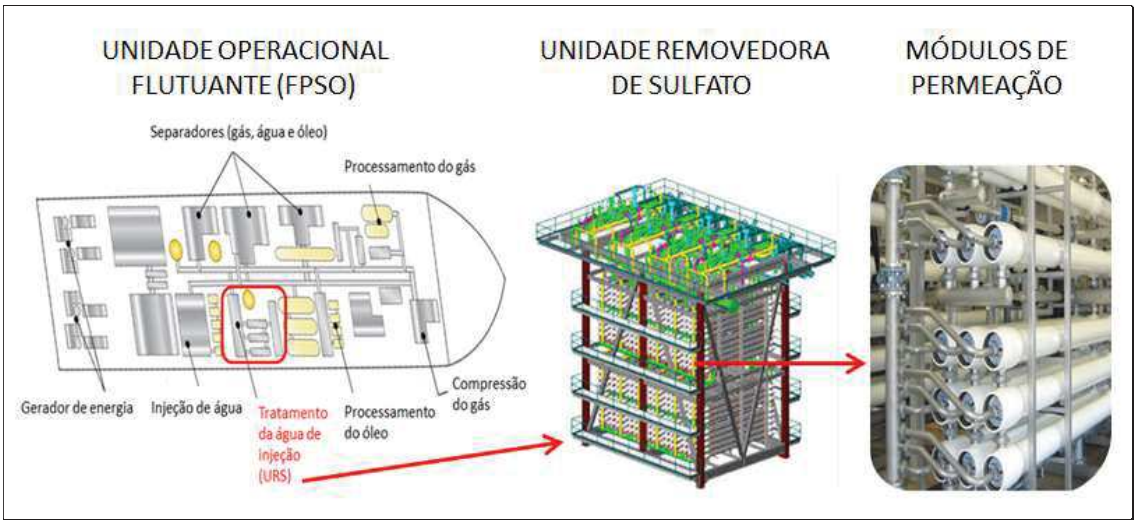


Figura 6: Aspecto visual, localização e principal parte integrante das Unidades Removedoras de Sulfato *offshore* (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

No Brasil, a tecnologia de remoção de sulfato na água de injeção, via URS, começou a ser utilizada em 2002, com a primeira unidade operante, situada no campo de Roncador, com produção inicial de 90 mil barris de água de injeção com baixo teor de sulfato por dia. Um ano depois, a segunda URS começou a operar no campo de Albacora-Leste, com produção inicial de 220 mil barris de água de injeção com baixo teor de sulfato por dia. Porém, essa

tecnologia vem sendo desenvolvida desde 1988, quando foi patenteada (PLUMMER, 1988). Em 1998, a primeira unidade foi implementada no campo de *Brae*, no Mar do Norte, com produção inicial de 220 mil barris de água de injeção com baixo teor de sulfato por dia (DAVIS, 2002; SU, 2012).

Até 2008, esta tecnologia era realizada por parceria entre as empresas *Dow Chemical Company*, responsável pela fabricação das membranas de nanofiltração com camada seletiva de poliamida aromática (inicialmente com o modelo *FilmTec* NF40) e a empresa *Marathon Oil Company*, responsável pelo projeto da URS (PLUMMER, 1988; DAVIS, 2002; SU, 2012). Posteriormente ao ano de 2008, com a queda da patente da tecnologia, outras empresas passaram a poder atuar neste mercado, tornando-o mais promissor, principalmente na questão de fabricação de novas membranas.

As Figuras 7 e 8 apresentam a evolução da operação das Unidades Removedoras de Sulfato com o passar dos anos desde 1998, especificando os primeiros nove (Figura 7) e os primeiros onze anos (Figura 8).

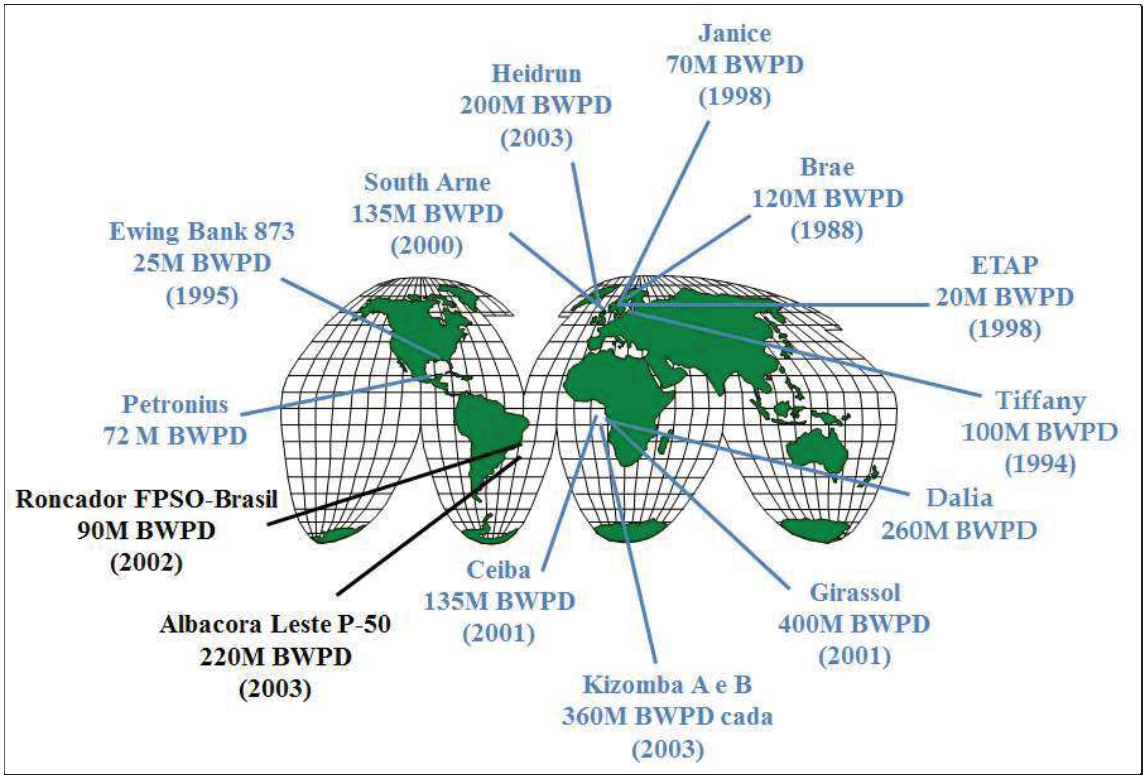


Figura 7: Panorama mundial de operação das Unidades Removedoras de Sulfato *offshore*, de 1998 a 2007 (17 URS), destacadas em preto as nacionais (DAVIS, MCELHINEY, 2002 com adaptações).

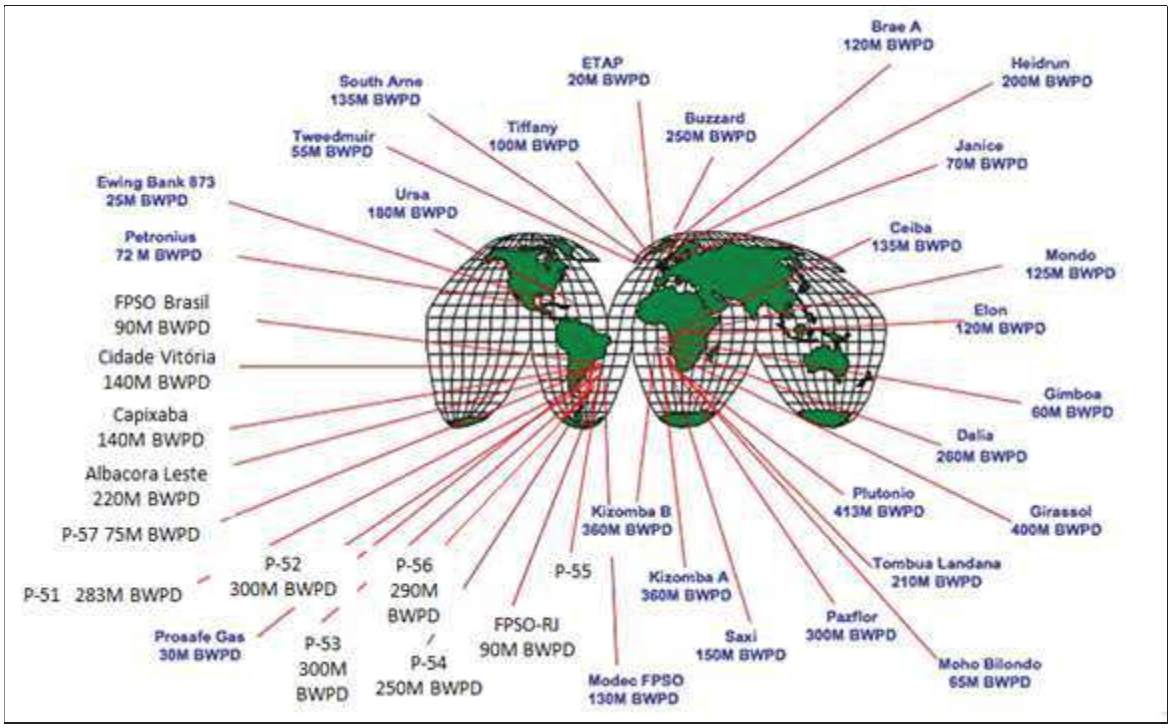


Figura 8: Panorama mundial de operação das Unidades Removedoras de Sulfato *offshore*, de 1998 a 2011 (38 URS), destacadas em preto as nacionais (DAVIS, MCELHINEY, 2002 com adaptações).

Atualmente, as Unidades Remoção de Sulfato se encontram instaladas e operantes em todo mundo, merecendo destaque o Mar do Norte, Golfo do México, oeste da África e Brasil, localidades com maior número de unidades. A tecnologia realizada pelas URS levou bastante tempo desde a ideia original (1988) até a aceleração da expansão, no início dos anos 2000, porém depois deste período, apresentou exponencial interesse e crescimento, conforme pode ser observado na Figura 9. Essa demora até a primeira aplicação (10 anos) ocorreu devido ao longo ciclo de desenvolvimento inerente aos projetos envolvidos (considerando o cenário de águas profundas), desde a fase de engenharia até a fase de construção (http://www.dow.com/brasil/pdf/remocao.pdf, acesso em 28/11/2016).

Figura 9: Capacidade acumulativa de água injetada, destacando as fases de desenvolvimento e aplicações (internacional e nacional) das URS de 1988 até 2012 (http://www.dow.com/brasil/pdf/remocao.pdf, acesso em 28/11/2016, com adaptações).

De 2011 até o momento foram construídas mais de 30 URS em FPSO e mais 12 projetos foram aprovados para a Bacia de Santos, sendo oito deles replicantes, com dados de processo e operacionais iguais, com 200 vasos de pressão e 1200 módulos de permeação constituídos por membranas de nanofiltração; e outros quatro de cessão onerosa em áreas de exploração cedida pelo governo federal para a Petrobras produzir com limite de cinco milhões de barris de petróleo em áreas do pré-sal, sem a necessidade de licitações, mediante pagamento. Desta forma, é possível afirmar que esta tecnologia é bastante promissora, apresentando espaço amplo a diversas linhas de pesquisa, tanto na área acadêmica como na empresarial.

3.3.2 Etapas do processo de dessulfatação da água do mar via URS

A remoção dos íons sulfato da água do mar ou dessulfatação ocorre na etapa de nanofiltração das URS. Porém, antes da nanofiltração esse fluido aquoso é tradado para remoção de materiais particulados, sólidos suspensos e materiais de natureza biológica. Na nanofiltração a remoção dos ions sulfato é realizada através de uma sequência vasos de pressão interligados, constituídos por módulos de permeação contendo membranas de nanofiltração, com camada seletiva de poliamida aromática.

A Figura 10 apresenta um esquema com as etapas do processo de dessulfatação da água do mar, com Unidades Removedoras de Sulfato (URS) (DAVIS, 2002; SU, 2012).

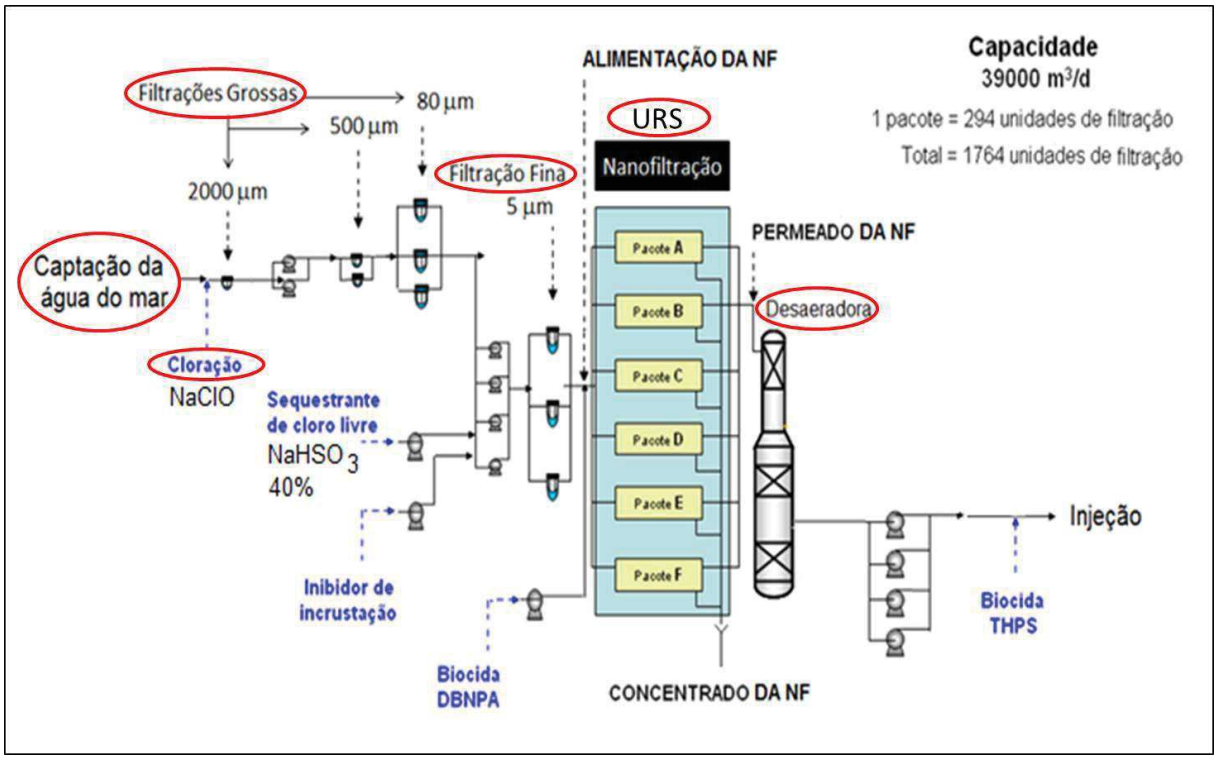


Figura 10: Etapas do processo de dessulfatação da água de injeção (água do mar) na URS (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Na Figura 10, as etapas são subdivididas em: pré-tratamento, que abrange as etapas desde a captação até a injeção de biocida DBNPA (2,2-Dibromo-3-Nitrilopropionamida); tratamento, que é a nanofiltração com membranas contendo camada seletiva de poliamida aromática; e pós-tratamento, que são as etapas de desaeração e dosagem de biocida THPS (Tetrakis Hidroximetil Fosfônico Sulfato). A seguir cada etapa será descrita, com exceção da nanofiltração que será posteriormente mais detalhada por ser o foco da pesquisa de tese.

3.3.2.1 Captação da água do mar/ Cloração

É recomendado que a captação da água do mar seja realizada a pelo menos 100 m de profundidade, abaixo do nível do mar, para proporciona uma melhor qualidade da água captada, ou seja, com menos materiais de natureza biológica e microbiológica, como também menor quantidade dos sólidos suspensos (VASCONCELOS, LIGÓRIO, 2009). Independentemente do local onde a captação seja feita é comum fazer a cloração em seguida, com dosagem de hipoclorito de sódio (NaClO) para promover eliminação da atividade biológica ou microbiológica prevenindo que os mesmos se desenvolvam ou sejam carreados em grande quantidade para o sistema de injeção da água do mar ou para outras etapas de pré-tratamento.

3.3.2.2 Filtração grossa

Após a captação e cloração da água do mar, esta é filtrada em filtros cesto (com porosidade variando de 2000 a 80 μm, para a retenção dos sólidos suspensos. Nos casos em que a água captada não contém sólidos nesta faixa de granulometria, esta etapa de pré-tratamento pode ser eliminada. A avaliação da quantidade de sólidos suspensos na água do mar é um parâmetro que deve ser monitorado antes deste fluido alimentar qualquer sistema, unidade ou processo e está condicionada ao SDI_{15} (*Silt Density Index*) da água. Ou seja, somente será realizada a filtração grossa se o valor do SDI_{15} para a água for maior que 10 min^{-1} (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007).

O SDI_{15} é a capacidade que um fluido aquoso possui em permear uma membrana de microfiltração (0,45 mm, 47 mm de diâmetro) por 15 minutos a 30 psi (ASTM D4189-07, 2014).

3.3.2.3 Filtração fina

É geralmente realizada por filtros cartuchos que, na maioria dos projetos estão configurados com três filtros funcionando com dois em operação e um em *standby*. Desta forma, o sistema com uma margem de segurança para eventuais problemas e/ou necessidade de troca dos elementos filtrantes. Estes filtros são constituídos, em média, por 25 cartuchos descartáveis com porosidade variando de 10-5 μm e eficiência de retenção de 98 % para o filtro de 5 μm. A capacidade destes filtros deve ser avaliada em fase de projeto e depende da vazão que a água do mar será injetada no reservatório (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007).

3.3.2.4 Desaeração

Com a cloração, há geração de oxigênio, que deve ser removido por desaeração. Esta etapa é na maioria das vezes realizada na fase final dos pré-tratamentos da água de injeção, antes da injeção dos produtos químicos. A concentração média de oxigênio dissolvido na água do mar não deve superar o valor de 8 mg/L. Caso contrário o potencial para formação de corrosão é aumentado (VASCONCELOS, LIGÓRIO, 2009).

3.3.2.5 Dosagem de produtos químicos

Além da cloração, através da dosagem de hipoclorito de sódio até que o teor de cloro livre na água do mar seja de 0,6 a 1,0 mg/L, outros produtos precisam ser dosados após a

filtração fina, de modo a manter boa operação das unidades seguintes e eficiência dos respectivos processos. Estes produtos são: inibidores de incrustação, biocidas, bissulfito de sódio (sequestrante de oxigênio e cloro livre).

3.3.3 Configuração da nanofiltração nas URS

A configuração da nanofiltração é feita por pacotes, nome dado a combinação de dois estágios do tratamento (Figura 11). Cada pacote possui três bancos ou trens, arranjados de forma 2:1 (1° estágio com dois bancos paralelos mais um 2º estágio com um banco sequenciado). A configuração arranjada em 2:1, ou seja, com dois bancos no primeiro estágio da nanofiltração e um no segundo, é a utilizada para recuperação de até 75 %, assim como apresentado na Figura 11.

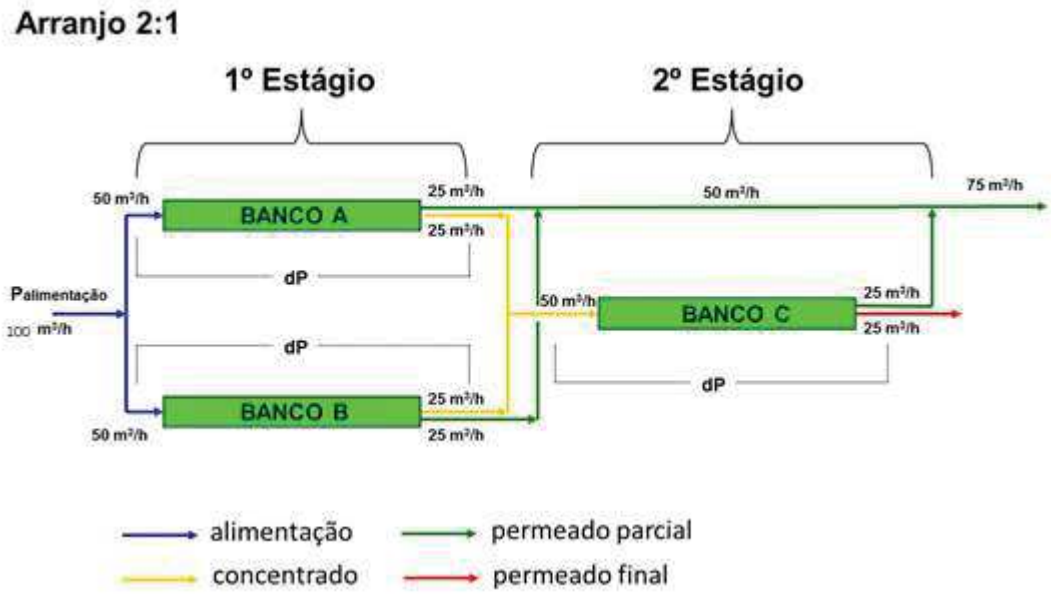


Figura 11: Configuração 2:1 de um pacote presente na etapa de nanofiltração, com especificação dos percentuais para cada corrente dos bancos do 1º e 2º estágio (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Os bancos ou trens são constituídos por um conjunto de vasos de pressão na qual os módulos de permeação são interligados e acomodados de modo a promover maior estabilidade operacional e resistência mecânica. Cada módulo possui como saída duas correntes, concentrado (rejeito rico em sulfato) e permeado (fluido tratado com teor de sulfato reduzido), e como há interligação, o concentrado do primeiro é alimentado no segundo, o concentrado do segundo é alimentado no terceiro e assim sucessivamente. As correntes de permeado são misturadas numa só corrente ao final do processo (permeado final), assim como

mostrado na Figura 13. Para garantir o controle eficiente da unidade, parâmetros operacionais devem ser monitorados como pressão e vazão, havendo-se a necessidade de medidores de pressão e vazão na entrada (alimentação) e nas saídas (permeado e concentrado), de cada banco tanto do 1° estágio quanto as do 2° estágio (D'COSTA, 2015). Na Figura 11, além das etapas da nanofiltração, foram também especificados os valores percentuais para cada corrente, em relação a corrente de alimentação.

A configuração do conjunto de vasos de pressão é definida em função da capacidade da URS. Quanto maior a necessidade de se obter concentrações mais baixas de sulfato, maior a necessidade do número de vasos nos bancos. Cada vaso de pressão acomoda seis módulos de permeação para nanofiltração (unidade filtrante de formato espiral, composto por membranas de nanofiltração com camada seletiva de poliamida aromática), acomodados sequencialmente (Figura 12) (SANTOS, 2007).

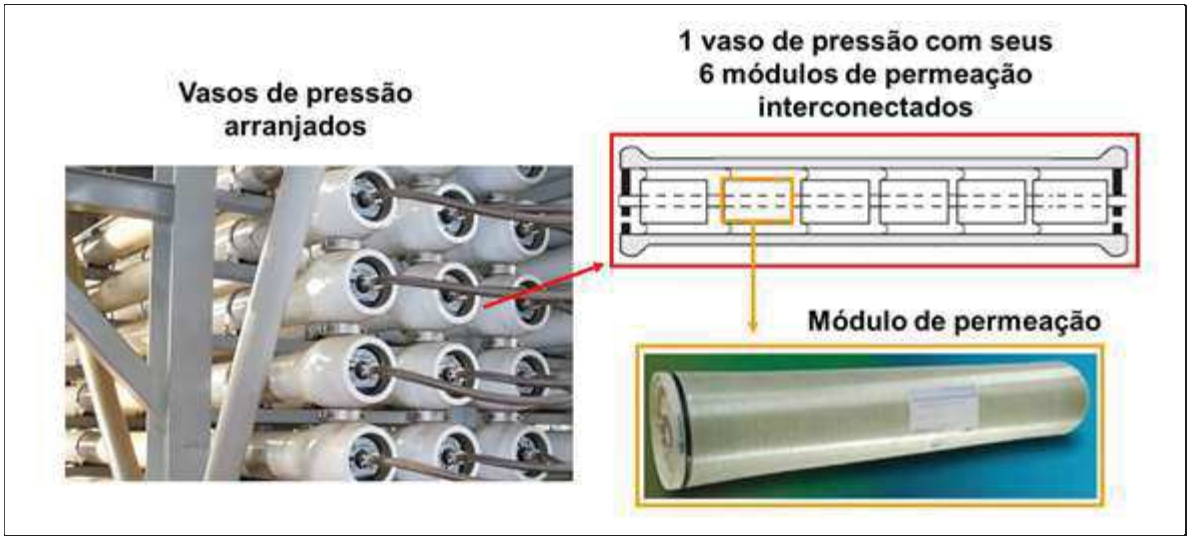


Figura 12: Vasos de pressão arranjados e módulos de permeação que os compõe (SANTOS, 2007).

3.3.4 Nanofiltração: características e parâmetros operacionais

A nanofiltração é um processo de separação por membranas na qual a membrana apresenta tamanho de poros na escala nano, limitante na faixa de 1 a 10 nm, e tem como força motriz gradiente de pressão (ΔP). É intermediária aos processos de ultrafiltração (uso de membrana porosa) e a osmose inversa (uso de membrana densa). A membrana utilizada em nanofiltração possui característica porosa, porém, como seus poros são muito pequenos, apresenta alguma similaridade com as membranas densas (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015). A Figura 13 apresenta uma ilustração que define a diferença entre os processos de separação por membrana, considerando o gradiente de pressão como força motriz. Nela são

especificadas também as respectivas características de tamanho de poros, tipo de membranas (porosa ou densa), principais retenções e faixa de força motriz (gradiente de pressão) (MOTTA, 2013; WESCHENFELDER, 2015).

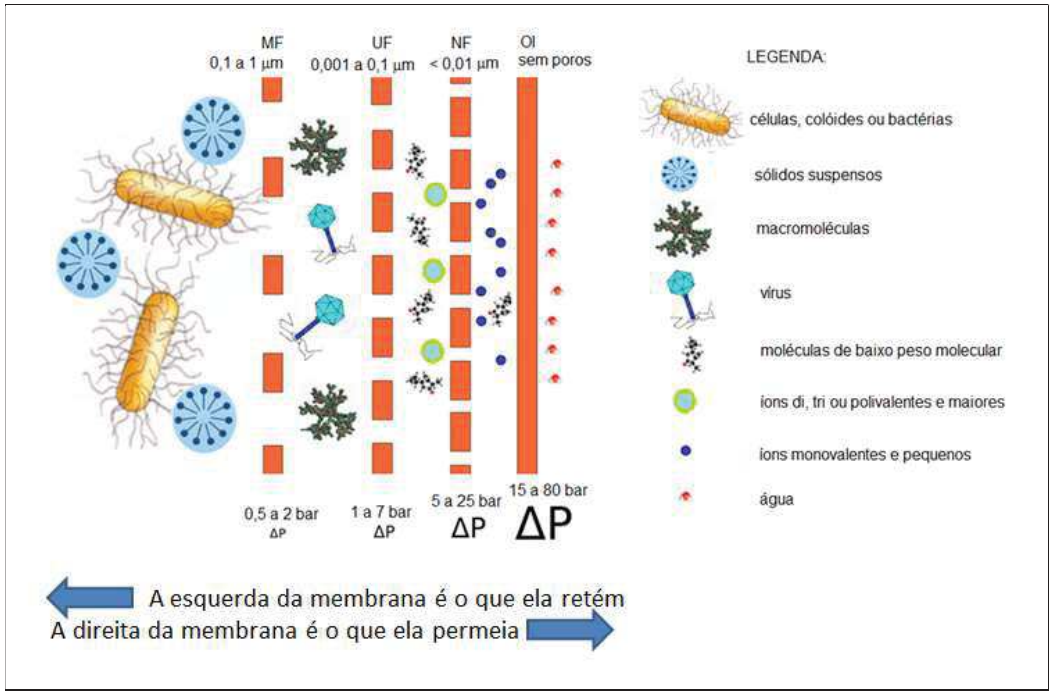


Figura 13: Processos de separação por membranas, com uso de gradiente de pressão como força motriz, e suas especificações (MOTTA et al, 2013 com adaptações).

A Figura 14 mostra a nanofiltração na faixa de transição entre a ultrafiltração e a osmose inversa, em relação a rejeição de substâncias de massa molares diferenciadas e NaCl versus a permeabilidade.

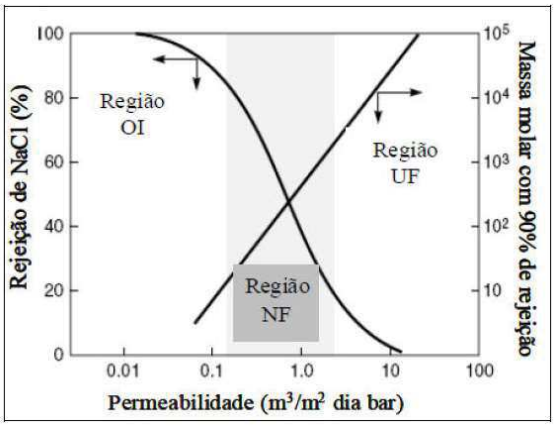


Figura 14: Faixa de transição entre a ultrafiltração e a osmose inversa, especifica região para nanofiltração (WESCHENFELDER, BORGES, CAMPOS, 2015 com adaptações).

Com os dados apresentados na Figura 14, pode-se observar mais um ponto (permeabilidade) em que a nanofiltração se enquadra intermediando os processos de ultrafiltração e osmose inversa. Neste caso é possível afirmar que quanto mais seletiva for a membranas, ou seja, quanto menor o tamanho dos poros da membrana, menor será sua permeabilidade, já que a permeabilidade da água através das membranas de ultrafiltração é maior que a permeabilidade através das membranas de osmose inversa (BAKER, 2012).

A nanofiltração, de maneira geral, é seletiva aos íons divalentes e para a maioria dos solutos orgânicos, porém, permite que os íons monovalentes sejam permeados através da membrana. Nas Unidades Removedoras de Sulfato a nanofiltração se adequa melhor devido a retenção de íons maiores e divalentes, como o sulfato, e permitir a permeação de íons menores e monovalentes como cloreto. A osmose inversa é bastante atuante no setor petrolífero para dessalinização de águas salinas, porém para URS não foi considerada a melhor opção devido a retenção de todos os íons e para água de injeção é importante que a salinidade em termos de NaCl seja mantida. Outro parâmetro onde a nanofiltração apresenta-se mais vantajosa que a osmose inversa para o cenário das URS, é a pressão de operação é mais branda (para nanofiltração pode variar de 5 a 25 bar e para osmose inversa de 15 a 80 bar (MOTTA et al, 2013). O mais importante, considerando o ambiente operacional na plataforma, é o fato dos sistemas de nanofiltração precisarem de uma área de cobertura menor, além de serem relativamente mais leves que as unidades de osmose inversa para dessalinização.

Quanto menor o tamanho dos poros de uma membrana, maior gera a resistência à transferência de massa oferecida pela membrana e maior deverá ser a diferença de pressão aplicada para que a permeação ocorra (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015). Para as filtrações que utilizam membranas porosas (microfiltração, ultrafiltração e nanofiltração), a nanofiltração é a que possui maior gradiente de pressão (força motriz), devido a sua semelhança com a membrana de osmose inversa (membrana densa).

Alguns parâmetros podem afetar o processo de nanofiltração tais como pressão, temperatura, fluxo e pH da solução. A efetiva pressão na nanofiltração é a pressão hidráulica subtraída da pressão osmótica, e o ideal é que seja próximo de 10 bar, podendo variar de 5 a 25 bar. O aumento da temperatura no processo de nanofiltração faz com que haja aumento no fluxo através da membrana, porém, é observado que a rejeição não é fortemente influenciada pela temperatura do processo. O aumento do fluxo é favorável para evitar ou remover possíveis *foulings* na superfície da membrana. Desta forma, os projetos em nanofiltração consideram altas velocidades de fluxo. O pH da solução pode afetar o desempenho da nanofiltração, pois em pH neutro ou alcalino, a superfície da membrana fica carregada

negativamente e em pH ácido menos negativas, reduzindo a rejeição (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015).

Assim como em todo processo existem também as limitações e estas podem afetar o transporte de espécies através da membrana. As principais limitações estão relacionadas a pressão osmótica, a composição da membrana, a polarização da concentração, a rejeição, ao *plugueamento* e a formação de *foulings* (D'COSTA, 2015).

A pressão osmótica é uma limitação que deve ser considerada no processo de nanofiltração, pois para que haja separação a pressão aplicada dever superar a pressão osmótica do fluido aquoso que será filtrado. Um fluido aquoso com sais em altas concentrações, porém, dissolvidos, apresenta pressão osmótica maior que água contendo micro-organismo em baixa concentração. Desta forma, a pressão aplicada em fluido aquoso altamente salino deve ser maior que a utilizada para remoção de micro-organismos em água pura. Na região superficial da membrana, onde ocorre a polarização da concentração, a pressão osmótica é maior.

A composição química da membrana é outra limitação do processo sendo as membranas de nanofiltração, de modo geral, sintetizadas por ésteres de celulose, poliamidas aromáticas ou poliamidas reticuladas. Porém, tanto a membrana de éster de celulose e de poliamida aromática apresenta baixa resistência a cloreto, podendo haver rompimento dos poros. Apresentam também pouca resistência a variação de pH, sendo as de poliamida aromática mais resistentes ao pH que as de éster de celulose. Desta forma, as membranas mais empregadas na nanofiltração são as de poliamida retificada, por serem mais resistentes, e seletivas (D'COSTA, 2015; PABBY, 2015).

A polarização da concentração aumenta com a razão mássica através da membrana e da velocidade em que o fluido que a permeia.

A rejeição é também considerada limitante, pois deve apresentar valores altos, próximos de 99 % e para isso o processo pode ficar mais oneroso.

O *plugueamento* ou impedimento de fluxo através da membrana de nanofiltração pode ocorrer devido ao depósito de sedimentos ou precipitados na superfície da membrana do módulo de permeação (forma espiral), responsáveis pelo processo de filtração. As membranas de fibra oca apresentam maior resistência a esse tipo de limitação porque o espaçamento entre uma membrana e outra nas fibras ocas é maior que os das membranas dos módulos espirais.

A formação de *foulings* pode ocorrer no processo de filtração, sendo considerada uma limitação, impedindo a permeação do fluido aquoso a ser tratado. *Foulings* formados por precipitação inorgânica, por exemplo, podem ocorre devido a polarização da concentração na

superfície da membrana. Outros tipos de *foulings* como material coloidal ou *biofouling* podem também se formar por acúmulo desse tipo de material (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015).

Porém, mesmo com algumas limitações a nanofiltração apresenta muitas aplicações como dessalinização da água do mar, concentração ou clarificação de fluidos com alta concentração de açúcar, concentração e desmineralização do soro de leite, recuperação de tintas utilizadas para tingir tecidos, separação de metais pesados em soluções ácidas, tratamento de rejeito de efluentes gerados de tratamento de lixo ou voltados à agricultura (remoção de fosfato, sulfato, nitrato ou fluorados (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015).

3.3.5 Mecanismo de transporte na nanofiltração

Para que haja transporte de espécies de uma fase para outra, por meio de uma separação por membranas, é necessário a atuação de uma força motriz. A força motriz pode ser gerada por atuação de gradiente de potencial eletroquímico ou químico ($\Delta\mu$) e/ou gradiente de potencial elétrico (ΔE) do componente entre relação as duas fases envolvidas (alimentação e permeado). No caso do potencial químico, este é definido em função do gradiente de pressão (ΔP), gradiente de concentração (ΔC) ou gradiente de temperatura (ΔT). Porém, como a maioria dos processos de separação por membranas são realizados isotermicamente, o ΔT pode ser desprezado (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015).

A morfologia da membrana e a força motriz empregada no processo de separação por membranas são responsáveis pelo tipo de mecanismo de transporte através da membrana. Desta forma, a Tabela 2 relaciona os processos de separação por membranas (PSM), que utilizam gradiente de pressão como força motriz, e faz associação ao tipo de membrana utilizada (MOTTA, 2013; WESCHENFELDER, 2015).

Tabela 2: Processos de separação por membranas e suas faixas de gradiente de pressão e tipos de membranas (WESCHENFELDER, BORGES, CAMPOS, 2015).

Força motriz (ΔP), bar	Tipo de membrana	Processo de Separação por Membranas
de 0,5 a 2,0	Porosa	Microfiltração
de 1,0 a 7,0	Porosa	Ultrafiltração
de 5,0 a 25	Porosa	Nanofiltração
de 15 a 80	Densa	Osmose Inversa

Nas membranas porosas o fluxo de permeado ocorre nos poros sendo o mecanismo de transporte convectivo (fluxo através dos poros). Porém, ainda a membrana sendo porosa e a força motriz o gradiente de concentração das espécies, o fluxo de permeado é difusivo (BAKER, 2012).

Quando a membrana é densa, o fluxo de permeado segue o modelo de sorção-difusão, independentemente do tipo de força motriz aplicada, uma vez que a membrana não apresenta poros em sua interface (WESCHENFELDER, BORGES, CAMPOS, 2015). Neste modelo, inicialmente as espécies precisam dissolver a membrana para depois se difundirem. Cada espécie apresenta um grau de solubilidade em relação ao material da membrana e isso afetará no transporte. A seletividade é determinada por diferenças de afinidade e/ou diferenças de difusividade (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015).

Por intermediar a ultrafiltração (membrana porosa) e a osmose inversa (membrana densa), a nanofiltração apresenta características de transição entre a exclusão por convecção (exclusão por tamanho) e por sorção-difusão (exclusão por diferenças de solubilidade e difusividade), respectivamente. A Figura 15 ilustra o mecanismo de transporte da nanofiltração situado na região de transição entre o da ultrafiltração e o da osmose inversa.

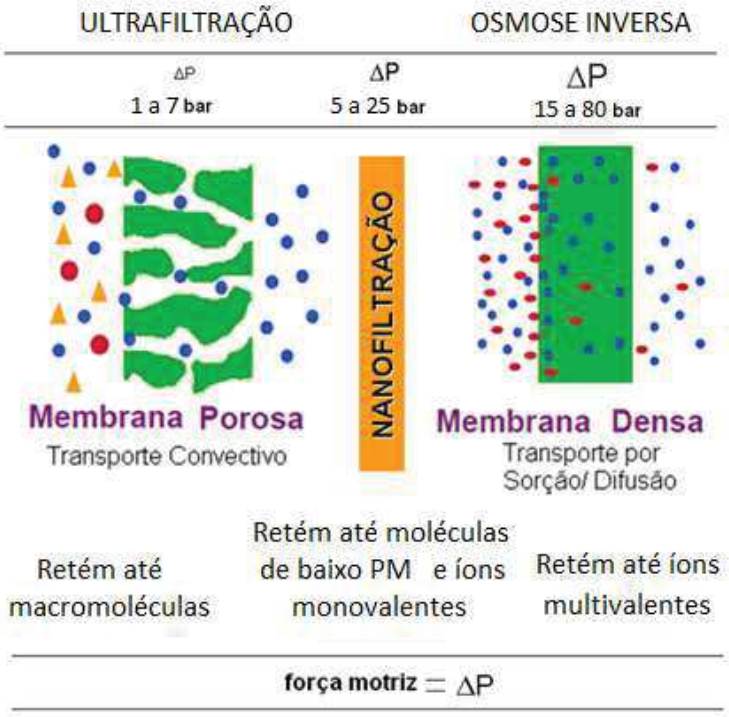


Figura 15: Mecanismo de transporte da nanofiltração situado na região de transição entre o da ultrafiltração e o da osmose inversa (WESCHENFELDER, BORGES, CAMPOS, 2015 com adaptações).

3.3.5.1 Transporte por convecção

Quando o transporte ocorre por convecção, ou seja, através dos poros da membrana, como no caso da ultrafiltração, os solutos presentes no fluido aquoso são transportados devido ao gradiente de pressão através dos poros. A separação ocorre então devido à exclusão por tamanho e à carga desses solutos em relação aos poros da membrana. A Figura 16 apresenta um esquema que representa a separação por diferença de tamanho entre os solutos capazes de serem permeados e os poros da membrana, considerando o mecanismo convectivo (BAKER, 2012).

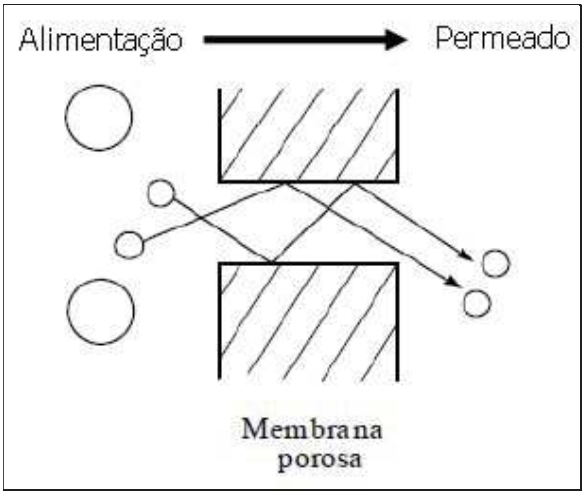


Figura 16: Representação esquemática do mecanismo de transporte, via convecção, em membranas porosas (específico da ultrafiltração) (BAKER, 2012 com adaptações).

Neste caso, o transporte é fundamentado pela Lei de Darcy, onde os volumes associados aos poros são grandes o suficiente para não apresentar variação temporal. De maneira geral, a transição entre volumes livres transientes, gerados pelo fenômeno de sorção-difusão e poros permanentes, como na convecção, está na faixa de 5 - 10 Å (0,5 a 1 nm) (BAKER, 2012).

O diâmetro médio dos poros em uma membrana é complexo de se definir diretamente, sendo na maioria das vezes, deduzido a partir do tamanho das moléculas que permeiam e daquelas que são excluídas pela membrana, ou por outras técnicas indiretas.

3.3.5.2 Transporte por sorção-difusão

O transporte de solutos via sorção-difusão é específico das membranas densas, como as de osmose inversa. Porém, como a membrana de nanfiltração apresenta porosidade muito pequena, se assemelha as membranas de osmose inversa, mesmo sendo porosa e não densa.

Assim, o transporte por sorção-difusão pode ser definido para nanofiltração também. Neste tipo de transporte, a separação é decorrente de dois fatores: solubilidade (fator termodinâmico) e mobilidade dos materiais pela matriz polimérica (fator cinético) (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015). A osmose inversa foi citada, neste caso, por conta do mecanismo de transporte para nanofiltração ser transitório entre a ultrafiltração e a osmose inversa. No modelo da osmose inversa, a permeação pelo material da membrana ocorre em uma sequência de três etapas: sorção das moléculas na matriz da membrana, difusão através da membrana e posterior dessorção no lado de menor pressão (BAKER, 2012). A Figura 17 apresenta um esquema com o mecanismo de transporte segundo sorção-difusão.

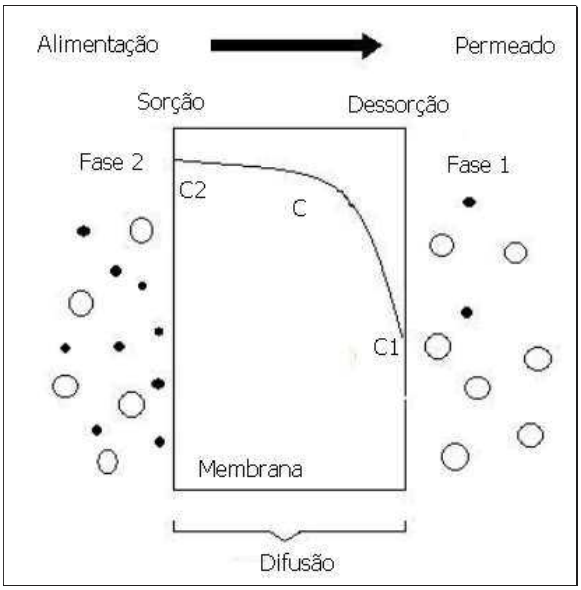


Figura 17: Esquema do mecanismo de transporte via sorção-difusão, em membranas densas (especifico a osmose inversa) (BAKER, 2012 com adaptações).

Neste mecanismo, a separação ocorre por causa da diferença nas solubilidades e mobilidades através do material da membrana.

Segundo Pabby, Rizvi e Sastre (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015), o modelo sorção-difusão originalmente desenvolvido por Lonsdale, Merten e Riley, em 1965, admite que ocorra dissolução, tanto do solvente como do soluto, na camada superficial densa da membrana de osmose inversa, com posterior difusão através da mesma devido ao gradiente de potencial químico de cada espécie. Este gradiente é o resultado da diferença de concentração e pressão através da membrana.

As diferenças de solubilidade e difusividade do soluto e do solvente na membrana são importantes neste modelo, já que estas diferenças influenciam fortemente o fluxo através da

membrana e sua seletividade. Na situação em que predomina o mecanismo de sorção-difusão, o transporte na fase polimérica é definido conforme a Lei de *Fick*, ocorrendo a difusão através dos espaços ou poros (volumes livres existentes entre as cadeias do polímero), intensificados pelo movimento térmico dos segmentos das cadeias poliméricas.

3.3.6 Membranas de nanofiltração para remoção de sulfato

As membranas de nanofiltração são o principal integrante do processo de dessulfatação da água do mar, via Unidades Removedoras de Sulfato, e apresentam formato espiral nomeados de módulos de permeação. A maioria das membranas utilizadas até hoje nas principais URS (internacionais e nacionais) são fabricadas pela empresa *Dow Chemical Company*, mais precisamente por sua subsidiária *FilmTec Corporation*. Esta empresa foi a pioneira na síntese de membranas desse tipo/ aplicação especificamente, porém a patente de fabricação foi expirada em 2008. A partir de 2009, testes em campo foram feitos com membranas de outras empresas, porém com propriedades semelhantes, dos componentes das camadas que compõe a membrana, assim como propriedades de transporte e retenção. Atualmente algumas unidades nacionais já operam parcialmente com membranas desses outros fabricantes. Tem-se a *Hydranautics* a qual é uma das mais atuantes neste segmento, após a *Dow Chemical Company*.

As membranas seletivas aos íons sulfato, tanto da *FilmTec* (*Dow Chemical Company*) como da *Hydridautics*, apresentam aspecto visual e propriedades bastante semelhantes. Este tipo de membrana é estruturado na forma espiral, formada por 30 envelopes. Cada envelope é composto por duas folhas de membrana plana para nanofiltração, contendo camada seletiva de poliamida aromática que proporciona a seletividade aos íons sulfato. Os envelopes são separados por um tecido chamado de espaçador ou *Vexar*, onde o permeado o percorre em direção ao tubo coletor central. As folhas de membranas presentes em cada envelope são sobrepostas, separadas por outro tipo de espaçador, geralmente tecido condutor ou *Tricot*, que faz conecção com o canal da alimentação, sendo enrolados formando o módulo espiral de permeação (ARTUG, 2007).

A Figura 18 apresenta o aspecto visual e estrutural dos módulos de permeação para nanofiltração, utilizados nas URS.

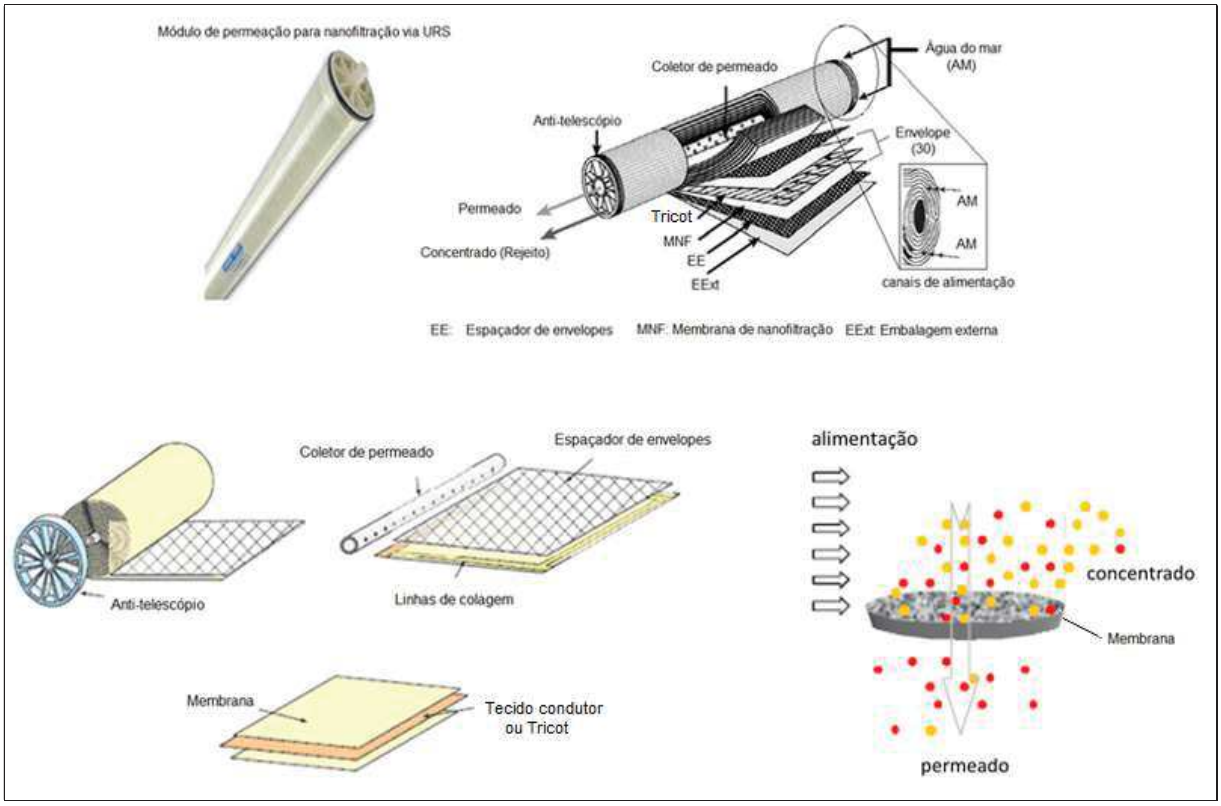


Figura 18: Aspecto visual e estrutural dos módulos de permeação que constituem as URS (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Assim com a membrana os demais elementos do módulo de permeação são muito importantes. Os espaçadores, situados entre os envelopes de membranas, merecem destaque. Quanto maior a espessura deste material e mais aberta for sua malha, constituída de rede de polipropileno, haverá menos perda de carga entre a pressão de alimentação e a de concentrado (rejeito) e com isso, a vida útil da membrana tende a ser maior. Este componente permite que os colóides e sólidos suspensos escoem mais facilmente, sem ocasionar entupimentos. Este material tem propriedades antimicrobial, evitando consequentemente a formação de biofilmes. Quanto maior for o desempenho desse tipo de espaçador, menor será a necessidade de limpezas químicas, e mesmo que a limpeza se torne necessária, esta será mais eficiente.

A primeira geração de módulos de permeação utilizada na etapa de nanofiltração das URS foi a NF40, fabricada pela *FilmTec*, contendo camada seletiva de piperazinatrimezamida. A segunda geração foi a SR90, também da *FilmTec* (*Dow Chemical Company*). Buscando aprimorar a tecnologia de remoção de sulfato da água do mar para aplicação em recuperação secundária de petróleo, e com objetivo de manter ou aumentar a eficiência deste processo, associada a redução de custos de operação, novas pesquisas continuam sendo feitas nesta área. A terceira geração de módulos de permeação (SR90-440i)

foi colocada em mercado com sua área ativa acrescida em 25 %. Esta última versão foi aperfeiçoada objetivando aumentar eficiência da remoção de sulfato, diminuindo a rejeição a cloreto, minimizando os custos de operação.

Outro módulo de permeação, semelhante ao SR90-440i (fabricado pela *Dow Chemical Company*) encontra-se presente atualmente em algumas URS operantes, que é o modelo NANO SW-MAX (fabricado pela Hydranautics). A Tabela 3 apresenta as especificações desses dois modelos mais novos.

Tabela 3: Propriedades de dois módulos de permeação para nanofiltração, atualmente em algumas URS em operação (SR90-440i da *FilmTec Membranes* e NANO SW-MAX da *Hydranautics*) (FORNECIDAS PELOS FORNECEDORES DAS MEMBRANAS)

Propriedades	SR90-440i	NANO SW-MAX
Fabricante	*FilmTec Membranes*	*Hydranautics*
Fluxo de permeado para NaCl, m^3/dia	Não informado	27
Fluxo máximo de alimentação, m^3/h	16,3	17
Fluxo de permeado para $MgSO_4$, m^3/dia	39,7	45,4
Rejeição de NaCl, %	Não informado	25
Rejeição de $MgSO_4$, %	99,6	99,8
Tipo de membrana (camada seletiva de filme fino)	Poliamida aromática	Poliamida composta
Temperatura máxima de operação, °C	45	45
Pressão máxima de operação, bar	41	41
Queda máxima de pressão por elemento, psi	10	15
Faixa de pH para operação contínua	5 a 9	3 a 9
Faixa de pH para regimes de limpeza	2,5 a 11	1 a 11,5
Tolerância a cloro livre, mg/L	0	< 0,1
Máximo SDI_{15} para alimentação	5	5
Área da superfície ativa, m^2	40,9	40,9
Comprimento, m	1,016	1,016
Diâmetro das bases, mm	201	200
Diâmetro interno do coletor de permeado, cm	25,4	28,6
Recuperação por elemento, %	15	15
Espessura do espaçador, mm	0,71	0,66
Vazão de permeado/ elemento	5:1	5:1
Peso, kg	Não informado	16,4

Para o módulo de permeação SR90-440i, da *FilmTec Membranes* (parceira da *Dow Chemical Company*), os valores definidos na Tabela 3 foram obtidos por experimentos envolvendo solução aquosa contendo 2000 mg/L NaCl e 2000 mg/L de $MgSO_4$, considerando pressão de entrada de 4,8 bar, temperatura de 25 °C e 15 % de recuperação. Já para a membrana NANO SW-MAX da *Hydranautics*, as condições foram diferentes, pois consideraram solução aquosa contendo 35000 mg/L de NaCl e 8000 mg/L de $MgSO_4$, 14 bar a 25 °C e recuperação de 15 %, com pH variando de 6,5 a 7,0. Dentro dessas condições, a Hydranautics se torna mais próxima das reais condições de operação das URS, nas plataformas *offshore*.

As especificações tanto da membrana da *FilmTec Membranes* (SR90-440i) como da *Hydranautics* (NANO SW-MAX) estão disponíveis nos Anexos A e B, respectivamente.

A membrana de nanofiltração que compõe os módulos de permeação presentes nas URS são compostas por três camadas. A primeira é nomeada de suporte, e é sintetizada a partir de poliéster, contendo 120 μm de espessura e tamanho dos poros de 200 μm. A segunda camada (intermediária) é microporosa e sintetizada a partir de polisulfona, com 40 μm de espessura e tamanho dos poros de 15 ηm. A terceira e última camada é superficial e bastante fina, nomeada de camada seletiva de filme fino ou TFC (sigla de origem inglesa *Thin Film Composite Membrane*), que neste caso é a poliamida aromática (0,2 μm de espessura e tamanho dos poros menores que 1 ηm) (SANTOS, 2008; MURPHY, 2014; GONZÁLEZ-GAGO, 2016). A Figura 19 apresenta a estrutura da membrana que compõe os módulos de permeação presentes nas URS, especificando cada camada envolvida.

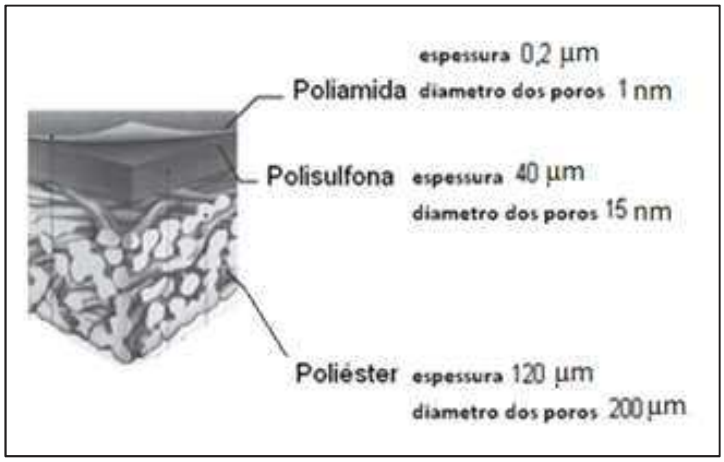


Figura 19: Composição e especificação das camadas formadoras da membrana que compõe os módulos de permeação para a nanofiltração, presentes nas URS (GONZÁLEZ-GAGO et al, 2016 com adaptações)

A Figura 20 apresenta a morfologia da membrana obtida em MEV (Microscópio Eletrônico por Varredura), na qual se verifica a estrutura da camada seletiva de poliamida aromática (a), e a estrutura composta geral da membrana (b), com diferenciação das três camadas existentes (ARTUG, 2007).

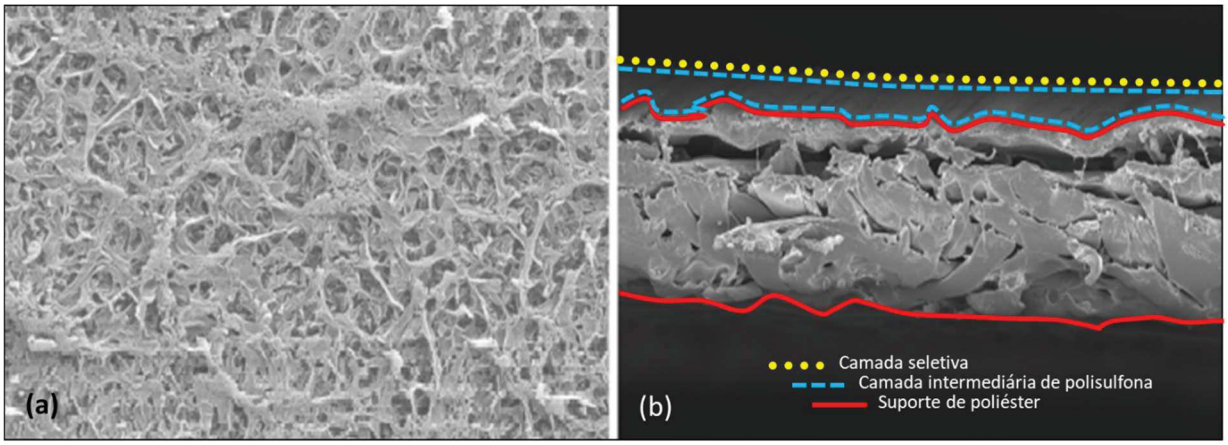


Figura 20: Definição da estrutura da membrana que compõe o módulo de permeação presentes nas URS, por microscopia eletrônica por varredura (MEV) (ARTUG, 2007 com adaptações).

Os módulos de permeação para nanofiltração, presentes nas URS, são de forma espiral, e o fluxo do fluido aquoso através da membrana ocorre tangencialmente (Figura 21b) (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015).

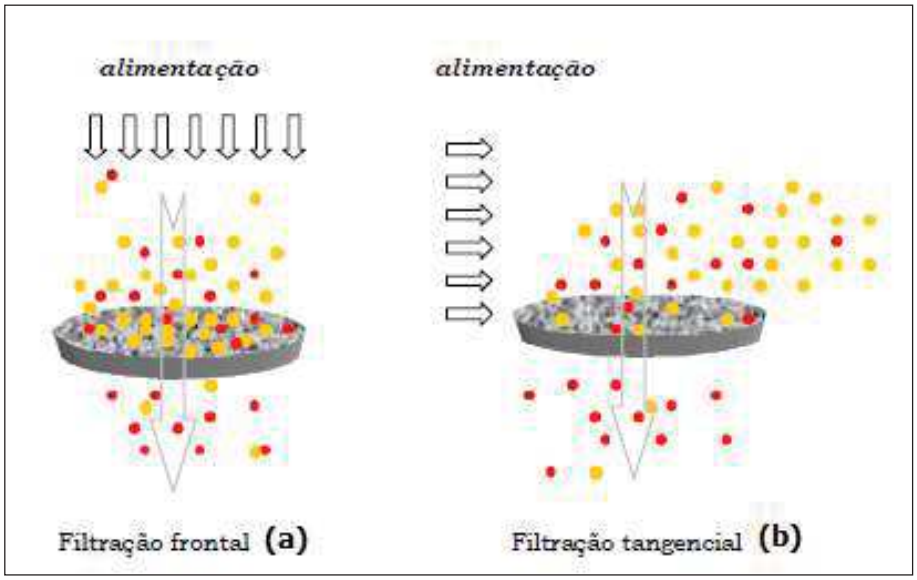


Figura 21: Possíveis tipo de filtrações através de membranas, sendo o tangencial (b) especifico do que ocorre nos módulos de permeação de nanofiltração presentes nas URS (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015 com adaptações).

Os dois tipos de filtrações demonstrados na Figura 21 (frontal e tangencial), baseiam-se na direção do escoamento da corrente de alimentação em relação a membrana. Na filtração frontal (Figura 21a), a alimentação escoa perpendicularmente à membrana e no decorrer do processo há variação do fluxo de permeado. Na filtração tangencial (Figura 21b), caso das membranas dos módulos de permeação das URS, a alimentação ocorre de forma paralela à superfície, havendo menor risco de materiais acumulados na superfície da membrana (PABBY, 2015; WESCHENFELDER, 2015).

Outra propriedade das membranas de nanofiltração, presentes nos módulos de permeação das URS, é que sua superfície é carregada negativamente, e com isso, a retenção pode ocorre tanto pela diferença de tamanho do íon quanto pela carga.

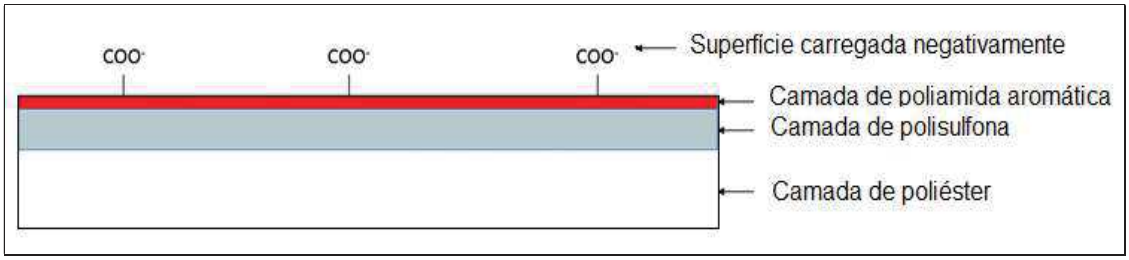


Figura 22: Membranas de nanofiltração presentes nos módulos de permeação das URS, com superfície carregada negativamente (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015 com adaptações).

3.3.6.1 Retenção das espécies por nanofiltração

Quatro fatores, principalmente, influenciam na retenção das espécies através da membrana: o tamanho dos poros da membrana, as características químicas da superfície da membrana, a espessura da camada seletiva da membrana e o tipo das demais camadas que a membrana é composta (geralmente camada intermediária e suporte).

A membrana de nanofiltração, especificamente, apresenta tamanho de seus poros na faixa de 1 nm (ou 10 Å) e superfície carregada negativamente em pH neutro ou alcalino. Com essas propriedades, a membrana de nanofiltração é capaz de reter os íons menores que os poros da membrana e que possuem carga iônica diferente de 1+ ou 1-, ou seja, retém mais facilmente os íons divalente. Por esta razão que os íons sulfato são retidos pela membrana de nanofiltração e os íons cloreto permeados. Isso ocorre porque os íons cloreto são menores que os poros da membrana (tem diâmetro iônico de 0,18 nm ou 1,8 Å) e carga iônica 1-. No caso dos íons sulfato, a retenção ocorre devido estes apresentarem carga iônica 2-, apesar de menores que os poros da membrana (tem diâmetro iônico de 0,24 nm ou 2.4 Å). Os cátions como sódio, com diâmetro iônico de 0,098 nm (0,98 Å) ou magnésio, com diâmetro iônico de

0,065 nm (0,65 Å), são permeados através da membrana de nanofiltração. Porém, nem todo sulfato é rejeitado e nem todo cloreto é permeado pela membrana de nanofiltração. Sendo assim, a maioria das membranas comerciais para nanofiltração apresentam mais que 99% de rejeição a sulfato e somente 5% de rejeição a cloreto (DAVIS, 2002; SU, 2012). A Figura 23 apresenta um esquema que explica a retenção das espécies iônicas pela membrana de nanofiltração com filme fino de poliamida aromática (com superfície carregada negativamente), como as que compõe os módulos de permeação de nanofiltração das URS (JOSHI, 2011; KHORSHIDI, 2016).

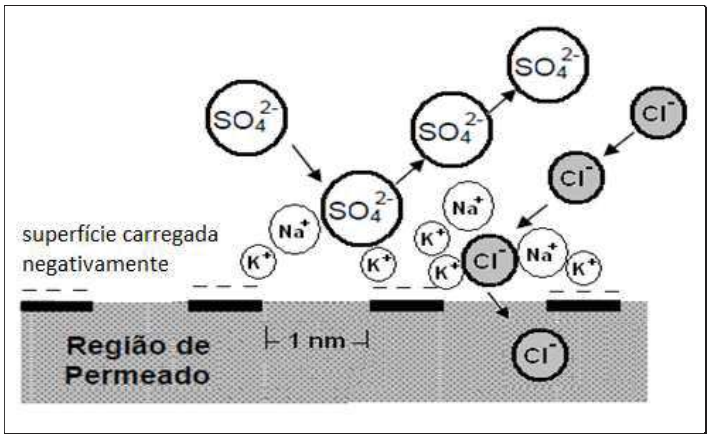


Figura 23: Retenção dos íons pela membrana de nanofiltração, contendo filme fino de poliamida aromática (com superfície carregada negativamente) (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Outro fator que influencia também na retenção das espécies por nanofiltração e que deve ser considerado é o efeito Donnan, que são as interações eletrostáticas ocorrentes entre a superfície carregada da membrana e os íons presentes no fluido a ser filtrado. Considerando que a superfície da membrana de nanofiltração esteja carregada, o transporte dos íons através desta membrana será decorrente tanto do tamanho dos poros da membrana como das cargas fixadas na matriz polimérica da membrana.

No caso da superfície da membrana não apresentar cargas, a rejeição ocorre apenas em função do tamanho dos poros da membrana e do diâmetro das espécies presentes no fluido a ser filtrado (corrente de alimentação), ou seja, quanto maior a espécie mais facilmente esta será rejeitada. Quando a superfície da membrana possui carga positiva, esta tende a repelir os cátions como o cálcio, devido a aproximação dos ânions como o sulfato na superfície. E quando a membrana possuir carga negativa, esta carga repele os ânions devido a atração de cátions na superfície (Figura 24) (BAKER, 2012).

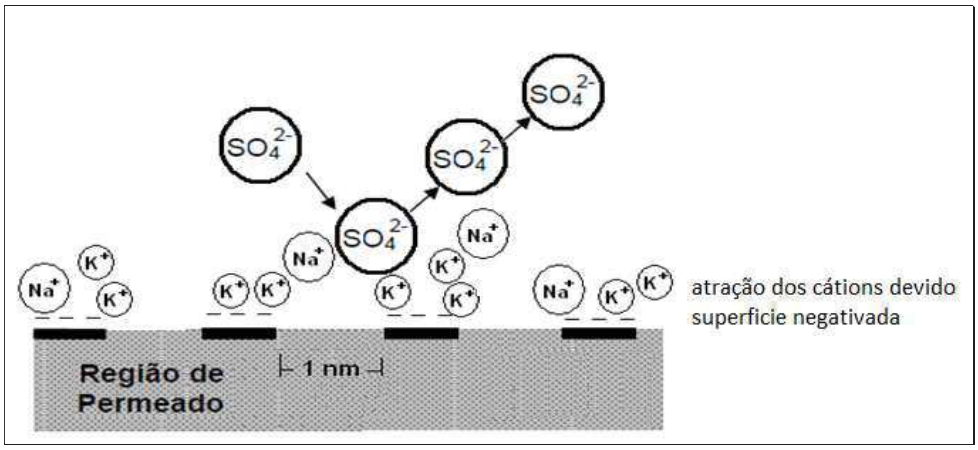


Figura 24: Representação do efeito Donnan para membranas carregadas negativamente, como as membranas de nanofiltração presentes nas URS (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

As membranas de nanofiltração, que compõe os módulos de permeação atuantes nas URS, apresentam superfície carregada negativamente, o que justifica o fato dos íons sulfato serem retidos e os íons cloreto permeados pela mesma, por apresentarem carga maior.

Ao fenômeno de concentração de espécies na região da superfície da membrana se dá o nome de polarização da concentração.

A seguir será abordado o fenômeno da polarização da concentração, ocorrente na superfície das membranas de nanofiltração.

3.3.6.2 Polarização da concentração

A polarização da concentração ocorre a medida em que as espécies vão sendo retidas na região da superfície da membrana (região de polarização), e com isso o fluxo através da membrana é reduzido. Esse fenômeno é menos intenso em membranas de nanofiltração que nas demais que usam gradiente de pressão como força motriz, porém não deve ser ignorado, pois ocorre. A redução do fluxo através da membrana de nanofiltração é causado pelos depósitos de sedimentos ou precipitados formados na superfície da membrana ou nos módulos de permeação responsáveis pelo processo de nanofiltração (MOHAMMAD et al, 2015).

A formação de *foulings* na membrana de nanofiltração pode ocorrer, sendo considerada limitante e isso impede que o fluido aquoso seja permeado.

Foulings formados por precipitação inorgânica, por exemplo, podem ocorrer devido a polarização da concentração na superfície da membrana. No caso das Unidades Removedoras de Sulfato, o principal precipitado formado, por exemplo, é sulfato de cálcio, devido à alta concentração dos íons sulfato e cálcio que são retidos pela membrana de nanofiltração com camada seletiva de poliamida aromática (MOHAMMAD et al, 2015).

Outros tipos de *foulings* como material coloidal ou *biofouling* (deposição por fonte biológica) podem também se formar por acúmulo nas membranas de nanofiltração (MOHAMMAD, 2015; PABBY, 2015).

Essas características podem ser consideradas fontes de resistência ao fluxo através da membrana, mas os que mais interferem no transporte das espécies são polarização da concentração e consequentemente a formação de *fouling*.

Alguns parâmetros operacionais como pressão, temperatura e velocidade de escoamento da solução podem afetar os processos de filtração, principalmente naqueles onde a força motriz é o gradiente de pressão, como na nanofiltração.

A efetiva pressão no sistema de nanofiltração é a pressão hidráulica com dedução da pressão osmótica, que é ideal quando apresenta valor próximo de 5 a 25 bar (MOTTA, 2013; WESCHENFELDER, 2015). O aumento da temperatura na nanofiltração, em especial, faz com que haja aumento no fluxo através da membrana, porém, a rejeição não depende significativamente na temperatura do processo. O aumento na velocidade de escoamento é favorável para evitar ou remover possíveis *foulings* na superfície da membrana, e é por esta razão que os projetos de nanofiltração como os das URS, por exemplo, consideram altas velocidades de escoamento.

Além da interferência dos parâmetros operacionais, algumas características do fluido a ser filtrado e da membrana podem interferir no transporte das espécies através da membrana de nanofiltração. Tais características estão relacionadas a pressão osmótica do fluido aquosos pela membrana, ao pH da solução que permeará a membrana, a composição química da membrana, a rejeição salina da membrana, a polarização da concentração e a tendência a formação de *foulings*.

A pressão osmótica é uma limitação que deve ser considerada no processo de nanofiltração, pois para que haja separação, a pressão aplicada deve superar a pressão osmótica do fluido aquoso que será filtrado. Na região superficial da membrana, a pressão osmótica é maior.

O pH da solução que permeará a membrana também pode afetar no desempenho do processo de nanofiltração. Em pH neutro ou alcalino, a superfície fica carregada negativamente, e em pH ácido, as cargas negativas da superfície são neutralizadas ou alteradas. Em termos de rejeição, há redução desta em pH mais ácidos (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015).

O material na qual a membrana de nanofiltração é composta é outra limitação do processo sendo as membranas de nanofiltração, de modo geral, sintetizadas por ésteres de

celulose, poliamidas aromáticas ou poliamidas reticuladas. Porém, tanto a membrana de éster de celulose e de poliamida aromática apresenta baixa resistência a cloreto, podendo haver degradação do material. Apresentam também pouca resistência a variação de pH, sendo as de poliamida aromática mais resistentes a variação do pH que as membranas de éster de celulose. Desta forma, as membranas mais empregadas no processo de nanofiltração são as de poliamida, por serem mais resistentes, e seletivas (PABBY, RIZVI, SASTRE, 2015).

A rejeição é também considerada outra limitação, pois deve apresentar valores altos, próximos de 99 %, caso contrário, o processo pode ficar mais custoso.

Toda vez que alguma solução for permeada por uma membrana seletiva em relação a um soluto, ocorrerá aumento da concentração do soluto na interface membrana/solução (região de polarização) (Figura 25). Desta forma, decorre um aumento da pressão osmótica (π) da solução nas proximidades da membrana, o que diminui a força motriz para a separação e, consequentemente, reduz o fluxo de permeado (BADER, 2006).

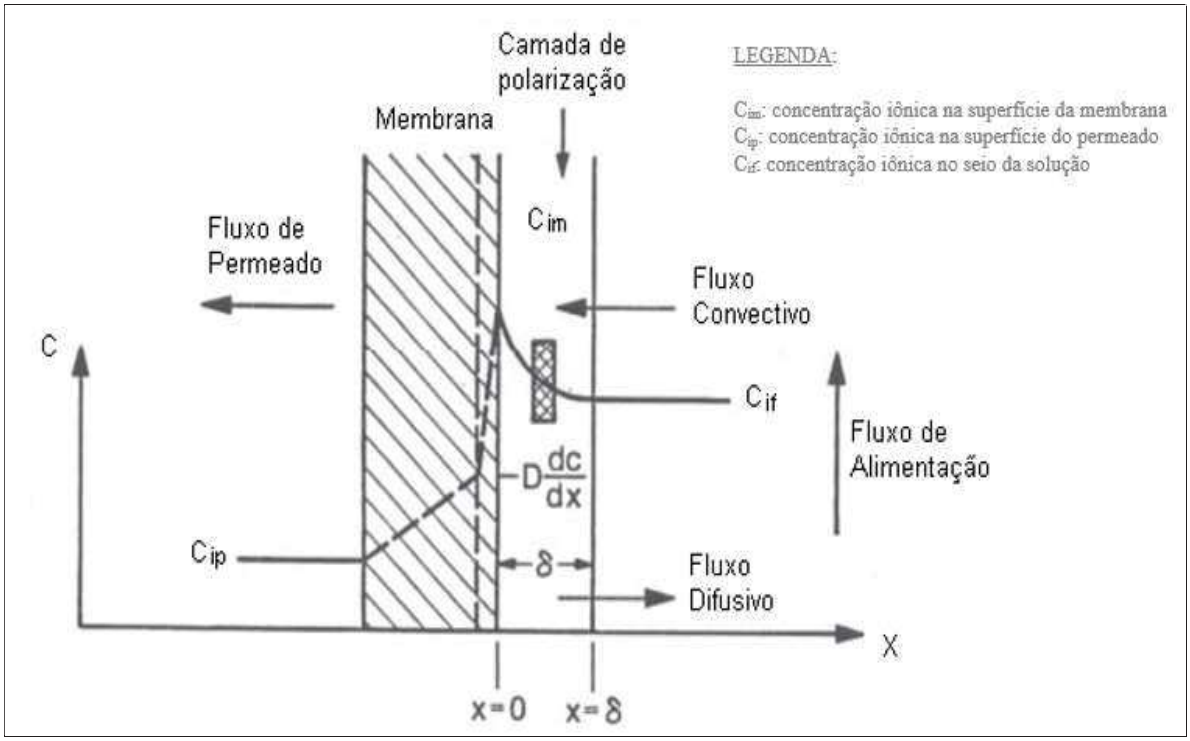


Figura 25: Fenômeno de polarização da concentração, ocorrente nos processos de separação por membranas, assim como na nanofiltração (BADER, 2006 com adaptações).

Nos processos que envolvem força motriz (como nanofiltração), o fluxo de permeado (J_v) pode ser definido pela lei de Darcy (Equação 1.2), sendo este diretamente proporcional à diferença de pressão efetiva ($\Delta P - \Delta\pi$).

$$J_v = L_p (\Delta P - \Delta\pi) \qquad \text{(Equação 1.2)}$$

Onde J_v é o fluxo volumétrico que permeia a membrana ou fluxo volumétrico de permeado, em L/h. m^2; L_p é a permeabilidade hidráulica, em L/h.m^2.bar; ΔP é a diferença de pressão aplicada entre os dois lados da membrana, em bar; e $\Delta\pi$ é diferença de pressão osmótica entre os dois lados da membrana, em bar.

O fluxo de permeado é um parâmetro que varia segundo o fluido utilizado e o tipo de membrana.

No fenômeno de polarização da concentração, um balanço de massa para o soluto pode ser expresso pela Equação 1.3.

$$J_v C_i - (D_i \, dC_i)/dx = J_v C_{ip} \qquad \text{(Equação 1.3)}$$

Onde C_i é a concentração iônica, C_{ip} é a concentração iônica do permeado, D_i é o coeficiente de difusão do soluto na camada limite adjacente à membrana e x é a coordenada perpendicular à superfície da membrana.

Neste caso, o fluxo de permeado do soluto ($J_v.C_{ip}$) resulta da diferença entre o fluxo convectivo na direção da superfície da membrana ($J_v.C_i$) e o fluxo difusivo na direção do seio da solução, dado pela lei de Fick ($D_i \, dC_i/dx$).

3.3.6.3 Fluido aquoso na superfície da membrana de nanofiltração das URS

A concentração iônica na superfície da membrana (C_{im}) é diferente da concentração iônica no seio da solução (C_{if}), podendo ser acelerado o processo de formação de incrustações nessa região. Com isso, é importante que seja estimada a composição iônica do fluido aquoso presente na superfície da membrana, para redução do risco de precipitações salinas na superfície, como por exemplo $CaSO_4$. Essa estimativa pode ser feita mediante ao modelo osmótico empregado às membranas de nanofiltração.

O modelo osmótico assume que há uma fina camada de espessura (δ), adjacente à superfície da membrana e com gradiente de concentração em relação à concentração de soluto

no seio do fluido que escoa ao longo da membrana. Aumento no gradiente de concentração significa maior polarização da concentração.

O fluxo volumétrico da solução que é permeado pela membrana é definido por J_v. O aumento da concentração de soluto na região interfacial membrana/solução gera um gradiente de concentração que favorece a difusão no sentido do seio da solução (WESCHENFELDER, BORGES, CAMPOS, 2015).

A Equação 1.3, referente ao balanço de massa, pode ser integrada, resultando na Equação 1.4, que descreve o perfil de concentração na região de polarização da membrana.

$$J_v \cdot \delta / D_i = \ln (C_{im} - C_{ip}) / (C_{if} - C_{ip}) \quad \text{(Equação 1.4)}$$

Onde C_{im} é a concentração iônica na superfície da membrana, C_{ip} é a concentração iônica no permeado e C_{if} é a concentração iônica no seio da solução, ou no fluido de alimentação.

A equação de perfil da região de polarização da membrana também pode ser expressa em função do coeficiente de transferência de massa ($K_i = D_i/ \delta$), conforme apresentada na Equação 5.

$$J_v / K_i = \ln (C_{im} - C_{ip}) / (C_{if} - C_{ip}) \quad \text{(Equação 1.5)}$$

A Equação 1.5 permite estimar o valor da concentração iônica na região de polarização, ou seja, próximo à superfície da membrana (C_{im}).

Para isso, parâmetros como o fluxo volumétrico através da membrana (J_v), espessura da camada de polarização (δ) e coeficientes de difusão de cada íon envolvido (D_i) precisam ser previamente estabelecidos.

Em relação as membranas de nanofiltração e de Unidades Removedoras de Sulfato, pode-se considerar o fluxo volumétrico de permeado (Jv) de $9{,}72 \cdot 10^{-6}$ m/s, espessura da camada de polarização (δ) de $2{,}59.10^{-4}$ m e coeficientes de difusão (D_i) específicos para cada íon, conforme os especificados na Tabela 4 (BADER, 2006; SANTOS, 2008; HAYANES, 2016).

Tabela 4: Coeficientes de difusão para os principais íons presentes na água do mar (fluido de alimentação das membranas de nanofiltração presentes nas URS) (HAYNES, 2016).

Constituintes	Coeficientes de difusão, m^2/s
Sódio, Na^+	$1{,}33 \cdot 10^{-9}$
Potássio, K^+	$1{,}96 \cdot 10^{-9}$
Magnésio, Mg^{2+}	$7{,}06 \cdot 10^{-10}$
Cálcio, Ca^{2+}	$7{,}92 \cdot 10^{-10}$
Estrôncio, Sr^{2+}	$7{,}91 \cdot 10^{-10}$
Cloreto, Cl^-	$2{,}03 \cdot 10^{-9}$
Bicarbonato, HCO_3^-	$1{,}19 \cdot 10^{-9}$
Sulfato, SO_4^{2-}	$1{,}07 \cdot 10^{-9}$
Brometo, Br^-	$2{,}08 \cdot 10^{-9}$

Com tais dados e com base na Equação 1.4, e ainda, considerando as composições iônicas das correntes de alimentação e permeado, coletados de uma Unidade Removedora de Sulfato em operação (SANTOS, 2007), é possível considerar a composição estimada à superfície da membrana como a definida na Tabela 5.

Tabela 5: Composição iônica estimada para água do mar localizada na superfície da membrana de nanofiltração presente nas URS (SANTOS, 2007).

Constituintes	Alimentação (composição real)	Permeado (composição real)	Superfície da membrana (composição estimada)
Sódio, Na^+	11000	11000	11000
Potássio, K^+	420	395	486
Magnésio, Mg^{2+}	1300	670	23261
Cálcio, Ca^{2+}	420	255	4266
Estrôncio, Sr^{2+}	9	5	96
Cloreto, Cl^-	20000	20500	18766
Bicarbonato, HCO_3^-	155	42	1000
Sulfato, SO_4^{2-}	2750	106	28474
pH a 21°C	8,00	8,00	8,00

3.3.6.4 Danos causados nas membranas de nanofiltração das URS

Os danos mais comuns presentes na etapa de nanofiltração das URS são: formação de filme (*fouling* de origem inorgânica e/ou biológica) sobre a superfície da membrana e rompimento da camada seletiva de poliamida. Nos danos mais severos não só a camada de

poliamida é atingida como até mesmo o suporte polimérico de poliéster da membrana de nanofiltração.

Os danos podem ser provocados devido a alterações nas condições operacionais, tais como, variação da pressão, temperatura, velocidade de escoamento e pH; rugosidade da membrana; interação entre os componentes da membrana e do fluido aquoso; polarização da concentração com consequente formação de *foulings;* presença de cloro e/ou oxigênio livre, material biológico ou inorgânico; interação entre o material da membrana e produtos químicos dosados de maneira indevida por questões de incompatibilidade química; assim como limpezas químicas que ultrapassem as condições exigidas.

A Figura 26 apresenta danos causados por precipitação inorgânica e biológica em um módulo de membrana de nanofiltração necessitando ser substituído em uma URS *offshore* em operação.

Figura 26: Danos causados por precipitação inorgânica e biológica em um módulo de permeação (nanofiltração) removido de uma URS *offshore* em operação (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Dados retirados da literatura apresentam membranas do mesmo tipo da usada nas URS *offshore* com danos causados por presença de biofilme (Figura 27b), em comparação com a membrana limpa (Figura 27a) (AL-AMOUDI, LOVITT, 2007). E no módulo da membrana

retirada de uma URS *offshore*, foi feita uma análise por microscopia eletrônica por varredura e os resultados apresentados nas Figuras 27c e 27d mostraram a presença de material de origem biológica, destacados em círculos, e precipitações.

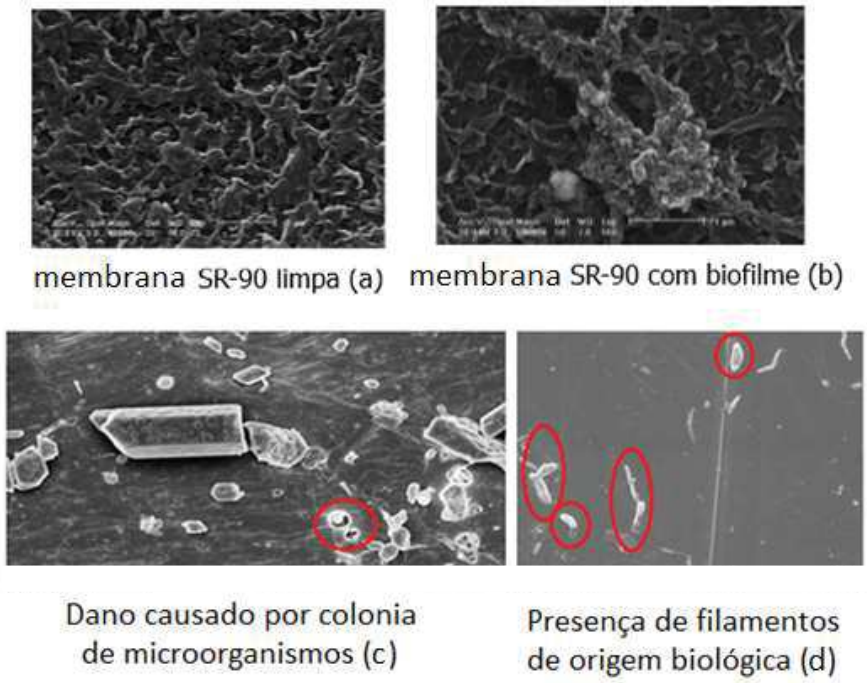


Figura 27: Danos na SR-90 apresentados na literatura (30a e 30b) e danos comprovados após análise por microscopia eletrônica por varredura (aumento de 800x) do mesmo tipo de membrana, retirada de URS real (30a e 30b) (AL-AMOUDI, LOVITT, 2007 com adaptações).

A Figura 28 apresenta a precipitação de substâncias inorgânica, em membrana de nanofiltração, através da análise de microscopia eletrônica por varredura (aumento de 1000x).

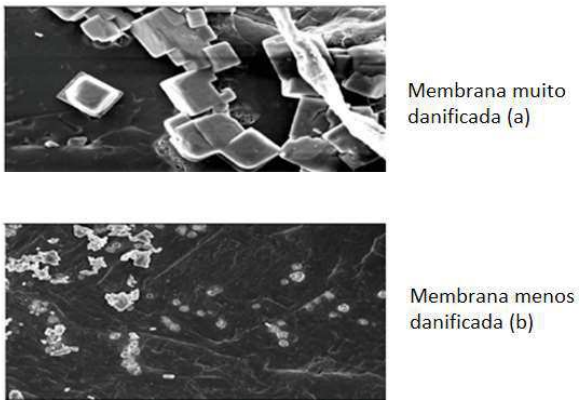


Figura 28: Presença de precipitados inorgânicos por microscopia eletrônica por varredura (aumento de 1000x) da membrana de nanofiltração (AL-AMOUDI, LOVITT, 2007 com adaptações).

Qualquer tipo de depósito, causado por *biofouling* ou por precipitação inorgânica, pode gerar queda na retenção do processo de nanofiltração, assim como alteração na pressão e fluxo de permeado. Com a presença de depósitos (*foulings*) na superfície da membrana, haverá consequentemente aumento da pressão e caso dos depósitos ocorrerem de forma tão severa ao ponto de gerar rompimentos, a pressão tenderá a ser reduzida. Comportamento inverso é observado para o fluxo de permeado, ou seja, com depósito o fluxo será reduzido e com rompimento será aumentado.

Os danos em membranas assim como nas de nanofiltração podem ser causados por ação das resistências ao fluxo através da membrana. As resistências são, em geral, provocadas devido a adsorção, ao bloqueio dos poros, a camada gel que pode se formar na superfície da membrana, e a atuação do fenômeno de polarização da concentração (WESCHENFELDER, BORGES, CAMPOS, 2015).

A Figura 29 apresenta o esquema de uma membrana porosa, onde as resistências citadas anteriormente são ilustradas. Cada uma delas contribuirá como uma resistência adicional ao transporte. Assim, a relação entre fluxo volumétrico de permeado (J_v) será a diferença de pressão aplicada entre os dois lados da membrana (ΔP), podendo ser expressa pela Equação 1.6.

$$J_v = (1/\eta\, R_T)\, \Delta P \text{ sendo } R_T = R_m + R_a + R_b + R_g + R_{pc} \qquad \text{(Equação 1.6)}$$

Onde R_m é a resistência ao transporte através da membrana; R_a é a resistência adicional devido ao fenômeno de adsorção; R_b é a resistência adicional devido ao bloqueio físico de poros; R_g é a resistência adicional devido à formação de uma camada gel sobre a membrana; R_{pc} é a resistência adicional devido ao fenômeno de polarização da concentração; R_T é a resistência total à transferência de massa através da membrana; e η é a viscosidade da solução que permeia através da membrana (WESCHENFELDER, BORGES, CAMPOS, 2015).

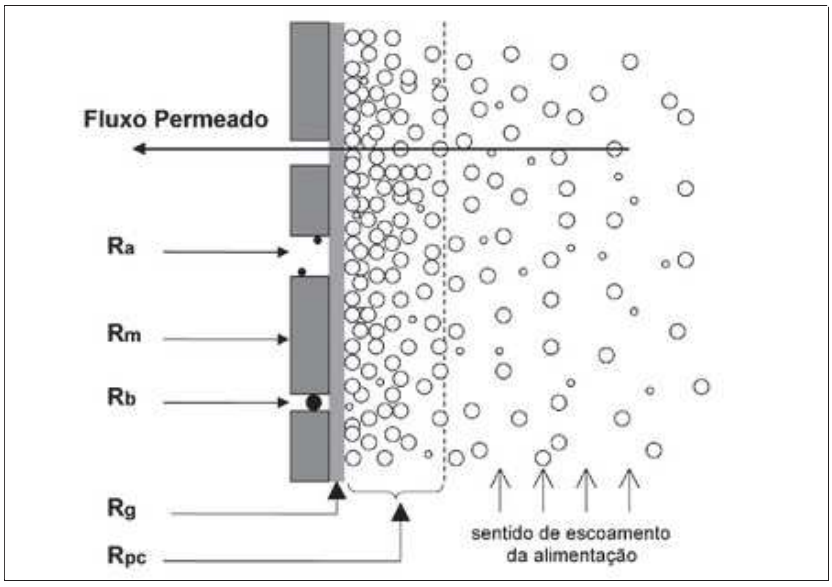


Figura 29: Resistências a transferência de massa em processos de separação por membranas, provocadas por incrustações e polarização da concentração (WESCHENFELDER, BORGES, CAMPOS, 2015 com adaptações).

A resistência de iniciação por *fouling*, causada pela polarização da concentração, independe do tempo, porém a partir do momento em que o *fouling* já está formado, a resistência por *fouling* será dependente do tempo. A resistência de iniciação por *fouling* varia em função do fluxo de permeado (Jv) e do gradiente de pressão (ΔP) e depois da iniciação varia em função do tempo, ou seja, quanto maior for o tempo de exposição, maior será a quantidade de *fouling* formado (NASH, 2008). A precipitação de sais, depósitos de partículas coloidais, adsorção de proteínas ou ataque bacteriano podem causar *fouling*, porém no processo de nanofiltração esse efeito é menos percebido que nos demais processos de separação por membrana com uso de gradiente de pressão como força motriz. A Figura 30 especifica este efeito, correlacionando os diferentes tipos de processo de separação por membrana (ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração e osmose inversa).

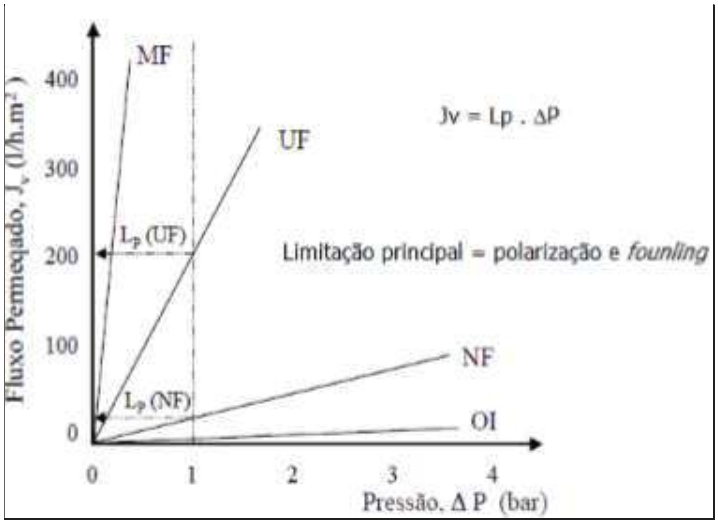


Figura 30: Efeito de polarização da concentração e formação de *fouling* nos processos de separação por membrana (ultrafiltração, microfiltração, nanofiltração e osmose inversa) (WESCHENFELDER, BORGES, CAMPOS, 2015 com adaptações).

Conforme observado na Figura 30, a limitação principal, na maioria das vezes é a polarização da concentração ou formação de *fouling*, e em processos de microfiltração é maior que em ultrafiltração, que por sua vez é maior que em nanofiltração, que é maior que em osmose inversa. Mas mesmo em nanofiltração sendo menor é ocorrente e deve ser considerado importante ser monitorado para evitar danos na membrana durante o processo de filtração. Por conta dessas resistências dificultarem os processos de filtração, em geral, inclusive no da dessulfatação da água do mar, via URS, deve-se destacar a importância da dosagem de produtos químicos, tais como, biocidas e inibidor de incrustação, de modo a evitar os danos relacionados a depósito de materiais de origem biológica ou incrustações na superfície da membrana.

3.3.6.5 Limpezas das membranas de nanofiltração das URS

Nas Unidades Removedoras de Sulfato, dois tipos de limpezas químicas são frequentemente realizados, de modo a minimizar os danos provocados por formação de *fouling*, tanto de origem biológica como por ação de incrustações. Tais tipos de limpeza químicas podem ser na faixa de pH alcalina e ácida (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007; DEMIR, 2015).

A limpeza química alcalina tem como principal objetivo remover compostos orgânicos e *biofouling* formados na superfície da membrana de nanofiltração das URS. Em relação a remoção de incrustações como sulfato de cálcio, principal sal formado nos módulos de

permeação com membranas de nanofiltração presentes nas URS, estas são removidas por limpeza alcalina desde que estejam no processo inicial de formação. A limpeza química alcalina é geralmente a primeira opção de limpeza química a ser feita nas URS, devido este tipo de limpeza ser eficiente e menos agressiva às membranas. Caso a limpeza química alcalina não apresente boa eficiência, a limpeza química ácida é realizada sequencialmente (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007; DEMIR, 2015).

A limpeza química ácida é realizada principalmente para remoção de compostos inorgânicos, como $CaSO_4$, em fase inicial e avançada de formação. A limpeza ácida é considerada mais agressiva à superfície da membrana.

As principais soluções removedoras usadas para limpeza química (alcalina e ácida) nas URS *offshore* brasileiras são: soluções aquosas a base de tripolifosfonato de sódio (2 % v/v), Na_4EDTA (ácido etileno diamino tetra acético) ou NaOH (hidróxido de sódio) para limpeza química alcalina; e soluções aquosas a base de HCl (0,2 % v/v), H_3PO_4 (0,5 % v/v), ácido cítrico (2 % v/v) ou ácido sulfâmico (0,2 % v/v), para limpeza química ácida.

A frequência em que as limpezas químicas são realizadas nos sistemas de nanofiltração das URS depende da tendência ao dano, ou seja, das alterações operacionais causadas por presença de filmes, *biofouling*, incrustações na superfície destas membranas. Em termos operacionais se torna necessária uma limpeza química quando: houver redução de 15 % do fluxo volumétrico de permeado, aumento de 15 % na pressão de alimentação, aumento de 15 % na pressão diferencial entre rejeito (corrente de concentrado) e alimentação, ou aumento de 10 % na concentração de sulfato (SO_4^{2-}) na corrente de permeado (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007).

Alguns fatores aumentam a frequência das limpezas químicas, tais como falta de cloração da água do mar após a captação da mesma (etapa anterior ao pré-tratamento nas URS); dosagem indevida, geralmente para menos, de inibidor de incrustação e biocida; e deficiência no sistema de filtração grossa e fina (etapa de pré-tratamento nas URS).

A dosagem de produtos químicos no sistema de nanofiltração das URS é de considerável importância, pois sem esses produtos, como inibidor de incrustação e biocidas, as limpezas químicas seriam mais frequentes expondo as membranas a condições mais severas. Durante as limpezas químicas alguns parâmetros do fluido aquoso podem ser alterados como pH e temperatura. Tais parâmetros devem ser monitorados de modo não serem danosos à estrutura da membrana formadora dos módulos de permeação (nanofiltração) presentes nas URS. Em termos de pH, na limpeza química alcalina este pode atingir valor próximo de máximo 11 e na ácida de 2, sendo a faixa real mais favorável entre 4 a 4,5. A

temperatura durante as limpezas químicas pode atingir valores de 38 a 40 °C, sendo bem diferente das condições de operação, pH de 8 e faixa de temperatura entre 21 a 25 °C. Por esta razão, deve-se respeitar um intervalo de tempo entre uma limpeza e outra de 30 a 45 dias, para os casos em que não se realiza a filtração grossa no pré-tratamento, e de 90 a 100 dias para os casos em que há cloração e filtração grossa (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007).

As limpezas químicas geralmente duram, em média e considerando dados de URS nacionais, de 30 a 48 horas, sendo recomendado pelos fabricantes das membranas durar no máximo 72 horas.

3.3.7 Pré-tratamento (filtração fina) a nanofiltração nas URS

No Brasil, desde a implementação da primeira URS, em 2002 no campo de Roncador, se utiliza como pré-tratamento a filtração grossa, com filtros de até 80 μm de tamanho dos poros, seguida da filtração fina com filtros cartuchos absolutos de 5 μm (DAVIS, 2002; SU, 2012).

O uso dos filtros cartuchos tem sido mundialmente contestada como pré-tratamento da nanofiltração nas URS, devido aos altos custos principalmente de manutenção e suprimento. Considerando o cenário mundial, já há Unidades Removedoras de Sulfato que adotam a ultrafiltração como método alternativo ao uso dos filtros cartuchos como pré-tratamento da nanofiltração. Porém, não há até o momento relato científico sobre tal substituição, em termos de dessulfatação da água do mar via URS. A troca dos filtros cartuchos por um método de pré-tratamento alternativo, deve ser feita por meio de adequações na engenharia de modo adaptar os módulos tubulares com membranas de ultrafiltração (UF) tipo espaguete de fibra oca (*hollow fiber*), permitindo que o objetivo do pré-tratamento seja preservado para a remoção de sólidos em suspensão.

Nesta tese, a alternativa de pré-tratamento da nanofiltração nas URS ao uso dos filtros cartuchos será a microfiltração. A escolha pela microfiltração está mais relacionada aos custos, pois as membranas de microfiltração e ultrafiltração são bem semelhantes sendo as de microfiltração de custo menor e com menor risco a danos causados por formação de filmes (incrustações ou *biofoulings*).

Apesar da nanofiltração ser fundamental ao processo de remoção dos íons sulfato nas URS, é importante valorizar também o pré-tratamento realizado no processo de dessulfatção da água do mar. Com o pré-tratamento realizado de maneira eficaz, haverá principalmente

redução de possíveis paradas na etapa seguinte (nanofiltração) ou necessidade de troca das membranas de nanofiltração, geralmente causada pela formação de filmes.

3.3.7.1 Filtros cartuchos (pré-tratamento convencional)

Um dos fatores mais importantes no dimensionamento dos projetos de construção de uma instalação de superfície é o peso do sistema. Por conta disso que tradicionalmente, tem sido empregado na filtração fina do pré-tratamento nas URS, os filtros cartuchos (absolutos), por serem mais leves e consequentemente mais adequados a aplicação em sistemas *offshore*. A presença dessa etapa do pré-tratamento vem acompanhando a tecnologia de dessulfatação da água do mar para injeção na recuperação secundária desde o início.

A filtração nos filtros cartuchos ocorre da parte externa em direção a interna, fazendo com que o fluido aquoso atravessa a parede porosa do meio filtrante, e as partículas maiores que o tamanho dos poros do cartucho polimérico sejam retidas. Tais filtros são geralmente compostos por fibras de celulose, polipropileno ou poliéster e retém em geral sólidos suspensos, devido a especificação dos cartuchos ser de 5 μm (absoluto), em relação ao tamanho de seus poros. Caso o interesse da aplicação seja reter além dos sólidos suspensos, material microbiológico como bactérias, a especificação dos cartuchos deve ser menor que 0,3 μm (absoluto).

Quando se diz que a filtração é realizada por filtros cartuchos absolutos está relacionando a classificação do cartucho em termos da abertura de seus poros, e consequentemente ao tamanho da partícula específica que irá passar pelo meio filtrante. Os filtros cartuchos podem ser nominais ou absolutos e esses dois tipos se diferenciam pelo grau de eficiência da filtração, entre outros aspectos. Em um filtro nominal, o valor indicado é em micra. Este valor é arbitrário, fixado de acordo com cada fabricante de filtro, e expressa a porcentagem de retenção em peso de um determinado tamanho de partículas.

A filtração nominal ou cartucho com grau de filtração nominal é um produto ou processo em que a filtração de uma partícula é definida apenas pelo tamanho da partícula a ser separada. Por exemplo, quando se diz que um filtro é de 10 micra nominal, as partículas retidas por este filtro são de 10 micra, porém, uma porcentagem significativa abaixo e acima deste valor pode passar pelo filtro. Nos filtros nominais, considera-se uma eficiência de 90% a 98% na retenção desejada. Nos absolutos, a eficiência esperada é de, no mínimo, 99,9%.

O uso dos filtros cartuchos no pré-tratamento a nanofiltração nas URS, gera menores custos, pois minimiza os gastos na etapa de nanofiltração caso o pré-tratamento não fosse

realizado ou realizado de maneira indevida (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007).

Nesses processos como há uma sequência de etapas dependentes uma das outras, cada uma delas precisa ser bastante eficaz na remoção dos contaminantes, de modo não interferir na etapa seguinte de maneira negativa. A filtração fina no pré-tratamento é uma etapa de muita importância no processo de remoção do sulfato na água do mar pelas as URS. Com o pré-tratamento, a vida útil das membranas de nanofiltração pode ser significativamente aumentada e os danos estruturais podem ser reduzidos (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007).

O aspecto visual dos filtros cartuchos usados na filtração fina do pré-tratamento a nanofiltração nas URS são apresentados na Figura 31.

Figura 31: Aspecto visual dos filtros cartuchos usados na filtração fina do pré-tratamento a nanofiltração nas URS (5 μm absoluto) (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007).

Conforme apresentado na Figura 31 os cartuchos da filtração fina são acomodados em carcaça de aço (carbono, inox 304 ou inox 316L), também reconhecida como vaso de pressão. Tais vasos acomodam 40 elementos filtrantes (cartuchos) e além da acomodação promovem ao sistema maior resistência mecânica (Figura 35). A opção apresentada na Figura 32a é a utilizada nas plataformas *offshore* como pré-tratamento a nanofiltração nas URS.

Cartucho de especificação próxima foi considerado nesta tese, sendo esta apresentada no Anexo C.

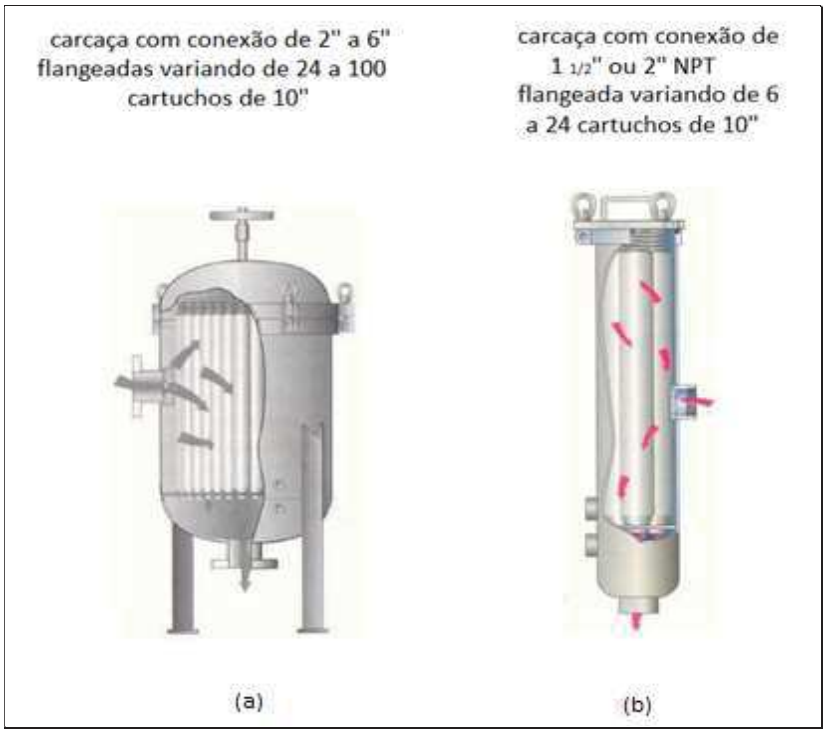


Figura 32: Dois tipos de carcaça ou vaso de pressão para acomodação dos filtros cartucho usados no pré-tratamento a nanofiltração nas URS (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007).

A água previamente tratada pelos filtros cartuchos passam a ter SDI < 3 e tamanho das partículas de até 5 μm. Isso é importante para prevenir a formação de fouling nas membranas de nanofiltração.

Neste tipo de filtração não há limpezas frequentes e sim troca dos elementos filtrantes (cartuchos), que são realizadas sempre que a pressão de operação superar a faixa de 220 kPa (2,2 bar) a 300 kPa (3,0 bar), cerca de dez vezes mais que a pressão de operação (0,3 bar).

3.3.7.2 Microfiltração (pré-tratamento alternativo)

A microfiltração foi selecionada, nesta tese, como um método alternativo ao uso dos filtros cartuchos, que estão usualmente presentes nas URS, na etapa de filtração fina do pré-tratamento a nanofiltração.

Na microfiltração a variação da pressão (ΔP) atua como força motriz do processo de separação por membrana, podendo esta variar de 0,5 a 2 atm (0,5 a 2 bar). As membranas de microfiltração podem ter tamanho de seus poros entre 0,1 a 1 μm, sendo, por isso, capaz de reter materiais em suspensão, colóides (com massa molar entre 0,05 a 1 μm) e bactérias (desde que os poros da membrana sejam menores que 0,3 μm). Em termos de permeação, a

microfiltração permite que água e sólidos dissolvidos sejam permeados pela membrana (CASSANO, 2011; NATH, 2017).

Uma das principais desvantagens do uso de filtros cartuchos, principalmente em unidades onde a vazão de água tratada é muito alta (caso das URS), é que são mais sujeitos a entupimentos por ação de materiais úmidos ou mais aderentes. Neste cenário, os custos são elevados com relação a manutenção e operação, que envolvem necessidade de limpezas químicas ou troca periódica dos cartuchos. Uma alternativa a esse processo de filtração fina, citada como foco desta tese, é a microfiltração, pois além de reter tudo que os filtros cartuchos são capazes de reter, vai mais adiante, pois retém também materiais até a escala coloidal e bacteriana.

Dentre as principais vantagens, na adoção da microfiltração como pré-tratamento a nanofiltração nas URS é que as membranas de nanofiltração passam a operar por períodos maiores, sem a necessidade de limpezas periódicas tão frequentes, resultando em maior disponibilidade do sistema e consequentemente maior volume cumulativo de água tratada. Outro ponto positivo é a redução do consumo de produtos químicos na etapa de nanofiltração com mesma consequência, ou seja, aumento da vida útil das membranas de nanofiltração. Em contrapartida, a adoção da microfiltração no pré-tratamento das URS, envolvem maiores cuidados operacionais com as membranas de microfiltração, que devem ser considerados, como maior complexidade operacional e uso de produtos químicos específicos para microfiltração.

Em algumas URS internacionais o pré-tratamento (filtração fina) já é realizado por membranas de ultrafiltração (BOCZKOWSKI, ERIKSSON, SIMIONATO, 2015). A ultrafiltração é bem semelhante a microfiltração em relação aos parâmetros e substâncias retidas. O tamanho, em média, dos poros das membranas de ultrafiltração é inferior a 0,1 μm. Com isso, retém partículas maiores, bactérias, vírus e sólidos suspensos, permitindo a permeação de sais e orgânicos dissolvidos. Durante a ultrafiltração é necessário a retrolavagem e limpezas periódicas das membranas (BOCZKOWSKI, ERIKSSON, SIMIONATO, 2015). Tal técnica de filtração é considerada boa opção como pré-tratamento a nanofiltração nas URS devido gerar um fluido com baixo SDI (menor que 3 min^{-1}) e apresentar positivo impacto sobre a nanofiltração. Além dessas vantagens a unidade com ultrafiltração também apresenta dimensões e peso semelhantes aos da unidade com filtros cartuchos, e inferiores as unidades com filtros multimídias, por exemplo; e requer menos manutenção periódica. As unidades com ultrafiltração no pré-tratamento a nanofiltração usam, em maioria, membranas de fibra oca, por serem resistentes e terem maior vida útil.

As membranas para ultrafiltração para estes tipos de aplicação geralmente são feitas de PVDF (fluoreto de polivinilideno) ou PES (poliéter sulfonas), pois proporcionam ao sistema características de baixo *fouling* e consequentemente menos agressivas limpezas (BOCZKOWSKI, ERIKSSON, SIMIONATO, 2015).

A microfiltração poderia atuar da mesma forma que a ultrafiltração, uma vez que com o tamanho dos poros especificados entre 0,1 a 1 μm conseguem reter materiais próximos aos retidos pela ultrafiltração.

A vantagem maior da microfiltração em relação a ultrafiltração são os parâmetros operacionais como pressão, que na microfiltração (0,5 a 2 bar) é mais branda que na ultrafiltração (1 a 7 bar). Além disso, tem também o fato de por conta da microfiltração ter os poros maiores (0,1 a 1 μm) que os poros da ultrafiltração (0,001 a 0,1 μm), na microfiltração há menos risco de se formar depósitos na superfície da membrana (risco de fechamento dos mesmos). Outras vantagens também são observadas para a microfiltração em relação a ultrafiltração, tais como: maior facilidade de limpeza das membranas, caso haja depósitos na superfície destas; menor custo para as membranas de microfiltração em relação as de ultrafiltração; e menor necessidade de manutenção na filtração com membranas de microfiltração do que com as de ultrafiltração.

As unidades de microfiltração a serem aplicadas no pré-tratamento a nanofiltração das URS, seriam bem semelhantes a de ultrafiltração, considerando peso e dimensão, que são bem mais vantajosas em termos das unidades com filtro cartucho. O que mudaria seria somente o tipo de membrana que seriam usadas para síntese das fibras ocas, que ao invés de PVDF (fluoreto de polivinilideno) ou PES (poliéter sulfonas), poderia ser poliimida. A Figura 33 apresenta as estruturas químicas dos três tipos de polímeros mencionados para síntese das membranas de fibra ocas para ultrafiltração (PVDF ou PES) e para microfiltração (poliimida).

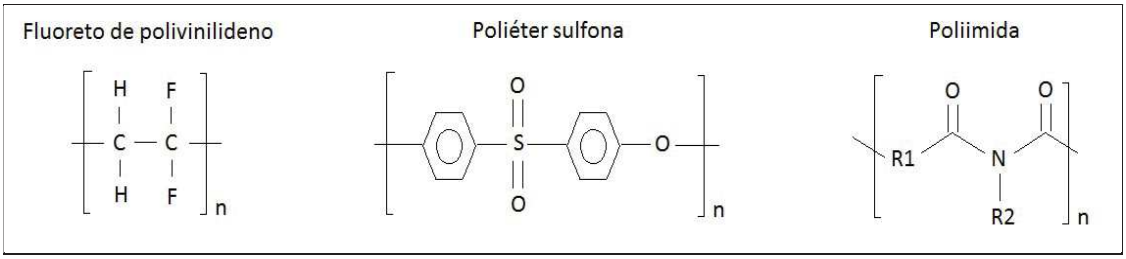


Figura 33: Tipos de polímeros que podem ser base das membranas de fibra oca de ultrafiltração (fluoreto de polivinilideno ou poliéter sulfona) e de microfiltração (poliimida) BOCZKOWSKI, ERIKSSON, SIMIONATO, 2015 com adaptações).

As membranas de fibra oca para microfiltração, obtidas através de microscopias eletrônicas por varredura, são apresentadas na Figura 34.

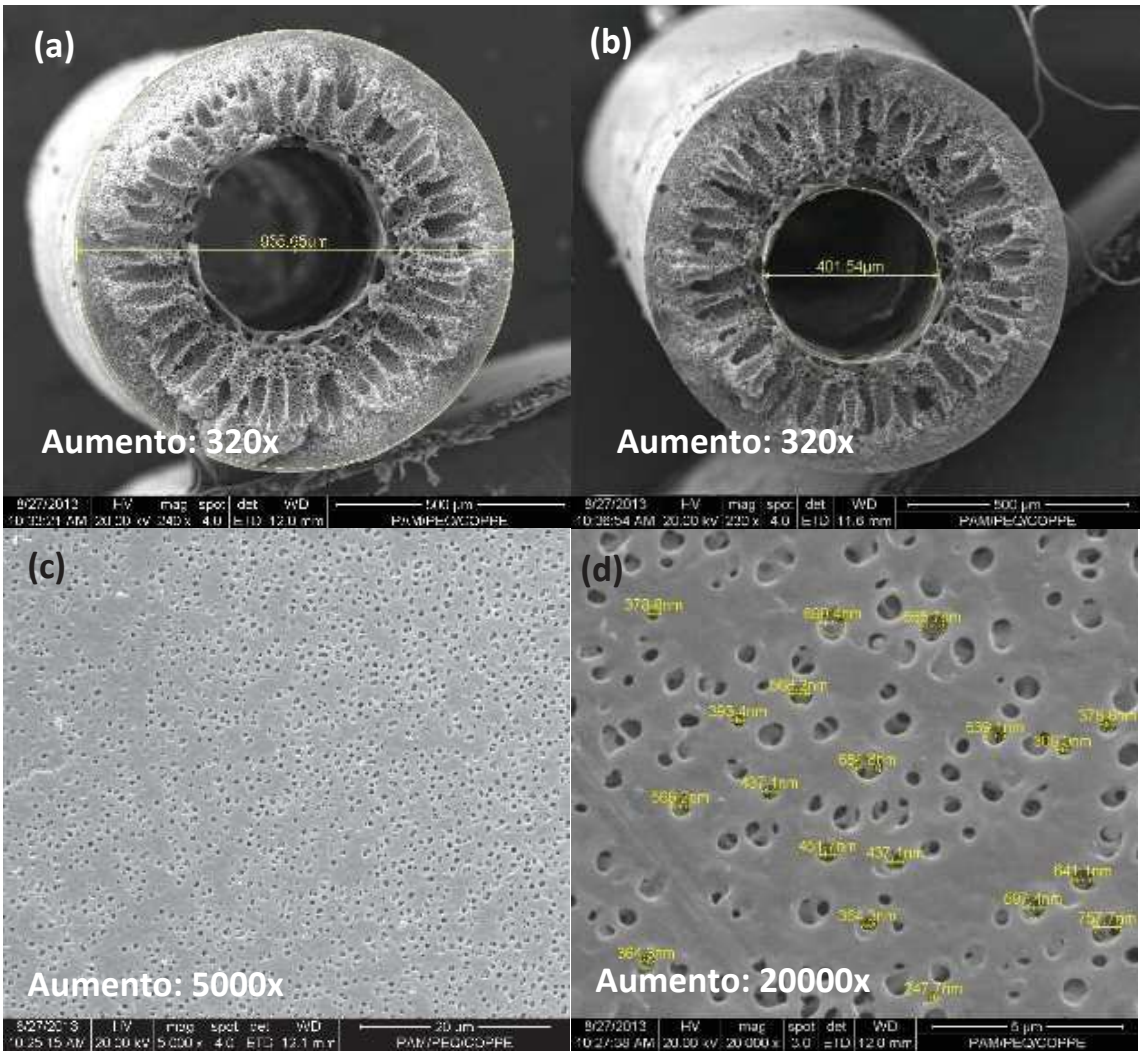


Figura 34: Microscopias eletrônicas por varredura da membrana de fibra oca de poliimida, usada para microfiltração (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

A membrana apresentada na Figura 34 é uma membrana de fibra oca, de forma cilíndrica; sintetizada por poliimida; com tamanho médio dos poros de 0,497 μm, diâmetro interno e externo de 401 μm e 956 μm, respectivamente; com capacidade de retenção de 99,99 % para sólidos suspensos e micro-organismos; sendo a filtração realizada de fora para dentro das fibras ocas e com microfiltrado escoado pelo interior das fibras. Esse tipo de material suporta pressão de até 5 bar, temperatura de até 55°C e variação do pH de 2 a 13.

O tipo de sistema, uma vez que influencia diretamente a suscetibilidade do projeto de microfiltração para URS, e as questões operacionais devem ser consideradas. Em geral,

quanto menor o fluxo, menor a severidade da operação para a unidade de microfiltração e maior sua tolerância à qualidade da água de alimentação e condições operacionais. Usualmente o sistema para microfiltração deve operar com fluxo de até 80 $L/m^2/h$, para o caso de operação com um trem com limpeza. É importante dimensionar no sistema, as limpezas de modo que não sejam prolongadas e com disponibilidade de produtos químicos.

De acordo com as principais empresas atuantes na área de remoção de sulfato por URS, existem três ciclos de limpeza, detalhados a seguir, comuns a todos os sistemas de filtração por membranas porosas de microfiltração. Em todos os casos, a produção de permeado é temporariamente suspensa durante a limpeza. A cada intervalo de uma hora deve-se realizar uma limpeza em retrolavagem (*reverse flush*), ou no sentido da filtração com água de melhor qualidade (*flush*), com ou sem injeção de ar. Diariamente deve ser feita uma retrolavagem química (*Chemically Enhanced Backwash* ou CEB) e em base trimestral uma operação de limpeza química (*Cleaning In Place* ou CIP). A CIP é necessária para uma limpeza mais intensa, podendo utilizar produtos químicos ácidos, alcalinos e oxidantes. Um sistema típico faz uso de um tanque dedicado à CIP, com aquecimento, e uma bomba para recircular as soluções de limpeza através do trem segregado. É importante enfatizar que os ciclos de limpeza devem ser controlados, minimizando o tempo fora de operação. Comumente a duração da sequência de limpeza é maior do que realmente se faz necessária de modo garantir a eficiência desta (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007).

Como a tecnologia de microfiltração ainda não é aplicada como pré-tratamento nas URS, a referência será a ultrafiltração, pois com ultrafiltração já se tem aplicação em unidades de filtração na indústria de Óleo & Gás (especialmente *offshore*). Mesmo para ultrafiltração ainda há poucos dados publicados a respeito das plantas que estão em operação. Até o momento, entretanto, estas plantas de ultrafiltração têm operado de forma satisfatória, sendo capazes de produzir uma corrente de permeado com valores de SDI_{15} relativamente reduzidos ($< 3\ min^{-1}$), oferecendo um tempo de vida útil das membranas de nanofiltração superior a 7 anos. Em paralelo, o emprego destes processos de separação por membranas de baixa pressão tem se intensificado tanto nas diversas aplicações quanto em outros segmentos industriais.

A unidade de microfiltração para pré-tratamento a nanofiltração das URS deve ser dimensionada para filtrar partículas maiores que 0,1 μm. Desta forma, a unidade de microfiltração pode apresentar as seguintes características: aproximadamente 10 conjuntos de membranas, contendo cerca de 100 vasos de membranas, cada; fibras ocas com porosidade de 0,1 μm; fibras ocas com diâmetro externo de 1,3 mm e diâmetro interno de 0,7 mm; superfície de filtração por módulo de 50 m², o que dá mais de 5000 m² por conjunto; pressão máxima de

operação de 10 bar; vazão máxima de 760 m³/h por conjunto; diferencial de pressão máximo de 2,5 bar; e rejeito sendo 10 % da carga inicial.

As membranas de microfiltração devem ser instaladas na vertical, para facilitar as retrolavagens. Parte da tubulação da corrente de permeado de cada módulo deve ser transparente para possibilitar identificação de perdas de integridade das fibras e eficiência das limpezas químicas. Caso algumas fibras estejam danificadas, bolhas de ar são observadas saindo do invólucro da membrana e com isso já se constata a necessidade de manutenção.

As dimensões de uma unidade *skid* de microfiltração geralmente são: de 3000 m³/h, ocupando 7 m x 19 m x 25 m. Além da própria estrutura com as membranas, a unidade demanda a instalação de seus sistemas auxiliares, formados por sistemas de dosagem química, filtração, entre outros. O *skid* de membranas para microfiltração, deste tipo, pesa cerca de 450 toneladas.

As membranas de microfiltração devem ser limpas frequentemente e precisam ser projetados 4 tipos diferentes de ciclos de limpezas, aplicados com frequências diferentes. São eles:

- SASRF (*Simultaneous Air Scrub Reverse Flush*) com cloro. Este tipo de limpeza é hidráulica em fluxo reverso e usa água filtrada e ar pressurizado; é feita com 10 mg/L de cloro ativo, gerado a partir da dosagem de solução de hipoclorito de sódio a 12 % (v/v); a frequência de limpeza deve ser a cada 2h antes e/ou depois de uma limpeza química (CIP), durando até 20 min;
- SASRF (*Simultaneous Air Scrub Reverse Flush*) sem cloro. Essa limpeza é similar a SASRF, descrita anteriormente, sendo diferente apenas por não ser dosado solução de hipoclorito de sódio. A operação é responsável por decidir qual dos dois ciclos de limpeza será utilizado;
- HEFM (*Heated Enhanced Flux Maintance*). Esta etapa de limpeza é uma recirculação com água quente e cloro ativo a 500 mg/L; tem como objetivo limpar o lado da água bruta das membranas uma vez por dia, por até 3 hora. O ciclo de limpeza nessa etapa é composto por uma SASRF, 1h de mistura, 30 minutos de limpeza, 30 minutos para encher o vaso com água e uma limpeza SASRF ao final;
- CIP (*Clean in place*). Essa limpeza é similar as limpezas ácidas e alcalinas realizadas na nanofiltração das URS; não possui frequência definida, e devem ser feitas quando há necessidade, ou seja, quando a HEFM e a SASRF não são suficientes para limpar as membranas de microfiltração (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007).

Uma das formas de se identificar a efetividade da microfiltração no pré-tratamento das URS é o tempo de campanha de limpeza das unidades de remoção de sulfato, ou seja, o intervalo entre as intervenções químicas (CIP). Se houver muita necessidade de limpeza na nanofiltração, significa que a microfiltração não está sendo efetiva aos objetivos pretendidos.

Quando a microfiltração não estiver sendo efetiva, provavelmente estará ocorrendo problemas relacionados a instrumentação, como falha nos medidores de vazão, válvulas de controle e nível nos tanques de produtos químicos, assim como na partida da filtração grossa do pré-tratamento e cloração.

A escolha pela microfiltração no pré-tratamento a nanofiltração nas URS pode resultar significativo ganho em duração das campanhas das membranas de nanofiltração. Isso porque com a microfiltração há menor demanda operacional para realização de CIPs, menor consumo de produtos químicos empregados nas CIPs, maior disponibilidade do sistema para atendimento da cota de injeção e maior preservação da integridade das membranas de nanofiltração pela redução do número de CIPs, que quando muito frequentes, além de não ser recomendado pelos fabricantes, podem reduzir a vida útil das membranas.

4. METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia em duas etapas: uma primeira dos ensaios experimentais e outra contendo uma consulta técnico-econômica dos pré-tratamentos para comparar a filtração através de filtros cartuchos e microfiltração fornecida por duas empresas da área de membranas de tratamento de águas.

Na primeira etapa é considerada a seleção do fluido aquoso de estudo; seleção da membrana de microfiltração e do filtro cartucho para pré-tratamento e da membrana para nanofiltração; construção das unidades com filtro cartucho ou microfiltração anterior a nanofiltração; ensaios estáticos para seleção de inibidor de incrustação para ser dosado nos ensaios dinâmicos, na qual incluíram ensaios para avaliar a cinética de precipitação de sulfato de cálcio, a interação química entre produtos químicos e fluido aquoso e a eficiência de inibição de inibidores de incrustação na presença e ausência de biocida; e, ainda, desenvolver ensaios dinâmicos na unidade de bancada de nanofiltração com fluxo contínuo com controle de temperatura e pressão, considerando que o fluido aquoso sem e com pré-tratamentos. O objetivo principal desses ensaios é avaliar a formação de filmes que se formam na superfície da membrana de nanofiltração, com e sem os pré-tratamentos avaliados (filtros cartuchos, que é o pré-tratamento convencional das Unidades de Remoção de Sulfato (URS), e a microfiltração, que neste trabalho foi considerada uma alternativa ao pré-tratamento com filtros cartuchos.

A segunda etapa foi feita através da consulta técnico-econômica de duas empresas multinacionais, entre os dois tipos de pré-tratamentos selecionados, filtro cartucho, sistema convencional usados em muitas URS, e a microfiltração que seria o método alternativo ao filtro cartucho.

Em todas as etapas deste trabalho, tanto na parte experimental como na consulta técnico-econômica dos pré-tratamentos, as condições foram definidas objetivando alcançar as reais condições das Unidades Removedoras de Sulfato, situadas nas plataformas *offshore*.

4.1 FLUIDOS AQUOSOS UTILIZADOS

4.1.1 Seleção da amostra de água representativa da corrente de alimentação das URS

Parte dos experimentos desta pesquisa foi realizada com fluido aquoso real, ou seja, água do mar, uma vez que é o fluido aquoso que alimenta as Unidades de Remoção de Sulfato *offshore* permitindo que seus íons sulfato sejam removidos. No senário real das URS *offshore*, a água do mar é coletada em alto mar, próximo as plataformas onde as URS são instaladas, a aproximadamente cem metros de profundidade. Porém, por esta condição de coleta ser inviável para o senário deste trabalho, haveriam duas alternativas: uma seria sintetizar um fluido aquoso em laboratório com composição da corrente de alimentação das URS *offshore*; e outra, seria selecionar um outro local para coleta da água do mar, desde que esta tenha composição iônica semelhante da água do mar coletada em alto mar.

Buscando uma amostra de composição biológica semelhante ou pior a da corrente de alimentação das URS *offshore*, foi definido que o fluido aquoso a ser utilizado nos ensaios experimentais seria água do mar costeira, cerca de dois metros de profundidade. Em relação a composição biológica, a coleta sendo feita mais próxima a margem e menos profunda foi considerada uma situação mais crítica em relação a formação de biofilmes na superfície da membrana de nanofiltração em regiões da plataforma *offshore*. É importante a presença do material biológico no fluido aquoso de estudo, mesmo que este não seja o foco principal do trabalho. Isso se deve ao fato dos pré-tratamentos nas URS atuarem na retenção de materiais suspensos e biológico, e se não caso de não serem removidos eficientemente podem ter influência negativa no funcionamento do sistema de nanofiltração.

Uma seleção de diferentes localidades foi feita para a coleta da água do mar costeira, com objetivo de estabelecer um único local e, consequentemente composição deste fluido aquoso que será base dos experimentos. Foram selecionadas praias oceânicas situadas no Município de Niterói pela facilidade de coleta e localização fora da Baía da Guanabara. As datas das coletas foram definidas objetivando alcançar todas as estações do ano, num intervalo de três em três meses (quatro amostras para cada localidade) e tentando manter uma faixa próxima de horário, de modo a verificar se as condições climáticas afetariam na composição das amostras da água do mar. As informações das coletas estão descritas na Tabela 6, sendo estas feitas seguindo o manual técnico para coleta de amostras de água (RICE et al, 2012). Os parâmetros

monitorados na composição na amostra da água do mar foram: concentrações iônicas dos principais cátions (sódio, potássio, magnésio, cálcio e estrôncio), através da técnica de espectroscopia de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICPOES) (ASTM D1976-12, 2012); concentrações iônicas dos ânions brometo e sulfato, pela técnica de cromatografia de íons (ASTM D4327-11, 2011); concentrações iônicas dos ânions cloreto (ASTM D512-12, 2012) e bicarbonato (ASTM D1067-16, 2016), pela técnica de potenciometria; pH (ASTM D1293-12, 2012), pela técnica de potenciometria; massa específica ou densidade, por uso do densímetro Anton Paar DMA-4500; turbidez nefelométrica, por uso do turbidímetro nefelométrico da Hach, modelo 2100AN; e SDI (*Silt Density Index*), por microfiltração (ASTM D4189-07, 2014). Tais caracterizações foram feitas com no máximo 24 horas após a coleta dos fluidos aquosos, sendo o pH o único parâmetro determinado no momento da coleta.

Tabela 6: Condições das amostragens para a seleção do fluido aquoso a ser utilizado nos ensaios experimentais desta pesquisa (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Origem das amostragens	Local das amostragens	Período das amostragens	Hora das amostragens	Métodos de conservação das amostragens
Praia Oceânica	Praia de Camboinhas	31/10/12	as 19:53h	10L refrigerada a 4°C + 500 mL acidificada com HNO_3 até pH 4
		31/01/13	as 18:24h	
		30/04/13	as 21:00h	
		07/07/13	as 18:55h	
Baia da Guanabara	Charitas	31/10/12	as 19:10h	10L refrigerada a 4°C + 500 mL acidificada com HNO_3 até pH 4
		31/01/13	as 17:30h	
		30/04/13	as 20:15h	
		07/07/13	as 17:45h	
	São Francisco	31/10/12	as 17:54h	10 L refrigerada a 4°C + 500 mL acidificada com HNO_3 até pH 4
		31/01/13	as 16:00h	
		30/04/13	as 18:15h	
		07/07/13	as 15:30h	

Para a caracterização da amostra de água do mar, 10.000 mL foram conservados a temperatura de 4 °C e 500 mL acidificados até pH 4 com solução de ácido nítrico concentrado. A acidificação é feita evitar a precipitação prévia entre cátions e ânions, presentes na amostra. As amostras somente refrigeradas foram divididas em dois volumes diferentes, uma de até 1L e outra com o restante do volume amostrado. As de 1L antes de serem analisadas, foram microfiltradas em membranas de porosidade de

0,45 μm. (BRASIL, 2000; APHA, 2005; EPA, 2007; BOYD, 2015) e as demais destinadas para as análises de SDI (*Silt Density Index*), sem qualquer tratamento prévio.

A amostra de água do mar usada na alimentação da URS *offshore* foi intitulada de NAM_A (sigla vinda da expressão Nova Água do Mar como Alimentação das URS). A NAM_A terá um local especifico (uma das praias citadas nas Tabela 7) a ser coletada sempre que necessário, de modo a auxiliar a realização dos ensaios experimentais desta tese, sem muita alteração de composição iônica.

4.1.1.1 Água do mar referência usada na alimentação das URS

Para auxiliar na seleção do ponto de coleta para NAM_A, amostras da corrente real de alimentação de uma URS *offshore*, operante na Bacia de Campos, também foram coletadas. Para isso, um monitoramento da corrente de alimentação da URS *offshore* real foi feito durante um ano, a cada dois meses aproximadamente, conforme possível a amostragem (Tabela 7). Neste trabalho, as amostras de água do mar coletadas da alimentação da URS *offshore*, de uma plataforma da Bacia de Campos, foi intitulada de AM_A (sigla vinda da expressão Água do Mar como Alimentação das URS).

O ponto de amostragens para tais coletas foi após o pré-tratamento (filtros cartucho) da URS, ou seja, antes da nanofiltração, e o volume amostrado foi de aproximadamente 2L, devido às restrições em relação a desembarque de amostras aquosas vindas de plataformas *offshore*.

Tabela 7: Monitoramento da AM_AR coletada de uma URS *offshore* real, operante na Bacia de Campos, durante um ano, a cada dois meses (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Identificação da amostra	Período das amostragens	Hora das amostragens	Métodos de conservação das amostragens
A1	30/07/2012	as 14:28h	2L refrigerada a 4°C + 500 mL acidificada com HNO_3 até pH 4
A2		as 14:31h	
A3		as 14:45h	
A4	01/11/2012	as 15:40h	2L refrigerada a 4°C + 500 mL acidificada com HNO_3 até pH 4
A5		as 15:52h	
A6		as 16:00h	
A7	13/12/2012	as 11:00h	2L refrigerada a 4°C + 500 mL acidificada com HNO_3 até pH 4
A8		as 11:24h	
A9		as 11:45h	
A10	05/02/2013	as 09:15h	2L refrigerada a 4°C + 500 mL acidificada com HNO_3 até pH 4
A11		as 09:35h	
A12		as 09:47h	
A13	10/06/2013	as 11:00h	2L refrigerada a 4°C + 500 mL acidificada com HNO_3 até pH 4
A14		as 11:10h	
A15		as 11:25h	
A16	02/08/2013	as 15:25h	2L refrigerada a 4°C + 500 mL acidificada com HNO_3 até pH 4
A17		as 16:48h	
A18		as 16:00h	

4.1.2 Caracterização das amostras coletadas em uma URS *offshore*

As correntes aquosas presentes em qualquer URS são alimentação, que é a água do mar após pré-tratamento, contendo cerca de 3000 mg/L de sulfato; permeado, que é a corrente tratada pela nanofiltração, ou seja, água do mar com a concentração de sulfato já reduzida (menor que 100 mg/L para a maioria das URS operantes em território nacional); e concentrado, que é a corrente descarte da URS, ou seja, o rejeito após nanofiltração, que contém aproximadamente 11000 mg/L de sulfato.

Para estimar a composição iônica da água do mar na superfície da membrana de nanofiltração, o conhecimento das composições iônicas das correntes de alimentação e permeado da URS *offshore* foi necessário. Desta forma, para completar as caracterizações das correntes reais de uma URS *offshore*, a corrente de concentrado e permeado também foram coletadas. A corrente de alimentação foi coletada após o pré-tratamento (filtração via filtros cartuchos, localizada na unidade antes da nanofiltração),

e o permeado e o concentrado foram coletados na saída do segundo estágio da mesma unidade. Tais amostragens foram feitas juntamente com as amostragens da corrente de alimentação, descritas na Tabela 8. As caracterizações foram realizadas por determinação das concentrações iônicas de sódio, potássio, magnésio, cálcio e estrôncio (ASTM D1976-12, 2012); brometo e sulfato (ASTM D4327-11, 2011); cloreto (ASTM D512-12, 2012) e bicarbonato (ASTM D1067-16, 2016); pH (ASTM D1293-12, 2012); massa específica; turbidez nefelométrica; e SDI (ASTM D4189-07, 2014).

Neste trabalho, as correntes de alimentação, permeado e concentrado da URS offshore foram intituladas AM_A, AM_P e AM_C, respectivamente. A amostra estimada para a superfície da membrana de nanofiltração foi intitulada de AMS_ESM que representa a água do mar sintética de composição estimada para a superfície da membrana de nanofiltração.

4.1.3 Água do mar sintética de composição iônica estimada para a condição de superfície das membranas de nanofiltração das URS

Para definição da composição do fluido aquoso sintético que representasse a água do mar na condição de superfície das membranas de nanofiltração das URS, uma estimativa da composição iônica, foi feita. Para isso, dados de monitoramento das composições iônicas das correntes de permeado, alimentação e concentrado da URS foram utilizados; além deles, foram considerados o fluxo volumétrico através da membrana de nanofiltração e, definida a espessura da camada de polarização. Nesta estimativa foram considerados fenômenos de transporte para nanofiltração e efeitos de polarização das concentrações em módulos de permeação de formato espiral, assim como os de nanofiltração presentes nas URS (NATH, 2008 e WESCHENFELDER, 2015).

Segundo a literatura, o fluxo volumétrico (J_v) estimado para a água do mar na superfície da membrana foi de 9,72 . 10^{-6} m/s (LEE, 1999; BADER, 2006) e, a espessura da camada de polarização (δ) de 2,59.10^{-4} m (LEE, 1999 e BADER, 2006). Com tais parâmetros definidos, a composição iônica da água do mar na superfície da membrana de nanofiltração das URS pôde ser calculada por meio da Equação 3.1.

$$\delta = [\ln (C_{im} - C_{ip})/ (C_{if} - C_{ip})] \, . \, D_i \, / \, J_v \qquad \text{(Equação 3.1)}$$

Onde δ é a espessura da camada de polarização da membrana, C_{im} é a concentração iônica estimada para a superfície da membrana, C_{ip} é a concentração iônica na corrente real de permeado da URS após nanofiltração, C_{if} é a concentração iônica na corrente real de alimentação da URS, após pré-tratamento e antes da nanofiltração, D_i é o coeficiente iônico de difusão e J_v o fluxo volumétrico através da membrana.

4.1.4 Composição iônica da água do mar de uma URS ajustada para alcançar a composição da estimada para a superfície das membranas de nanofiltração

Para alguns ensaios de avaliação da cinética de precipitação do $CaSO_4$ na corrente e na condição das URS, foi utilizada amostra de água do mar sintética com composição estimada a partir da composição iônica da superfície das membranas de nanofiltração. Assim, amostra de água foi coletada na praia previamente selecionada (a 2 m de profundidade), representativa da corrente de alimentação das URS *offshore*, e sua composição iônica foi corrigida para atingir os valores da composição estimada a superfície da membrana.

Com relação as concentrações de magnésio, cálcio, estrôncio, bicarbonato e sulfato na amostra de água do mar coletada na praia são menores do que da composição estimada para a superfície da membrana, as concentrações destes íons foram ajustadas por adição de sais de cloreto de magnésio, cloreto de cálcio dihidratado, cloreto de estrôncio hexahidratado, bicarbonato de sódio e sulfato de sódio. Esta amostra de composição ajustada foi intitulada de NAM_ESM.

A Tabela 8 apresenta as diferentes águas que serão consideradas neste trabalho, e suas respectivas descrições e identificações, assim como tipo e local de coletas.

Tabela 8: Descrição e identificação dos diferentes fluidos aquosos utilizados especificamente nos experimentos desta tese de doutorado (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Sigla	Significado da sigla	Tipo de fluido	Local de coleta ou preparo
NAM_A	Nova Água do Mar como Alimentação das URS	Real	Praia costeira 2 m de profundidade
AM_A	Água do Mar como Alimentação das URS	Real	*Offshore*, antes da NF
AM_P	Água do Mar como Permeado das URS	Real	*Offshore*, após NF
AM_C	Água do Mar como Concentrado das URS	Real	*Offshore*, rejeito da NF
AMS_ESM	Água do Mar Sintética de composição Estimada para a Superfície da Membrana	Sintético	Preparada em laboratório mediante conhecimento da composição iônica
NAM_ESM	Nova Água do Mar de composição ajustada para a Estimada para a Superfície da Membrana	Real corrigida	Praia costeira 2 m de profundidade, ajustada em laboratório

4.2 MEMBRANAS E FILTRO CARTUCHO UTILIZADOS

As membranas utilizadas nos experimentos foram selecionadas de forma a apresentar características semelhantes às membranas utilizadas nas diferentes etapas de filtração das URS *offshore*. Para isso, foram considerados dois tipos de membranas, uma para representar a nanofiltração e outra para representar a microfiltração, pré-tratamento alternativo aos filtros cartuchos, além do filtro para representar o pré-tratamento com filtros cartucho.

A membrana selecionada para a etapa de nanofiltração foi a M-N2514A9, da *AMI Membranes* (módulo de permeação de forma espiral de 14 polegadas de altura e 2,5 polegadas de diâmetro da base). A seleção foi feita baseada nas principais

características desta membrana quando comparada ao módulo de nanofiltração usado nas URS *offshore* e por ser mais facilmente encontrada no mercado.

Para a etapa de microfiltração duas membranas foram selecionadas: para os ensaios estáticos, filtração a vácuo com membrana circular plana modelo HAWP04700 - tamanho de poros de 0,45 μm, diâmetro de 4,7 cm composta por ésteres de celulose, da *Millipore/Merck*); e para os ensaios dinâmicos, PAM 0136, da PAM Membranas Seletivas).

Para a filtração fina convencional (filtros cartucho por filtração de profundidade) foi considerado o filtro cartucho absoluto (5 μm) de polipropileno dentro de vaso HF 9"3/4, da Pentair.

As descrições tanto das membranas (microfiltração e nanofiltração) como do filtro cartucho absoluto usados nos ensaios são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9: Especificações das membranas de microfiltração e nanofiltração e do filtro cartucho usados nos ensaios (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Etapa na URS	Tipo de filtração	Fabricante	Nome comercial	Tamanho médio dos poros * ou Especificação do cartucho **
Pré-tratamento convencional	Filtro cartucho (Anexo C)	*Pentair*	Elemento filtrante de polipropileno com vaso HF 9"3/4	5 μm absoluto**
Pré-tratamento alternativo proposto	Microfiltração (Anexo D)	PAM Membranas Seletivas	PAM 0136	0,45 μm *
	Microfiltração (Anexo E)	*Millipore/ Merck*	HAWP04700	0,45 μm*
Tratamento: dessulfatação	Nanofiltração (Anexo F)	*AMI Membranes*	M-N2514A9	1 nm *

4.2.1 Filtros cartucho (pré-tratamento convencional)

O filtro tipo cartucho utilizado nos experimentos deste trabalho, representativo dos filtros cartucho usados como pré-tratamento convencional nas URS é constituído por duas partes integrantes: a vaso de resinas, da marca Acqualeve, linha *Hidro Filter* (modelo de 31 cm de comprimento); e o elemento filtrante, de microfibras de polipropileno sobrepostas e unidas termicamente, fornecido pela Pentair. O aspecto visual do sistema de filtração via filtro cartucho, fornecido pela *Pentair*, utilizado tanto nos ensaios estáticos como nos dinâmicos como pré-tratamento à nanofiltração, são apresentados na Figura 35.

Figura 35: Elemento filtrante ou filtro cartucho (a esquerda), fornecido pela *Pentair*, e vaso (a direita) para acomodação do filtro cartucho, utilizado nos ensaios estáticos e dinâmicos (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

A vaso desse tipo de filtração é produzido com resinas resistentes e não tóxicas, e seu design segue o padrão mundial, permitindo facilmente a troca do elemento filtrante. Possui dispositivo de despressurização, facilitando a reposição do elemento filtrante. Tanto a tampa como o copo do vaso é de polipropileno, possuindo vedação por rosca com anel interno O'ring (NBR código 223870B), podendo operar sobre pressão entre 2 a 80 mca (0,2 a 7,9 bar) e temperatura entre de 0 a 60 °C. As dimensões do vaso estão definidas na Figura 36.

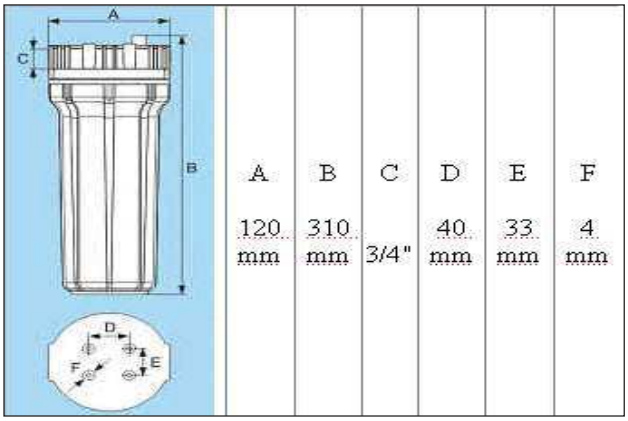


Figura 36: Dimensões do vaso do sistema de filtração por filtro cartucho, considerado no pré-tratamento convencional (DADOS DO FORNECEDOR).

O elemento filtrante deste tipo de filtração é composto por fibras de polipropileno, fabricados pela *Pentair*, pela tecnologia chamada de *Melt Blown*. Neste processo, as microfibras de polipropileno são sobrepostas e unidas termicamente. Com isso, o risco de contaminação em relação aos materiais em suspensão é mínimo, impede a ocorrência de caminhos preferenciais, e possui alta resistência mecânica e química.

A densidade desse material é graduada, de forma a apresentar menor densidade de polipropileno na superfície e maior no interior do filtro, proporcionando maior eficiência na retenção de substâncias e menor grau de contaminação, de forma a ampliar a durabilidade do filtro. Pode operar em temperatura de até 60°C e suportar um diferencial de pressão de 2,7 bar (a temperatura ambiente).

O tipo de elemento filtrante selecionado foi de especificação semelhante ao utilizado na filtração fina do pré-tratamento nas URS (pré-tratamento convencional), ou seja, de porosidade de 5 μm. As especificações dimensões deste tipo de cartucho estão definidas na Tabela 10.

Tabela 10: Especificações do elemento filtrante utilizado nos experimentos desta tese, simulando a filtração fina do pré-tratamento nas URS (filtros cartucho) (DADOS DO FORNECEDOR).

Micragem, μm	Acabamento	Altura, cm	Vazão, mL/min	Diâmetro externo, cm	Diâmetro interno, cm
5	Especial	25	20000 (a 7,9 bar)	6,35	2,65

4.2.2 Membranas de microfiltração (pré-tratamento alternativo)

A membrana de microfiltração (MF), utilizada nos experimentos dinâmicos, representativo do pré-tratamento alternativo na etapa de filtração fina nas URS, foi o módulo de membranas fibras ocas PAM0136, fabricado pela empresa PAM Membranas Seletivas. Este tipo de módulo de membranas é composto por um conjunto de 30 fibras ocas envolvidas por um vaso de PVC soldável (Figura 37). O diâmetro do vaso de PVC é de 60 mm e comprimento de 28,8 cm.

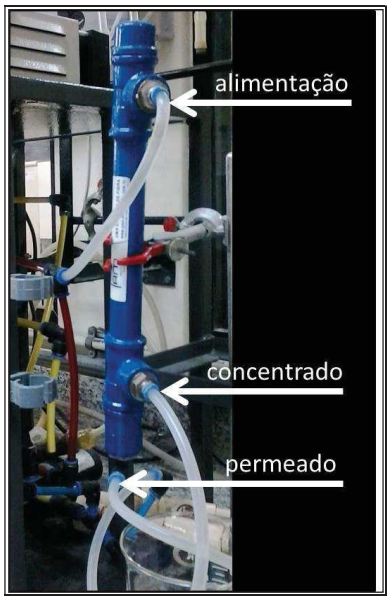


Figura 37: Módulo de permeação para microfiltração constituídos por fibras ocas, fornecido pela PAM Membranas Seletivas, utilizado nos ensaios dinâmicos (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

As membranas de fibra ocas (Figura 38), presentes no módulo para microfiltração PAM0136, apresentam geometria cilíndrica, camada seletiva externa de poliimida, diâmetro externo de 0,95 mm, tamanho médio dos poros na superfície externa de 0,4 μm, retenção alta (geralmente próxima de 99,99% para micro-organismos e sólidos suspensos), e fluxo da filtração sendo realizado do exterior para o interior das fibras ocas fazendo com que o produto microfiltrado (permeado) escoe pelo interior das fibras ocas. Com a utilização dessas membranas de fibras ocas é possível alcançar as seguintes condições de operação: pressão de até 5 bar, temperatura de até 55 ºC e pH na faixa de 2 a 13.

Figura 38: Aspecto visual das fibras ocas presentes nos módulos para microfiltração PAM0136, fabricados pela PAM Membranas Seletivas e utilizado nos experimentos desta tese (DADOS DO FORNECEDOR).

Para os ensaios estáticos as membranas de microfiltração utilizadas foram da marca Millipore, de formato circular e plana, com tamanho dos poros de 0,45 μm e diâmetro de 4,7 cm. Tais membranas são sintetizadas por ésteres de celulose (nitrato 75-80 % e acetato 20-25 %) e foram adaptadas a um sistema de filtração de vidro com pressão gerada através de bomba de vácuo (Figura 39).

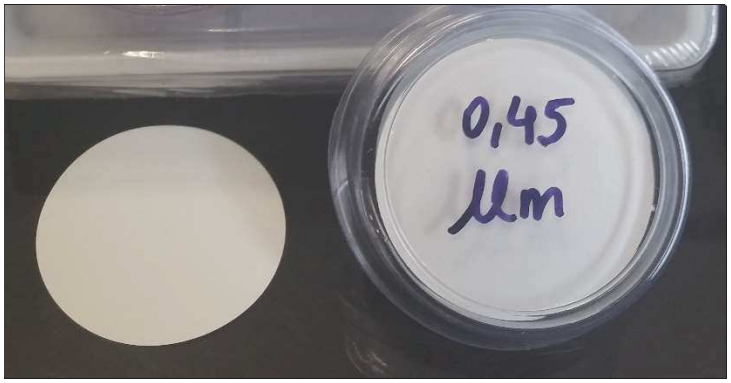


Figura 39: Membranas de microfiltração, planas e circulares, de ésteres de celulose, fornecida pela Millipore, utilizado nos ensaios estáticos (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Nos ensaios estáticos não foram utilizadas as mesmas membranas dos ensaios dinâmicos, pois o número de módulos de fibras ocas era reduzido, sendo necessária a priorização do uso deste aos ensaios mais representativos, os dinâmicos. É importante ressaltar que mesmo sendo membranas diferentes as duas são de microfiltração com as mesmas especificações em termos de tamanho dos poros (Anexos D e E).

4.2.3 Módulo para nanofiltração (dessulfatação)

A membrana de nanofiltração usada nos ensaios experimentais é de formato espiral e apresenta semelhanças, em relação a composição e especificações, aos módulos de permeação, utilizados nas principais URS nacionais em operação (SR90-440i, fabricado pela *The Dow Chemical Company*).

A primeira opção foi trabalhar com um módulo de mesmo fabricante, ou seja, da *The Dow Chemical*, porém, este fabricante só disponibiliza no mercado módulos de permeação de 1 m de comprimento, o qual estaria super dimensionado para estudos em escala de bancada. A segunda opção foi buscar no mercado de membranas um módulo menor (14 polegadas de comprimento) e o fabricante *AMI Membranes* oferece o módulo M-N2514A9, chegando o mais próximo possível das especificações do módulo SR90-440i. Este módulo de permeação com membranas de nanofiltração é fabricado pela *AMI Membranes* e apresenta diâmetro de 2,5 polegadas (cerca de 3,6 cm) e 14 polegadas de comprimento (cerca de 35 cm). Na Figura 40 é apresentado o aspecto visual do módulo de nanofiltração utilizado nos ensaios dinâmicos (M-N2514A9). As especificações deste pode ser observada no Anexo F.

Figura 40: Módulo de permeação para nanofiltração, de formato espiral, fornecido pela *AMI Membranes*, utilizado nos ensaios dinâmicos (DADOS DO FORNECEDOR).

Vale ressaltar que mesmo sendo este de tamanho bastante diferente do módulo usado nas URS, apresenta propriedades semelhantes ao SR90-400i, tais como: composição da camada seletiva de filme fino (poliamida); rejeição a sulfato maior que 97 %; temperatura máxima para operação de 45 °C; faixa comum de pH para operação contínua de 5 a 9; faixa comum de pH nas limpezas de 3 a 10; tolerância ao cloro livre menor que 0,1 mg/L; SDI comum de 4 min^{-1}, recuperação por elemento de 15% e espessura do espaçador próxima a 1 mm. Outros parâmetros foram considerados menores para o módulo M-N2514A9 por conta deste ser dimensionalmente menor, como por exemplo, área da superfície ativa, fluxo máximo de alimentação e pressão

máxima de operação. A comparação desses dois modelos pode ser verificada na Tabela 11.

Tanto para a SR90-400i (da *The Dow Chemical*) como para a M-N2514A9 (da *AMI Membranes*), os valores definidos na Tabela 10 foram obtidos após experimentos de permeação envolvendo solução aquosa contendo 2000 mg/L de $MgSO_4$, condicionados a temperatura de 25 °C e com 15 % de recuperação, conforme dados fornecidos pelos respectivos fornecedores. Apenas a pressão de entrada que foi diferente, sendo 70 psi (4,8 bar) para o módulo maior (SR90-400i) e 150 psi (10,3 bar) para o menor (M-N2514A9).

Tabela 11: Propriedades dos módulos de permeação de nanofiltração SR90-440i (da *FilmTec Membranes*) e M-N2514A9 (da *AMI Membranes*), utilizado nos ensaios desta tese (DADOS DOS FORNECEDORES).

Propriedades	SR90-440i	M-N2514A9
Fabricante	FilmTec Membranes	AMI Membranes
Fluxo máximo de alimentação, m^3/h	16,3	0,03
Fluxo de permeado para $MgSO_4$, m^3/dia	39,7	Não informado
Rejeição de $MgSO_4$, %	99,6	> 97
Tipo de membrana (camada seletiva de filme fino)	Poliamida aromática	Poliamida
Temperatura máxima de operação, °C	45	45
Pressão máxima de operação, bar	41	21
Queda máxima de pressão por elemento, psi	10	13
Faixa de pH para operação contínua	5 a 9	3 a 10
Faixa de pH para regimes de limpeza	2,5 a 11	3 a 10
Tolerância a cloro livre, mg/L	0	< 0,1
Máximo SDI_{15} para alimentação, min^{-1}	5	4
Área da superfície ativa, m^2	40,9	0,7
Comprimento, m	1,016	0,356
Diâmetro das bases, cm	20,1	6,4
Diâmetro interno do coletor de permeado, mm	25,4	11,5*
Recuperação por elemento, %	15	15
Espessura do espaçador, mm	0,71	1,05 *
Vazão de permeado/ elemento	5:1	Não informado

* Valor medido em laboratório com auxílio de paquímetro eletrônico.

4.3 UNIDADES EXPERIMENTAIS DE PRÉ-TRATAMENTOS E TRATAMENTO

Para realização dos experimentos foi necessário a construção de três principais unidades de filtração: uma principal, que é a de nanofiltração, representativa em laboratório da real fase de remoção dos íons sulfato nas URS *offshore* (tratamento); uma segunda, a de filtração através de filtro cartucho, representativa em laboratório da real fase de filtração fina nas URS (pré-tratamento convencional); e uma terceira, a de microfiltração, filtração proposta por este trabalho, ao uso dos filtros cartuchos na etapa de filtração fina (pré-tratamento alternativo).

É muito importante destacar que tais unidades foram construídas de forma não interligada, ou seja, independentes entre si, sem qualquer ligação direta entre as mesmas. Porém, a corrente gerada após pré-tratamento com filtro cartucho (água do mar após filtração por filtros cartucho - permeado dos filtros cartucho) foi sempre direcionada para a unidade de nanofiltração como corrente de alimentação. O mesmo foi feito para o pré-tratamento alternativo por microfiltração.

A Figura 41 apresenta um esquema com as duas sequências de filtrações (pré-tratamento e posteriormente o tratamento) construídas para realização dos ensaios dinâmicos com controle de temperatura e pressão.

Os testes foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Incrustação (gerência de Tecnologia de Elevação e Escoamento), localizado no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopolto A. Miguez de Mello (Cenpes/Petrobras).

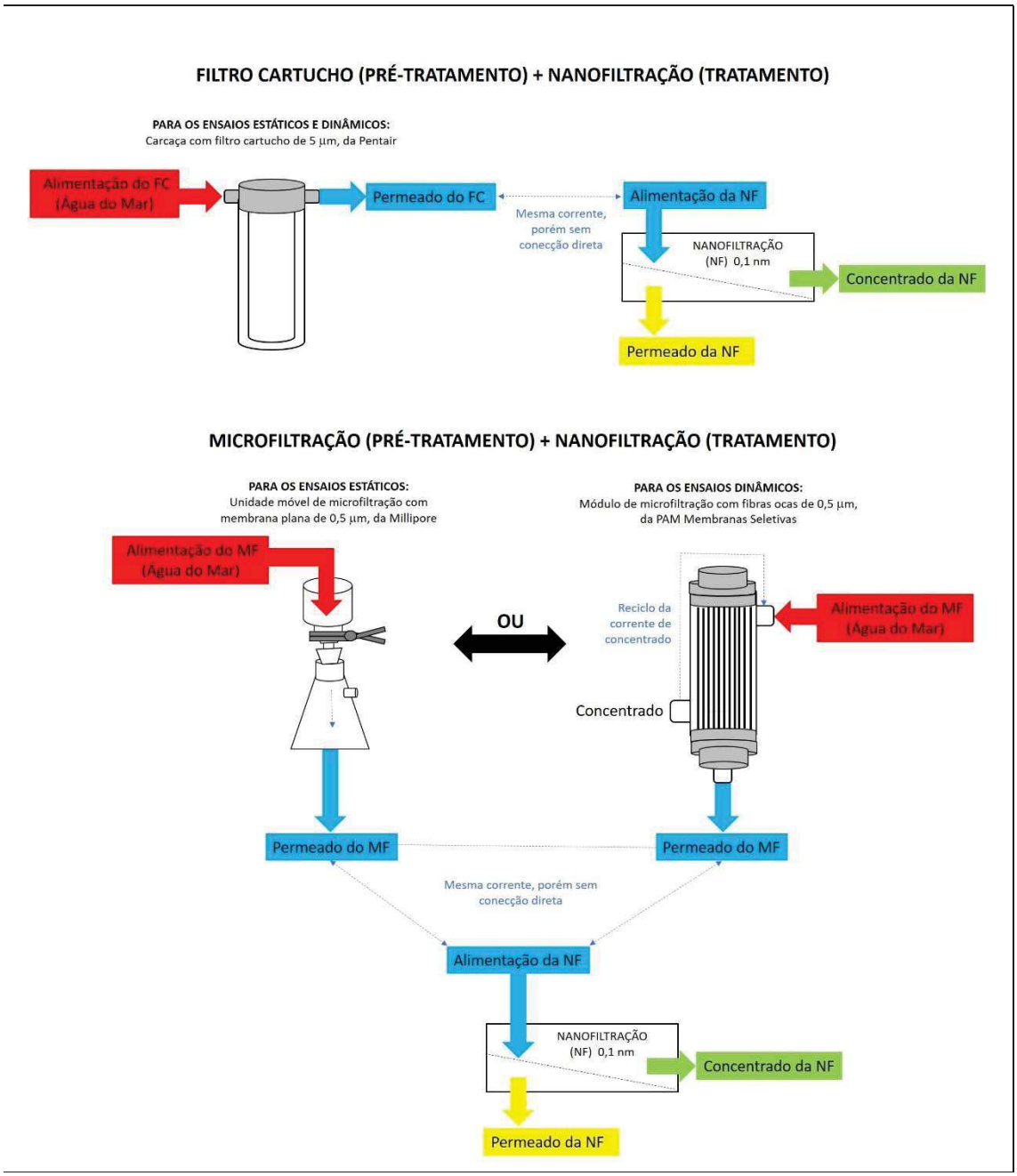


Figura 41: Esquemas de filtrações envolvendo pré-tratamento (filtro cartucho ou microfiltração) em sequência do tratamento (nanofiltração), para realização dos experimentos dinâmicos (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

4.3.1 Unidade de pré-tratamento com filtro cartucho

A construção da unidade de bancada de pré-tratamento com filtro cartucho é constituída de bomba de vácuo de pistão, vaso e elemento filtrante (filtro cartucho), mangueiras conectoras e frasco de vidro receptor de permeado.

A bomba de vácuo de pistão utilizada foi fornecida pela empresa Fluxo Tecnologia Ltda, modelo FT-16030, e é capaz de produzir vácuo ou ar comprimido, dependendo da necessidade do usuário; ainda, possui vacuômetro e manômetro para controle , do vácuo e vazão, bicos para conexão de mangueira, válvula de regulagem, alça para transporte, fio com interruptor liga/desliga, corpo em latão com rosca de 1/8", e opera na escala de até 2 kgf/cm^2. A Figura 42 apresenta o aspecto visual desta unidade que foi usada para realização da etapa de pré-tratamento a nanofiltração nos ensaios estáticos e dinâmicos.

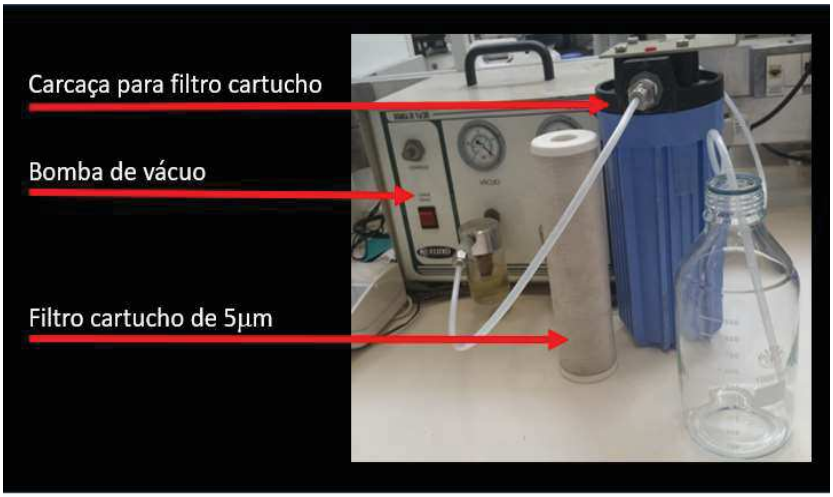


Figura 42: Sistema de filtração com filtro cartucho, fornecido pela *Pentair*, utilizado nos ensaios estáticos e dinâmicos como pré-tratamento a nanofiltração (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Na Figura 42 o filtro cartucho foi colocado ao lado do vaso para que fosse possível a visualização dos dois componentes, porém, durante o processo de filtração o mesmo é inserido no interior do vaso e vedada por tampa de rosca (parte superior do vaso).

4.3.2 Unidade de pré-tratamento com microfiltração

Para o processo de microfiltração foram definidos dois tipos de unidades de filtração por membranas, uma primeira mais simples, adaptando-o ao sistema da Figura 42, trocando-se o filtro cartucho por uma unidade móvel de filtração da marca Millipore, conforme apresentado na Figura 43. E uma segunda, mais complexa, com a utilização de módulo de permeação contendo membranas de fibras ocas, fornecidos pela PAM Membranas Seletivas.

A unidade móvel de filtração da Millipore é composta por um kitassato de vidro, elemento filtrante com rolha para acomodação da membrana plana, copo de vidro e garra para vedação (Figura 43). Este tipo de microfiltração foi utilizado para os ensaios experimentais preliminares, ou seja, para os ensaios estáticos.

Figura 43: Sistema de microfiltração com destaque a membrana utilizada, fornecida pela *Millipore/ Merck*, utilizado nos ensaios estáticos (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Para os ensaios dinâmicos, a Figura 44 apresenta a unidade de microfiltração com a membrana de fibras ocas (módulo PAM 0136), fabricada pela PAM Membranas Seletivas). Esta unidade de escala de bancada é bastante compacta composta de tanque de alimentação, bomba, medidores analógicos de vazão e pressão, válvulas reguladoras e módulo de filtração.

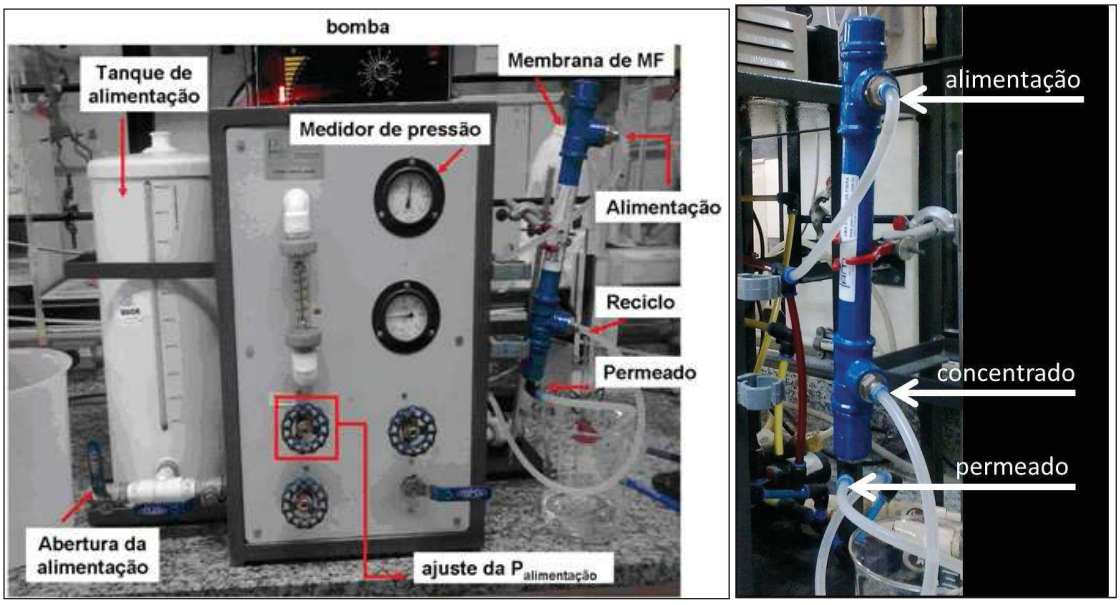


Figura 44: Sistema de microfiltração com módulo de fibras ocas, fornecido pela PAM Membranas Seletivas, utilizado nos ensaios dinâmicos como pré-tratamento a nanofiltração (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

4.3.3 Unidade de tratamento com nanofiltração

Ensaios com e sem os pré-tratamentos selecionados (filtro cartucho e microfiltração) foram conduzidos visando avaliar a formação de filmes sobre a superfície da membrana de nanofiltração. Os testes foram realizados no sistema apresentado nas Figuras 45 e 46.

A unidade é constituída pelas seguintes partes: módulo de permeação para nanofiltração de 14 polegadas de comprimento e 2,5 polegadas de diâmetro das bases, com vaso metálica e vedação com *o'rings* internos e pastilhas laterais circulares, de borracha; sistema de bombeio de alta pressão; sistema de controle da temperatura no depósito com o fluido de alimentação (*chiller* mais serpentina); sistema de refrigeração do ambiente para favorecer a troca térmica (ar condicionado portátil); válvula para controle da pressão; e, medidores de vazão, temperatura e pressão.

Figura 45: Unidade de bancada para fluxo contínuo de água do mar em módulo de permeação para nanofiltração, com temperatura e pressão controladas (partes integrantes I) (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

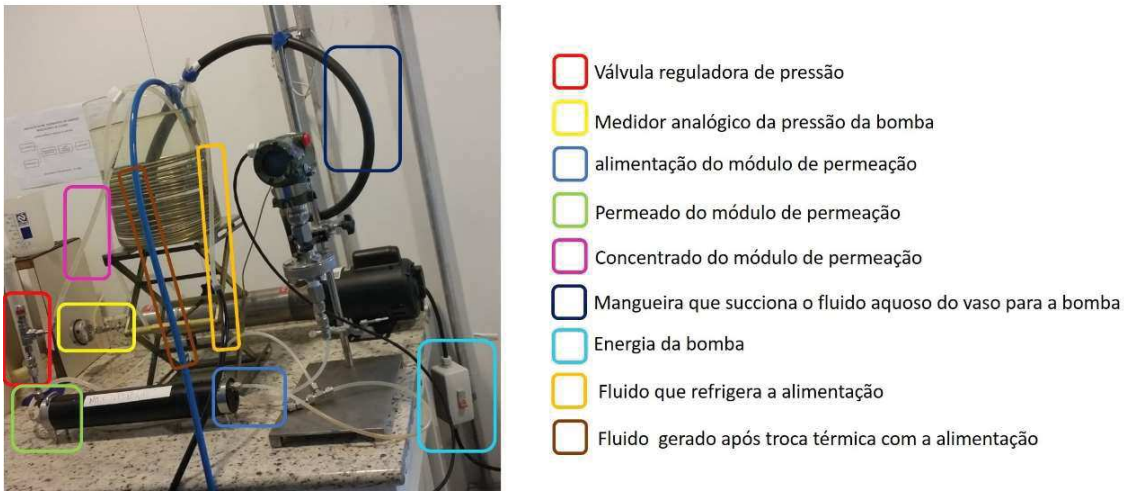


Figura 46: Unidade de bancada para fluxo contínuo de água do mar em módulo de permeação para nanofiltração, com temperatura e pressão controladas (partes integrantes II) (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

O bombeamento da alimentação foi realizado por uma bomba centrifuga de alta pressão, modelo CAP 1.1-B-19 3/4CV, marca Dancor, e suas especificações são apresentadas no Anexo G. O *chiller* utilizado para controlar a temperatura de fluido de alimentação (água do mar), é da marca Thermo, modelo ThermoFlex2500, e suas especificações estão apresentadas no Anexo H.

4.3.4 Definição dos parâmetros operacionais

Os parâmetros operacionais foram definidos objetivando alcançar as condições reais das URS *offshore*, dentro do limite de uma unidade em escala de bancada.

Os parâmetros que definem os ensaios serem dinâmicos são basicamente a temperatura e a pressão. Nesse caso, para o sistema de nanofiltração nas URS, a pressão de permeado se aproxima de 13 bar, e a de alimentação na faixa de 20 a 30 bar (KVAERNER PROCESS SYSTEM A. S., 2007). A temperatura de operação varia de 21 a 25°C, podendo alcançar valores maiores com limite de 45°C apenas nas etapas de limpeza dos módulos de permeação com membranas de nanofiltração (KVAERNER PROCESS SYSTEM A. S., 2007).

Para o sistema de microfiltração e filtração convencional com filtros cartucho, a vazão limite é função da diferença de pressão. Na Tabela 12 estão descritas as faixas de pressão, específicas para cada sistema de filtração.

Tabela 12: Parâmetro operacional limite de pressão específico aos diferentes processos de separação por membrana, envolvidos no pré-tratamento das URS.

Parâmetros	Microfiltração	Filtro cartucho
Pressão , bar	de 1,0 a 2,0	0,2 a 7,9 bar

No caso da nanofiltração a redução da permeabilidade é, operacionalmente, associada a variação na diferença pressão através da membrana, que indica a qualidade da água após o pré-tratamento em relação a remoção de sólidos suspensos e micro-organismos. Um aumento rápido deste parâmetro indica um pré-tratamento ineficiente. Quando ocorre aumento acima dos limites recomendados pelo fornecedor das membranas (ΔP maior ou igual a 2,5 bar ou aumento no ΔP maior ou igual a 15 % do valor inicial), indica que há formação de incrustação ou formação de filmes mistos nas membranas, e isso pode ser irreversível, o que ocasiona na redução da vida útil destas membranas. A redução da permeabilidade no primeiro estágio de uma URS real *offshore*, frequentemente, está associada e deposição de matéria orgânica, enquanto no segundo estágio está relacionada a precipitação de sais inorgânicos (KVAERNER PROCESS SYSTEM A. S., 2007).

A prática usual na operação das unidades de nanofiltração recomenda que seja efetuado o procedimento de limpeza química, para remoção das incrustações após

verificar-se que a diferença de pressão através da membrana tenha atingido valores superiores a 15% do valor do início da operação (AL-AMOUDI, LOVITT, 2007).

Como o objetivo deste trabalho é avaliar os dois diferentes tipos de pré-tratamentos, microfiltração e filtração convencional com filtros cartuchos, a pressão de alimentação foi fixada em igual valor para os dois métodos (2 bar).

Outro parâmetro de relevância nessas unidades é a vazão volumétrica de permeado e de alimentação. Porém esses parâmetros dependem da configuração da URS e pode variar bastante de uma URS para outra. Desta forma, nos ensaios experimentais com unidade de bancada com nanofiltração a vazão tanto de alimentação como de permeado será definida no início dos ensaios e dependerá da pressão de operação. A cada troca de módulo será realizada ensaios prévios para definição da permeabilidade hidráulica do módulo limpo e virgem. Para o cálculo deste parâmetro envolve coleta de dados de vazão volumétrica (fluxo volumétrico em função da variação da pressão). Então, esse parâmetro será levantado durante os experimentos.

A vazão volumétrica vai depender da planta da URS, da quantidade de módulos de permeação envolvidos, por isso é um parâmetro de difícil dimensionamento.

Para que haja formação de filme na superfície da membrana e consequentemente ser viável a avaliação deste filme, que é foco deste trabalho, o tempo de permeação da água do mar no módulo de permeação de nanofiltração deve ser definido. Para isso ensaios de cinética de precipitação com a água do mar nas condições de superfície desta membrana foram realizados previamente.

O sal formado nas URS e causadores da formação de filmes sobre a superfície da membrana de nanofiltração é principalmente sulfato de cálcio. Desta forma, os ensaios para avaliação da cinética de precipitação foram feitos com base na formação de sulfato de cálcio. Nesta etapa, o fluido aquoso utilizado foi água do mar sintética, com composição estimada a superfície da membrana de nanofiltração (AMS_ESM). Tais ensaios foram conduzidos a temperatura de operação das URS em plataforma (de 25°C).

A precipitação de sulfato de cálcio foi monitorada por acompanhamento da concentração de cálcio livre na solução aquosa, por até 24 horas, considerando que o sal formado nesta condição é sulfato de cálcio. Para isso, foram retiradas alíquotas da solução aquosa em 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 e 24 horas, com auxílio de seringa descartável, seguida de filtração em unidade descartável e estéril de filtração (Millex) de porosidade de 0,45 μm.

As determinações das concentrações de cálcio nas amostras aquosas foram feitas com a utilização da técnica de ICPOES (sigla de origem inglesa vinda do termo *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) (ASTM D1976-12, 2012).

O volume do fluido aquoso NAM_A (água do mar coletada na praia), necessário para alimentação de cada ensaio dinâmico com a nanofiltração dependerá do tempo de precipitação, que será definido nos ensaios de cinética de precipitação, e da vazão volumétrica da unidade na pressão de operação.

4.4 AVALIAÇÃO DO PRECIPITADO FORMADO NO INTERIOR DOS MÓDULOS DE PERMEAÇÃO DAS URS

Teoricamente, o principal precipitado formado no interior dos módulos de permeação, na etapa de nanofiltração das URS, é o sulfato de cálcio, devido ao aumento das concentrações dos íons cálcio e sulfato na superfície da membrana por retenção destes íons.

Com o objetivo de se comprovar tal teoria e auxiliar os ensaios futuros desta pesquisa, foram feitas simulação termodinâmica e caracterização do material depositado no interior de um módulo de permeação danificado de uma URS. O módulo de nanofiltração foi retirado da URS, operante na Bacia de Campos, por apresentar danos, afetando a eficiência de remoção de íons sulfato.

Com o conhecimento do tipo de precipitação formado nas membranas de nanofiltração, na condição das URS, o monitoramento de cátions dos ensaios estáticos foi definido baseado no composto precipitado formado em uma URS.

4.4.1 Simulações termodinâmicas

Com as composições iônicas definidas para cada corrente, água do mar real e estimada da URS, e das pressões e temperaturas especificas a cada uma dessas correntes (alimentação, permeado, concentrado e superfície da membrana), as simulações termodinâmicas foram realizadas. Tais simulações foram feitas para definir qual a condição mais crítica de formação do precipitado e que composto seria formado em relação a precipitação e qual precipitação seria prevista em cada uma das condições da URS.

Das correntes de água do mar real de uma URS (alimentação, permeado e concentrado), as condições iônicas da corrente de concentrado foram consideradas críticas para a formação de sais de sulfato, devido apresentar mais altas concentrações de sulfato. Porém, a composição da corrente estimada (na superfície da membrana de nanofiltração) se torna ainda mais crítica devido aos efeitos de polarização da concentração, principalmente para sulfato e cálcio.

Por esta razão, as simulações foram realizadas considerando os três fluidos de uma URS (alimentação, permeado e concentrado) da plataforma, e também o fluido contendo composição iônica estimada da superfície da membrana de nanofiltração.

Para tais simulações termodinâmicas, utilizou-se o *software Multiscale 6.1* (KAASA, 1998) que reporta seus resultados em índice de saturação (IS) e massa de sal precipitada (M_{ptda}) que pode ser formada em uma condição previamente estabelecida (Kaasa, 1998).

O índice de saturação varia em função das condições termodinâmicas, tais como, pressão, temperatura, força iônica do meio e atividades dos íons precipitantes, e é definido pela Equação 3.2 (KAASA, 1998).

$$IS = a_A \,.\, a_C \,/\, Kps_{AC} \qquad \text{(Equação 3.2)}$$

Onde a_A é a atividade do ânion A, a_C é a atividade do cátion C e Kps_{AC} é o produto de solubilidade do composto AC.

As diferentes condições avaliadas nas simulações das combinações de pressão na temperatura de 25 °C, encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13: Condições das URS consideradas para as simulações termodinâmicas realizadas (KVAERNER PROCESS SYSTEMS A. S., 2007).

Correntes das URS	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
Alimentação (natural)	25	18
Permeado (natural)	25	1
Concentrado (natural)	25	15
Superfície da membrana (estimada)	25	18

4.4.2 Autópsia do módulo e membrana de nanofiltração da URS

Da mesma URS *offshore* que foi monitorada para definição das composições iônicas de suas correntes aquosas, um módulo de permeação foi removido para caracterização do material sólido depositado sobre a membrana de nanofiltração que o compõe. A eficiência de remoção dos íons sulfato caiu significativamente, assim como a vazão de permeado, decidindo sobre a retirada do módulo para análise em laboratório.

No laboratório, o módulo foi aberto e observado presença de material sólido. As imagens apresentadas na Figura 47, monstram a abertura deste módulo de permeação com auxílio de serra elétrica (47a) e separação das folhas de membranas de nanofiltração (47b).

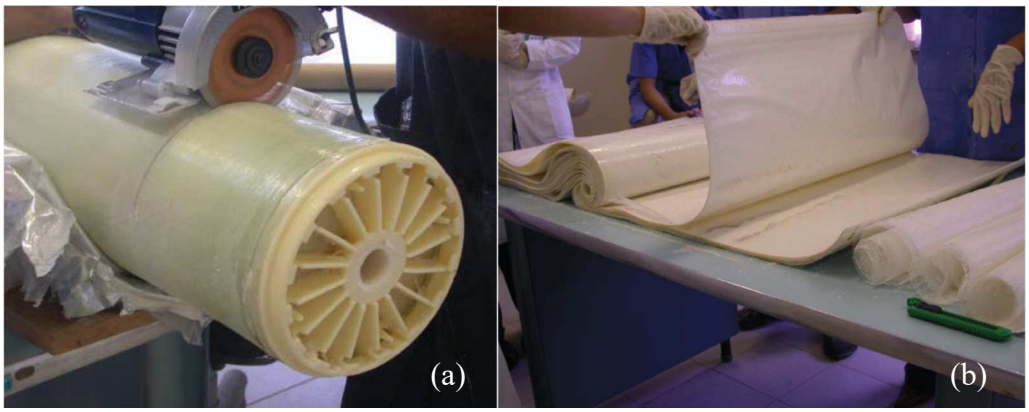


Figura 47: Abertura do módulo de nanofiltração de uma URS para caracterização do material sólido depositado (a) e separação das folhas de membranas (b) (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Foram selecionadas 3 das 30 folhas para coleta e caracterização do material sólido depositado. As folhas selecionadas foram as de número 10, 20 e 30.

O material sólido depositado nas folhas das membranas selecionadas, foram coletados separadamente, secos em estufa por 12 horas a 40°C, e posteriormente caracterizados pelas técnicas de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) associado a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX).

4.5 ENSAIOS ESTÁTICOS (COM CONTROLE DE TEMPERATURA)

Os ensaios estáticos foram chamados de estáticos por serem realizados apenas com controle de temperatura. Nestes ensaios a pressão considerada foi ambiente, e não teve a presença de elementos filtrantes ou membranas, apenas fluido aquoso (AMS_ESM, NAM_A ou NAM_ESM) condicionado a temperatura previamente definida (25 °C).

Os ensaios estáticos foram realizados com os seguintes objetivos: definir o tempo de reação para que haja formação de filme na superfície da membrana de nanofiltração, considerando a nanofiltração com amostra de água do mar sem pré-tratamento e com amostras submetidas aos pré-tratamentos (através do filtro cartucho de 5 μm e microfiltração de 0,5 μm). Foi avaliada também a eficiência e dosagem de amostras de inibidor de incrustação para seleção para o teste dinâmico.

4.5.1 Cinética de precipitação do $CaSO_4$ na água do mar nas condições da URS

O principal objetivo dos ensaios de cinética de precipitação é verificar o tempo para que ocorra precipitação no meio contendo água do mar na condição especificada. A precipitação provoca a formação de filme nas membranas de nanofiltração (ensaios dinâmicos). Desta forma, diferentes condições envolvendo NAM_A (coletada na praia de São Francisco, localizada na Baia da Guanabara, na região do município de Niterói, estado do Rio de Janeiro) foram avaliadas. Dentro dessas condições dois tipos de águas do mar foram considerados: a NAM_A, sem qualquer alteração, ou seja, exatamente do jeito que foi coletada; e a água do mar NAM_ESM, que é a água do mar com correção das concentrações de magnésio, cálcio, estrôncio, sulfato e bicarbonato, de modo alcançar a composição iônica da AMS_ESM (composição estimada. A Tabela 14 apresenta as condições avaliadas para avaliação da cinética de precipitação do $CaSO_4$ na água do mar na condição das URS.

Tabela 14: Condições dos ensaios de cinética de precipitação para $CaSO_4$ avaliadas considerando os principais senários das URS *offshore* (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Águas	Tipo de fluido aquoso	Condições
NAM_A	Natural	Sem pré-tratamento
		Após pré-tratamento (filtro cartucho de 5 μm)
		Após pré-tratamento (microfiltração de 0,5 μm)
NAM_ESM	Natural com ajuste para condição de superfície da membrana	Sem pré-tratamento
		Após pré-tratamento (filtro cartucho de 5 μm)
		Após pré-tratamento (microfiltração de 0,5 μm)

Cada uma das águas descritas na Tabela 14, foi submetida a três diferentes condições, ou seja, sem pré-tratamento e após os dois pré-tratamentos em avaliação (filtro cartucho e microfiltração).

Todos os ensaios definidos na Tabela 14 foram conduzidos a temperatura de 25°C, porém, o tempo de reação foi diferente, sendo de até 7 semanas para a NAM_A e de até 1 dia de reação para a NAM_ESM. Alíquotas de água foram coletadas para avaliar a cinética de precipitação de sulfato de cálcio, por monitoramento da concentração de cálcio, pela técnica de ICPOES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) (ASTM D1976-12, 2012).

Os precipitados formados nos ensaios foram coletados, secos em estufa por 12h a 40°C e caracterizados pelas técnicas de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) associado a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX). Esta caracterização foi feita de modo certificar se a precipitação formada com a NAM_ESM seria a mesma formada nos módulos de permeação da URS da plataforma *offshore*.

4.5.2 Seleção de inibidor de incrustação

Testes foram conduzidos para avaliar inibidores de incrustação visando a seleção do inibidor para os ensaios dinâmicos. Foi avaliada também a influência do biocida B1 (DBNPA). Para isso, foi utilizada a água AMS_ESM e o estudo foi dividido em:

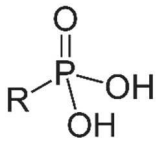
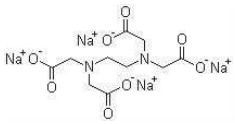
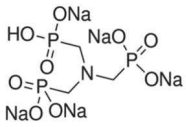
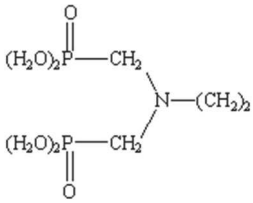
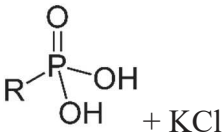
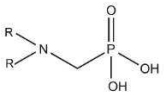
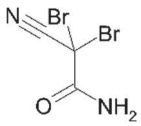
avaliação das concentrações do inibidor de 5 mg/L para 15 mg/L; avaliação quando na presença de 800 mg/L do biocida;

Avaliação da interação química entre esses produtos químicos e a AMS_ESM, considerando tanto ensaios isolados (dosagem de apenas um tipo de produto químico) como ensaios combinados (dosagem de dois tipos de produtos). A eficiência da inibição de incrustações foi acompanhada em relação à formação de $CaSO_4$, considerando também ensaios isolados e combinados. A temperatura para realização dos ensaios foi de 25°C.

4.5.2.1 Produtos químicos avaliados

Os produtos avaliados foram inibidores de incrustação comerciais de diferentes composições (tipo de matéria ativa, concentração de matéria ativa, pH e massa específica), conforme especificações presentes na Tabela 15. Além dos inibidores de incrustação foi usado também um biocida, comercial, com materia ativa DBNPA (2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida). Em relação ao biocida, os estudos não visaram avaliar a eficiencia de sua real funcionalidade, porém nos resultados combinados pode ser verificado se a presença do biocida influenciou no comportamento dos inibidores de incrustação.

Tabela 15: Especificação dos produtos avaliados (DADOS DOS FORNECEDORES).

Identificação do produto	Tipo de matéria ativa (M.A.)*	[M.A.], %	pH a 21°C	Massa específica a 20°C, g/cm^3	Estrutura química da matéria ativa
I1	Fosfonato	40-60	2,1	1,11	
I2	EDTA tetrassódico	10-30	12,9	1,19	
I3	Ácido de [nitrilotris(metileno)] fosfônico pentassódico	30-60	10-11	1,39-1,41	
I4	Ácido de metileno dietilenotriamina penta fosfónico	N.I.	1-3	1,08-1,13	
I5	Complexo fosfonato com KCl	5-10	4,5-5,5	1,10-1,15	 + KCl
I6	Ácido aminofosfônico	N.I.	2-3	1,17-1,20	
B1	DBNPA	20	2-3	1,20-1,30	

* Componente principal presente na composição do produto químico comercial, responsável pela real funcionalidade deste; EDTA: ácido etileno diamino tetracético; DBNPA: 2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida; N.I.: dado não informado pelo fornecedor do produto comercial; I1 a I6: inibidor de incrustação 1 a inibidor de incrustação 6; B1: Biocida 1.

É possível verificar que há semelhança nas matérias ativas dos inibidores de incrustação I1 e I5. Porém como há diferença nas concentrações das matérias ativas e

pH, e devido à falta de informação técnica por parte dos fabricantes em relação a real composição química (matéria ativa, subcomponentes e solventes envolvidos), ambos foram avaliados.

4.5.2.2 Faixa de dosagem permitida dos produtos químicos na AMS_ESM

Produtos químicos são frequentemente dosados no sistema de nanofiltração das URS. Porém, alguns produtos podem reagir com íons cálcio provocando o aparecimento de precipitados não desejáveis, tornando a solução turva, principalmente na condição de superfície da membrana, onde as concentrações de cálcio são muito maiores.

Produtos químicos eficientes devem interagir com o cálcio do meio aquoso não permitindo a turvação, permitindo que sua matéria ativa desenvolva efetivamente sua real função de reagir com íons cálcio sem promover a formação de sais de $CaSO_4(s)$. No caso dos biocidas tem a função de inibir a formação e crescimento biofilmes (Santos, 20017). Por esta razão, sempre que um produto químico for selecionado para ser dosado no sistema de nanofiltração das URS, a faixa de dosagem permitida, desejando-se não haver turvação do meio, deve ser avaliada na condição de superfície da membrana (AMS_ESM).

O objetivo desses ensaios é estabelecer uma faixa de concentração que tal produto poça ser dosado, na condição de temperatura previamente definida. Para isso, a faixa de concentração avaliada geralmente é mais ampla.

Para este estudo, os produtos químicos avaliados foram os inibidores de incrustação e o biocida, descritos na Tabela 16, usando como amostra o fluido aquoso AMS_ESM. Os ensaios foram conduzidos a temperatura de 25 °C, por até 24 horas, em frascos de vidro, conforme apresentado na Figura 48.

Figura 48: Sistema para realização dos ensaios para avaliação da interação química entre produtos químicos e o fluido aquoso AMS_ESM, a 25°C por até 24 horas (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Quando uma faixa de dosagem não é permitida, é porque os ânions presentes na matéria ativa do produto reagem com o cátion precipitante presente no fluido aquoso. Desta forma, para garantir que a precipitação, indicativa da faixa não permitida de dosagem, seja identificada, os ânions precipitantes do fluido aquoso (sulfato de bicarbonato) foram omitidos da composição iônica.

Tais ensaios foram feitos de maneira isolada (dosagem somente de um produto químico, somente inibidor de incrustação ou somente de biocida) e combinados (dosagem de dois produtos químicos ao mesmo tempo, inibidor de incrustação com biocida). As dosagens avaliadas para os inibidores de incrustação variaram de 5 a 1000 mg/L, e para o biocida de 200 a 2000 mg/L (KVAERNER PROCESS SYSTEM A. S., 2007).

Os parâmetros monitorados nesta etapa foram os aspectos visuais, turbidez e pH das soluções aquosas em diferentes tempos de reação (imediatamente a adição do produto químico na água e após 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 e 24 horas).

As condições dos ensaios para definição da faixa de dosagem permitida dos produtos químicos na AMS_ESM são apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16: Condições dos ensaios, isolados e combinados com biocida, para definição da faixa de dosagem permitida dos produtos químicos na AMS_ESM (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Ensaios	Produto químico	Concentrações, mg/L				
Isolados	Inibidores de incrustação	1000	100	50	25	5
	Biocida	2000	1500	1000	500	200
Combinados	Inibidores de incrustação + Biocidas	1000 + 2000	100 + 1500	50 + 1000	25 + 500	5 + 200

4.5.2.3 Eficiência de inibidores de incrustação no sistema estático

A avaliação da eficiência estática de inibição foi feita por comparação entre o ensaio em branco (sem dosagem de produtos químicos) e os ensaios contendo produtos químicos. Neste caso os produtos químicos envolvidos foram os inibidores de incrustação e o biocida, citados da Tabela 16.

Os inibidores de incrustação selecionados para este trabalho são produtos formulados comercialmente e já foram usados em URS de plataforma *offshore*. Usualmente, a concentração padrão recomendada pelo fabricante das membranas de nanofiltração para inibidores de incrustação é de 5 mg/L (KVAERNER PROCESS SYSTEM A. S., 2007), independente do percentual de matéria ativa existente em sua formulação. Desta forma a avaliação da eficiência estática de inibição será avaliada em relação a cada produto químico, independente do percentual de matéria ativa existente.

Nesta etapa os ensaios realizados também foram de maneira isolada e combinados. As dosagens para os inibidores de incrustação foram de 5, 10 e 15 mg/L e para o biocida fixada em 800 mg/L (KVAERNER PROCESS SYSTEM A. S., 2007). As concentrações de inibidor de incrustação foram definidas baseadas na dosagem real recomendada (5 mg/L), com inclusão de duas maiores (10 e 15 mg/L). A dosagem de biocida foi fixada em 800 mg/L, baseada na concentração de biocida de choque real atingida geralmente no segundo estágio de uma URS *offshore*.

O fluido aquoso utilizado para realização destes ensaios foi a AMS_ESM.

A Tabela 17 apresenta as condições dos ensaios (isolados e combinados) para avaliação da eficiência estática de inibição a formação de $CaSO_4$, na AMS_ESM. Tais ensaios foram conduzidos a temperatura de 25 °C por até 1 hora. O tempo definido de 1 hora foi baseado na cinética de precipitação do $CaSO_4$ que é muito rápida.

Tabela 17: Condições dos ensaios (combinados e isolados) para avaliação dos inibidores de incrustação, na AMS-ESM (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Ensaios	Produtos químicos	Concentrações, mg/L		
Isolados	Inibidores de incrustação	5	10	15
	Biocida DBNPA	800		
Combinados	Inibidores de incrustação + Biocida DBNPA	5 + 800	10 + 800	15 + 800

Os ensaios para avaliar a eficiência estática de inibição a formação de $CaSO_4$ foram realizados em triplicatas, bem como os ensaios em branco, com a finalidade de se obter dados representativos para cada uma das condições avaliadas.

Alíquotas foram retiradas imediatamente a dosagem dos produtos na solução teste e após 20 minutos, 40 minutos e 1 hora de ensaio, para determinação de cálcio. As alíquotas foram coletadas com auxílio de seringa descartável, seguida de filtração em unidade descartável e estéril de filtração (Millex) de especificação 0,45 μm. Para o cálculo da eficiência estática de inibição a $CaSO_4$, foi considerada a Equação 3.3.

$$\% \text{ EE (tempo)} = (C_{ens} - C_{br}) * 100 / (C_{zero} - C_{br}) \quad \text{(Equação 3.3)}$$

Onde %EE é a eficiência estática de inibição a $CaSO_4$, em %, para o tempo especificado; C_{ens} é a concentração de cálcio em solução após o ensaio realizado, em mg/L, considerando o tempo de reação durante a retirada da alíquota; C_{br} é a concentração de cálcio em solução no ensaio em branco, em mg/L, considerando o tempo de reação durante a retirada da alíquota; C_{zero} é a concentração de cálcio, em mg/L, no início do ensaio, no momento em que o fluido aquoso sem adição de produtos atingir a temperatura de 25°C.

A partir das eficiências estáticas de inibição definidas, em relação a precipitação de $CaSO_4$, a seleção do melhor inibidor de incrustação foi feita, sendo este dosado nos futuros ensaios desta tese de doutorado (dinâmicos).

4.6 ENSAIOS DINÂMICOS (CONTROLE DE TEMPERATURA E PRESSÃO)

Os ensaios dinâmicos foram chamados de dinâmicos por serem realizados com controle de temperatura e de pressão, e por haver permeação da NAM_A em diferentes meios filtrantes, envolvendo pré-tratamento e tratamento. Nestes ensaios a temperatura considerada foi de 25°C, por ser a temperatura de operação nas URS *offshore*; e a pressão de operação foi de 2 bar para os pré-tratamentos e 10 bar para o sistema de nanofiltração.

A pressão de operação na etapa de nanofiltração das URS *offshore* é de aproximadamente 13 bar, porém, nos ensaios dinâmicos realizados em laboratório, a pressão foi reduzida para 10 bar. Isso se deve a pressão máxima recomendada pelo fabricante da bomba centrífuga, utilizada para injeção da alimentação no módulo de nanofiltração, sendo considerada próxima de 13 bar.

Os principais objetivos dos ensaios dinâmicos são: avaliar o efeito dos diferentes pré-tratamentos (filtração por filtros cartuchos ou microfiltração) no desempenho do processo de nanofiltração, em relação a formação de filmes na superfície da membrana de nanofiltração; avaliar o efeito da dosagem de inibidor de incrustação e biocida; e investigar as condições de operação das URS, considerando as etapas tanto de pré-tratamento como de tratamento (nanofiltração), que propicia maior estabilidade operacional.

Tais ensaios foram conduzidos na unidade de nanofiltração com a NAM_A, coletada na praia de São Francisco (Baia da Guanabara), município de Niterói, estado do Rio de Janeiro, na temperatura de 25 °C, pressão de 10 bar e sob os diferentes pré-tratamentos. A Tabela 18 apresenta as condições avaliadas nos ensaios dinâmicos.

Tabela 18: Condições avaliadas nos ensaios dinâmicos com permeação da NAM_A no módulo de nanofiltração (a 25 °C e 10 bar), sem e com pré-tratamentos (a 25 °C e 2 bar) (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Ensaios com NAM_A	Pré-tratamento	Meio filtrante do pré-tratamento	Dosagem de inibidor de incrustação na NF
Sem pré-tratamento	Nenhum	Nenhum	Nenhuma
NF após filtro cartucho	Filtro cartucho	Filtro cartucho de 5 μm	Nenhuma
NF após MF	Microfiltração	Membranas de fibra oca de 0,5 μm	Nenhuma
NF após MF com inibidor de incrustação e biocida	Microfiltração	Membranas de fibra oca de 0,5 μm	5 mg/L do I5 300 mg/L do B1

NF: nanofiltração; MF: microfiltração; I5: inibidor de incrustação 6 (a base de fosfonato em KCl); B1: biocida 1 (a base de DBNPA).

As caracterizações realizadas e/ou parâmetros monitorados nesta etapa do trabalho foram: morfologia da membrana de nanofiltração M-N2514A9 por MEV-EDS, antes do uso; compactação das membranas de nanofiltração M-N2514A9, antes do uso nos ensaios dinâmicos; determinação do fluxo volumétrico de permeado após nanofiltração com M-N2514A9 em função do tempo, definidos durante os ensaios dinâmicos, sem e com os diferentes pré-tratamentos; balanço entre as composições iônicas de alimentação e permeado nos ensaios dinâmicos; e análises morfológica e elementar da superfície da membrana M-N-2514, após realização dos ensaios dinâmicos, por MEV-EDS.

É válido ressaltar que a concentração de biocida utilizada nos ensaios dinâmicos (300 mg/L) foi menor que a usada nos ensaios estáticos (800 mg/L), pois nos ensaios estáticos a condição considerada foi a de superfície da membrana de nanofiltração, onde tanto as concentrações iônicas do fluido aquoso como dos produtos dosados são mais concentradas. Nos ensaios dinâmicos a concentração de 300 mg/L foi definida baseada na real concentração de biocida que é usualmente dosada nas URS *offshore*.

4.6.1 Compactação das membranas de nanofiltração M-N2514A9 antes do uso nos ensaios dinâmicos

A compactação objetiva condicionar a membrana à pressão de operação, de modo que esta não apresente deformações e/ou danos em sua estrutura, por a ação da alta pressão por exemplo. A compactação da membrana de nanofiltração é realizada com água deionizada e microfiltrada na temperatura de 25 °C. O procedimento de compactação considerando a pressão máxima de 10 bar foi feito antes de todos os ensaios dinâmicos (Tabela 19) para definição da permeabilidade hidráulica dos módulos de permeação utilizados. É ideal que todos os módulos apresentem a mesma especificação, uma vez que as análises posteriores serão comparativas, variando apenas o tipo de pré-tratamento. Esta etapa do trabalho é de muita importância e foi feita seguindo uma mesma metodologia nos quatro ensaios dinâmicos realizados, de forma a permitir posteriormente a comparação entre os mesmos.

Inicialmente, para a compactação da membrana de nanofiltração M-N2514A9, a pressão de alimentação do sistema foi de 6 bar, deixando ocorrer a permeação da água deionizada por 20 minutos, até estabilização da vazão volumétrica de permeado. A pressão foi aumentada gradativamente até alcançar o valor de 10 bar, e a cada unidade aumentada a vazão volumétrica foi medida em triplicata.

Para determinação da permeabilidade hidráulica, o fluxo permeado ($L/h.m^2$) foi plotado em função da pressão (bar), obtendo-se o coeficiente angular da reta ajustada aos pontos experimentais. Cada conversão dos valores de vazão volumétrica para fluxo volumétrico (Equações 3.4) foi necessário o conhecimento da área de permeação da membrana M-N2514 A9, ou seja, 0,7 m^2, conforme informado pelo fabricante desta (AMI Membranes).

$$J_v = Q. A \qquad \text{(Equação 3.4)}$$

Onde o Jv é o fluxo volumétrico, em $L/h.m^2$, Q é a vazão volumétrica em L/h e A é a área de permeação da membrana em m^2.

4.6.2 Parâmetros monitorados nos ensaios dinâmicos, sem e com os diferentes pré-tratamentos

Nesta etapa, foram definidos os parâmetros monitorados nos ensaios dinâmicos, sem e com os diferentes pré-tratamentos, de modo a ser possível a comparação com

avaliação dos efeitos causados pelos pré-tratamentos da etapa de nanfiltração. Desta forma foram definidos o fluxo volumétrico de permeado em função do tempo; a caracterização iônica das correntes de alimentação e permeado, antes e após os ensaios dinâmicos; e análises morfológicas do filme ou precipitação formados na superfície da membrana M-N2514A9, antes e depois dos ensaios dinâmicos considerando cada pré-tratamento em avaliação neste trabalho (Tabela 19).

Após a determinação da permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração, os ensaios dinâmicos foram iniciados com a água NAM_A, coletada na praia de São Francisco. Tais ensaios foram realizados por 6 horas de permeação na membrana de nanofiltração M-N2514A9, sem e com os pré-tratamentos. Nesta etapa, a cada 30 minutos de teste a vazão volumétrica de permeado era mensurada, até atingir as seis horas finais. Com conhecimento da área ativa da membrana M-N2514A9 fornecida pelo fabricante (0,7 m^2), foi possível plotar as curvas de fluxo volumétrico de permeado em função do tempo. Com tais curvas pode-se prever se há formação de biofilmes na superfície das membranas. Estas informações foram complementadas com as análises morfológicas e elementares dos depósitos sólidos contidos na superfície da membrana.

Para cada condição estudada nos ensaios dinâmicos, alíquotas do permeado eram coletadas após 6h de teste e comparadas a alimentação, no início do ensaio. As alíquotas eram preservadas para posterior caracterização em relação aos íons sódio, potássio, magnésio, cálcio, bário, estrôncio, brometo, sulfato, cloreto, pH, bicarbonato, densidade, turbidez e SDI (*Silt Density Index*).

As técnicas, metodologia padrão e equipamentos utilizados, para amostra sólida quanto para a água são apresentados na Tabela 19.

O módulo de permeação M-N2514A9 possui 10 envelopes, cada um contendo duas folhas de membranas. Dois envelopes foram selecionados para representar o total de dez. Os envelopes selecionados foram os de números 1 e 10. Assim, foi possível saber se o filme formado poderia apresentar características diferentes desde o primeiro até o último envelope que compõe o módulo de permeação M-N2514A9.

Tabela 19: Parâmetros aferidos para as caracterizações dos fluidos aquosos (alimentação e permeado da nanofiltração) e morfológica e elementares da superfície da membrana de nanofiltração, antes e após ensaios dinâmicos (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Avaliação realizada em	Íons/ parâmetros aferidos	Técnica/ Equipamento utilizado	Dados complementares
Fluidos aquosos, antes e depois dos ensaios dinâmicos	Sódio, potássio, magnésio, cálcio, bário e estrôncio	Espectroscopia de Emissão Ótica com fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES)	Perkin Elmer, modelo Optma 5300 DV Gases envolvidos: ar sintético, nitrogênio e argônio.
	Brometo e sulfato	Cromatografia de Íons (IC)	Metrohm, modelo 882 Compact IC Plus Eluição com solução aquosa de carbonato 3,2mM e bicarbonato 1,0mM Coluna Metrosep A supp 5 - 150/4
	Cloreto	Potenciometria	Metrohm, modelo 808 titrando Eletrodo de Ag
	pH		Metrohm, modelo 827 Eletrodo de pH
	Bicarbonato		Metrohm, modelo 808 titrando Eletrodo de pH
	Densidade	Densimetro	Anton Paar, modelo DMA4500
	Turbidez	Nefelometria	Hach, modelo 2100N
	SDI	Microfiltração	Unidade presente no LabTare
Superfície da membrana de nanofiltração, antes e depois dos ensaios dinâmicos	Microscopias e análise elementar da superfície da membrana e precipitados formados nesta	Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) associada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	MEV: Oxford Instruments, modelo Penta 61 FETx3 EDS: Hitachi, modelo SwiftED 3000
		Fluorescência de Raios-X (FRX)	NEX CG – EDXRF - Rigaku
		Difração de Raios-X (DRX)	DRX da Bruker - D2 PHASER

4.7 CONSULTA TÉCNICO-ECONÔNICA

O pré-tratamento convencional utilizado nas URS *offshore*, localizadas em território nacional, é a filtração por filtros cartucho. Porém, este trabalho sugere o uso de membranas de microfiltração como método alternativo.

Após obtenção das melhores condições operacionais levantadas neste estudo, foi feito um levantamento dos custos em parceria com empresas fabricantes de membranas, as quais contribuíram com a consulta técnico-econômica com dados de testes, experiências, simulações e estudos de casos.

As duas empresas contribuintes para a consulta foram codificadas, pois o objetivo deste trabalho não foi promover qualquer empresa e sim contribuir para pesquisa acadêmica. Sendo assim, a empresa E1 é a de origem Francesa e a E2 a de origem Espanhola.

Por conta de haver muitas variáveis nos sistemas de filtração *offshore*, foi difícil a padronização das condições operacionais das unidades de cada empresa. Assim, cada empresa contribuiu com sua avaliação técnico-econômica, considerando uma configuração própria de suas unidades. A Tabela 20 apresenta as condições das unidades de microfiltração que cada empresa considerou para obtenção dos resultados constituintes da avaliação técnico-econômica.

Tabela 20: Condições das unidades de microfiltração de duas empresas contribuintes da consulta técnico-econômica realizada entre microfiltração e filtração por filtros cartucho (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Identificação da empresa	Nacionalidade	Capacidade de operação (m^3/dia)	Fluxo de permeado ($L/m^2/h$)	Pressão de operação (bar)	Tubidez de permeado (NTU)	SDI do permeado (min^{-1})
E1	Francesa	4,000	80	< 6.0	< 0,1	< 3,0
E2	Espanhola	24000	65	< 6,0	< 0,1	< 3,0

As duas consultas técnico-econômicas, com comparação entre os dois pré-tratamentos envolvidos, serão apresentadas neste trabalho em função, principalmente, dos seguintes fatores: OPEX (*Operational Expenditure*), que são os custos de manutenção; CAPEX (*Capital Expenditures*), que são os custos de investimento; tempo de vida útil das

membranas de nanofiltração; e necessidade de limpeza química na etapa seguinte ao pré-tratamento, que é a nanofiltração. Destacando que esta pesquisa comparativa considerou somente parâmetros qualitativos, envolvendo somente os aspectos técnico-econômicos. Assim, será possível definir o pré-tratamento mais vantajoso, microfiltração ou filtros cartucho, podendo o melhor ser sugerido para aplicação nas URS *offshore*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 FLUIDOS AQUOSOS UTILIZADOS

5.1.1 Seleção da água representativa da corrente de alimentação das URS

Para seleção do local de coleta da NAM_A, diferentes amostragens foram feitas em três praias do município de Niterói, estado do Rio de Janeiro. Na Tabela 21, estão definidas as composições iônicas para as amostras de NAM_A coletadas na praia oceânica de Camboinhas, na Tabela 22, as da praia de Charitas, situada na Baia da Guanabara, e na Tabela 23, as da praia de São Francisco, também da Baia da Guanabara.

Tabela 21: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas na praia oceânica de Camboinhas, região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 07/07/2013.

Constituintes	31/10/12 as 19:53h	31/01/13 as 18:24h	30/04/13 as 21:00h	07/07/13 as 18:55h
Sódio (Na^+), mg/L	12870	10824	11460	12540
Potássio (K^+), mg/L	420	226	378	405
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	417	498	410	423
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	1389	1267	1234	1208
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	7,0	8,3	11	9,4
Cloreto (Cl^-), mg/L	20096	15670	19670	19980
Brometo (Br^-), mg/L	494	167	393	485
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	2843	2572	2634	2798
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	95	98	112	135
pH a 21°C	8,2	7,8	8,3	8,0
Salinidade (NaCl), mg/L	33158	25856	32456	32967
SDI_{15}, min^{-1}	6,45	5,99	7,03	6,87
Turbidez, NTU	19,5	20,8	24,1	21,0
Massa específica a 25°C, g/cm^3	1,0237	1,0299	1,0306	1,0376

O gráfico, tipo Radar, da Figura 49 mostra a semelhança entre as amostragens de NAM_A, coletadas na praia oceânica de Camboinhas, em dias diferentes, no período aproximado de 1 ano.

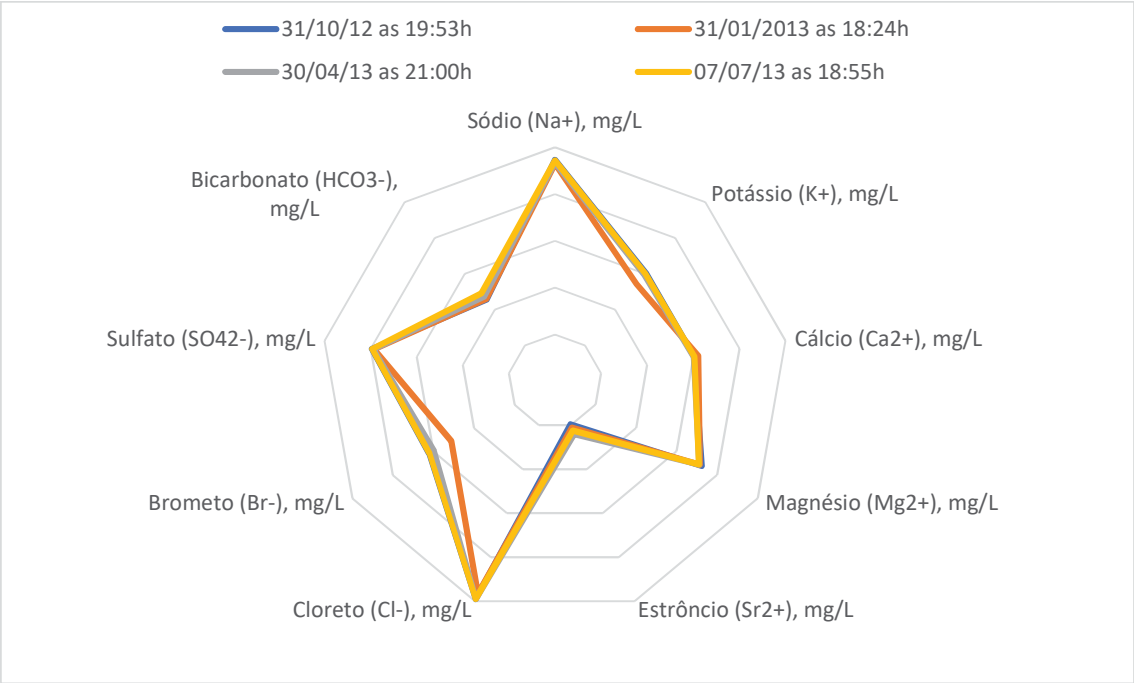


Figura 49: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas na praia oceânica de Camboinhas, região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 07/07/2013.

Tabela 22: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas na praia de Charitas, situada na Baia da Guanabara, na região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 31/07/2013.

Constituintes	31/10/12 as 19:10h	31/01/13 as 17:30h	30/04/13 as 20:15h	07/07/13 as 17:45h
Sódio (Na^+), mg/L	12710	11450	11908	12989
Potássio (K^+), mg/L	410	297	310	419
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	407	397	401	507
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	1371	1304	1356	1392
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	6,0	6,8	5,9	8,0
Cloreto (Cl^-), mg/L	19397	18823	19453	20650
Brometo (Br^-), mg/L	458	234	404	481
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	2773	2657	2703	2834
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	98	101	112	145
pH a 21°C	8,3	8,3	8,1	7,9
Salinidade (NaCl), mg/L	32005	31058	32098	34073
SDI_{15}, min^{-1}	6,98	6,22	8,01	7,09
Turbidez, NTU	20,2	24,9	19,2	20,5
Massa específica a 25°C, g/cm^3	1,0232	1,0267	1,0298	1,0354

O gráfico, tipo Radar, da Figura 50 mostra a semelhança entre as amostragens de NAM_A, coletadas na praia de Charitas, em dias diferentes, no período aproximado de 1 ano.

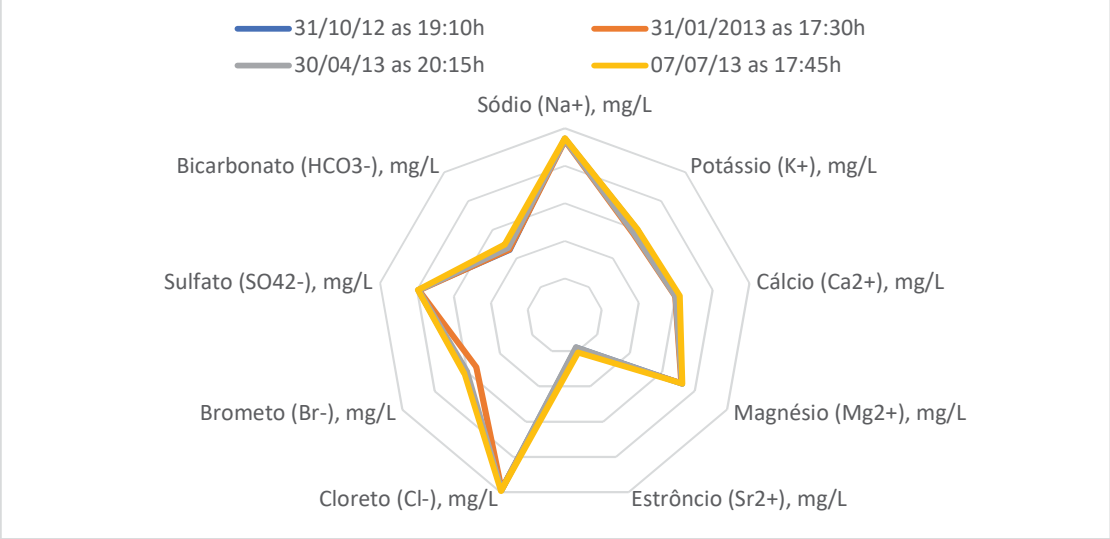


Figura 50: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas na praia de Charitas, região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 07/07/2013

Tabela 23: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas nas praias de São Francisco, situada na Baia da Guanabara, na região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 31/07/2013.

Constituintes	31/01/13 as 17:54h	30/04/13 as 16:00h	31/07/13 as 18:15h	07/07/13 as 15:30h
Sódio (Na^+), mg/L	11950	12013	11765	11510
Potássio (K^+), mg/L	345	376	401	398
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	402	398	377	405
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	1349	1299	1344	1355
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	7,1	7,7	7,2	7,0
Cloreto (Cl^-), mg/L	18012	18299	18234	18800
Brometo (Br^-), mg/L	95	68	72	65
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	2457	2568	2399	2435
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	111	98	112	109
pH a 21°C	8,0	8,3	8,1	8,4
Salinidade (NaCl), mg/L	29720	31018	30086	31020
SDI_{15}, min^{-1}	6,04	5,44	6,52	5,72
Turbidez, NTU	15,9	18,9	12,3	14,6
Massa específica a 25°C, g/cm^3	1,1987	1,0208	1,0298	1,0231

O gráfico, tipo Radar, da Figura 51 mostra a semelhança entre as amostragens de NAM_A, coletadas na praia de São Francisco, em dias diferentes, no período aproximado de 1 ano.

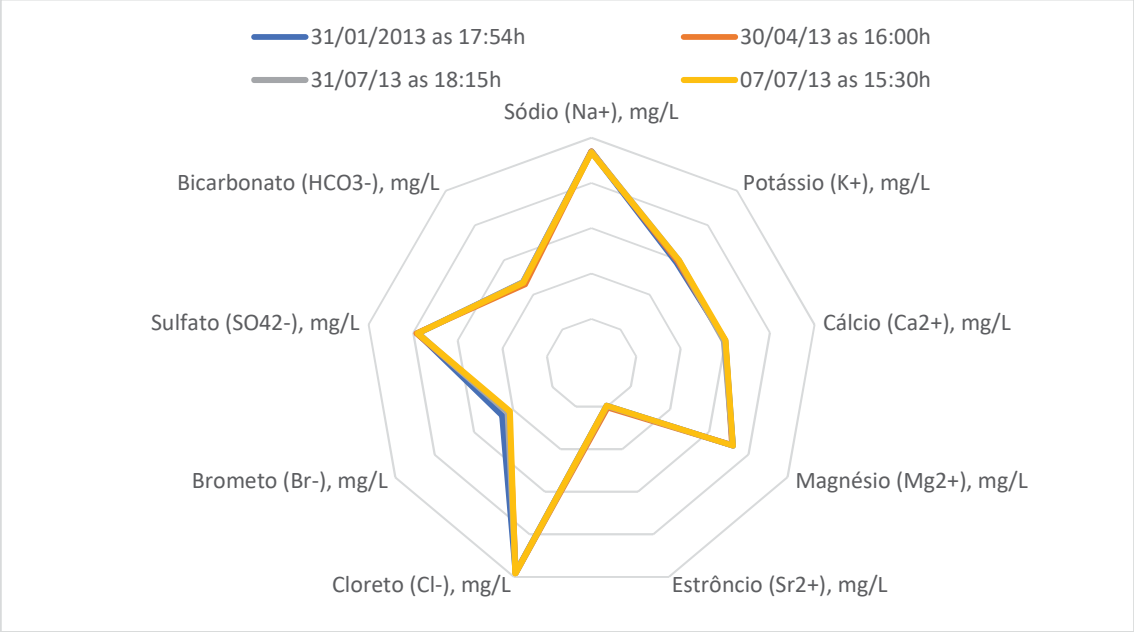


Figura 51: Composições iônicas das amostras de NAM_A, coletadas na praia de São Francisco, região do município de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 07/07/2013

Como as composições dos fluidos aquosos amostrados em cada localidade foram bastante próximas entre si, uma média aritmética foi feita entre as quatro amostragens de cada praia (Camboinhas, Charitas e São Francisco). Desta forma, uma composição iônica para cada localidade amostrada foi definida (Tabela 24).

O gráfico, tipo Radar, da Figura 52 mostra a comparação das composições iônicas dos fluidos aquosos (NAM_A) amostrados nas três diferentes praias da região litorânea de Niterói, no período aproximado de 1 ano.

Tabela 24: Composições iônicas médias, das amostras de NAM_A, coletadas nas três diferentes praias de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 31/07/2013.

Constituintes	Praia de Camboinhas	Praia de Charitas	Praia de São Francisco
Sódio (Na^+), mg/L	11924	12264	11810
Potássio (K^+), mg/L	357	359	380
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	437	428	396
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	1275	1356	1348
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	8,9	6,7	7,3
Cloreto (Cl^-), mg/L	18854	19581	18336
Brometo (Br^-), mg/L	385	394	75
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	2712	2742	2465
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	110	114	107,5
pH a 21°C	8,1	8,2	8,2
Salinidade (NaCl), mg/L	31109	32309	30461
SDI_{15}, min^{-1}	6,59	7,08	5,93
Turbidez, NTU	21,4	21,2	15,4
Massa específica a 25°C, g/cm^3	1,0305	1,0288	1,0681

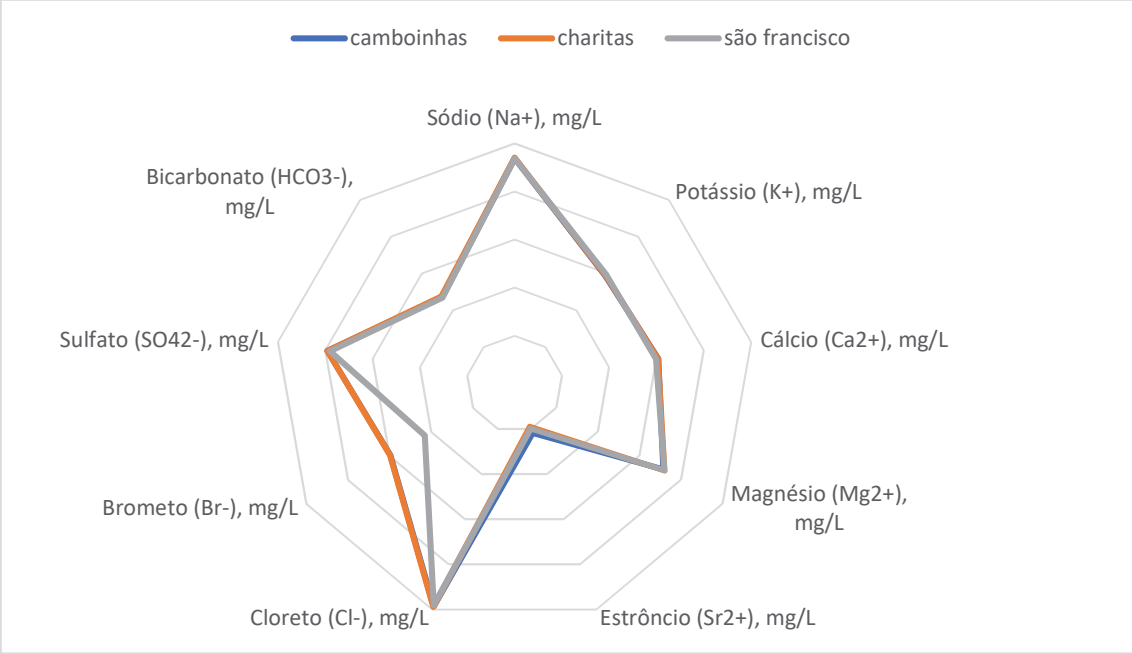


Figura 52: Comparação entre as composições iônicas médias, das amostras de NAM_A, coletadas nas três diferentes praias de Niterói, durante o período de 31/10/2012 a 31/07/2013.

Os gráficos das Figuras 49 a 52 foram construídos na escala logarítimica neperiana (ln), de modo, a facilitar a comparação dos valores uma vez que os fluidos aquosos analisados apresentavam composições iônica que variavam de valores menores que 10 até valores superiores a 10000 mg/L.

Considerando os resultados obtidos é possível observar que a existência de semelhança nas composições, independente dos períodos amostrados, bem como nas composições entres as localidades amostradas. Apenas a concentração de Brometo das amostras coletadas na praia de São Francisco que se mostraram inferiores as concentrações nas amostras coletadas nas demais praias. Porém, uma concentração de brometo mais reduzida seria mais indicada para representar a NAM_A.

Na etapa seguinte tais composições serão comparadas ao fluido aquoso que alimenta as URS (AM_A), para a seleção da melhor localidade para coleta das NAM_A para os experimentos desta tese.

5.1.1.1 Água do mar referência (água do mar usada na alimentação das URS)

A composição média para a AM_A da URS *offshore*, operante na Bacia de Campos, foi definida após o monitoramento da composição iônica de 18 amostragens pizadas da AM_A, durante aproximadamente um ano.

As Tabelas 25 e 26, apresentam o resultado do monitoramento realizado durante um ano. E a Tabela 27 apresenta a composição média dos parâmetros dos resultados das 18 amostras.

Tabela 25: Composições iônicas das nove primeiras amostragens realizadas da AM_A, da URS *offshore*, operante na Bacia de Campos, de 30/07/2012 a 03/12/2012.

Constituintes	30/07/2012			01/11/2012			03/12/2012		
	as 14:28h	as 14:31h	as 14:45h	as 15:40h	as 15:52h	as 16:00h	as 11:00h	as 11:24h	as 11:45h
Sódio (Na^+), mg/L	11200	11034	10243	11045	11169	11012	11455	11298	11141
Potássio (K^+), mg/L	399	409	399	420	455	461	440	444	420
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	520	432	477	499	456	348	612	396	479
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	1398	1467	1300	1445	1398	1345	1433	1407	1410
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	9,5	8,9	5,4	8,4	8,9	8,4	8,7	8,2	9,1
Cloreto (Cl^-), mg/L	20887	19509	19002	21009	19024	19005	21012	19020	21008
Brometo (Br^-), mg/L	67	87	66	85	86	59	58	66	60
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	2766	2899	2498	2953	2719	2877	2911	2917	2783
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	179	177	134	187	150	148	146	144	165
pH a 21°C	8,0	7,8	7,5	7,7	8,2	7,2	8,3	8,0	7,8
Salinidade (NaCl), mg/L	34464	32190	31353	34665	31390	31358	34670	31383	34663
Turbidez (NTU)	12,2	12,0	11,3	10,4	11,9	14,6	14,6	12,2	14,0
SDI15, min^{-1}	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
Massa específica a 25°C, g/cm^3	1,0234	1,0309	1,0304	1,0259	1,0234	1,0202	1,0264	1,0359	1,0234

Tabela 26: Composições iônicas das nove últimas amostragens realizadas da AM_A, da URS *offshore*, operante na Bacia de Campos, de 05/02/2013 a 02/08/2013.

Constituintes	05/02/2013			10/06/2013			02/08/2013		
	as 09:15h	as 09:35h	as 09:47h	as 11:00h	as 11:10h	as 11:25h	as 15:25h	as 16:48h	as 16:00h
Sódio (Na^+), mg/L	11384	11627	11070	10456	11565	11599	11042	10233	11834
Potássio (K^+), mg/L	467	371	433	375	477	489	398	383	485
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	560	247	332	414	398	445	465	449	433
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	1296	1484	1272	1233	1247	1435	1223	1211	1199
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	8,5	8,7	5,1	8,8	9,4	9,7	8,8	9,4	9,1
Cloreto (Cl^-), mg/L	19908	20977	19700	20934	20340	20936	20924	20912	19900
Brometo (Br^-), mg/L	61	63	64	115	69	68	69	63	58
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	2649	2825	2923	2876	2913	2979	2915	2711	2577
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	140	158	186	134	177	131	179	172	189
pH a 21°C	7,1	8,7	8,8	8,0	8,0	8,1	8,1	8,2	7,6
Salinidade (NaCl), mg/L	32848	34612	32505	34541	33561	34544	34525	34505	32835
Turbidez (NTU)	12,9	12,7	11,9	12,3	11,5	11,6	12,3	12,0	11,2
SDI15, min^{-1}	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
Massa específica a 25°C, g/cm^3	1,0309	1,0284	1,0239	1,0334	1,0209	1,0384	1,0239	1,0134	1,0229

Tabela 27: Composições iônicas médias, das 18 amostragens realizadas da AM_A, da URS *offshore*, operante na Bacia de Campos, de 30/07/2012 a 02/08/2013.

Constituintes	Composição média
	AM_A
	Corrente de Alimentação
Sódio (Na^+), mg/L	11134
Potássio (K^+), mg/L	429
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	442
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	1345
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	8,5
Cloreto (Cl^-), mg/L	20223
Brometo (Br^-), mg/L	70
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	2816
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	161
pH a 21°C	7,9
Salinidade (NaCl), mg/L	33367
Turbidez (NTU)	12,3
SDI_{15}, min^{-1}	N.R.
Massa específica a 25°C, g/cm3	1,0264

SDI: *Silt Density Index*; N.R.: medida não realizada devido ao volume coletado ser sido inferior a 5L (volume mínimo necessário, para as análises de SDI em laboratório).

Os dados das Tabelas 25 e 26 foram plotados num mesmo gráfico de modo facilitar a visualização da comparação entre as composições médias das águas NAM_A das três praias coletadas com a AM_A.

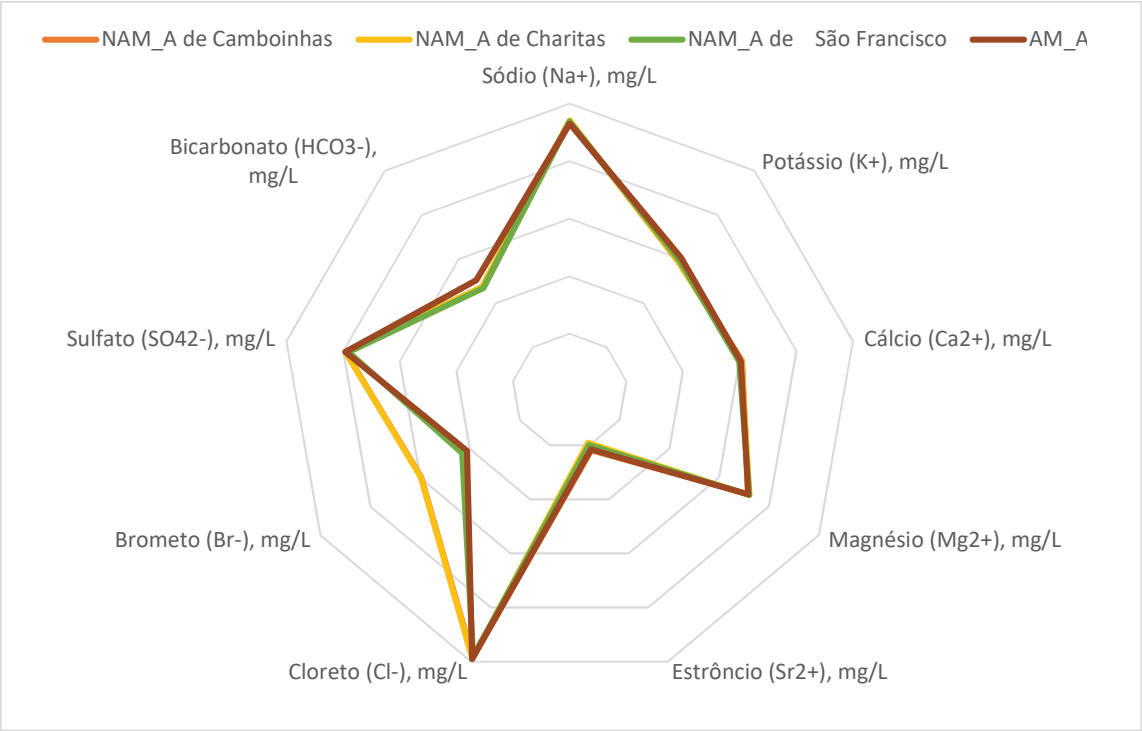


Figura 53: Comparação entre as composições iônicas médias, das amostras de NAM_A, coletadas nas três praias de Niterói, com a AM_A.

Com base nos resultados amostrados, pela Figura 53, é possível selecionar o local para coleta da NAM_A, a qual seria a praia de São Francisco, no município de Niterói. Essa seleção foi feita uma vez que mesmo as amostras coletadas em Charitas e Camboinhas terem apresentados semelhança entre suas composições, a de São Francisco se mostrou mais próxima da AM_A, coletada na URS *offshore*. O gráfico da Figura 53, assim como das Figuras 49 a 52, também está na escala logarítmica neperiano (ln).

5.1.2 Composição iônica das correntes de uma URS *offshore*

A mesma metodologia utilizada para definição da composição iônica da água do mar referência (AM_A), foi também usada para definição das composições iônicas dos fluidos aquosos AM_P (permeado) e AM_C (concentrado). Estas últimas foram coletadas na mesma URS *offshore* que a AM_A (alimentação).

Desta forma as composições iônicas das três correntes aquosas coletadas na URS *offshore* (alimentação, permeado e concentrado), que foram monitoradas em relação as suas composições iônicas durante o período de um ano, estão definidas nas Tabela 28.

Tabela 28: Composições iônicas médias, das 18 amostragens realizadas das AM_A, AM_P e AM_C, coletadas na URS *offshore* da Bacia de Campos, durante um ano, no período de 30/07/2012 a 02/08/2013.

Constituintes	Composições médias		
	AM_A	AM_P	AM_C
	Corrente de Alimentação	Corrente de Permeado	Corrente de Concentrado
Sódio (Na^+), mg/L	11134	11100	12887
Potássio (K^+), mg/L	429	388	622
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	442	267	1141
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	1345	645	4299
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	8,5	4,8	20
Cloreto (Cl^-), mg/L	20223	20100	23220
Brometo (Br^-), mg/L	70	58	84
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	2816	98	11276
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	161	54	185
pH a 21°C	7,9	8,0	8,0
Salinidade (NaCl), mg/L	33367	33165	38313
Turbidez (NTU)	12,3	<1,0	<1,0
SDI_{15}, min^{-1}	N.R.	N.R.	N.R.
Massa específica a 25°C, g/cm^3	1,0264	1,0214	1,0289

SDI: *Silt Density Index*; N.R.: medida não realizada devido ao volume coletado ser sido inferior a 5L (volume mínimo necessário, para as análises de SDI em laboratório).

As composições iônicas dos fluidos aquosos AM_A e AM_P serão utilizadas como base da estimativa da água do mar sintética de composição iônica para a condição de superfície das membranas de nanofiltração das URS (AMS_ESM). E a composição iônica do fluido aquoso AM_C será utilizada como base de uma parte das simulações termodinâmicas realizadas para todas as condições da URS.

5.1.3 Água do mar sintética de composição iônica estimada para a condição de superfície das membranas de nanofiltração das URS

O fluido aquoso titulado de AMS-ESM é um fluido sintetizado em laboratório mediante conhecimento da sua composição iônica estimada. Essa composição iônica está descrita na Tabela 29.

Lembrando que para a estimativa da composição deste fluido aquoso foi necessário conhecimento prévio das composições iônicas dos fluidos aquosos AM_P e

AM_A, coletados em uma URS *offshore* e calculada segundo os procedimentos apresentados nos itens 4.1.2 e 4.1.3. Além das composições dessas duas correntes aquosas foram também considerados os valores de fluxo volumétrico através da membrana de nanofiltração (J_v = 9,72 . 10^{-6} m/s); espessura da camada de polarização (δ = 2,59.10^{-4} m) (LEE, 1999 e BADER, 2006); e fenômenos de transporte para nanofiltração e efeitos de polarização das concentrações em módulos de permeação de forma espiral para nanofiltração.

A composição da AMS-ESM está apresentada na Tabela 29.

Tabela 29: Composição iônica estimada para a AMS-ESM (superfície da membrana de nanofiltração).

Constituintes	AMS-ESM
	Composição estimada para a superfície da membrana de nanofiltração
Sódio (Na^+), mg/L	11326
Potássio (K^+), mg/L	536
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	4469
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	25403
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	94
Cloreto (Cl^-), mg/L	20525
Brometo (Br^-), mg/L	98
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	28677
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	941
pH a 21°C	8,0
Salinidade (NaCl), mg/L	33866
Turbidez (NTU)	-
SDI_{15}, min^{-1}	-
Massa específica a 25°C, g/cm^3	-

SDI: *Silt Density Index*; N.R.: medida não realizada devido ao volume coletado ser sido inferior a 5L (volume mínimo necessário, para as análises de SDI em laboratório).

O valor de pH foi aferido após síntese da AMS-ESM em laboratório e o valor da salinidade, em termos de NaCl, foi calculado estequiometricamente, em função da concentração de cloreto.

5.1.4 Água do mar natural de composição iônica ajustada para alcançar a composição da estimada para a superfície das membranas de nanofiltração das URS

A Tabela 30 apresenta as composições iônicas da NAM_A, da NAM_ESM e as correções feitas, para que a NAM_A alcançasse a composição iônica da NAM_ESM.

Tabela 30: Composições iônicas dos fluidos aquosos NAM_A, ASM_ESM, NAM_ESM e as correções feitas para que a composição da NAM_A se tornasse a da AMS_ESM.

Constituintes	NAM_A	AMS_ESM	NAM_ESM	
	Fluido aquoso coletado na praia de São Francisco	Fluido aquoso sintético com composição estimada para a superfície da membrana de nanofiltração	Fluido aquoso com composição ajustada para a superfície da membrana de nanofiltração	Ajustes
Sódio (Na^+), mg/L	11810	11326	11810	-
Potássio (K^+), mg/L	380	536	380	-
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	396	4469	4469	+4073
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	1348	25403	25403	+24055
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	7,3	94	94	+87
Cloreto (Cl^-), mg/L	18336	20525	18336	-
Brometo (Br^-), mg/L	75	98	75	-
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	2465	28677	28677	+26212
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	107,5	941	941	+834
pH a 21°C	8,2	8,0	8,2	-
Salinidade (NaCl), mg/L	30461	33866	30461	-
SDI_{15}, min^{-1}	5,93	-	-	-
Turbidez, NTU	15,4	-	-	-
Massa específica a 25°C, g/cm^3	1,0681	-	-	-

A composição iônica do fluido aquoso NAM_ESM, descrita na Tabela 30, foi utilizada para realização de alguns ensaios específicos, como avaliação da cinética de precipitação do $CaSO_4$ na água do mar, na condição de superfície da membrana de nanofiltração das URS.

Para facilitar o entendimento dos fluidos aquosos utilizados nas diferentes etapas desta tese, as diferentes composições estão listadas na Tabela 31.

Tabela 31: Composições iônicas dos diferentes fluidos aquosos utilizados nesta tese, assim como suas descrições.

Constituintes	NAM_A	AM_A	AM_P	AM_C	AMS_ESM	NAM_ESM
	Fluido Natural	Fluido Natural	Fluido Natural	Fluido Natural	Fluido Sintético	Fluido Natural ajustado
Sódio (Na^+), mg/L	11810	11134	11100	12887	11326	11810
Potássio (K^+), mg/L	380	429	388	622	536	380
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	396	442	267	1141	4469	4469
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	1348	1345	645	4299	25403	25403
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	7,3	8,5	4,8	20	94	94
Cloreto (Cl^-), mg/L	18336	20223	20100	23220	20525	18336
Brometo (Br^-), mg/L	75	70	58	84	98	75
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	2465	2816	98	11276	28677	28677
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	107,5	161	54	185	941	941
pH a 21°C	8,2	7,9	8,0	8,0	8,0	8,2
Salinidade (NaCl), mg/L	30461	33367	33165	38313	33866	30461
SDI_{15}, min^{-1}	5,93	12,3	<1,0	<1,0	-	-
Turbidez, NTU	15,4	N.R.	N.R.	N.R.	-	-
Massa específica a 25°C, g/cm^3	1,0681	1,0264	1,0214	1,0289	-	-

NAM_A: Nova Água do Mar como Alimentação das URS, coletada na praia de São Francisco, a 2 m de profundidade; AM_A: Água do Mar utilizada como Alimentação das URS *offshore*, coletada antes da nanofiltração das URS; AM_P: Água do Mar como Permeado das URS *offshore*, coletada após a nanofiltração das URS; AM_C: Água do Mar como Concentrado das URS offshore, coletada após a nanofiltração das URS na válvula de rejeito da unidade; AMS_ESM: Água do Mar Sintética de composição Estimada para a Superfície da Membrana, Preparada em laboratório mediante conhecimento da composição iônica; e NAM_ESM: Nova Água do Mar de composição ajustada para a Estimada para a Superfície da Membrana, coletada na praia de São Francisco, a 2 m de profundidade, com composição iônica ajustada em laboratório para a condição de superfície da membrana de nanofiltração.

5.2 AVALIAÇÃO DO PRECIPITADO FORMADO NO INTERIOR DOS MÓDULOS DE PERMEAÇÃO NA ETAPA DE NANOFILTRAÇÃO DAS URS

5.2.1 Simulações termodinâmicas

Com os dados das composições iônicas dos fluidos aquosos coletados na URS *offshore* (AM_A, AM_P e AM_C) e da AMS_ESM, as simulações termodinâmicas realizadas em *Multiscale* 6.1 foram realizadas. Para as simulações serem feitas o software exite a alimentação com dados das composições iônicas e condições de temperatura e pressão, mencionadas no item 4.4.1. Os resultados gerados pelo software são apresentados na forma de massa precipitada e índice de saturação foram definidos e estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32: Valores de massa precipitada, índice de saturação e tipo de precipitação formada, gerados das simulações termodinâmicas realizadas para cada condição da URS.

Fluido aquoso	T, °C	P, bar	M_{ppta}, ppm	IS	Tipo de precipitado
AM_A (Alimentação)	25	18	0	< 1,0	nenhum
AM_P (Permeado)	25	1	0	< 1,0	nenhum
AM_C (Concentrado)	25	15	1061	1,3	Sulfato de Cálcio
AMS_ESM (Superfície)	25	18	17637	7,2	Sulfato de Cálcio

T: temperatura; P: pressão; M_{ppta}: massa precipitada; IS: índice de saturação.

Com os dados da Tabela 34, é possível observar que a única precipitação prevista para as condições da URS foi de sulfato de cálcio, porém bastante severa nas condições de concentrado e superfície da membrana de nanofiltração. Nas condições de permeado e alimentação não há risco de precipitação. Tais dados também relatam que a condição de rejeito da unidade (concentrado) propicia a formação de sulfato de cálcio. Porém, a de superfície se mostra pior, uma vez que a massa precipitada para sulfato de cálcio é mais de 15 vezes a massa precipitada no concentrado, e o índice de saturação mais de 5 vezes.

5.2.2 Autópsia do módulo e membrana de nanofiltração da URS

De modo a confirmar a precipitação prevista nas simulações realizadas em *MultiScale 6.1*, a precipitação formada em um módulo de permeação contendo membrana de nanofiltração de uma URS *offshore* foi removida e posteriormente caracterizada.

A Figura 54 apresenta o módulo que foi retirado da URS offshore, operante na Bacia de Campos, na qual há presença de sólidos precipitados dentro e fora do mesmo.

Figura 54: Módulo de permeação composto por membranas de nanofiltração, removido da URS *offshore*, para autópsia e caracterização do precipitado formado.

As regiões destacadas por círculos na Figura 54 é possível observar quantidades suficientes detectáveis por uma análise visual direta.

Para caracterização do material depositado no interior do módulo de permeação, este foi aberto conforma ilustrações da Figura 55.

Figura 55: Processo de abertura do módulo de permeação removido da URS *offshore*, em operação na Bacia de Campos, para coleta do material depositado em seu interior.

Após abertura do módulo de permeação, as folhas de membranas foram separadas e o material depositado em cada uma delas foi coletado (Figura 56).

Figura 56: Material precipitado e depositado na superfície da membrana de nanofiltração do módulo de permeação removido da URS operante na Bacia de Campos, Brasil.

O módulo de permeação possui 30 envelopes, cada um com duas folhas de membranas de nanofiltração, o que totaliza em 60 folhas de membranas. Porém apenas os envelopes de números 10, 20 e 30 foram caracterizados de modo representar o início meio e fim do módulo de permeação.

Na Figura 57 são apresentadas as microscopias por análise de MEV (Microscopia Eletrônica por Varredura) da folha da membrana contendo o material sólido formado.

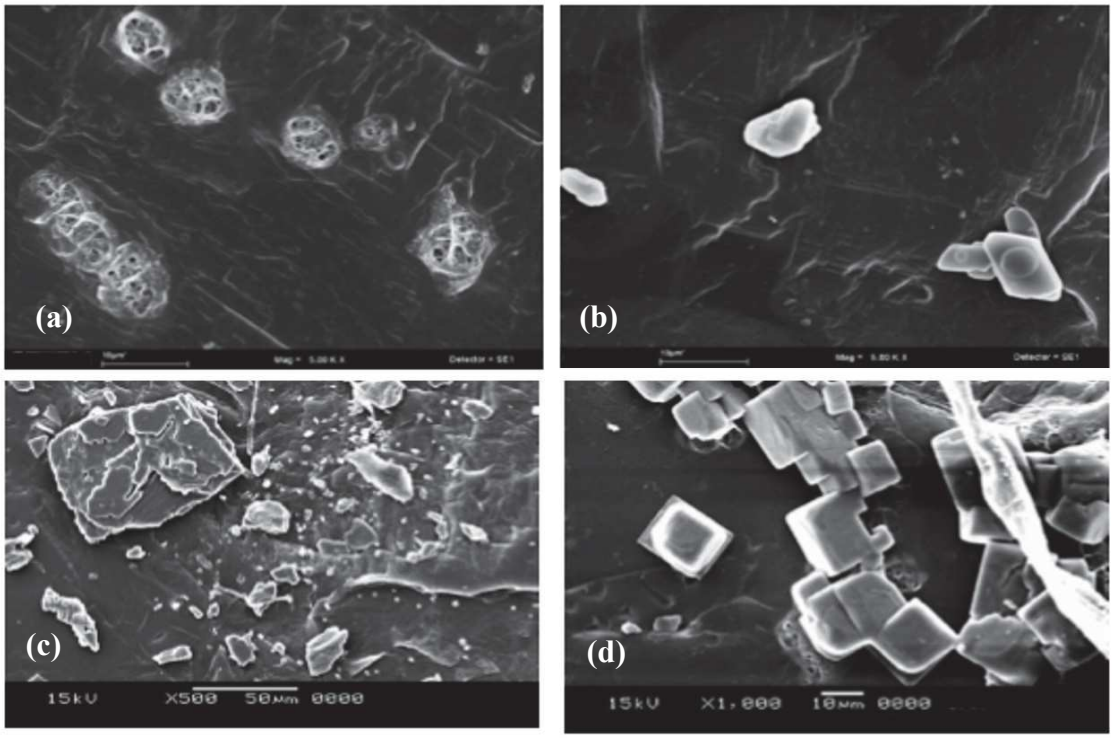


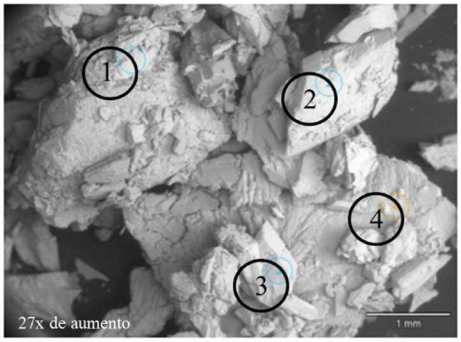
Figura 57: Micrografias da superfície das membranas do envelope de número 20 contendo precipitação. (a): regiões com ausência da camada seletiva, (b): aspecto irregular da camada seletiva, (c) e (d): precipitações formadas na superfície das membranas.

Com as microscopias da Figura 57 é possível observar intensa degradação da camada seletiva (filme fino de poliamida) e formação de cristais sólidos na região da superfície das membranas do envelope de números 10. Este mesmo resultado foi observado nas membranas de números 20 e 30. Em algumas regiões, a degradação foi tão severa que pode ser observado o rompimento da camada seletiva com consequente visualização do suporte polimérico formador da membrana.

O material precipitado formado nas membranas foi analisado em relação a sua morfologia, por MEV-EDS (análise elementar semiquantitativa); presença dos principais compostos e óxidos, por FRX; e análise qualitativa do composto formado, por DRX. Tais resultados podem ser observados nas Figuras 58, 59 e 60, para os envelopes de números 10, 20 e 30, respectivamente.

Nas análises de MEV-EDS, o material precipitado formado foi analisado pontualmente e foram selecionados quatro principais pontos, destacados nas micrografias em círculos. Cada ponto analisado foi quantificado pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e apresentados na forma de tabelas elementares contidas nas

Figura 58, 59 e 60, e são referentes as membranas dos envelopes de números 10, 20 e 30, respectivamente.



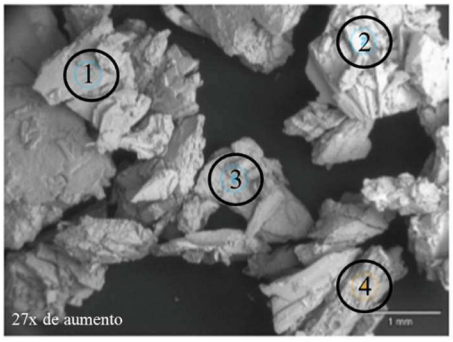
Elementos Pontos	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	S (%)	Cl (%)	Ca (%)
1	3,36	0,46	0,93	36,55	8,16	50,54
2	1,72	0,00	0,70	40,29	4,95	52,35
3	1,34	0,00	0,71	43,83	2,44	51,67
4	2,00	0,00	0,76	41,05	5,41	50,77
média	2,11	0,12	0,78	40,43	5,24	51,33

FRX:
Ca = 10 % e S = 35 %

DRX:
Material com sulfato de cálcio

Figura 58: Análise de MEV-EDS, DRX e FRX para precipitação formada na superfície das membranas do envelope número 10, presente no módulo de permeação da URS removido.

Observa-se que os principais elementos presentes foram cálcio (51,33 %) e enxofre (40,43 %), sendo supostamente sulfato de cálcio. Por DRX tal precipitado foi confirmado sendo sulfato de cálcio.



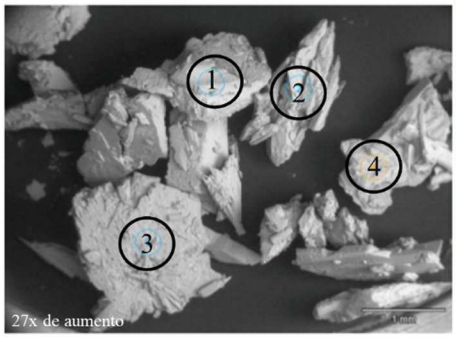
Elementos Pontos	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	S (%)	Cl (%)	Ca (%)
1	2,40	0.00	0,39	41,72	4,95	50,54
2	2,24	0,00	0,81	39,96	5,46	51,53
3	2,57	0,69	1,96	39,43	4,64	50,71
4	2,39	0,42	5,92	37,03	5,92	48,83
média	2,40	0,28	2,15	39,54	5,24	50,40

FRX:
Ca = 11 % e S = 36 %

DRX:
Material com sulfato de cálcio

Figura 59: Análise de MEV-EDS, DRX e FRX para precipitação formada na superfície das membranas do envelope número 20, presente no módulo de permeação da URS que foi removido.

Observa-se por MEV-EDS que os principais elementos presentes no precipitado formado nas membranas do envelope de número 20 foram cálcio (50,40 %) e enxofre (39,54 %), sendo confirmado o composto químico por análise de DRX.



Elementos / Pontos	Na (%)	Mg (%)	Al (%)	S (%)	Cl (%)	Ca (%)
1	1,76	0,00	0,94	42,19	3,01	52,11
2	2,33	0,00	2,41	39,32	5,49	50,44
3	2,09	0,23	3,16	39,33	5,33	49,86
4	2,32	0,00	1,33	41,96	3,90	50,49
média	2,13	0,06	1,96	40,70	4,43	50,73

FRX: Ca = 15 % e S = 51 %

DRX: Material com sulfato de cálcio

Figura 60: Análise de MEV-EDS, DRX e FRX para precipitação formada na superfície das membranas do envelope número 30, presente no módulo de permeação da URS que foi removido.

Os resultados obtidos por MEV-EDS mostraram que os principais elementos presentes no precipitado das membranas do envelope de número 30 foram cálcio (50,73 %) e enxofre (40,70 %). A análise por DRX indicou a presença de sulfato de cálcio.

Todos os resultados mencionados nesta etapa foram considerados semelhantes, mesmo sendo coletados em envelopes diferentes. Isso comprova que a precipitação ocorrente foi a mesma em todo o módulo de permeação, sendo esta majoritariamente sulfato de cálcio.

Com isso, os resultados destas caracterizações complementam os resultados gerados nas simulações termodinâmicas (etapa anterior). Isso justifica a importância de se avaliar o efeito dos inibidores de incrustação, para o cenário das URS *offshore*, especialmente para o sulfato de cálcio.

5.3 ENSAIOS ESTÁTICOS (COM CONTROLE DE TEMPERATURA)

5.3.1 Cinética de precipitação do $CaSO_4$ na água do mar nas condições da URS

Os fluidos aquosos NAM_A e NAM_ESM foram submetidos a temperatura de 25°C e um monitoramento da concentração de cálcio em solução foi feito em função do tempo. As cinéticas da reação de precipitação do sulfato de cálcio em amostra de água do mar em diferentes condições de pré-tratamentos, podem ser observadas nas Figura 61 e 62, para NAM_A e NAM_ESM, respectivamente.

A Figura 61 apresenta a cinética da reação de precipitação do $CaSO_4$, usando a amostra NAM_A (água do mar coletada na praia de São Francisco, Niterói), sem pré-tratamento e com os dois pré-tratamentos, filtros cartucho e microfiltração.

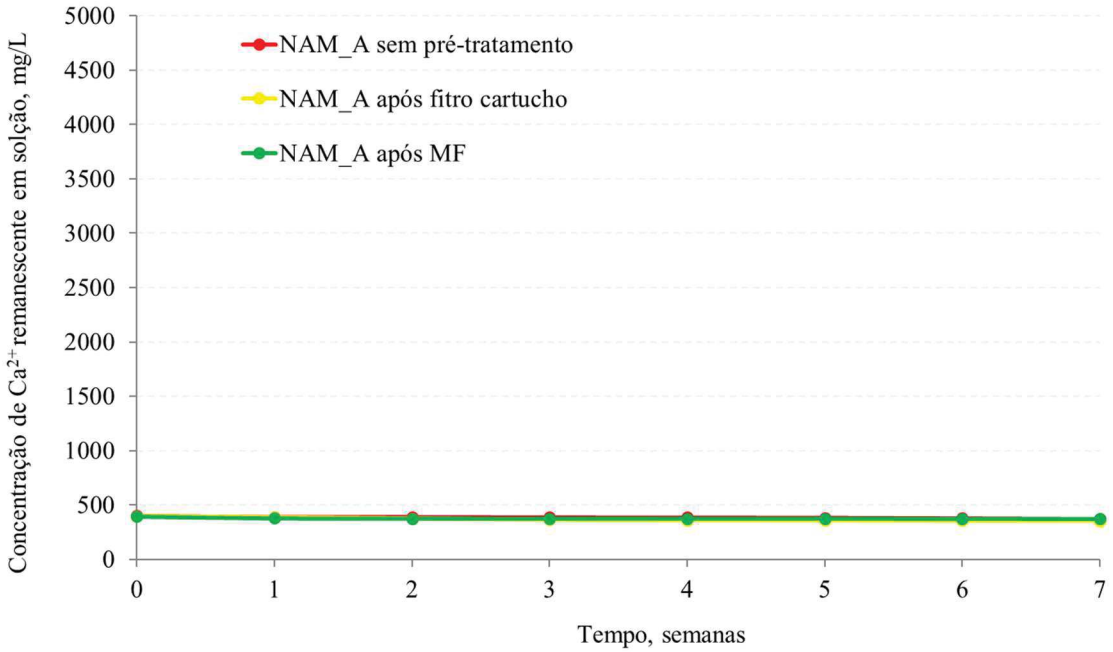


Figura 61: Cinética da reação de precipitação de $CaSO_4$, com NAM_A (água do mar coletada na praia de São Francisco) sem e com os dois pré-tratamentos, filtros cartucho e microfiltração.

A Figura 62 apresenta a cinética da reação de precipitação do $CaSO_4$, com amostra NAM_ESM (água do mar coletada na praia de São Francisco, com composição iônica ajustada para a condição de superfície da membrana de nanofiltração), sem pré-tratamento e com os dois pré-tratamentos, filtros cartucho e microfiltração.

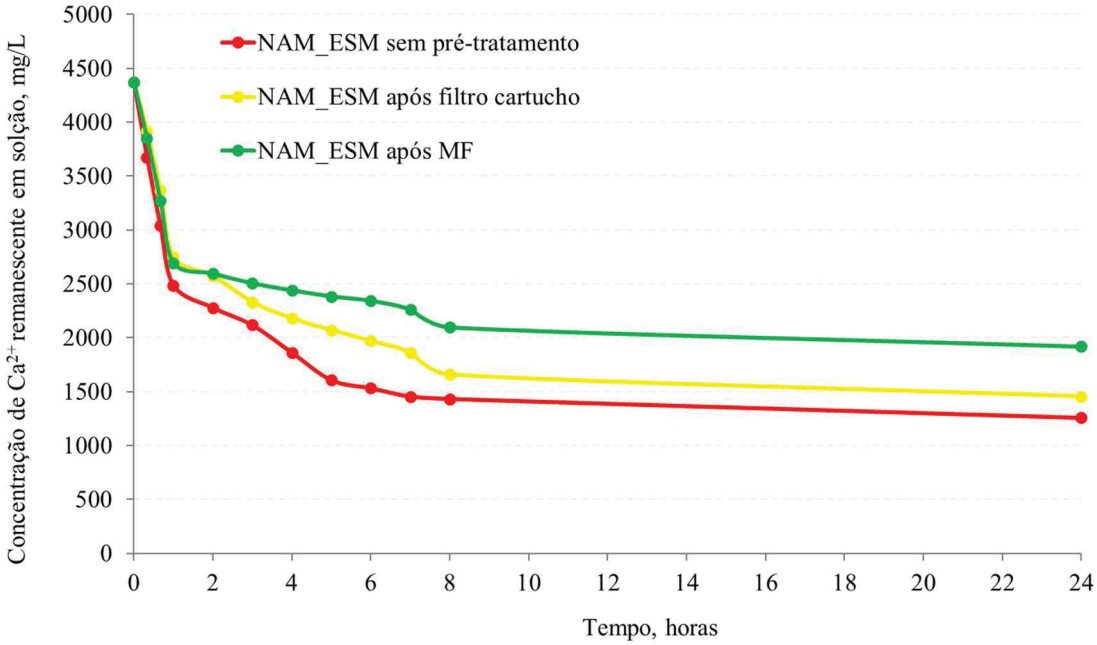


Figura 62: Cinética de reação de precipitação do $CaSO_4$, com amostra NAM_ESM (água do mar coletada na praia de São Francisco, com composição iônica ajustada), sem e com os dois pré-tratamentos, filtros cartucho e microfiltração.

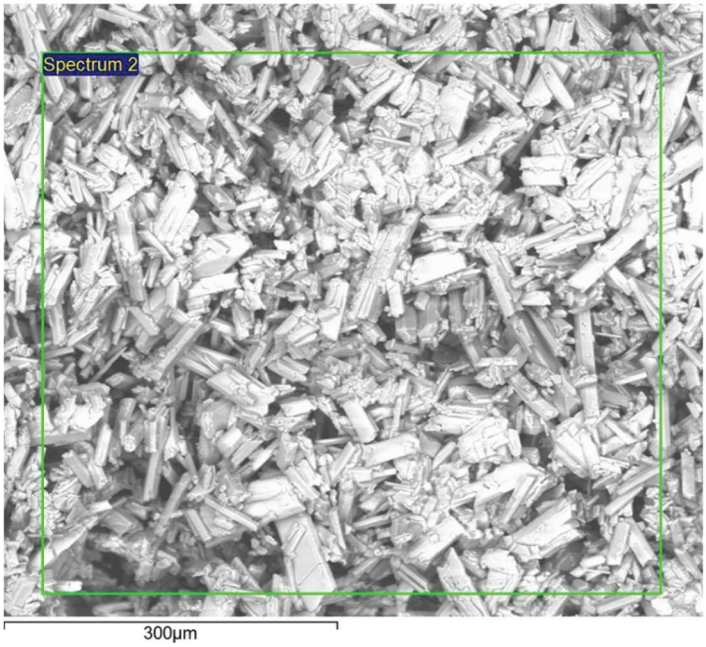
Pela comparação entre as curvas plotadas nas Figuras 61 e 62, nota-se que, na condição com NAM_A, não há precipitação de $CaSO_4$ em até 7 semanas. Para as três condições de pré-tratamentos, a concentração de cálcio em solução permaneceu constante.

Porém, na condição de superfície da membrana de nanofiltração, os resultados se mostraram bastante diferentes. Pelas curvas da Figura 62, nota-se que ocorre muito rapidamente a remoção de cálcio na primeira hora de reação e a partir de então, até 6h de reação de forma menos pronunciada, permanecendo praticamente constante até as 24h de reação. Nesses ensaios ocorreu também diferença moderada da cinética de precipitação do $CaSO_4$ de acordo com o pré-tratamento realizado na NAM_ESP. Assim, quando a NAM_ESM não foi pré-tratada ocorreu um pouco mais de precipitação no meio que quando esta mesma água passou pelos pré-tratamentos de filtro cartucho e microfiltração. A remoção de cálcio ou precipitação do $CaSO_4$ na superfície da membrana de nanofiltração foi menos favorável na após microfiltração.

Para verificar se o precipitado formado com a amostra NAM_ESP é a mesma formada nos módulos de permeação da URS *offshore*, os precipitados formados nos

ensaios de avaliação da cinética de precipitação de $CaSO_4$ com amostra NAM_ESM foram coletados e caracterizados.

A Figura 63 apresenta a caracterização média oriunda das três caracterizações referentes as amostras de precipitados analisados por MEV-EDS, FRX e DRX, dos ensaios de nanofiltração com amostra sem pré-tratamento, após filtro cartucho e após microfiltração. Os resultados serão reportados na forma de média porque os três foram muito próximos, independente do pré-tratamento.



Elementos	%
O	54,59
Ca	22,70
S	17,84
Cl	3,33
Mg	1,21
Na	0,34

FRX:
Ca = 13%
S = 42%

DRX:
Material com mais de 80%
em sulfato de cálcio

Figura 63: Caracterização média considerando as amostras dos precipitados formados nos ensaios de nanofiltração com amostra NAM_ESM sem pré-tratamento, após filtro cartucho e após microfiltração.

Pelos resultados gerados pelas técnicas de MEV-ED, DRX e FRX, pode-se afirmar que além da NAM_A ser semelhante a AM_A, a precipitação formada nas condições de superfície também é a mesma. Isso comprova que os experimentos desta pesquisa serão realizados numa condição bem próxima das condições reais de uma URS *offshore*.

5.3.2 Seleção de inibidor de incrustação a ser dosado nos ensaios dinâmicos

Nesta etapa, os inibidores de incrustação foram avaliados para selecionar aquele que apresentar a melhor eficiência para evitar a precipitação de $CaSO_4$ durante a

dessulfatação nos ensaios dinâmicos, usando como amostra de água AMS_ESM. Também será avaliado se o biocida interferirá na eficiência do inibidor

5.3.2.1 Faixa de dosagem permitida dos produtos químicos na AMS_ESM

Os ensaios de interação química entre os inibidores de incrustação, biocida e AMS_ESM mostram que tanto os inibidores de incrustação como o biocida B1 (DBNPA) podem ser dosados na água do mar das URS sem que haja turvação ou precipitação indesejada. Tais produtos interagem com AMS_ESM de forma positiva, ou seja, permitem a complexação evitando possíveis precipitações com o cálcio presente no meio aquoso (4266 mg/L de cálcio). Desta forma, é possível afirmar que todos os produtos avaliados são tolerantes a alta concentração de cálcio existente no meio aquoso (AMS-ESM), a 25°C por até 24 horas. Essa interação química foi confirmada de maneira positiva tanto nos ensaios isolados (água com inibidor de incrustação ou biocida) como nos combinados (água com inibidor de incrustação e biocida). Os parâmetros monitorados nesta etapa do trabalho estão apresentados na Tabela 33.

Tabela 33: Turbidez e pH da AMS_ESM com os inibidores de incrustação, na presença e ausência do biocida, em diferentes concentrações, a 25°C após 24 horas.

Testes isolados										
[Inibidor], mg/L	1000		100		50		25		5.0	
	NTU	pH	NTU	pH	NTU	pH	NTU	pH	NTU	pH
I1	0,55	8,2	0,42	8,0	0,35	8,3	0,24	8,0	0,18	7,6
I2	0,75	8,0	0,38	8,3	0,25	8,0	0,14	8,0	0,12	7,7
I3	0,95	7,7	0,87	8,0	0,62	7,9	0,40	8,0	0,22	8,2
I4	0,88	7,9	0,86	7,6	0,75	7,8	0,72	8,1	0,60	8,3
I5	0,44	8,0	0,39	7,7	0,37	7,8	0,22	7,9	0,15	7,9
I6	0,76	7,9	0,69	7,9	0,55	7,7	0,52	8,0	0,46	7,7
[Biocida], mg/L	2000		1500		1000		500		200	
B1	0,62	7,8	0,58	8,1	0,55	8,2	0,47	8,2	0,42	7,9
Testes combinados										
[Inibidor], mg/L	1000		100		50		25		5.0	
[Biocida], mg/L	2000		1500		1000		500		200	
	NTU	pH	NTU	pH	NTU	pH	NTU	pH	NTU	pH
I1+B1	1,05	8,2	0,95	7,9	0,87	7,9	0,74	8,2	0,68	7,9
I1+B1	1,23	8,0	1,18	7,9	1,13	7,8	1,10	8,0	1,02	7,8
I1+B1	1,84	7,8	1,82	7,9	1,64	7,8	1,41	8,0	1,36	7,8
I1+B1	1,77	8,2	1,45	8,1	1,43	8,2	1,28	8,0	1,16	8,0
I1+B1	0,89	8,2	0,81	8,0	0,70	8,0	0,64	8,1	0,55	8,1
I1+B1	1,62	7,9	1,54	8,0	1,49	8,0	1,28	7,9	1,11	8,0

Os valores de pH e turbidez observados imediatamente, e após 1 e 2 horas da dosagem dos produtos no fluido aquoso não estão descritos na Tabela 33, porque foram muito próximos aos valores de 24 horas.

Em relação ao aspecto visual das soluções aquosas após dosagem dos produtos, todas estavam homogêneas e límpidas, na condição avaliada, na AMS_ESM a 25°C por até 24 horas.

5.3.2.2 Eficiência dos inibidores de incrustação no sistema estático

As Figuras 64 a 69 apresentam os resultados das eficiências de inibição para sulfato de cálcio avaliados no sistema estático, nas concentrações de 5, 10 e 15 mg/L, sem e com 800 mg/L de biocida DBNPA.

As concentrações de inibidor de incrustação foram definidas baseadas na dosagem real recomendada (5 mg/L), com inclusão de duas maiores (10 e 15 mg/L). A dosagem de biocida foi fixada em 800 mg/L, baseada na concentração de biocida de choque real atingida geralmente no segundo estágio de uma URS *offshore.*

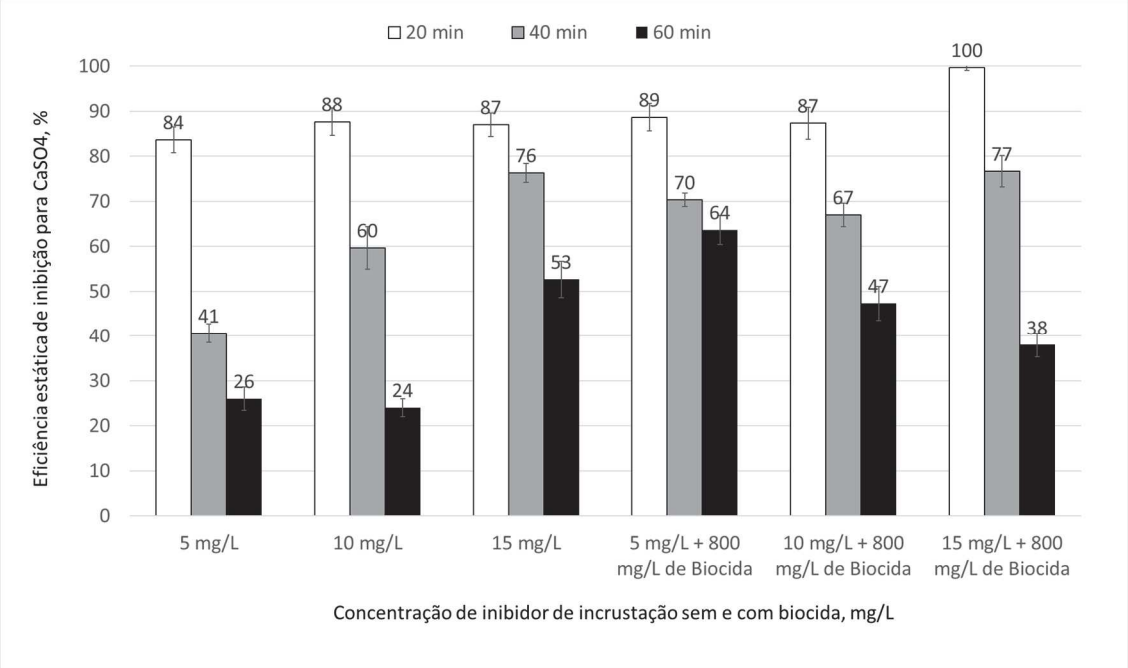


Figura 64: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor de incrustação I1 (Fosfonato) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste.

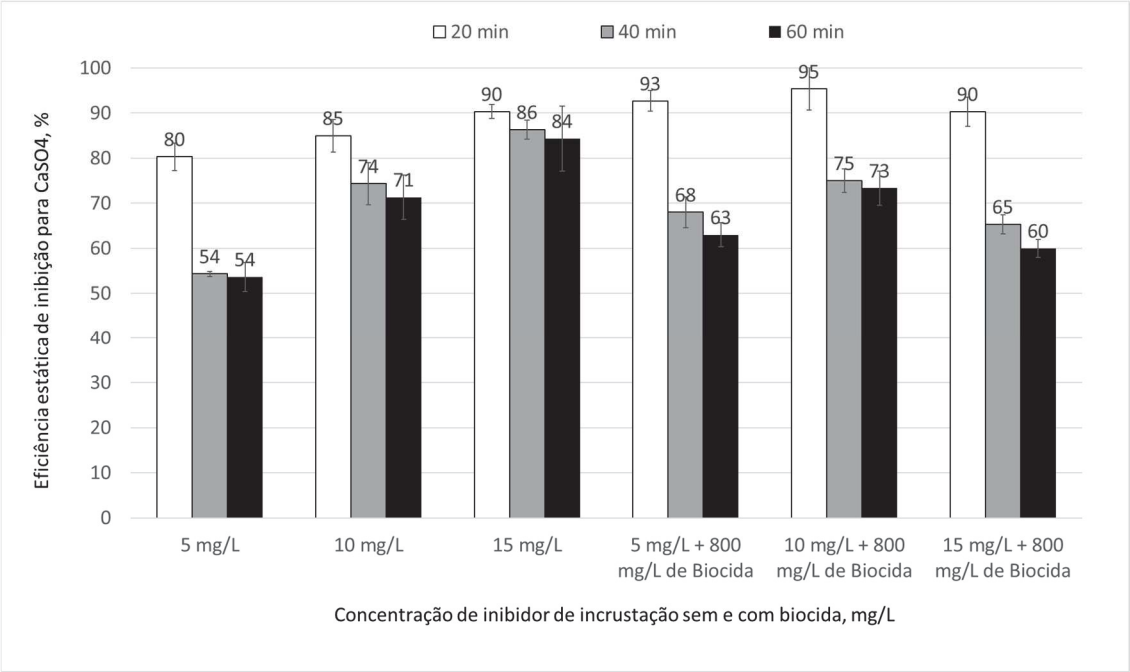


Figura 65: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor I2 (EDTA tetrasódico) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste.

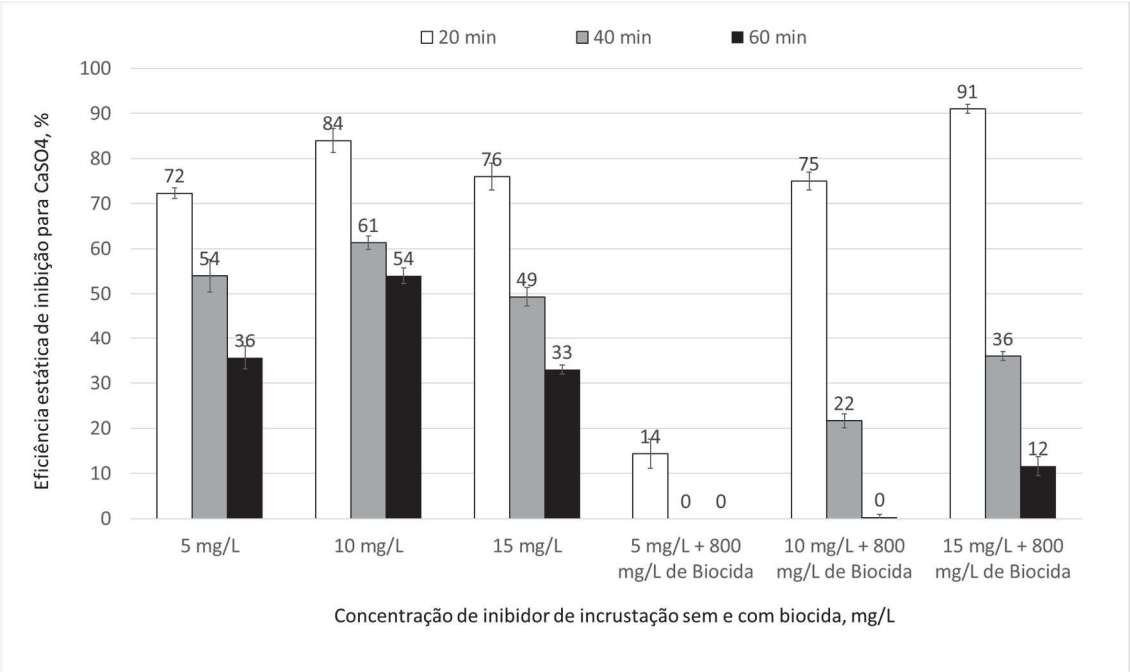


Figura 66: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor I3 (ácido de [nitrilotris(metileno)] fosfônico) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste.

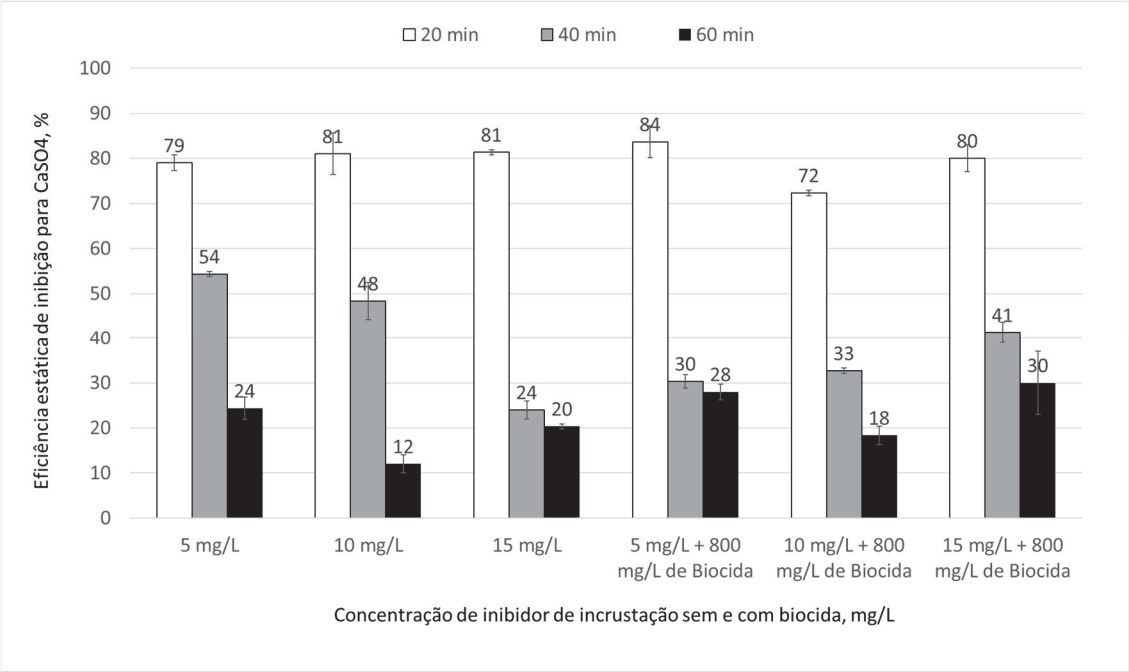


Figura 67: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor I4 (DETA-fosfonato) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste.

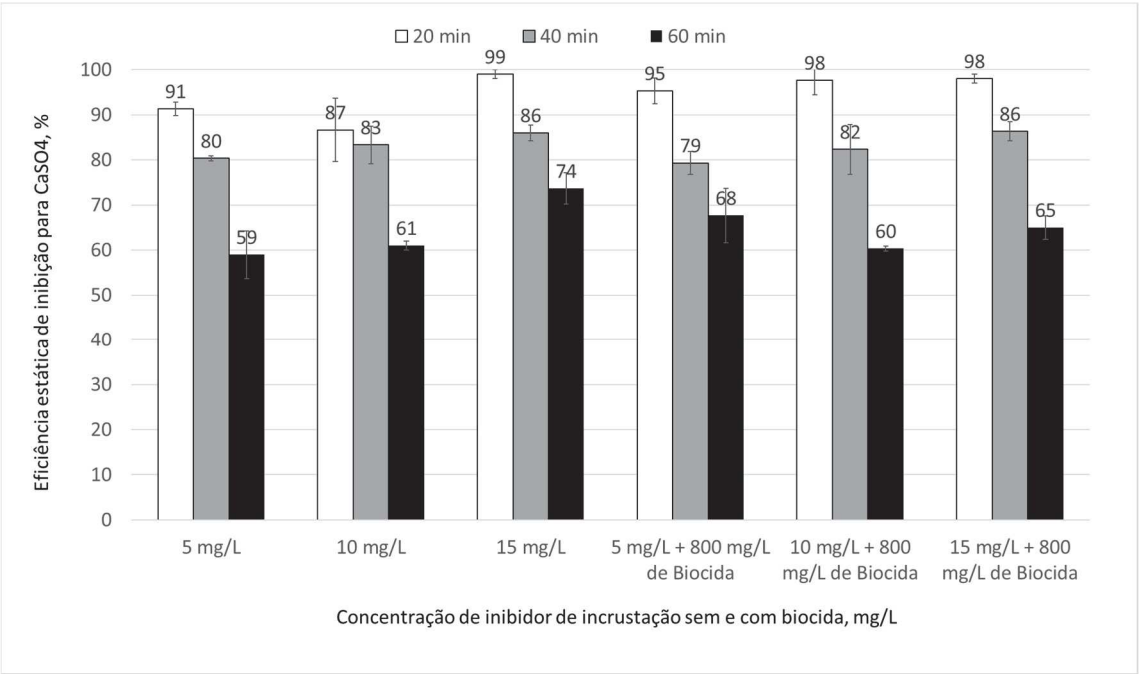


Figura 69: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor I5 (fosfonato em KCl) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste.

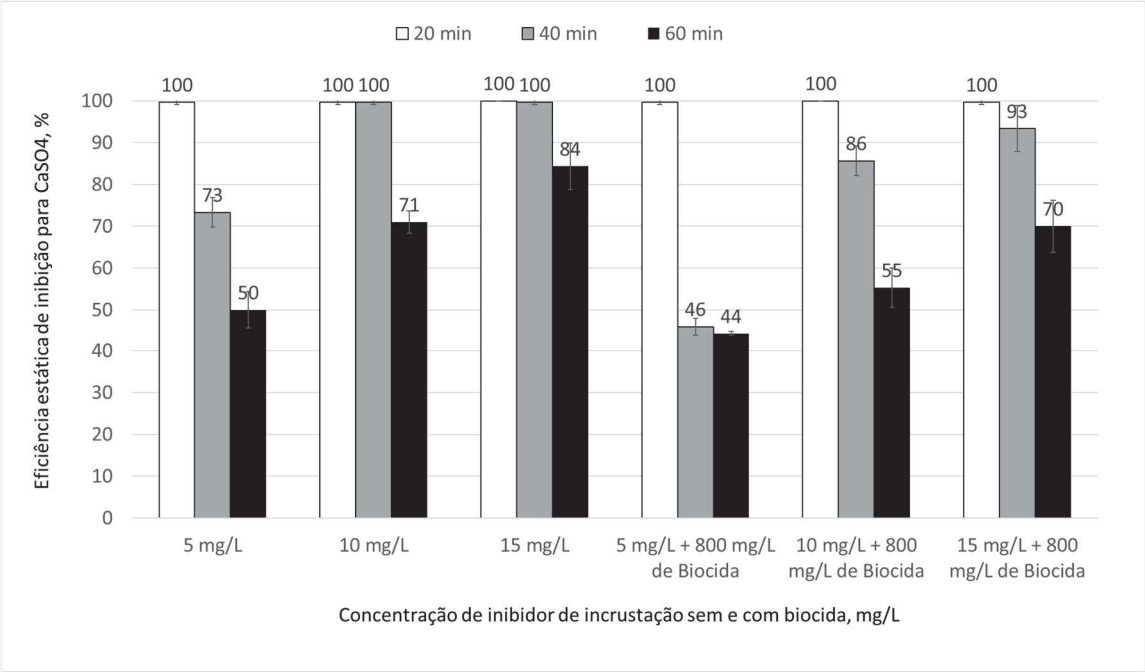


Figura 69: Eficiência estática de inibição a $CaSO_4$ do inibidor I6 (ácido amino fosfônico) em AMS_ESM na ausência e presença de 800 mg/L de biocida B1, a 25 °C, até 1 hora de teste.

Dos seis inibidores avaliados o mais eficiente foi o I5, a base de fosfonato com KCl, pois em 1 hora de ensaio apresentou eficiência de 68% na inibição de $CaSO_4$ com dosagem de 5 mg/L e 800 mg/L do biocida B1, a base de DBNPA. Esta condição é a mais semelhante do processo de remoção de sulfato da água do mar pelas URS.

Os demais inibidores atingiram as seguintes eficiências de inibição do $CaSO_4$: 64% para o inibidor I1 (fosfonato), 63% para o inibidor I2 (EDTA tetrasódico), 44% para o inibidor I6 (ácido amino fosfônico), 28% para o inibidor I4 (DETA-fosfonato), e 0% para o inibidor I3 (ácido de [nitrilotris(metileno)] fosfônico)), em 1 hora de teste.

Os valores de eficiência estática de inibição considerados para comparação entre os inibidores avaliados foram os de 1h devido o tempo de residência da água do mar dentro do módulo de permeação nas URS offshore ser muito baixo (menor que 1h). Desta forma, o tempo de 1h seria o mais próximo da real condição nas URS. Nos demais tempos, os valores de eficiência foram bastante reduzidos, principalmente para 24 horas, devido a cinética de precipitação do $CaSO_4$ neste meio aquoso ser bastante rápida. Assim, logo nos primeiros minutos de reação toda matéria ativa do inibidor presente no meio aquoso já foi complexada com o cálcio presente no meio aquoso.

Os resultados mostram que os inibidores de incrustação mais indicados para atuação em URS offshore, principalmente para serem eficientes nas condições de superfície das membranas de nanofiltração, seriam os a base de fosfonato ou ácido etileno diamino tetracético (EDTA).

Uma observação importante é que o biocida B1 (DBNPA) não interferiu na eficiência de inibição na formação do sulfato de cálcio da maioria dos inibidores de incrustação avaliados. Isso pode ser afirmado porque as eficiências de inibição com 800 mg/L de biocida foram mantidas ou aumentadas quando comparadas aos mesmos ensaios, porém sem biocida. Neste estudo o biocida agiu de forma negativa na eficiência do inibidor I3, principalmente. Para o inibidor I6 os ensaios com biocida também tiveram as eficiências reduzidas, mas tal redução foi inferior que a ocorrida nos ensaios com I3.

Por conta dos resultados insatisfatórios, inibidor de incrustação I3 (ácido de [nitrilotris(metileno)] fosfônico não é indicado para uso em membranas de nanofiltração de URS *offshore*.

Com base nos resultados apresentados, o inibidor de incrustação I5 (fosfonato em KCl) será dosado nos ensaios dinâmicos na concentração de 5 mg/L.

5.4 ENSAIOS DINÂMICOS (CONTROLE DE TEMPERATURA E PRESSÃO)

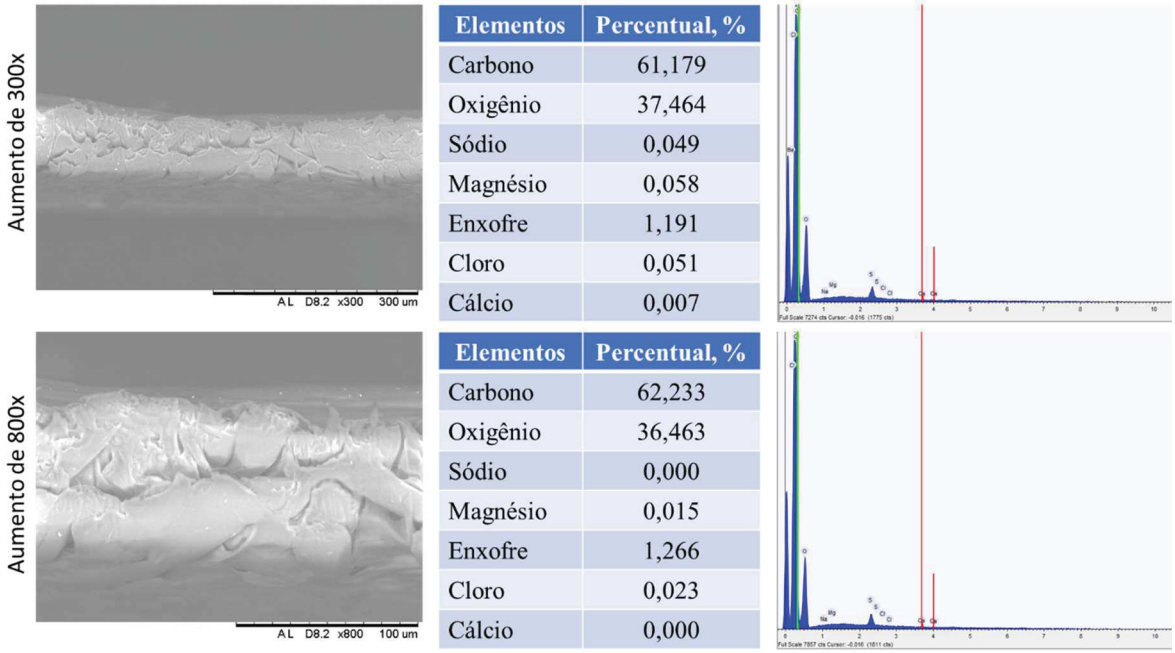
Os ensaios dinâmicos foram conduzidos na unidade de nanofiltração com permeação do fluido aquoso NAM_A, coletada na praia de São Francisco, na temperatura de 25°C, pressão de 10 bar e sob os diferentes pré-tratamentos. A seguir serão apresentados os resultados gerados em cada um dos ensaios, variando-se o tipo de pré-tratamento, principalmente.

5.4.1 Caracterização da membrana de nanofiltração M-N2514A9 antes do uso

Uma das caracterizações realizadas após os ensaios dinâmicos é a análise da superfície da membrana de nanofiltração que compõe o módulo de permeação M-N2514A9.

Objetivando ter uma referência da membrana limpa, foi feita uma caracterização da superfície da membrana de nanofiltração do módulo M-N2514A9, antes do uso, foi feita por MEV-EDS. A Figura 70 apresenta o resultado das análises de MEV-EDS

realizadas na superfície da folha de membranas de número 5, por ser a folha intermediária entre as dez existentes neste tipo de módulo de permeação.



Elementos	Percentual, %
Carbono	61,179
Oxigênio	37,464
Sódio	0,049
Magnésio	0,058
Enxofre	1,191
Cloro	0,051
Cálcio	0,007

Elementos	Percentual, %
Carbono	62,233
Oxigênio	36,463
Sódio	0,000
Magnésio	0,015
Enxofre	1,266
Cloro	0,023
Cálcio	0,000

Figura 70: Micrografia e análise elementar da superfície da folha de membrana número 5, do módulo de nanofiltração M-N2514A9, antes deste ser utilizado no ensaio dinâmico, por MEV-EDS.

A análise por MEV mostrada na Figura 70 apresenta a superfície da membrana do módulo M-N2514A9 livre de qualquer precipitação ou filme misto, depositado em sua superfície. A tabela da análise semi-quantitativa elementar, presente, associada ao espectro destacam-se os elementos carbono, oxigênio e enxofre. Tais elementos são os principais formadores das três camadas que compõe a membrana do módulo: camada seletiva de poliamida aromática, camada intermediária de polisulfona e suporte de poliéster (Figura 71).

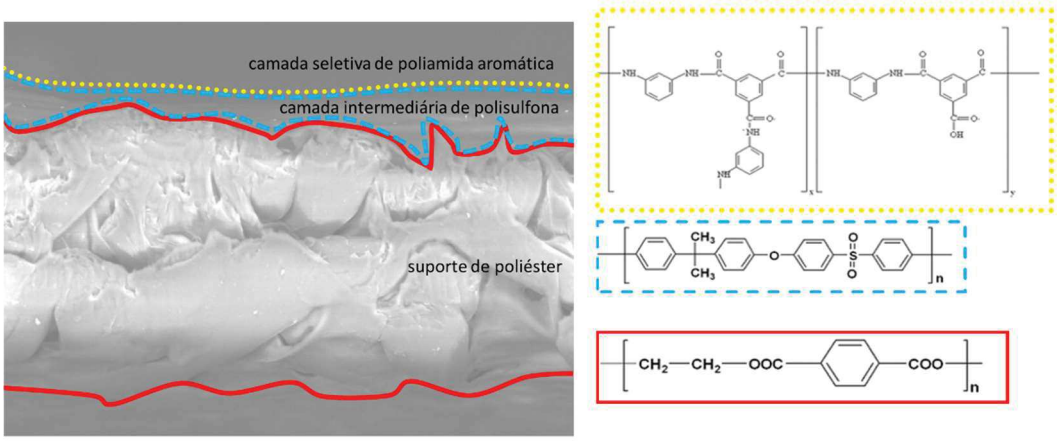


Figura 71: Micrografia e análise elementar da superfície da folha de membrana número 5, do módulo de nanofiltração M-N2514A9, antes deste ser utilizado no ensaio dinâmico.

5.4.2 Compactação das membranas de nanofiltração M-N2514A9 antes do uso nos ensaios dinâmicos

Para realização dos ensaios dinâmicos foram utilizados quatro módulos de membrana M-N2514A9, um para cada ensaio descriminado na Tabela 19. Desta forma as curvas de fluxo volumétrico de permeado (L/h.m^2) versus pressão (bar) foram construídas para verificar a permeabilidade de cada módulo de nanofiltração usada nos quatro tipos de ensaios dinâmicos. As Figuras 72 a 75 apresentam as curvas para cálculo da permeabilidade hidráulica das membranas de nanofiltração M-N2514, usadas nos ensaios com permeação da amostra NAM_A na membrana de nanofiltração, sem pré-tratamento, após filtros cartucho, após microfiltração e após microfiltração e inibidor de incrustação e biocida, respectivamente.

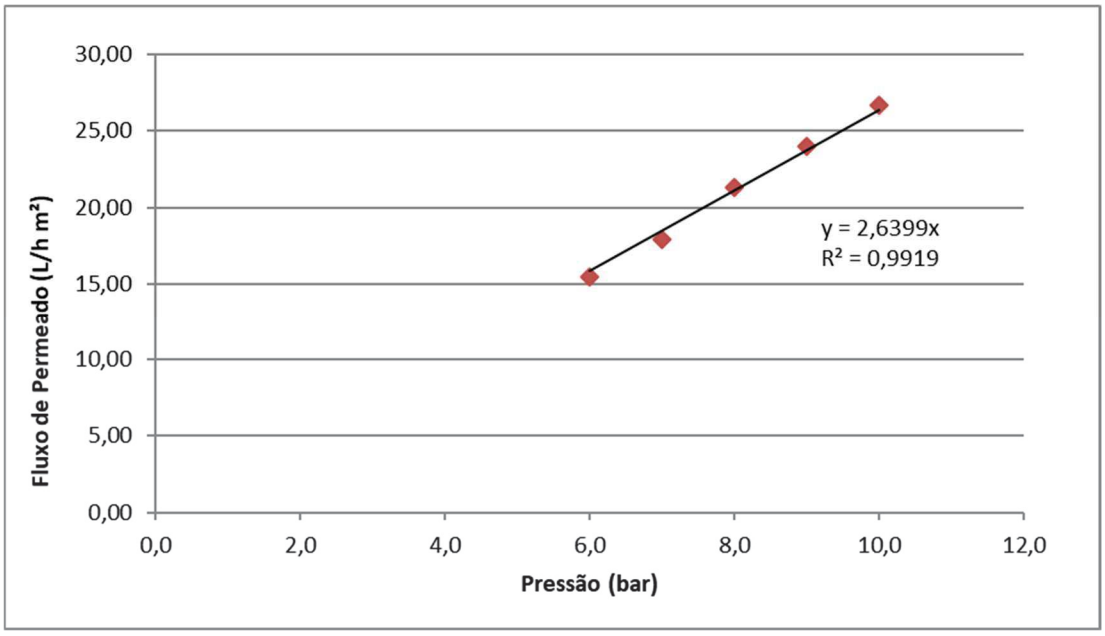


Figura 72: Permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração M-N2514A9 usada no ensaio com permeação da amostra NAM_A, sem pré-tratamento, a 25 °C.

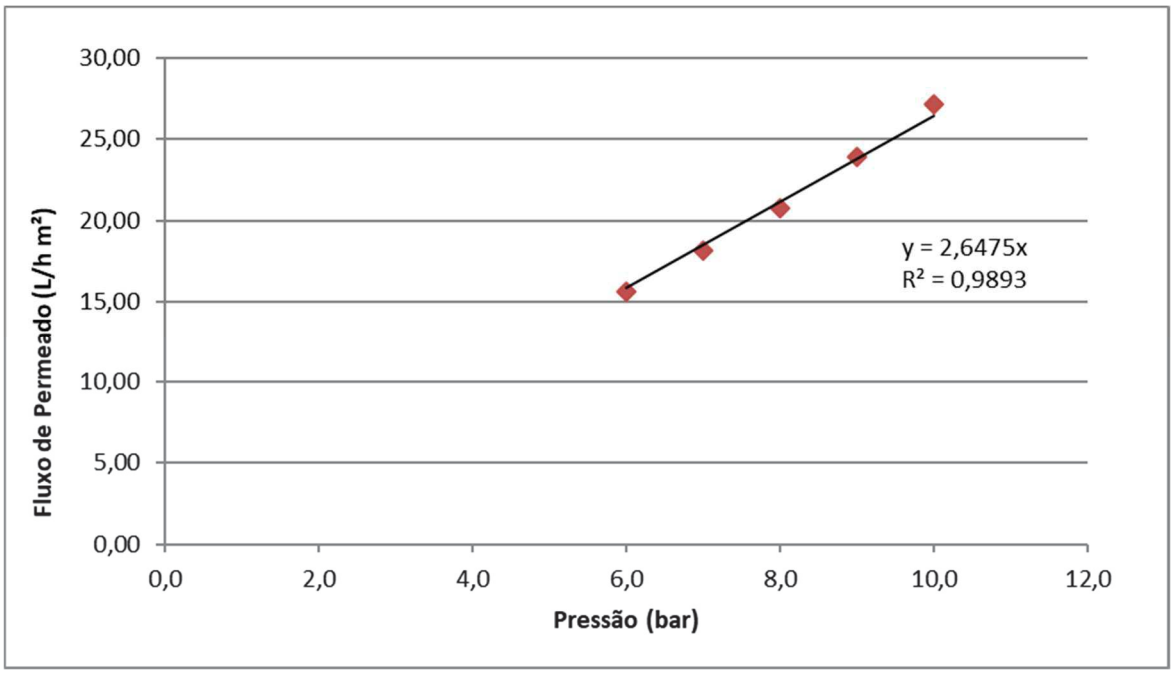


Figura 73: Permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração M-N2514A9 usada no ensaio com permeação da amostra NAM_A, após filtros cartuchos, a 25 °C.

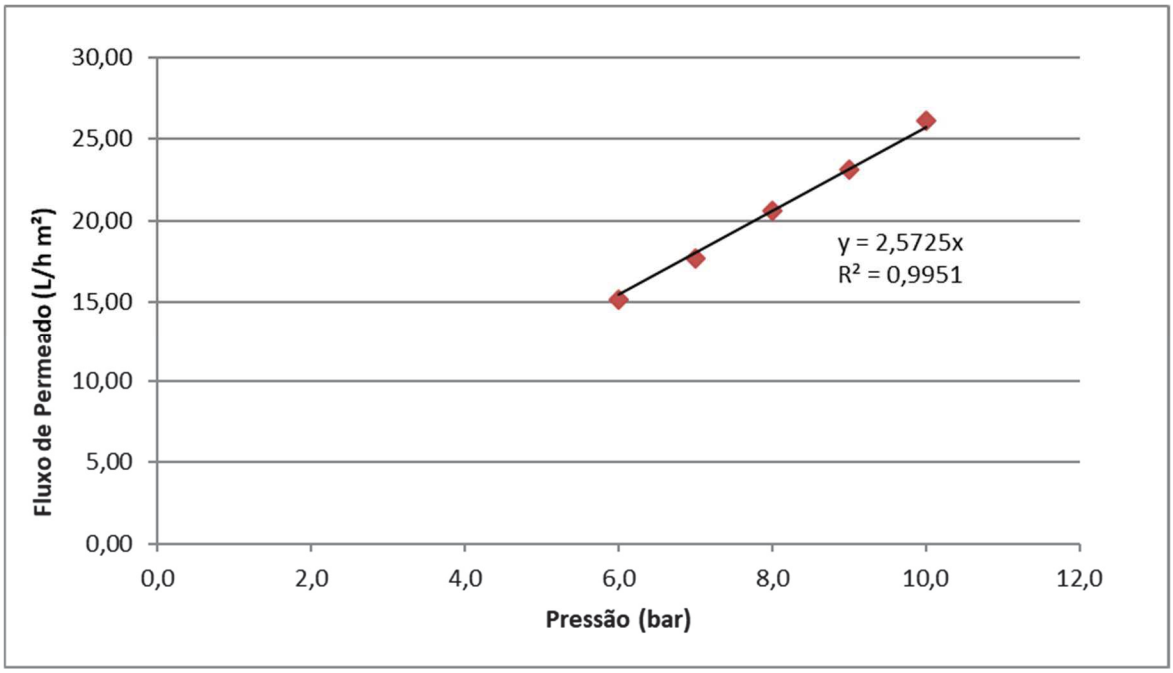


Figura 74: Permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração M-N2514A9 usada no ensaio com permeação da amostra NAM_A, após microfiltração, a 25 °C.

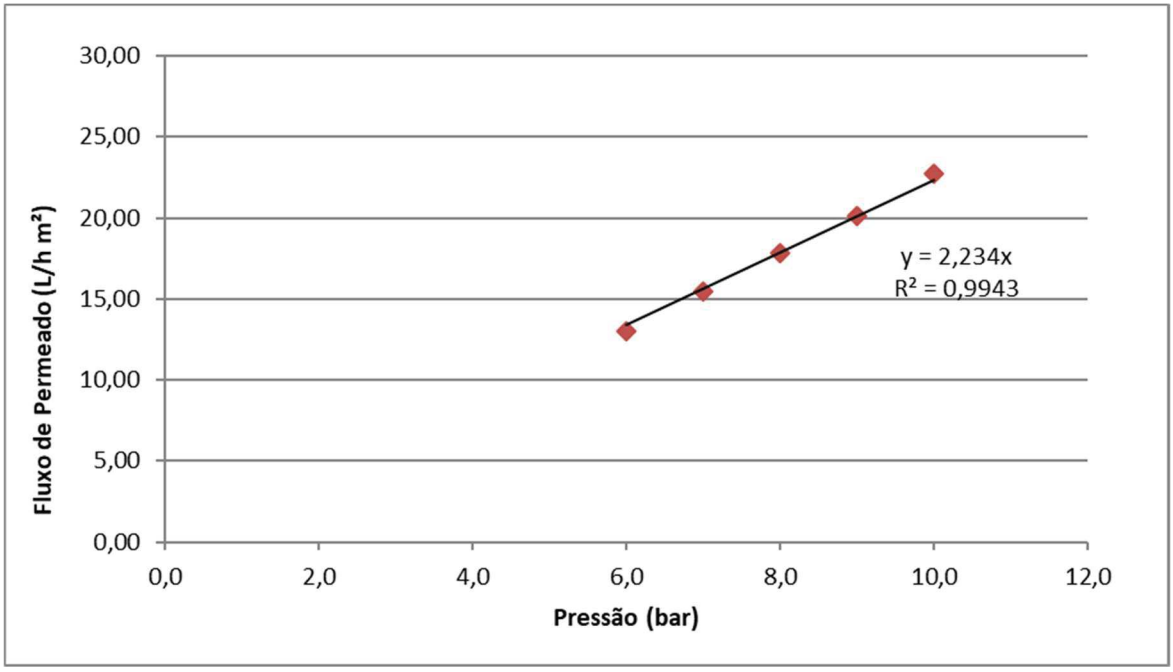


Figura 75: Permeabilidade hidráulica da membrana de nanofiltração M-N2514A9 usada no ensaio com permeação da amostra NAM_A, após microfiltração com dosagem de 5 mg/L de inibidor de incrustação e 300 mg/L de biocida produtos, a 25 °C.

Os valores das permeabilidades hidráulica definidos para os quatro módulos de nanofiltração M-N2514A9 se mostraram bem próximos, variando entre 2,234 a 2,6475 L/h m^2.bar. Isso demonstra a boa qualidade da especificação desses módulos, sendo possível a padronização dos experimentos e garantia da comparação entres os pré-tratamentos avaliados.

5.4.3 Fluxo volumétrico de permeado após nanofiltração com M-N2514A9 em função do tempo, definidos nos ensaios dinâmicos, sem e com os diferentes pré-tratamentos

A partir do monitoramento da vazão volumétrica de permeado obtidos no item anterior, e com os dados de área ativa da membrana M-N2514A9 (0,7 m^2, segundo fabricante da mesma), pode-se construir as curvas de fluxo volumétrico de permeado, para os ensaios dinâmicos realizados na unidade de nanofiltracão sem e com os pré-tratamentos. A Figura 76 apresenta tais curvas em função do tempo, considerando o fluido injetado NAM_A, temperatura de operação de 25 °C, pressão de operação de 10 bar e tempo de permeação de 6 horas.

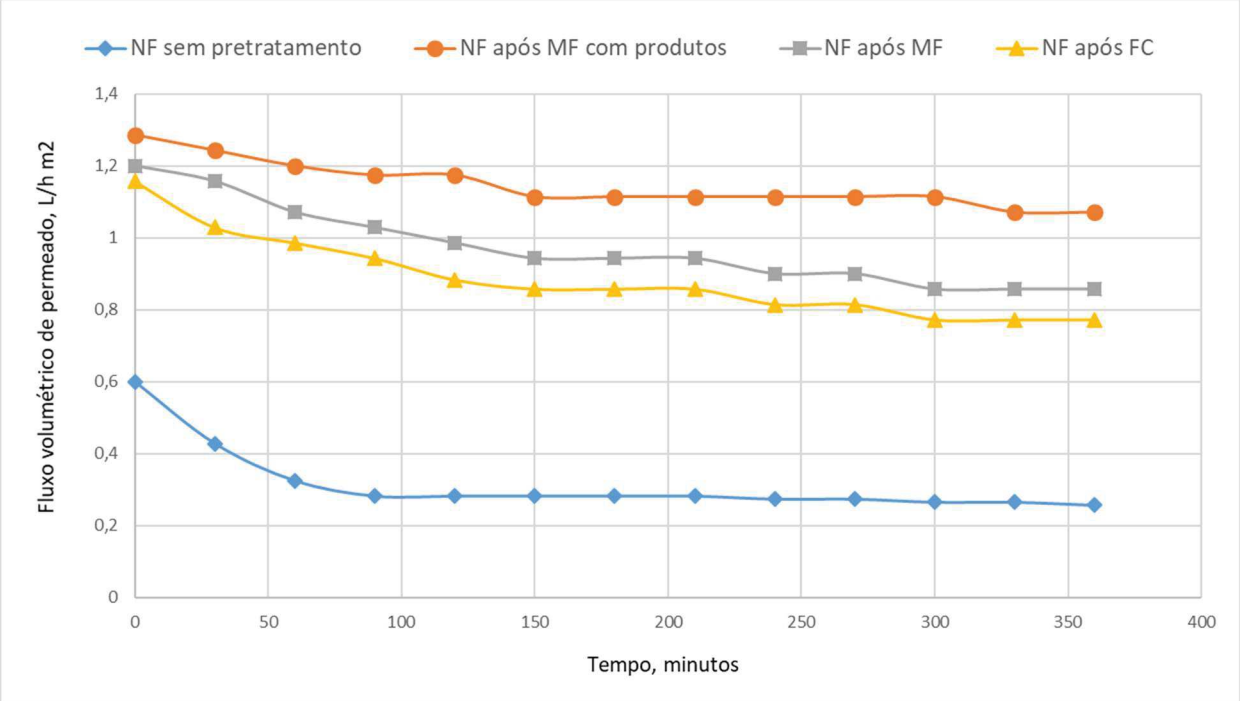


Figura 76: Fluxo volumétrico de permeado, para os ensaios dinâmicos realizados na unidade de nanofiltracão com a amostra NAM_A, sem e com os diferentes pré-tratamentos

Pelas curvas apresentadas na Figura 76, pode-se concluir que há formação de filme na superfície da membrana M-N2514A9 após injeção da NAM_A sem pré-tratamento. Isso é notório, pois logo a passagem do fluido no módulo o fluxo volumétrico de permeado é reduzido de 0,6 para aproximadamente 0,4 L/h.m^2 em 30 minutos de operação. Quando comparado as demais curvas, com prévio tratamento, este forte declínio no fluxo volumétrico não é observado.

Quando a amostra NAM_A é pré-tratada antes de ser injetada na unidade de nanofiltração, o fluxo volumétrico de permeado é maior, indicando que há resistência a permeação através da membrana M-N2514A9.

Discreta diferença é observada entre os pré-tratamentos avaliados em relação ao decaimento do fluxo volumétrico de permeado em função do tempo. Porém, calculando-se o decaimento nos primeiros 150 minutos de permeação, com a implementação da microfiltração, o fluxo volumétrico de permeado é menos reduzido do que quando usado o pré-tratamento com filtros cartucho, respectivamente, 21,67 % e 25,86 %. A microfiltração torna o fluxo volumétrico de permeado ainda mais estabilizado relativamente quando junto se associa a dosagem de inibidor de incrustação e biocida, evitando assim a formação de *foulings* na superfície da membrana de nanofiltração.

5.4.4 Balanço entre as composições iônicas de alimentação e permeado nos ensaios dinâmicos

Ao final das 6 horas de teste, uma amostra do permeado de cada ensaio dinâmico com amostra NAM_A, foi coletada e caracterizada em termos da sua composição iônica. O mesmo foi feito com a corrente de alimentação, no início dos ensaios dinâmicos, para ser comparada com a corrente de permeado do mesmo ensaio. As composições iônicas estão apresentadas na Tabela 34.

Tabela 34: Composições iônicas da NAM_A durante ensaios dinâmicos após nanofiltração sem e com pré-tratamentos, a 25°C e 10 bar na nanofiltração.

Constituintes	NAM_A antes da NF e pré-tratamentos	NAM_A após NF sem pré-tratamentos	NAM_A após FC e NF	NAM_A após MF e NF	NAM_A após MF e NF com produtos
Sódio (Na^+), mg/L	11810	11466	10822	11077	11790
Potássio (K^+), mg/L	380	359	357	357	357
Cálcio (Ca^{2+}), mg/L	396	204	201	209	239
Magnésio (Mg^{2+}), mg/L	1348	702	694	692	690
Estrôncio (Sr^{2+}), mg/L	7,3	4,2	4,1	4,1	4,1
Cloreto (Cl^-), mg/L	18336	17929	17908	17934	18329
Brometo (Br^-), mg/L	75	73	74	74	72
Sulfato (SO_4^{2-}), mg/L	2465	50	48	41	54
Bicarbonato (HCO_3^-), mg/L	108	29	26	25	28
pH a 21°C	8,2	8,0	8,2	8,1	8,1
Salinidade (NaCl), mg/L	30254	30086	29548	29591	30243
SDI_{15}, min^{-1}	5,93	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Turbidez, NTU	15,4	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0
Massa específica a 25°C, g/cm^3	1,0681	1,0668	1,0642	1,0634	1,0629

As composições iônicas das águas descritas na Tabela 31, antes e após nanofiltração com e sem pré-tratamentos, descrevem o cenário de remoção de sulfato das URS *offshore*, onde principalmente os íons sulfato e cálcio são removidos. Teoricamente, a medida em que tais íons são removidos a concentração destes na superfície da membrana aumenta e consequentemente espera-se a redução do fluxo volumétrico de permeado.

Em termos de composição iônica, ao final de seis horas de ensaio, não houve muita diferença, pois de acordo com cada tratamento realizados nos diferentes ensaios dinâmicos o que mudava era o volume de permeado nas seis horas de teste e não a composição do fluido aquoso.

Ao final de seis horas de ensaio dinâmico com NAM_A sem pré-tratamento o volume de fluido permeado foi de 1,1 L permeado. Em comparação aos demais pré-tratamentos realizados, esse volume é bem menor, visto que com a microfiltração com

adição do inibidor de incrustação e biocida o volume de fluido foi de 4,5 L, com a microfiltração apenas foi de 3,6 L e com os filtros cartuchos de 3,2 L.

Por esta razão, as composições são similares, porque atingiram uma determinada seletividade em função do volume de permeado.

5.4.5 Análise morfológica e elementar da superfície da membrana M-N-2514, após realização dos ensaios dinâmicos

As análises morfológicas e elementares da superfície das membranas usadas nos ensaios dinâmicos com diferentes pré-tratamentos, estão apresentadas nas Figuras 79 a 82, de acordo com o pré-tratamento realizado. A Figura 79 é referente ao teste de nanofiltração sem pré-tratamento, a Figura 80, para nanofiltração com pré-tratamento de filtros cartuchos, a Figura 81 para nanofiltração com pré-tratamento de microfiltração e a Figura 82 para nanofiltração com pré-tratamento de microfiltração com dosagem de inibidor de incrustação e biocida.

Os aumentos considerados nas análises foram de 300 e 800 vezes, apenas para os ensaios com dosagem de inibidor de incrustação e biocida que os aumentos foram maiores, de 1000 e 1200 vezes, devido a membrana está mais limpa.

5.4.5.1 Ensaios dinâmicos de nanofiltração com NAM_A sem pré-tratamento

A Figura 77 e 78 apresentam os resultados de MEV-EDS realizadas nos envelopes 1 e 10, respectivamente, da membrana de nanofiltração M-N2514, após permeação de NAM_A sem qualquer pré-tratamento.

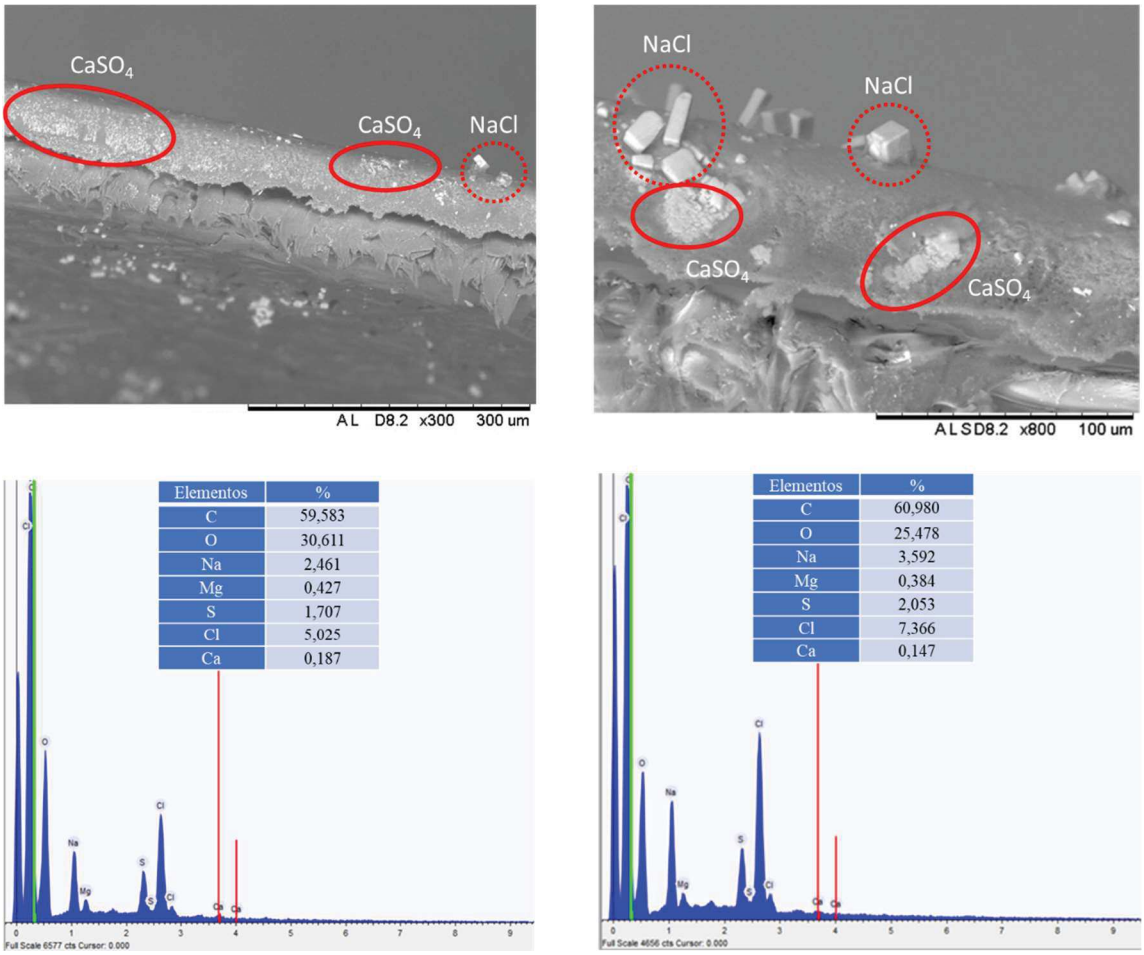


Figura 77: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, sem pré-tratamento (envelope número 1).

Pelas análises de MEV-EDS realizadas e apresentada na Figura 77 é possível observar grande quantidade de acúmulo de sólidos na superfície da membrana. Nestas análises de EDS nota-se que a presença de grande quantidade de Na, Cl, S e O. Provavelmente, os precipitados seriam de NaCl e $CaSO_4$. Análise por DRX poderá confirmar isso.

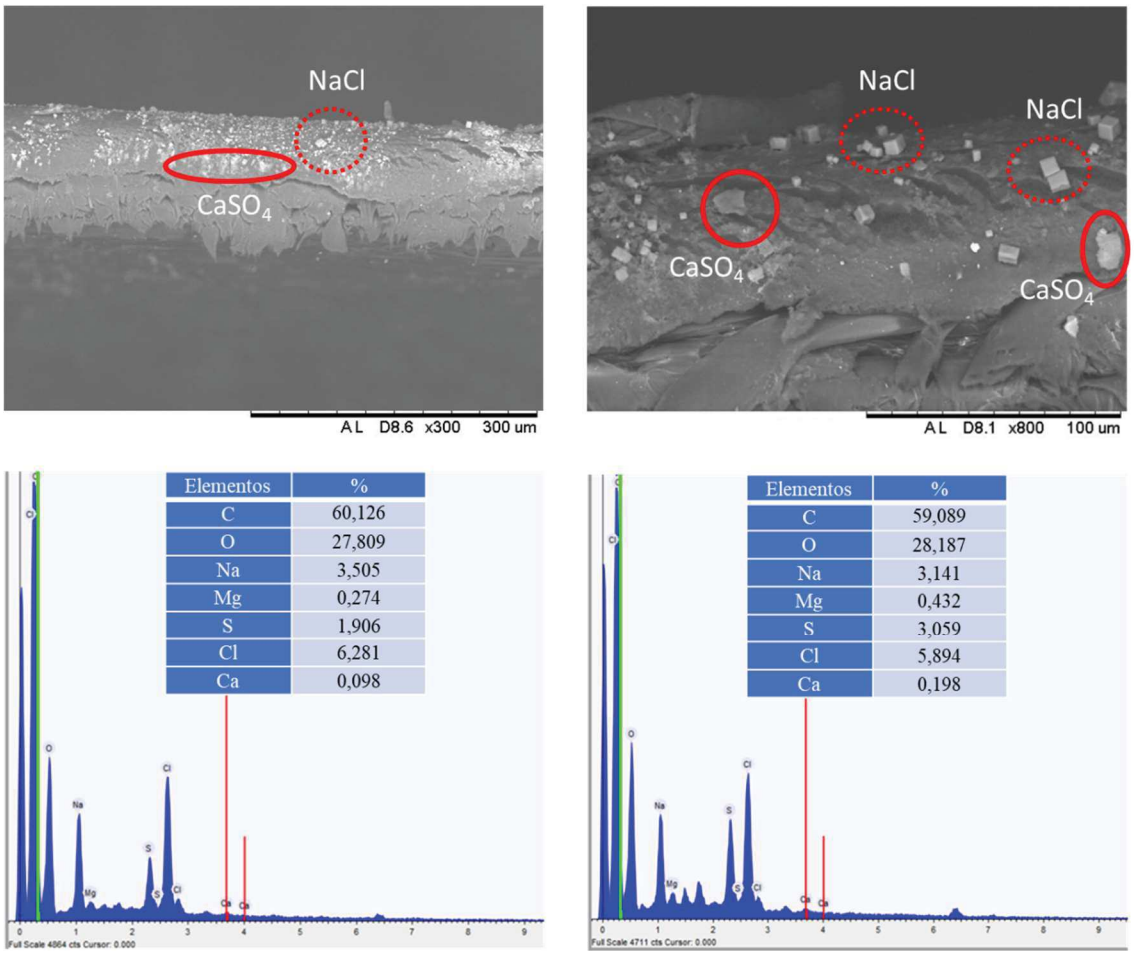


Figura 78: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, sem pré-tratamento (folha número 10).

Nas análises do envelope 10, apresentadas na Figura 78, também ocorreu formação de filme composto principalmente por precipitados. A precipitação detectada pelas análises de MEV-EDS apresenta novamente, elevado teores de Na, Cl, S e O.

5.4.5.2 Ensaios dinâmicos de nanofiltração com NAM_A pré-tratada com filtros cartucho

A Figura 79 e 80 apresentam os resultados de MEV-EDS realizadas nos envelopes 1 e 10, respectivamente, da membrana de nanofiltração M-N2514, após permeação de NAM_A com pré-tratamento por filtros cartucho.

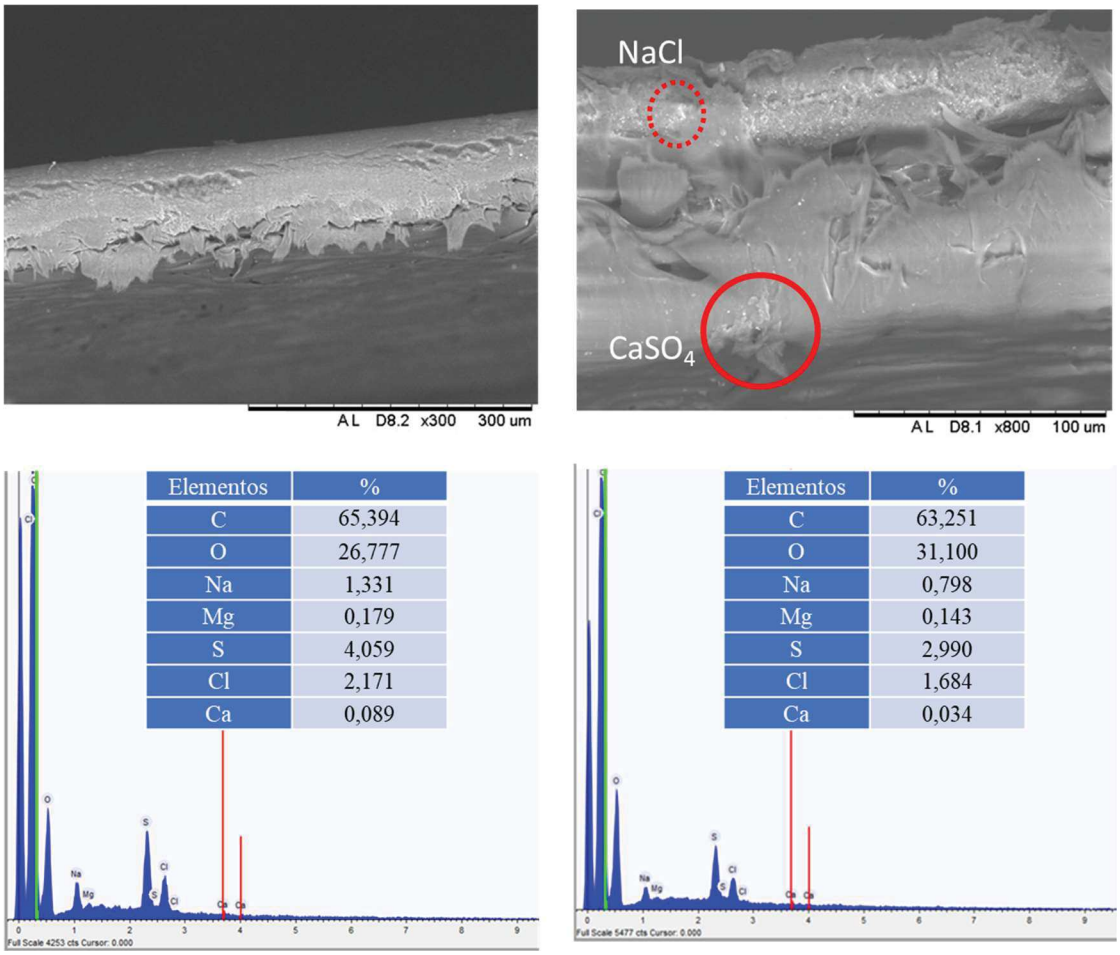


Figura 79: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de filtros cartucho (folha número 1).

Nas análises do envelope 1, apresentadas na Figura 79, não ocorreu formação de grande quantidade de precipitação na superfície da membrana M-N2514A9, após permeação da NAM_A em filtros cartucho. A pouca precipitação existente detectada pelas análises de MEV-EDS, apresenta maiores teores de Na, Cl, S e O.

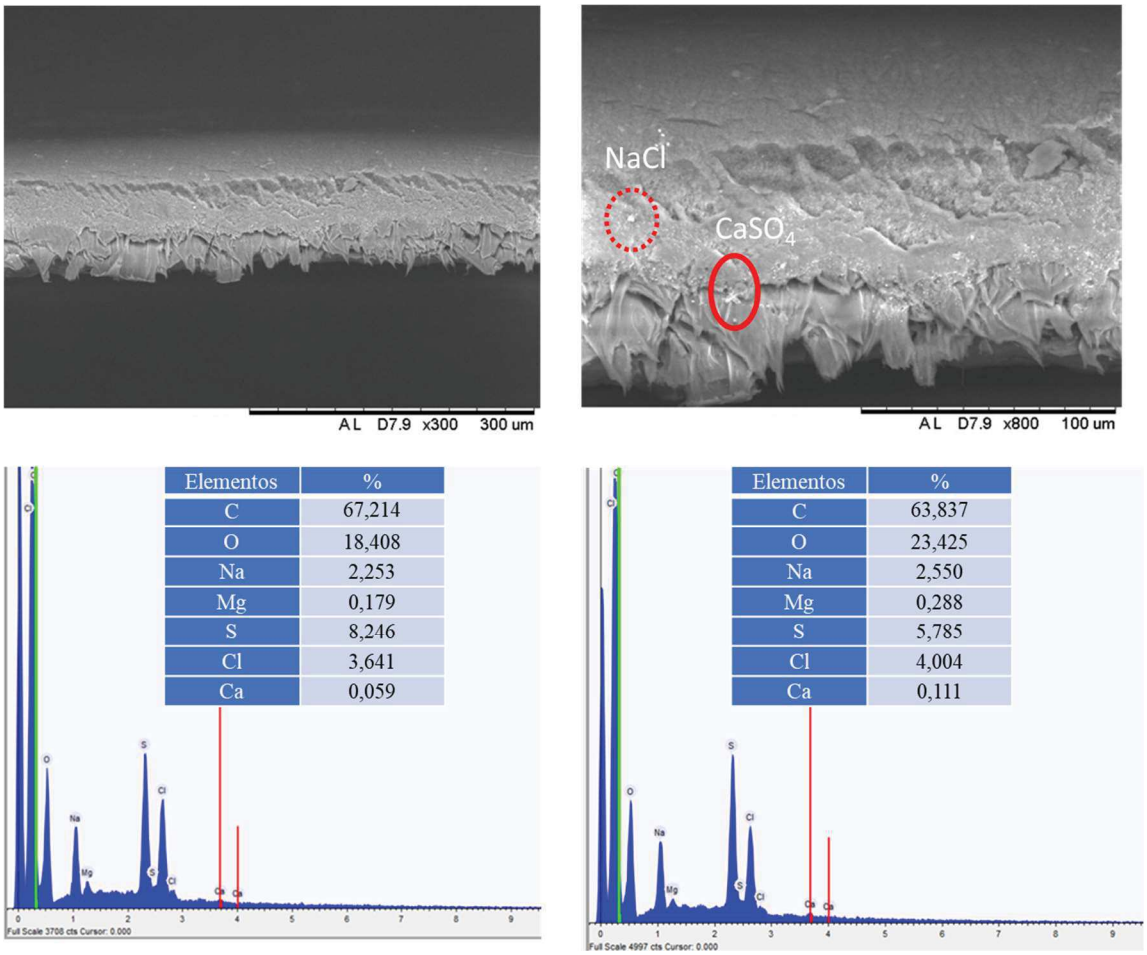


Figura 80: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de filtros cartucho (folha número 10)

No envelope 1, após análise de MEV-EDS (Figura 79) também foi observado presença de Na, Cl, S e O, principalmente.

Comparando-se as micrografias entre os testes de nanofiltração sem pré-tratamento e com pré-tratamento em filtro de cartucho, é possível destacar a importância do pré-tratamento para evitar a formação de filmes com precipitados na superfície dessas membranas. De certa forma, o pré-tratamento em filtro de cartucho apresentou eficiência na remoção de sólidos, assim como a microfiltração.

5.4.5.3 Ensaios dinâmicos de nanofiltração com NAM_A pré-tratada com microfiltração

A Figura 81 e 82 apresentam os resultados de MEV-EDS realizadas nos envelopes 1 e 10, respectivamente, da membrana de nanofiltração M-N2514, após permeação da amostra NAM_A com pré-tratamento em membrana de microfiltração.

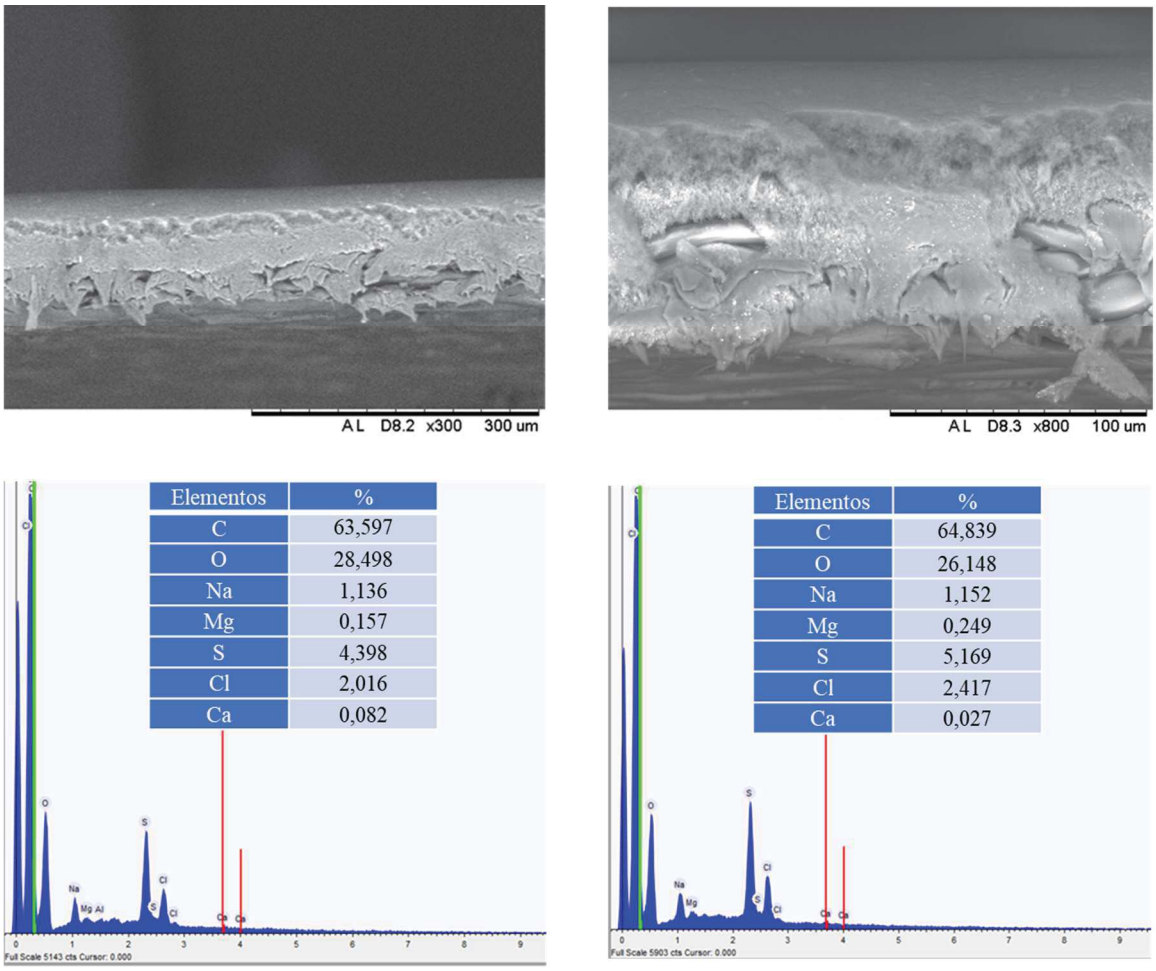


Figura 81: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de microfiltração (folha número 1).

Nas análises do envelope 1, apresentadas na Figura 83, assim como nos ensaios com filtro cartucho, pode-se observar que também não ocorreu formação de grande quantidade de sólidos na superfície da membrana M-N2514A9, após permeação em membranas de microfiltração. A pouca quantidade de sólidos depositada na superfície da membrana foi analisada por MEV-EDS, indicando a presença principalmente de O, Na, Cl e S.

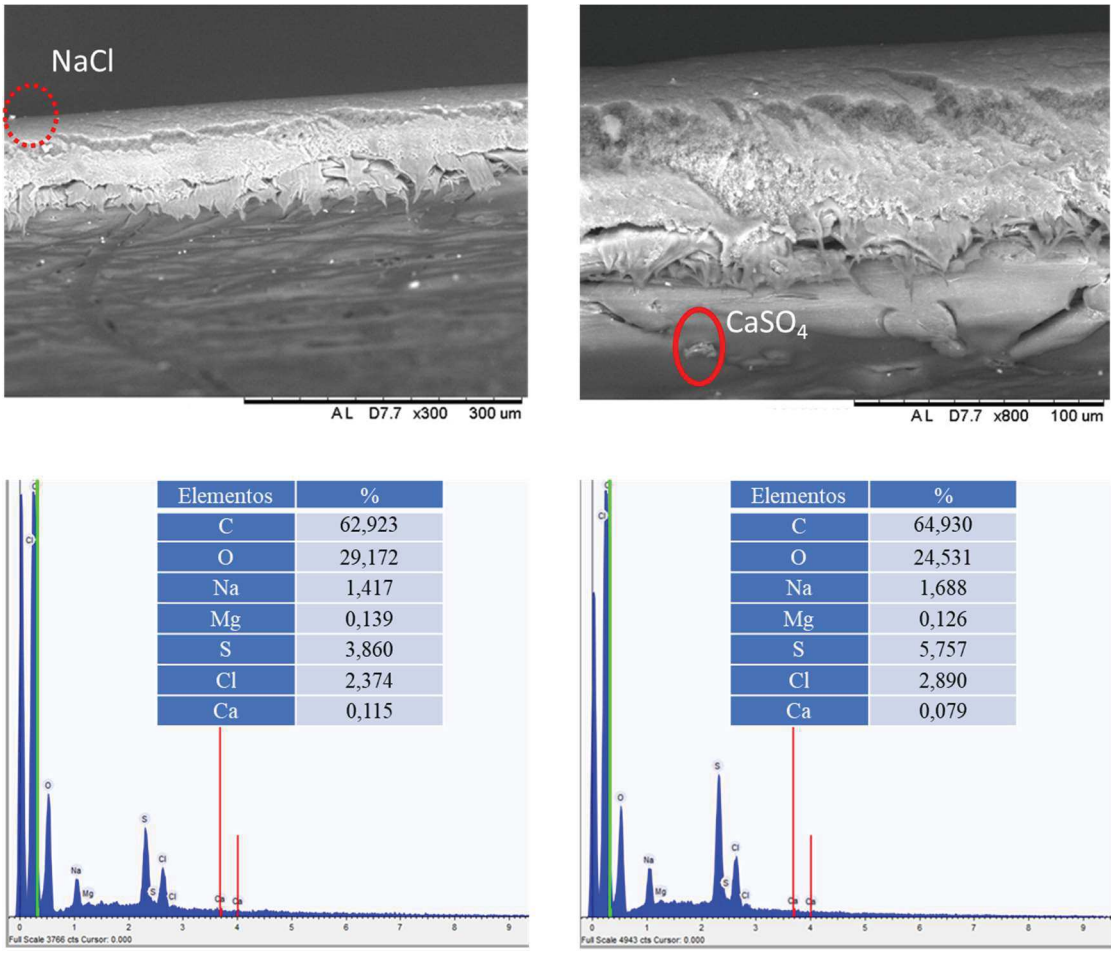


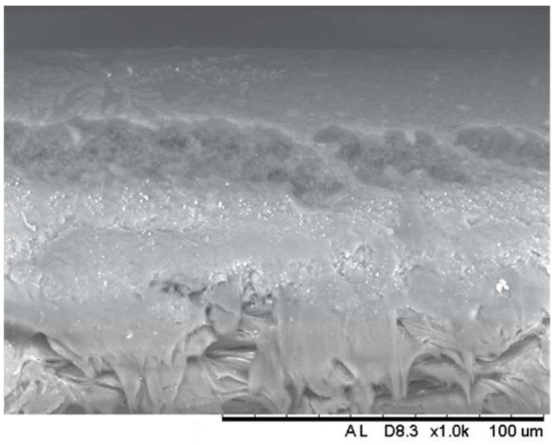
Figura 82: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de microfiltração (folha número 10).

A microscopia da folha 10 foi muito similar a da 01, obtendo-se a mesma morfologia e composição elementar.

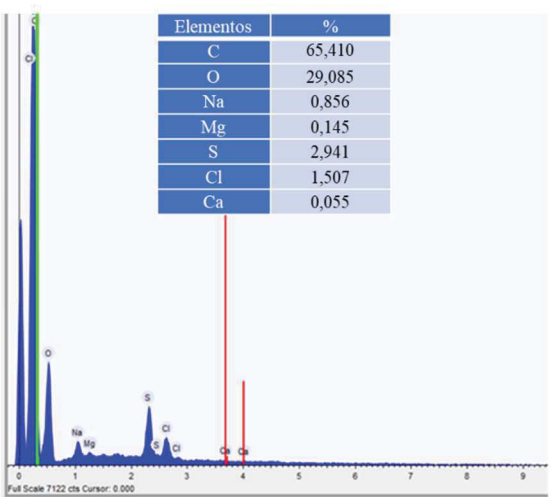
Assim como nos ensaios com filtro cartucho, os com microfiltração como pré-tratamento a nanofiltração, o pré-tratamento apresenta grande importância no que se refere a evitar a formação de filmes de sólidos na superfície da membrana de naofiltração, nas condições de sistemas de remoção de sulfato da água do mar.

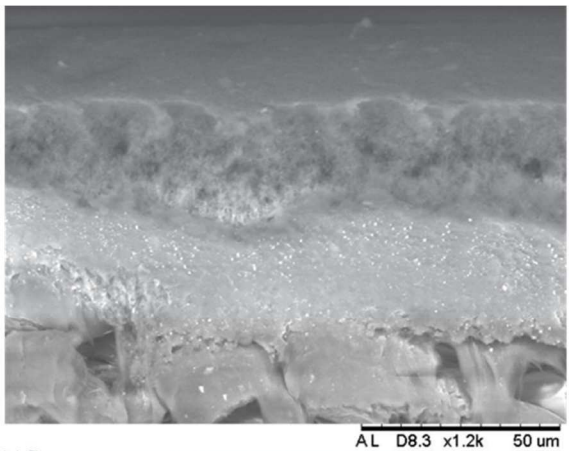
5.4.5.4 Ensaios dinâmicos de nanofiltração com amostra NAM_A pré-tratada e com dosagem de inibidor de incrustação e biocida

A Figura 83 e 84 apresentam os resultados das análises por MEV-EDS realizadas nos envelopes 01 e 10, respectivamente, da membrana de nanofiltração M-N2514, após permeação de amostra NAM_A com pré-tratamento por microfiltração. Neste caso teve a diferença do ensaio do item anterior é a dosagem de 5 mg/L do inibidor de incrustação I5, composto por fosfonato em KCl, e 300 mg/L do biocida B1, composto por DBNPA.



Elementos	%
C	65,410
O	29,085
Na	0,856
Mg	0,145
S	2,941
Cl	1,507
Ca	0,055





Elementos	%
C	69,902
O	28,723
Na	0,234
Mg	0,067
S	0,772
Cl	0,302
Ca	0,000

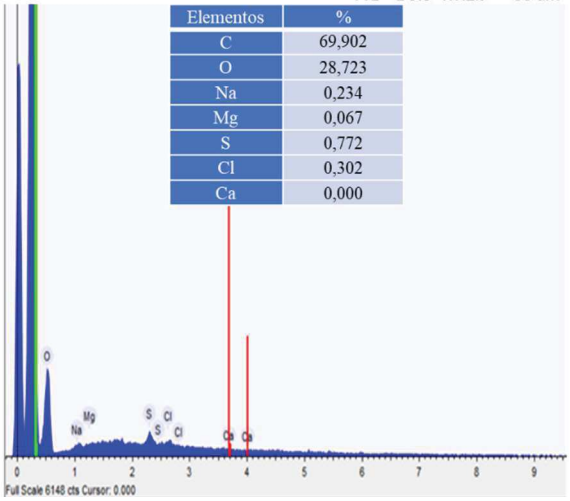


Figura 83: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de microfiltração e dosagem de 5 mg/L de I5 e 300 mg/L de B1 (folha número 01)

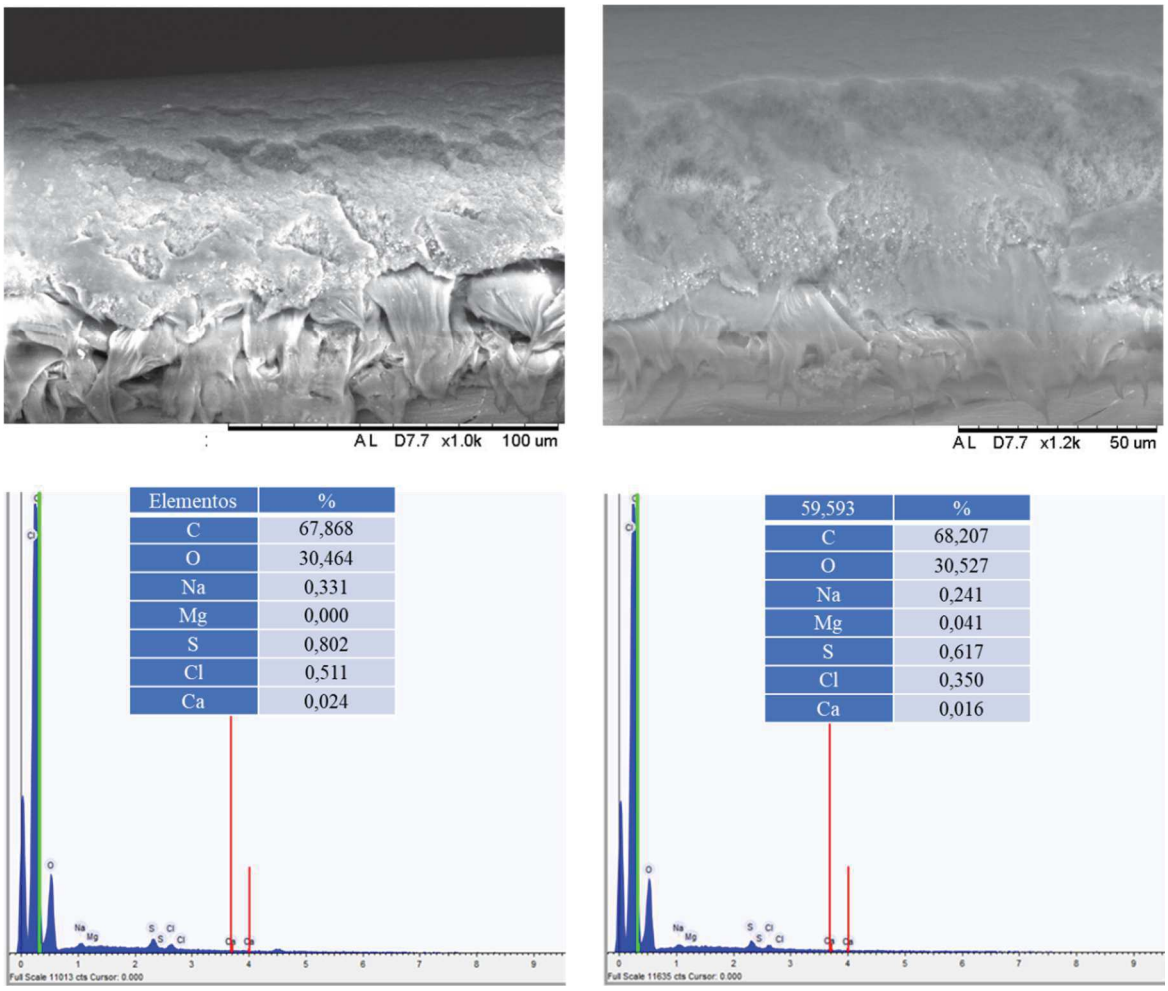


Figura 84: MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração M-N2514A9, após permeação da NAM_A, com pré-tratamento de microfiltração e dosagem de 5 mg/L de I5 e 300 mg/L de B1 (folha número 10)

Nas análises de MEV-EDS dos envelopes 1 e 10, presentes nas Figura 83 e 84, não ocorreu formação de sólidos na superfície da membrana M-N2514A9, após permeação da amostra NAM_A em membranas de microfiltração com dosagem de inibidor de incrustação e biocida. A pouca quantidade de sólidos formados nos ensaios com filtros cartucho e microfiltração, já neste caso, foi evitada pela presença do inibidor de incrustação associado ao biocida.

Desta forma, é válido ressaltar que apesar da importância dos pré-tratamentos serem realizados, a dosagem de inibidor de incrustação junto ao biocida é exatamente relevante nesses sistemas de filtração de alta salinidade e potencial para formação de filmes com possibilidades de precipitações de sais de sulfato.

A Tabela 35 apresenta um comparativo das concentrações de Ca, S, Na e Cl aferidas pelo EDS, para os diferentes ensaios realizados, de forma ser possível afirmar

que os ensaios com microfiltração foram realmente menos favoráveis a precipitações como NaCl e $CaSO_4$.

Tabela 35: Principais elementos formadores dos precipitados formados nos ensaios dinâmicos, na membrana M-N2514A9, após 6 horas de permeação da amostra de água do mar NAM_A.

Ensaios	Ca	S	Na	Cl
Membrana de NF (virgem)	0,004	1,229	0,025	0,037
Sem pré-tratamento	0,158	3,059	3,175	6,142
Após FC + NF	0,073	2,990	2,046	2,875
Após MF + NF	0,076	3,860	1,348	2,424
Após MF + NF com produtos	0,024	1,303	0,416	0,669

Os valores presentes na Tabela 35 foram obtidos pela média dos valores aferidos nos ensaios com as membranas M1 e M10 de cada ensaio dinâmico realizado e para cada aumento de MEV feito também. Apenas os pontos extremos, com maiores desvios foram removidos para cálculo da média.

Pelos dados da Tabela 35 é possível afirmar que a microfiltração é um pré-tratamento tão efetivo quanto os filtros cartucho e que esta associada a dosagem de produtos químicos reduz consideravelmente a formação de precipitados como NaCl e $CaSO_4$ na etapa de nanofiltração.

5.5 CONSULTA TÉCNICO-ECONÔNICA

Nesta etapa foi feita uma comparação técnico econômica entre os pré-tratamentos, filtros cartucho e microfiltração, usados de forma convencional ou alternativa, nas URS *offshore*. Os dados obtidos foram a partir de uma consulta técnico-econômica feita com duas empresas multinacionais na área de membrana e tratamento de águas.

5.5.1 Custos envolvidos nos pré-tratamento (filtração fina) a nanofiltração nas URS

Com a microfiltração, os custos iniciais relacionados com a implementação da unidade de microfiltração e o espaço necessário para construção de uma unidade dessas

são próximos aos com filtros cartuchos, mas em relação aos custos de manutenção ou operacionais, estes são bem inferiores.

Os principais custos envolvidos são: custos operacionais (OPEX) e custos de implementação (CAPEX). No OPEX estão envolvidos principalmente os custos com limpezas químicas (CIP) e reposição dos módulos de nanofiltração (etapa posterior ao pré-tratamento).

Com a utilização da microfiltração, os custos com CIP (*Cleaning In Place*) seriam reduzidos, devido a menor necessidade de limpezas em relação as unidades com filtros cartuchos; e a reposição das membranas de nanofiltração seria aumentado em duas vezes, sendo necessária a troca dessas membranas somente a cada 10 anos.

Quando se realiza muitas limpezas CIP mais frequentes, o sistema fica parado por mais tempo, resultando na redução de água injetada, que por consequência afeta negativamente na recuperação do petróleo. Quanto mais limpezas CIP houver nos módulos de permaeação da nanofiltração, maiores serão as taxas de reposição das membranas de nanofiltração, ou seja, desgaste prematuro das mesmas. Com a microfiltração, a reposição das membranas de nanofiltração das URS só seriam repostas ao final de 10 anos de operação, o dobro do tempo se o pré-tratamento fosse feito com os filtros cartuchos.

O OPEX da unidade de microfiltração é cerca de 19 a 54% menor que o OPEX das unidades com filtros cartuchos. Além disso, aumentam em até 88 % a disponibilidade da água de injeção e consequentemente a recuperação do petróleo.

Com o uso da microfiltração nas URS, há redução dos custos operacionais (OPEX) devido à eliminação da necessidade de reposição dos filtros cartucho; redução de espaço, de custo e de energia; facilidade de integrar com outros processos; fornecimento de uma barreira única confiável para bactérias e vírus; utilização de produtos químicos de mais baixo custo; despesas de manutenção mínimas; e maior durabilidade das membranas tanto de microfiltração como de nanofiltração.

O OPEX total da microfiltração como pré-tratamento a nanofiltração nas URS, é da ordem de US$ 1.971.791/ano, o qual é consideravelmente inferior ao obtido com os processos com uso dos filtros cartuchos de US$ 2.457.353/ano. Assim, a utilização das membranas de microfiltração resultaria numa economia US$ 485.562/ano no OPEX. Com a utilização da microfiltração no pré-tratamento da URS, é possível obter uma redução de custos, sobretudo com eletricidade, produtos químicos, membranas de

nanofiltração e limpezas químicas (CIP) dos filtros cartuchos, resultando em uma economia anual de aproximadamente 20 %.

Os custos envolvidos estão em maioria relacionados a:

- Eletricidade: A principal demanda de energia elétrica são as bombas de retrolavagem, uma vez que se assume que as bombas de alimentação serão capazes de fornecer carga suficiente tanto para alimentar a microfiltração, quanto para direcionar o fluxo ao local desejado no lado dos efluentes. A potência média estimada dessas bombas é de 10 kW, enquanto a demanda instantânea de potência pode ser estimada em 100 kW;
- Ar comprimido: O ar comprimido é fornecido pelas instalações da plataforma para operar todas as válvulas na unidade de microfiltração;
- Água de serviço: Deve estar disponível para uso na microfiltração quando necessário;
- Consumo de produtos químicos: Serão necessários produtos químicos para a operação diária da unidade, tais como 14 L/dia de HCl 33%, 12 L/dia de NaOH 48%, 6 L/dia de NaOCl 10% e 4 L/dia de $NaHSO_3$.

A Tabela 36 apresenta os principais custos correlacionando aos dois tipos de pré-tratamento (etapa de filtração fina) a nanofiltração nas URS.

Tabela 36: Principais custos envolvidos no pré-tratamento (etapa de filtração fina) a nanofiltração nas URS (filtração por filtros cartuchos e microfiltração) (ELABORAÇÃO PRÓPRIA).

Parâmetros	Filtros cartuchos	Microfiltração
Vazão de entrada (BPD)	US$ 200.000	US$ 204.000
Vazão de saída (BPD)	US$ 200.000	US$ 200.000
CAPEX	US$ 1.200.000	US$ 4.000.000
Peso (toneladas)	32	66
Dimensão (m^2)	40	115
CIP na URS (vezes/ano)	de 12 a 18	de 4 a 6
Vida útil da nanofiltração (anos)	≤ 3	de 3 a 5

De maneira geral, os custos envolvidos nas unidades de microfiltração das URS estão associados a essas unidades apresentarem maior CAPEX em relação ao uso dos filtros cartuchos, mas por conta do OPEX ser muito reduzido, torna a microfiltração mais

vantajosa devido as menores dimensão/peso e baixo OPEX; ao fato do OPEX ser reduzido além da melhor qualidade de água pré-tratada, assegura, consequentemente, maior tempo de vida das membranas de nanofiltração, acarretando num menor custo por menos reposição de membranas de nanofiltração na URS.

Considerando todos esses fatores, a microfiltração é economicamente mais favorável do que os filtros cartuchos para assegurar uma operação sustentável da URS em aplicações *offshore*, especialmente com água do mar, que tem propriedade natural de elevado potencial de *fouling*, incrustação e corrosão

5.5.2 Consulta técnico-econômica fornecida pela empresa Francesa

Para comparação técnico-econômica entre os pré-tratamentos, filtros cartucho e microfiltração, a empresa Francesa se baseou na microfiltração com: capacidade de produção de 45000 m^3/dia, vazão de alimentação de 60000 m^3/dia (75 % de recuperação), máximo fluxo de permeado de 80 $L/m^2/h$ e baixa pressão de operação (< 6 bar). Com isso, o permeado apresentará turbidez menor que 0,1 NTU e SDI menor que 3,0 min^{-1}. As Tabelas 37 a 39, apresentam a comparação feita entre filtros cartucho e microfiltração, definindo as condições avaliadas, valores de OPEX (custos de manutenção), e custos anuais de perda de produção versus água injetada, respectivamente.

Tabela 37: Condições da URS considerada na pesquisa da empresa Francesa, com descrição tanto do tratamento como dos pré-tratamentos, convencional ou alternativo.

TRATAMENTO DA URS - NANOFILTRAÇÃO	
Capacidade de produção de permeado da URS	45000 m^3/d
Número de trens da URS	6
Número de vasos por trem da URS	56
Duração da limpeza de um trem da URS	48h
Tempo necessário para troca de todas as membranas de um trem	48h
PRÉ-TRATAMENTO CONVENCIONAL DA URS: FILTRO CARTUCHO	
Número de vasos por filtros	2
Número de cartuchos por vaso	64
Reposição das membranas de URS (100% delas)	a cada 5 anos
PRÉ-TRATAMENTO ALTERNATIVO PARA URS: MICROFILTRAÇÃO	
Número de *racks* de MF	8
Número de vasos por *rack*	100
Limpeza por dia na MF	8 (6 CIP e 2 CEB)
Reposição das membranas de MF (100% delas)	a cada 6 anos
Numero de limpeza na NF da URS por trem, por ano	2
Reposição das membranas de NF da URS (100% delas)	a cada 10 anos

Vaso: suporte de filtros ou módulos de membranas para promover maior resistência mecânica; Trem: sequência de vasos contendo os módulos de nanofiltração da URS; CIP: limpeza química; CEB: retrolavagem química; NF: nanofiltração; MF: microfiltração; URS: unidade removedora de sulfato.

Tabela 38: OPEX para os dois pré-tratamento da URS, segundo empresa Francesa.

Troca de cartucho por ano: 17 a cada 21 dias					
Limpeza na NF da URS/ trem/ ano com filtro cartucho no pré-tratamento: 17 a cada 21 dias					
Período avaliado: 10 anos					
Custo por cartucho (US$/cartucho)	OPEX médio anual (milhões US$)		OPEX cumulativo (milhões US$)		Redução se utilizar MF (%)
	Cartucho	MF	Cartucho	MF	
100,00	0,70	0,57	8,37	6,80	19
200,00	0,88	0,57	10,55	6,80	36
300,00	1,06	0,57	12,72	6,80	47
400,00	1,24	0,57	14,90	6,80	54

MF: microfiltração.

Tabela 39: Custo anual de perda de produção versus água injetada: taxa de recuperação de óleo, para os dois pré-tratamentos da URS, cartucho e microfiltração, segundo empresa Francesa.

Troca de cartucho por ano: 17 a cada 21 dias					
Limpeza na NF da URS/ trem/ ano com filtro cartucho no pré-tratamento: 17 a cada 21 dias					
Período avaliado: 10 anos					
Água injetada: Taxa de recuperação de óleo	Custo anual de perda de produção (milhões US$)		Custo cumulativo de perda de produção (milhões US$)		Redução se utilizar MF (%)
	Cartucho	MF	Cartucho	MF	
5:1	72,6	8,9	871,2	106,9	88
7:1	51,9	6,4	622,3	76,4	88
10:1	36,3	4,5	435,6	53,5	88
15:1	24,2	2,9	290,4	35,6	88

MF: microfiltração.

Com base nos resultados apresentados e fornecidos pela empresa Francesa, a microfiltração quando implementada no pré-tratamento da URS *offshore*, pode reduzir o OPEX em pelo menos 19 %. O principal fator responsável pela diminuição do OPEX tem relação direta à frequência das limpezas, resultante da melhor qualidade da água de alimentação na etapa de nanofiltração. Uma elevada frequência das limpezas resulta em uma menor disponibilidade do sistema. Este fato reduz o volume acumulado de água injetada, que reduz a produção de petróleo consequentemente.

Com a utilização dos filtros cartucho no pré-tratamento, a maior parte de seu OPEX está relacionada com a troca de cartuchos e troca das membranas de nanofiltração, que é a etapa seguinte. Com o uso da microfiltração, mesmo que a troca das membranas de nanofiltração seja postergada, é recomendado que haja troca dos elementos filtrantes de microfiltração ao final de 10 anos.

Em relação ao impacto do tempo fora de operação, devido a necessidade de limpezas químicas na nanofiltração da URS, na recuperação do petróleo, a implementação do sistema de microfiltração promoverá o aumento de 88 % na disponibilidade de água de injeção e, consequentemente, no aumento da recuperação de petróleo.

5.5.3 Consulta técnico-econômica fornecida pela empresa Espanhola

Esta empresa contribuiu com a pesquisa técnico-econômica, sugerindo o uso de microfiltração por membranas poliméricas de fibra oca, em substituição aos filtros cartucho como pré-tratamento nas URS. Esta escolha foi feita pois, as membranas de fibra oca para microfiltração produzem o permeado com SDI menor que 3 min^{-1} e turbidez menor que 0,1 NTU, podendo operar com capacidade de produção de até 24000 m^3/dia.

Segundo a empresa Espanhola, a microfiltração apresenta muitas vantagens e benefícios tais como: alta qualidade de permeado com SDI < 3 min^{-1} e turbidez < 0,1 NTU; alta permeabilidade com recuperação de permeado de 90 a 98 %; redução nos custos com energia; apresenta integração entre os processos de tratamento e pré-tratamento; e é eficiente barreira entre bactérias e vírus. Os principais dos benefícios são: mais baixo consumo de energia; baixa pressão de operação; totalmente automatizada; utilização de produtos químicos com baixo custo; despesa mínima com manutenção; integração entre pré-tratamento e tratamento, sem tanque intermediário.

A avaliação comparativa entre os dois pré-tratamentos desta URS, filtros cartucho como convencional ou microfiltração por membranas de fibra oca como alternativo, definiu que a microfiltração poder apresentar diversas vantagens como diminuição do OPEX e redução no consumo de produtos químicos, principalmente.

A Tabela 40 apresenta os custos operacionais do sistema de microfiltração, sugerido pela empresa Espanhola, em comparação ao uso dos filtros cartucho nas URS.

Tabela 40: Custos operacionais do sistema de filtro cartucho e microfiltração como pré-tratamento em URS, segundo empresa Espanhola.

Parâmetros avaliados	Filtro cartucho		Microfiltração	
	Custo anual (US$/ano)	Custo específico (US$/m^3)	Custo anual (US$/ano)	Custo específico (US$/m^3)
Eletricidade	827568	0,094	750407	0,086
Produtos químicos	-	-	-	-
Processo	426739	0,049	279353	0,032
Limpeza da MF	-	-	102486	0,011
Limpeza da NF	166389	0,019	13866	0,002
Total	593128	0,068	395705	0,045
Troca de membranas	-	-	-	-
Elementos MF	-	-	223143	0,025
Elementos NF	372480	0,043	260736	0,030
Total	372480	0,043	483879	0,055
Troca dos filtros cartucho	-	-	-	-
Processo dos filtros cartucho	224000	0,026	-	-
Limpeza dos filtros cartucho	84000	0,010	7000	0,001
Total	308000	0,035	7000	0,001
Operação	150000	0,017	150000	0,017
Manutenção	180000	0,021	184800	0,021
Total dos custos operacionais	2457353	0,281	1971791	0,225
Economia anual com uso da MF	-	-	485562	-

O custo total para o pré-tratamento por microfiltração, na ordem de US$ 1971791/ano, é consideravelmente inferior aos com filtros cartucho (US$ 2457353/ano). Assim, a utilização das membranas de fibra oca para microfiltração resultaria numa economia de US$ 485562/ano e no OPEX de 19,8 % de economia. Essa redução pode ser justificada pelos custos com eletricidade, produtos químicos, troca das membranas poliméricas de nanofiltração e limpeza dos filtros cartucho, com a microfiltração são menores.

6. CONCLUSÕES

Nesta tese foi avaliado o efeito do pré-tratamento por microfiltração à nanofiltração nos sistemas para remoção de sulfato da água do mar, as URS *offshore.* Este pré-tratamento foi comparado ao convencional usualmente utilizado que são os filtros cartucho. Os resultados foram favoráveis para a microfiltração, pois foi observado principalmente menor precipitação na superfície da membrana com o uso desta tecnologia.

A água utilizada nos ensaios dinâmicos, foi água do mar coletada na praia de São Francisco, na cidade de Niterói, nomeada de NAM_A. A seleção foi feita por esta se assemelhar com a água do mar utilizada nas URS offshore, apresentando sulfato de 2816 mg/L e brometo de 75 mg/L. Para os ensaios estáticos o fluido utilizado foi sintetizado em laboratório após estimativa da composição iônica para a condição de superfície da membrana de nanofiltração. Este fluido sintético foi nomeado de AMS_ESM e apresentou concentrações altas aos íons Na^{+} (11326 mg/L), K^{+} (536 mg/L), Ca^{+2} (4469 mg/L), Mg^{+2} (25403 mg/L), Sr^{+2} (94 mg/L), Cl^{-} (20525 mg/L), Br^{-} (98 mg/L), SO_4^{-2} (28677 mg/L) e HCO_3^{-} (941 mg/L).

Os ensaios estáticos foram realizados para definir alguns parâmetros necessários aos ensaios dinâmicos como tempo de permeação (6 horas) no módulo de nanaofiltração (M-N2514A9) e produtos a serem dosados, principalmente.

Os ensaios dinâmicos para avaliar o efeito dos pré-tratamentos na formação de filmes na superfície da membrana de nanofiltração, foram realizados levando-se em consideração a permeação da amostra de água NAM_A no módulo de permeação para nanofiltração M-N2514A9, sem e com os diferentes pré-tratamentos avaliados (filtro de cartucho e microfiltração).

Com os resultados obtidos nos ensaios sem pré-tratamento foi possível observar que houve redução do fluxo volumétrico de permeado muito mais rápido que nos demais ensaios. E pelas análises de MEV-EDS da superfície da membrana de nanofiltração utilizada (M-N2514A9) foi verificado muita precipitação de $CaSO_4$ principalmente.

De maneira geral, foi observado o mesmo comportamento para os ensaios dinâmicos com filtro cartucho e com microfiltração. Em 6 horas de permeação foram obtidas as seguintes reduções do fluxo volumétrico 58,33 %, 33,62 % e 28,33 %, para amostra sem tratamento, pré-tratamento em filtro cartucho e microfiltração, respectivamente. Os ensaios dinâmicos que se tornou mais diferenciado, dentre os quatro

realizados foi com pré-tratamento por microfiltração e dosagem de 5 mg/L do inibidor de incrustação a base de fosfonato em KCl (I5) e 300 mg/L de biocida a base de DBNPA (B1). Neste ensaio não foi observado a presença de precipitado de $CaSO_4$ na superfície da membrana quando comparada com a membrana limpa e nova.

O inibidor de incrustação utilizado foi selecionado por apresentar eficiência na inibição de CaSO4 de 68% de eficiência em 1 hora de ensaio na presença de 800 mg/L de B1, se destacando dos demais cinco inibidores avaliados. O biocida dosado foi selecionado com base no que é usualmente dosado nas URS *offshore* na concentração também usada (300 mg/L).

Com tais resultados foi possível definir que a microfiltração se assemelha bastante aos filtros cartucho utilizados na etapa de pré-tratamento das URS. Isso porque com o uso destes dois pré-tratamentos a etapa de nanofiltração foi assegurada, uma vez que a formação de filme e precipitados na superfície da membrana foi bem menor. Porém, com a dosage de inibidor de incrustação e biocida no sistema de nanofiltração a formação de filme e precipitados foi evitada.

Uma consulta técnico-econômica foi adicionada a esses resultados de modo a contribuir com os resultados experimentais. Tal consulta foi feita por duas empresas internacionais, atuantes na área de membranas e tratamento de águas. Os resultados apresentados mosntraram que a microfiltração é economicamente melhor que os filtros cartucho, pois embora o CAPEX seja maior para a microfiltração, o OPEX é bastante inferior para microfiltração. Considerando o custo total de operação (OPEX), este seria de aproximadamente US$ 1 milhão/ano para os filtro cartucho e US$ 500 mil/ano para a microfiltração, na vazão de permeado de até 45 mil m^3/dia.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Al-Amoudi, A., Lovitt, R. W. (2007). Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. *Journal of Membrane Science*, 303 (1-2), 4-28. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.06.002.

2. Alemi, M., Jalalifar, H., Kamali, G. R., Kalbasi, M. (2011). A mathematical estimation for artificial lift systems selection based on electre model. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 78 (1), 193-200. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.05.014.

3. Al-Quraishi, A., Al, Hussinan, S. N., Al-Yami, H. Q.. (2015). Efficiency and recovery mechanisms of low salinity water flooding in sandstone and carbonate reservoirs. *Offshore Mediterranean Conference and Exhibition*, OMC-2015-223. ISBN: 0788894043648

4. Al-Taq, A. A., Muhaish, S. A., Nakhli, M. M., Alrustum, A. A.. (2015). Organic/inorganic deposition in oil producting wells from carbonate reservoir: mechanisms, removal and mitigation. *Society of Petroleum Engineers*, SPE-177447-MS. DOI: 10.2118/177447-MS.

5. Andrei, M.; Gagliardi, F. (2004). Redissolution studies in bulk and in coreflood for PPCA scales inhibitor. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 43 (1), 35-55. DOI: 10.1016/j.petrol.2003.11.003.

6. APHA (2005). American Public Health Association. *Standard methods for the examination of water and watwater*. 21st edition. Washington.

7. Artug, G. (2007). *Modelling and Simulation of Nanofiltration Membranes*. Cuvillier Verlag Gottingen, 226 p. ISBN: 978-3-86727-446-3.

8. ASTM D1067-16 (2016). *Standard test methods for acidity or alkalinity of water*. ASTM International. West Conshohocken, PA. Disponível no site www.astm.org. DOI: 10.1520/D1067-16.

9. ASTM D1293-12 (2012). *Standard test methods for pH of water*. ASTM International. West Conshohocken, PA. Disponível no site www.astm.org. DOI: 10.1520/D1293-12.

10. ASTM D1976-12 (2012). *Standard test method for elements in water by inductively-coupled argon plasma atomic emission spectroscopy*. ASTM International. West Conshohocken, PA. Disponível no site www.astm.org. DOI: 10.1520/D1976.

11. ASTM D4189-07 (2014). *Standard test method for silt density index (SDI) of water*. *ASTM International*. West Conshohocken, PA. Disponível no site www.astm.org. DOI: 10.1520/D4189.

12. ASTM D4189-07 (2014). *Standard Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water*. ASTM International. West Conshohocken, PA. Disponível no site www.astm.org. DOI: DOI: 10.1520/D4189.

13. ASTM D4327-11 (2011). *Standard test method for anions in water by suppressed ion chromatography*. ASTM International. West Conshohocken, PA. Disponível no site www.astm.org. DOI: 10.1520/D4327-11.

14. ASTM D512-12 (2012). *Standard test methods for chloride ion in water*. ASTM International. West Conshohocken, PA. Disponível no site www.astm.org. DOI: 10.1520/D0512-12.

15. Bader, M. S. H. (2006). Nanofiltration for oil-fields water injection operations: analysis of concentration polarization. *Desalination*, 201 (1-3), 106-113. DOI: 10.1016/j.desal.2005.09.040.

16. Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology Applications*. 3a Edicao, John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-74372-0.

17. Baraka-Lokmane, S.; Sorbie, K. S. (2010). Effect of pH and scale inhibitor concentration on phosphonate–carbonate interaction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70 (1-2), 10-27. DOI: 10.1016/j.petrol.2009.05.002.

18. Bassioni, G. (2010). Mechanistic aspects on the influence of inorganic anion adsorption on oilfield scale inhibition by citrate. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70 (3-4), 298-301. DOI: 10.1016/j.petrol.2009.11.023.

19. Bedrikovetsky, P. G., Mackay, E. J., Silva, R. M. P., Patricio, F. M. R., Rosário, F. F. (2009a). Produced water re-injection with sea water treated by sulphate reduction plant: injectivity decline, analytical model. *Journal of Petroleum Science and Engineering* , 68 (1-2), 19-28. DOI: 10.1016/j.petrol.2009.05.015.

20. Bedrikovetsky, P., Silva, R. M. P.; Daher, J. S.; Gomes, J. A. T., Amorim, V. C. (2009b). Well-data-based prediction of productivity decline due to sulphate scaling. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 68 (1-20), 60-70. DOI: 10.1016/j.petrol.2009.06.006.

21. BinMerdhah, A. B., Yassin, A. A. M., Muherei, M. A. (2010). Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 7 (2010) 79-88. DOI: 10.1016/j.petrol.2009.10.001.

22. Boczkowski, M., Eriksson , P., Simionato, M. (2015). Water injection and sulfate removal in the offshore oil & gas industry. *Ge Power & Water. Water & Process Technologies*. Technical Paper. TP1203EN.doc.

23. Boyd, C. E. (2015). Water Quality. An Introduction. Second Edition. Springer. DOI: 10.1007/978-3-319-17446-4.

24. Brasil (2000). Resolução CONAMA nº 274 de 29 de Novembro de 2000. *Define os critérios de balneabilidade em águas brasileiras*. DOU n° 18, de 25 de Janeiro de 2001, seção 1, páginas 70-71.

25. Cassano, A., Basile, A. (2011). Membranes for industrial microfiltration and ultrafiltration. Advanced Membrane Science and Technology for Sustainable Energy and Environmental Applications. 2011 (20) 647–679. DOI: 10.1533/9780857093790.5.647.

26. Civan, F.. (2016). *Reservoir Formation Damege – Fundamentals, modeling, assessment, and Mitigation*. Third Edition. Oklahoma, USA. Elsevier. ISBN: 978-0-12-801898-9.

27. D'Costa, K. (2015). Seawater sulfate removal with nanofiltration. Filtration + Separation. 52 (2), 22-24. DOI: 10.1016/S0015-1882(15)30089-6.

28. Dake, L. P. (2014). *Engenharia de Reservatórios - Fundamentos. Série Engenharia de Petróleo*. Editora Campus/ Elsevier. 1ª Edição. ISBN: 9788535276305.

29. Davis, R. A., McElhiney, J. E. (2002). The advancement of sulfate removal from seawater in offshore waterflood operations. In *Corrosion 2002* (NACE 02314). Denver, Colorado.

30. Demir, I., Koyuncu, I., Guclu, S., Yildiz, S., Balahorli, V., Caglar, S., Turken, T., Pasaoglu, M. E., Kaya, R., Sengur-Tasdemir, R. (2015). An Autopsy of Nanofiltration Membrane Used for Landfill Leachate Treatment. *The Scientific World Journal*, 2015 (850530). DOI: 10.1155/2015/850530.

31. EPA (2007). *Environment Protection Authority*. EPA Guidelines: Regulatory monitoring and testing water *and wastewater sampling*. 35 p.

32. Gama, V. P. (2010). *Estudo da Influência dos Inibidores de Corrosão na Atuação dos Inibidores de Incrustação*. Dissertação de Mestrado em Química, 111 p. Universidade Federal Fluminense. Niterói. Rio de Janeiro.

33. Gandomkar, A., Rahimpour, M. R.. (2015). Investigation of low-salinity waterflooding in secondary and tertiary enhanced oil recovery in limestone reservoirs. *Energy Fuel*, 29 (12), 7781-7792. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b01236

34. Gomes, A. C. A. (2013). *Efeitos do fluxo bifásico e da compressibilidade no declínio da injetividade nos poços injetores de água*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Reservatórios e de Exploração de Petróleo, 113 p. Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, Rio de Janeiro.

35. González-Gago, C., Pisonero, J., Sandín, R., Fuertes, J. F., Sanz-Medel, A., Bordel, N. (2016). Analytical potential of rf-PGD-TOFMS for depth profiling of an oxidized thin film composite. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry,* 31 (1), 288-296. DOI: 10.1039/C5JA00104H.

36. Haynes, W. M. (2016). *CRC Handbook of chemistry and physics*. 96th Edition.

37. http://www.dow.com/brasil/pdf/remocao.pdf, acesso em 28/11/2016

38. https://www.ntcbrasil.com.br/wp-content/uploads/2015/10/incrustacoes-em-tubulacao-de-petrolifera.jpg, acesso em 20/04/2016;
39. https://www.ntcbrasil.com.br/wp-content/uploads/2015/10/tubo-com-incrustacao.jpg, acesso em 21/04/2016;

40. Joshi, R. N., Singh, K., Bhattacharya, A. (2011). Approaches to prepare tfc polyamide membranes by coating diamine during, and/or post formation of asymmetric membranes and their performances. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 28 (3), 457-465. Retrieved from http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322011000300011.

41. Judd, S.; Qiblawey, H.; Al-Marri, M.; Clarkin, C.; Watson, S.; Ahmed, A. et al. (2014). The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. *Separation and Purification Technology.* 2014 (134), 241-246. DOI: 10.1016/j.seppur.2014.07.037.

42. Kaasa, B., *Multiscale 6.1* © (Users Manual, 1998, Petrotech® Knowledge).

43. Khorshidi, B., Thundat, T., Fleck, B. A., Sadrzadeh, M. (2016). A novel approach toward fabrication of high performance thin film composite polyamide membranes. *Scientific Reports* 6, article number 22069. DOI: 10.1038/srep22069.

44. Kirboga, S., Oner, M. (2013). Effect of the experimental parameters on calcium carbonate precipitation. *Chemical Engineering Transactions*. Vol 32 (2013). DOI: 10.3303/CET1332354.

45. Kumar, T.; Vishwanatham, S.; Kundu, S. S. (2010). A laboratory study on pteroyl-L-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 71 (1-2), 1-7. DOI: 10.1016/j.petrol.2009.11.014.

46. Kvaerner Process Systems A. S., JSL, Mauá Jurong, Projemar (2007). *Operation and Maintenance Manual*. Package Description: Sulphate Removal Plant. File number I-MA-3010.68-1251-660-KPS-500_A. Requisition number I-RM-3010.68-1251-660-JUR-001. Revision A.

47. Lee, E., Khim, J, Cho, J.. (2016). Application of nanofiltration pretreatment to remove divalent ions for economical seawater reverse osmosis desalination. *Desalination and Water Treatment*, 57 (44), 20661-20670. DOI: 10.1080/19443994.2015.1111807

48. Li, J., Tang, M., Ye, Z., Chen, L., Zhou, Y.. (2016). Scale formation and control in oil and gas fields: A review. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 38 (5), 661-670. DOI: 10.1080/01932691.2016.1185953.

49. Li, K., Li, Y. (2014). Effect of initial water saturation on crude oil recovery and water cut in water-wet reservoirs. *International Journal of Energy Research*, 38 (12),1599-1607. DOI:10.1002/er.3182.

50. Li, X., Gao, B., Yue, Q., Ma, D., Rong, H., Zhao, P., Teng, P.. (2015). Effect of six kinds of scale inhibitors on calcium carbonate precipitation in high salinity wastewater at high temperatures. Journal of Environmental Sciences. 2015 (29), 124-130. DOI: 10.1016/j.jes.2014.09.027.

51. MacAdam, J., Jarvis, P.. (2015). Water-formed scales and deposits: types, characteristisc, and relevant industries. *Mineral Scales and Deposits*, Chapter 1. Elsevier. DOI: 10.1016/B978-0-444-63228-9.00001-2.

52. Misdan, N., Ismail, A. F., Hilal, N. (2016). Recent advances in the development of (bio)fouling resistant thin film composite membranes for desalination. Desalination 2016 (380), 105-111. DOI: 10.1016/jdesal.2015.06.001

53. Mohammad, A. W., Teow, Y. H., Ang, W. L., Chung, Y. T., Oatley-Radcliffe, D. L., Hilal, N.. (2015). Nanofiltration membranes review: recente advances and future prospects. *Desalination*, 356 (2015), 226-254. DOI: 10.1016/j.desal.2014.10.043.

54. Motta, A. R. P., Borges, C. P., Kiperstok, A., Esquerre, K. P., Araujo, P. M., Branco, L. P. N. (2013). Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. *Engenharia Sanitária Ambiental*. 18 (1), 15-26. Reg. ABES: 408.

55. Murphy, A. P., Riley, R. L., Mendoza, Y. E. P. (2014). Chloride resistant amides, polyamides, and membranes made from the same. *US 2014/0042082 A1*. Littleton, Colorado, La Jolla, California, Arvada, Colorado: USPTO.

56. Nath, K. (2017). *Membrane Separation Proc*esses. Second Edition. Asoke S. Ghosh. ISBN: 978-81-203-5291-9.

57. Olajire, A. A. (2015). A review of oilfield scale management technology for oil and gas production. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015 (135), 723-737. DOI: 10.1016/j.petrol.2015.09.011.

58. Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H., Sastre, A. M.. (2015). *Handbook of Membrane Separations – Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications*. Second Edition. CRC Press. Taylor and Francis Group. International Standard Book Number-13: 978-1-4665-5558-7 (e-book – PDF).

59. Plummer, M. A. (1988). Preventing plugging by insoluble salts in a hydrocarbon-bearing formation and associated production wells. *Patent Number US 4,723,603 A*. Littleton, Colorado: USPTO.

60. Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D., Clescer, L. S. (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 22nd Edition. American Water Works Association/ American Public Works Association/ Water Environment Federation.

61. Santos, T. N. (2007). *Avaliação de inibidores de incrustação em Unidades Removedoras de Sulfato*. Dissertação de Mestrado em Ciências, 111 p. Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

62. Santos, T. N., Bezerra, M. C. M., Rosa, K. R. S. A., Rocha, A. A. (2008). Evaluation of the performance of different scale inhibitors to sulfate removal unit. In *SPE International Oilfield Scale Conference* (SPE 114109). Aberdeen, UK: Society of Petroleum Engineer.

63. Senthilmurugan, B.; Ghosh, B.; Kundu, S. S.; Haroun, M.; Kameshwari, B. (2010). Maleic acid based scale inhibitors for calcium sulfate scale inhibition in high temperature application. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 75 (1-2), 189-195. DOI: 10.1016/j.petrol.2010.11.002.

64. Sevyedi, M., Sohrabi, M. (2015). Enhancing Water Imbibition Rate and Oil Recovery by Carbonated Water in Carbonate and Sandstone Rock. *Energy Fuels*. 30 (1), 285–293. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b02644.

65. Shen, Z.; Li, J.; Xu, K.; Ding, L.; Ren, H. (2012). The effect of synthesized hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA) on the crystal of calcium carbonate. *Desalination*, 284 (4), 238-244. DOI: 10.1016/j.desal.2011.09.005.

66. Stamatakis, E., Stubos, A., Miller, J. (2011). Scale prediction in liquid flow through porous media: A geochemical model for the simulation of $CaCO_3$ deposition at the near-well region. *Journal of Geochemical Exploration*, 108 (2), 115-125. DOI: 10.1016/j.gexplo.2010.11.004.

67. Su, B., Dou, M., Gao, X., Shang, Y., Gao, C. (2012). Study on seawater nanofiltration softening technology for offshore oilfield water and polymer flooding. Desalination. 2012 (297) 30-37. DOI: 10.1016/j.desal.2012.04.014.

68. Vasconcelos, M. A., Ligório, W. (2009). Contribuição da unidade de remoção de sulfato na redução de perdas por incrustação: um estudo comparado aplicado ao caso de uma plataforma de produção "offshore". *Revista da Engenharia de Instalações no mar da Faculdade Salesiana Maria Auxiliadora*, nº. 03 Janeiro/ Junho. V Encontro Mineiro de Engenharia de Produção.

69. Vazirian, M. M., Charpentier, T. V. J., Penna, M. O., Neville, A.. (2016). Surface inorganic scale formation in oil and gas industry: As adhesion and deposition processes. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 137 (2016), 22-32. DOI: 10.1016/j.petrol.2015.11.005.

70. Weschenfelder, S. E., Borges, C. P., Campos, J. C. (2015). Evaluation of membranes for the treatment of oilfield-produced water (Avaliação de membranas para o tratamento de água proveniente do processo de extração de petróleo). *Revista Ambiente & Água*, 10 (2), On-line version ISSN 1980-993X. DOI: 10.4136/ambi-agua.1578.

71. Wu, S. Y., Chang, L. T., Peng, S., Tsai, H. C. (2015). Calcium-activated gene transfection from DNA/poly(amic acid-co-imide) complexes. *International Journal of Nanomedicine*, 10 (1), 1637-1647. DOI: 10.2147/IJN.S76502.

72. Zhou, D., Zhu, L., Fu, Y., Zhu, M., Xue, L.. (2015). Development of lower cost seawater desalination processes using nanofiltration technologies – A review. *Desalination*, 376 (2015), 109-116. DOI: 10.1016/j.desal.2015.08.020.

ANEXOS

Anexo A: Especificação da membrana para nanofiltração SR90-440i, fabricada pela FilmTec Membrane (The Dow Chemical Company).

Product Information

DOW

FILMTEC Membranes

SR90-440i Nanofiltration Element Specifications

DRAFT

Features

The FILMTEC™ SR90-440i nanofiltration membrane with interlocking endcaps is the latest advancement in a series of continual improvements in sulfate removal technology, which was originally developed in a cooperative effort between The Dow Chemical Company and the Marathon Oil Company for oilfield waterflood/pressure maintenance operations. Marathon Oil Company has been granted a process patent for this technology in the US, Brazil, the UK, Canada, Mexico, Indonesia, the Netherlands, Norway and others. The Dow Chemical Company holds a global exclusive license and has qualified selected OEM companies with offshore equipment fabrication and service capabilities as sub-licensees.

The FILMTEC SR90-440i membrane element combines the proven performance of the existing FILMTEC SR90-400i membrane meeting the stringent reliability demands of oilfield production located on offshore fixed and floating platforms. The FILMTEC SR90-440i membrane element offers 10% more active membrane area than FILMTEC SR90-400i membrane which translates to 10% less membrane elements, pressure vessels and weight on offshore platforms.

- Robust interlocking end cap design ensuring minimum contamination of low sulfate product water by o-ring leakage or other mechanically related aging affects.
- Reliable prevention of barium and strontium sulfate scale.
- Improved souring control/mitigation in reservoirs by further reducing the source of sulfate.
- Selective passage of key ions to prevent clay swelling, ensuring the maintenance of stable reservoir injection pressures and injection rates.

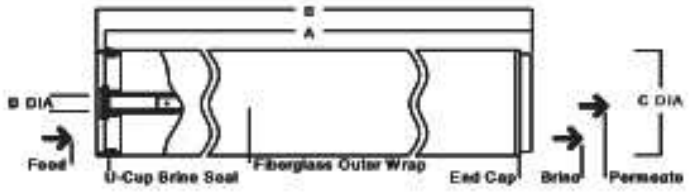
Product Specifications

Product	Part number	Active area ft² (m²)	Feed spacer thickness (mil)	Typical $MgSO_4$ rejection (%)	Permeate flow rate gpd (m³/d)
SR90-440i	Not yet issued	440 (40.9)	28	99.6	10,500 (39.7)

1. Permeate flow and salt rejection based on the following conditions: 2,000 ppm $MgSO_4$, 70 psi (0.5 MPa), 15% recovery and 25°C.
2. Flow rates for individual elements may vary +/-20%.

Please Contact Michael Kim (Phone 952-897-4385 or mykim@dow.com) or Gert Jonson (Phone 45 45 37 89 75 or gjjonson@dow.com) for sulfate removal system performance projections.

Figure 1



Product	Dimensions – inches (mm) A	B	C	D	E
SR90-440i	40 (1,016)	40.5 (1,029)	7.9 (201)	1.0 ID (25.4)[1]	1.5 OD (38.1)

1. Elements to fit nominal 8.0 inch (203 mm) ID Pressure Vessel.
2. Individual elements with ILEC end caps measure 40.5 inches (1,029 mm) in length (B). The net length (A) of the elements when connected is 40.0 inches (1,016 mm).
[1] 1.125 in. (31.75 mm) in counterbored region near ends.

* Trademark of The Dow Chemical Company

Operating Limits

• Membrane type	Thin film composite
• Maximum operating temperature	113°F (45°C)
• Maximum operating pressure	600 psi (41 bar)
• Maximum pressure drop per element	10 psi (0.7 bar)
• pH range, continuous operation	5 - 9
• pH range, short-term cleaning (30 min. @ 95°F (35°C))	2.5 < pH <11.0
• Maximum feed flow	72 gpm (16.3 m³/hr)
• Maximum feed silt density index	SDI 5
• Recommended time average SDI	SDI < 3
• Free chlorine tolerance	0 ppm

Important Information

Initial instrument calibration and attention to pretreatment operation is essential for the successful operation of the sulfate removal water treatment system. Once the pretreatment system is operating according to design and/or meeting the feed water requirements, feed water can then be forwarded to the sulfate removal system. The sulfate removal system is then started according to the prescribed startup sequence to ensure that system's operating parameters conform to design specifications. Compliance to the initial startup procedures wil aid in establishing proper operating discipline to ensure that the system's water quality and productivity goals are met or exceeded.

It is important to note that unlike most membrane systems, the FILMTEC SR90-440i does not require any special wet-out treatment to prepare for operation. Consequently, low sulfate seawater production for injection can begin immediately following the startup sequence.

DRAFT

Operating Guidelines

Avoid any abrupt pressure or cross-flow variations on the spiral elements during start-up, shut-down, cleaning or other sequences to prevent possible membrane damage. During start-up, a gradual change from standstill to operating state is recommended as follows:

- Feed pressure should be increased gradually over a 30 second or longer time frame
- Cross-flow velocity at set operating point should be achieved gradually over 30 seconds or longer.

General Information

- Keep elements moist at all times after initial wetting.
- If operating limits and guidelines given in this bulletin are not strictly followed, the limited warranty will be null and void.
- To prevent biological growth during short shutdowns, the membrane elements should be flushed daily. For prolonged shutdowns of one week or more at warmer temperatures (summer) or of one and one-half weeks at colder temperatures (winter), it is recommended that membrane elements be immersed (hydraulically filled) in a buffered storage solution.
- Maximum feed side pressure drop across an entire pressure vessel is 50 psi (3.4 bar).
- Avoid reverse pressure gradients across the membrane, i.e. where the permeate pressure exceeds the feed pressure. Conditions of Warranty are violated at a 5 psi reverse pressure.

FILMTEC Membranes
For more information about FILMTEC membranes, call the Dow Liquid Separations business:
North America: 1-800-447-4369
Latin America: (+55) 11-5188-9222
Europe: (+32) 3-450-2240
Pacific (ex. China): +800-7776-7776
China: +10-800-600-0015
http://www.filmtec.com

Notice: The use of this product in and of itself does not necessarily guarantee the removal of cysts and pathogens from water. Effective cyst and pathogen reduction is dependent on the complete system design and on the operation and maintenance of the system.

Notice: No freedom from any patent owned by Seller or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. Seller assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.

*Trademark of The Dow Chemical Company

Anexo B: Especificação da membrana para nanofiltração NANO SW-MAX, fabricada pela Hydranautics.

Nitto

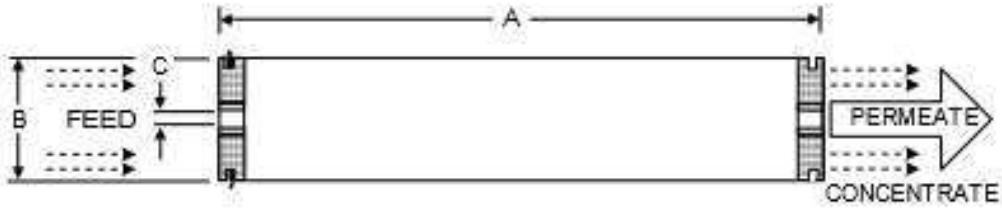
HYDRANAUTICS
Nitto Group Company

	Membrane Element	NANO-SW MAX
Performance	$MgSO_4$	
	Permeate Flow:	12,000 gpd (45.4 m^3/d)
	$MgSO_4$ Rejection:	99.8% (99.6% minimum)
Type	Configuration:	Spiral Wound
	Membrane Polymer:	Composite Polyamide
	Membrane Active Area:	440 ft^2 (40.9 m^2)
	Feed/Brine Spacer Thickness:	26 mil (0.66 mm)
Application Data*	Maximum Applied Pressure (Recommended)^:	600 psig (4.14 MPa)
	Maximum Chlorine Concentration:	< 0.1 PPM
	Maximum Operating Temperature:	113 °F (45 °C)
	pH Range, Operation (Cleaning):	3.0 - 9.0 (1.0 – 11.5)
	Maximum Feedwater Turbidity:	1.0 NTU
	Maximum Feedwater SDI (15 mins):	5.0
	Maximum Feed Flow:	75 GPM (17.0 m^3/h)
	Minimum Ratio of Concentrate to Permeate Flow for any Element:	5:1
	Maximum Pressure Drop for Each Element:	15 psi
	Typical Seawater Performance†:	
	Nominal Permeate Flow:	7,150 gpd (27.0 m^3/d)
	Nominal Chloride Rejection:	25%
	Nominal Sulfate Rejection:	99.8%

* The limitations shown here are for general use. For specific projects, operating at more conservative values may ensure the best performance and longest life of the membrane. See Hydranautics Technical Bulletins for more detail on operation limits, cleaning pH, and cleaning temperatures.
^ Element can withstand 1,200 psig as maximum applied pressure, however, applied feed pressure exceeding 600 psig may cause reduction in membrane permeability.
† Typical Synthetic Seawater Test Condition: 35,000 ppm NaCl + 8000 ppm $MgSO_4$, 200 psi (1.4 MPa), 77 °F (25°C), 15% Permeate Recovery, 6.5 – 7.0 feed pH.

Test Conditions The stated performance is based on the following test conditions:

2000 ppm $MgSO_4$
110 psi (0.76 MPa) Applied Pressure
77 °F (25 °C) Operating Temperature
15% Permeate Recovery
6.5 – 7.0 Feed pH



A, inches (mm)	B, inches (mm)	C, inches (mm)	Weight, lbs. (kg)
40.0 (1016)	7.89 (200)	1.125 (28.6)	36 (16.4)

Notice: Permeate flow for individual elements may vary + or - 20 percent. Element weight may vary. All membrane elements are supplied with a brine seal, interconnector, and o-rings. All membrane elements are supplied with a brine seal, interconnector, and o-rings. Elements are enclosed in a sealed polyethylene bag containing deionized water, and then packaged in a cardboard box.

Hydranautics believes the information and data contained herein to be accurate and useful. The information and data are offered in good faith, but without guarantee, as conditions and methods of use of our products are beyond our control. Hydranautics assumes no liability for results obtained or damages incurred through the application of the presented information and data. It is the user's responsibility to determine the appropriateness of Hydranautics' products for the user's specific end uses. 7/22/16

Anexo C: Especificação do filtro cartucho (polipropileno) e carcaça 9"3/4 de 5 micra (absoluto), fabricado pela Pentair.

PENTAIR

PENTAIR FILTRO POU 9.3/4" MÁQUINAS TR

SISTEMA PARA MÁQUINAS DE LAVAR, BOMBEIROS E LAVADORAS DE ALTA PRESSÃO

REMOVA A SUJEIRA COMO AREIA, BARRO, LIMO E FERRUGEM PRESENTE NA ÁGUA

[illegible]

CARACTERÍSTICAS E BENEFÍCIOS

Filtro ideal para equipamentos que exijam água de qualidade para seu perfeito funcionamento. Instalando o Filtro Pentair em máquina de lavar, evita-se o depósito de barro dentro da máquina e também protege a roupa dos monstros de ferragem.

Com água filtrada, reduz-se a quantidade de sabão em pó para lavar as roupas. Mais segurança para o dia a dia, maior vida útil para os equipamentos.

Possui um elemento filtrante de polipropileno absoluto que evita a formação de calcário incrustado pela água. Alta eficiência até o final da vida útil do elemento filtrante.

Você pode instalar em:

- máquinas lava louças;
- máquinas lava roupas;
- boilers e aquecedores;
- lavadoras de alta pressão;
- ventiladores de climatização;
- demais equipamentos que utilizem água em seus processos.

DESCRITIVO TÉCNICO

Temperatura de operação: 5°C mín / 50°C máx

Pressão de operação: 2bar(a) mín. / 4bar(a) máx.

Dimensionais:

A= 122 mm - B= 310 mm - C= 40 mm - G= 32 mm

F: 8 3,8 mm - E: rosca interna de entrada e saída de 1" rosca metálica

Composição cuba e tampa: polipropileno e suregel

Grau de filtração: 5 micra

Vazão: 1200 l/h

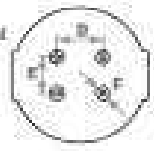
Peso líquido: 1,122 kg

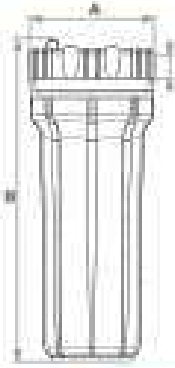
Peso bruto: 1,362 kg

Peso aproximado com água: 1,367 kg

Código de Barras: 7896281110094

Dimensionais Emb. Ant.Loft: 31% mm x 12% mm x 12% mm





INFORMAÇÕES DO REFIL

9PR-6963 - 9 Filter Plus POU 9.3/4" R

Composição: Polipropileno

Vazão: 1200l/h

Retenção de Particulas: Classe III

Marrom e Bebedouro:

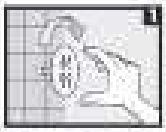
O uso deste aparelho destina-se a águas que atendam a portaria nº 2914 do Ministério da Saúde.

Atende as especificações da norma NSF 14,918:2004

PENTAIR FILTRATION AND PROCESS | 917-0005 - REV 03 - NOV/12

PENTAIR FILTRO POU 9.3/4" MÁQUINAS TR

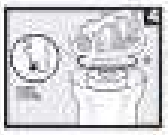
INSTRUÇÕES PARA INSTALAÇÃO DO FILTRO, MARCA DO FILTRO E CUIDADOS IMPORTANTES.



1 - Feche o registro geral da água. Verifique qual é o melhor local para a instalação do Filtro Pentair.

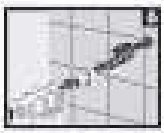
2 - Verifique quais os complementos que você selecionou para a instalação. Utilize sempre fita veda rosca nas conexões.

3 - Você pode escolher onde o filtro Pentair irá trabalhar da maneira que achar mais conveniente de acordo com sua necessidade.

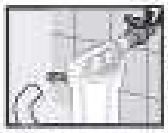


4 - Lubrifique com o azul a "graxa" selecionada para a vedação do filtro e cuja densidade deve ser compatível com a pressão máx. 7227-7888. **NÃO** utilize fita veda rosca para fechar o copo do filtro.

5 - Verifique nos corpos do filtros as identificações IN e OUT. IN indica onde será ligado a entrada da água e OUT, a saída da água filtrada.



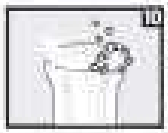
6 - Lubrifique com azul, na lubrificação são gastas poucas gotas. Após, encaixe com ligeiros movimentos o azul e, com cuidado para não cair resíduos na rosca, limpe do registro. Encaixe o filtro lubrificação até o azul.



7 - Encaixe o transparente no filtro (lubrificação) (OU), ou a lubrificação que dará consistência a vedação. Evite casos de ferramentas, ralhamentos de grafo, rachaduras do (cabo, etc.)

8 - Seu Filtro Pentair já está devidamente! Você já pode colocar o registro geral e o disco azul de água. Agora limpeza e conexões, do resíduo apresentado.

9 - Em caso de vazamentos, verifique as conexões e o aperto do copo do filtro.



10 - Faça manutenção semestral limpeza do copo do filtro. Utilize: água, água e cabos biodegradável. Evite materiais abrasivos.

COMPONENTES DO FILTROS

IMPORTANTE

Após abertura de embalagem, conferir se tudo está perfeito conforme descrição e avariado.

Não recomendamos a instalação de produtos danificados sob hipótese alguma. Durante a instalação filtro, pode ocorrer a interrupção do abastecimento de água.

O código e modelo do elemento filtrante deve ser igual ao [illegible]

Caso o elemento filtrante esteja saturado rapidamente, recomendamos ou a instalação de um pré-filtro com elemento plissado (sedimento). Consulte o site: www.pentairbrasilfiltros.com.br.

Não manipule com nenhum produto que possa danificar ou alterar as características do elemento filtrante.

Armazenar em local adequado, sem exposição de peso sobre o produto, sem umidade e calor excessivo.

O produto não tem prazo validade, mas é relevante o prazo, após o uso, higiene as precauções citadas no manual acima de cada filtrante. Em caso de interrupção durante os manutenção, lave e troque todos os elementos e promova novamente a limpeza. Esse produto não deve ser usado em conjunto com os demais sem ser higienizado. Em caso de consumo com os demais produtos usados também.

A disposição após o uso, é de responsabilidade do cliente já que o Pentair Água Filtros não tem nenhum relacionamento com o mesmo.

PENTAIR

PENTAIR FILTRATION AMB PRODUCTS

PENTAIR BRASIL DE TESTES DO ESPAÇO, 1881 3 CDM. DE FILTRATION LTDA. www.pentairbrasilfiltros.com.br

Rua Gilmar Andrade, 471, Cidade Nova

95137 Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil

Telefone: 0402731 4399

Todos os nomes e logotipos Pentair são de propriedade da Pentair, Inc. Todos os nomes e marcas de produtos são nomes ou marcas registradas de seus respectivos proprietários. Porque nós, a Pentair, melhoramos constantemente nossos produtos e serviços, a Pentair se reserva o direito de alterar as especificações sem prévio aviso. Pentair é um empregador de oportunidades iguais.

BR PDF 8610003- TMD 2017 Pentair, Inc. All Rights Reserved.

Características | Aplicação | **Descritivo Técnico** | Downloads

Pressão de operação: 2 mca / 40 mca

Temperatura de operação: 5°C mín. a 50°C máx.

Composição copo e tampa: sangel / polipropileno

Peso bruto:1,172Kg

Peso líquido:1,063Kg

Peso aproximado com água: 1,767Kg

Código de barras na embalagem: 7896811102094

Retenção de partículas: Classe III *

Vazão: 1.200 litros/hora

Grau de filtração: 5 micra (um grão de areia possui entre 200 a 500 micra)

mca=metro de coluna d'água - distância da caixa d'água até o ponto de uso

Para garantir água de qualidade no equipamento, a substituição é indicada a cada 6 meses ou quando observada a redução do fluxo da água.

Dimensionais:

Largura: 122mm

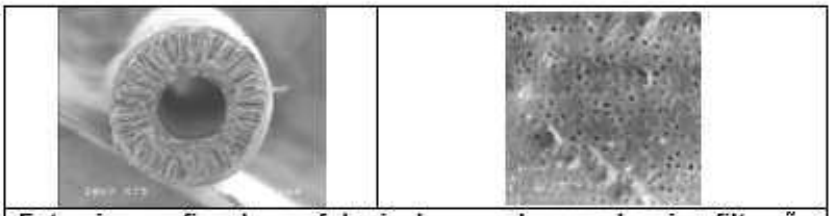
Altura: 310mm

Rosca interna de entrada e saída de ¾"

Anexo D: Especificação da membrana de fibra oca para microfiltração PAM0136, fabricada pela PAM Membranas Seletivas.

CARACTERÍSTICAS DAS FIBRAS OCAS DE MICROFILTRAÇÃO DA PAM MEMBRANAS SELETIVAS:

a) Membranas na geometria cilíndrica, do tipo fibras ocas;
b) Material das fibras ocas: poli(imida);
c) Diâmetro externo das fibras: entre 0,9 e 1,0 mm;
d) Fibras com camada seletiva externa;
e) Tamanho médio dos poros na superfície externa das fibras: 0,4 µm (ver
f) fotomicrografias abaixo);
g) Retenção de 99,99% dos microorganismos e dos sólidos suspensos presentes no extrato a ser processado;
h) A filtração ocorre de fora para dentro das fibras;
i) Alimentação escoa pela carcaça dos módulos;
j) O microfiltrado escoa pelo interior das fibras;
k) Material de construção dos módulos: PVC soldável;
l) Diâmetro dos módulos: 60 mm e comprimento dos módulos: 0,9 m;
m) Pressão de operação: dependente da corrente a ser processada no equipamento. A pressão crítica para cada tipo de corrente de alimentação deve ser determinada;
n) Pressão máxima de operação: 5 Bar;
o) Temperatura máxima de operação: até 55,0 °C;
p) pH: 2,0 a 13,0.



Fotomicrografias da morfologia das membranas de microfiltração do tipo fibra oca produzidas pela PAM-Membranas

Anexo E: Especificação da membrana para microfiltração HAW04700, fabricada pela Millipore/ Merck, utilizada nos ensaios desta tese.

M is now MERCK

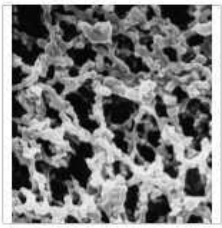
Todos | Procurar por produto, CAS, palavra-

Login | Cadastrar | 0 Carrinho

Produtos | Serviços | Documentos | Responsabilidade | Suporte | Sobre nós

Início > Reagents, Chemicals and Labware > Lab Filtration > Filter Discs and Membranes > Membranas Filtrantes MF-Millipore

HAWP04700 | Membranas Filtrantes MF-Millipore



This 47 mm MF-Millipore membrane is composed of mixed cellulose membrane & has a 0.45 micron pore size. With biologically inert mixtures of cellulose acetate & cellulose nitrate, MF-Millipore membranes are widely used in analytical/research applications. Less<<

Membranas Filtrantes MF-Millipore: Ficha de dados de segurança do material (FDSM) ou ficha de segurança do material (FSM), certificado de análise (CA) e certificado de qualidade (CQ), dossiês e outros documentos disponíveis.

- MSDS
- Brochuras

HAWP04700
100
Entre para ver seu preço
Em estoque
Quantidade:
Adicionar ao carrinho
Adicionar aos Meus Favoritos

Click To Print This Page

Panorama geral | **Documentação de apoio** | **Produtos e aplicações relacionadas**

Panorama geral

Descrição
Informações sobre o produto
Aplicações
Informação biológica
Informações físico-químicas
Dimensões
Informação sobre materiais
Informações da embalagem

Descrição	
Número de catálogo	HAWP04700
Nome comercial	• MF-Millipore
Descrição	Membranas Filtrantes MF-Millipore

Informações sobre o produto	
Código do filtro	HAWP
Cor do filtro	Branca
Temperatura operacional máxima	75 °C

Aplicações	
Aplicação	This 47 mm MF-Millipore membrane is composed of mixed cellulose membrane & has a 0.45 micron pore size. With biologically inert mixtures of cellulose acetate & cellulose nitrate, MF-Millipore membranes are widely used in analytical/research applications.
Contaminant of Interest	• Particles (Particulate and gel like matter) • Insoluble Contamination (Particulate and Gel-Like Matter) • Sediment
Regulated Test Method Number	• ASTM D4898 • ASTM D4807

Informação biológica	
Adsorção de insulina	262 µg/cm²
Meio	MF-Millipore
Molhabilidade	hidrofílico

Informações fisico-químicas	
Índice de refração	1.51
Tamanho dos poros	0.45 µm
Vazão do ar	4 L/min x cm²
Ponto de bolha a 23 °C	30
Extraíveis gravimétricos (%)	2.5%
Porosidade %	79%
Vazão da água	• 60 mL/min x cm²

Dimensões	
Superfície do filtro	Liso
Espessura	150 µm
Diâmetro do filtro (⌀)	47 mm

Informação sobre materiais	
Química	• Mixed Cellulose Esters (MCE)

Informações da embalagem	
Quantitade	100

Anexo F: Especificação da membrana para nanofiltração M-N2514A9, fabricada pela AMI Membranes, utilizada nos ensaios desta tese.

AMI® MEMBRANES

Nanofiltration Membrane Elements: NF5 & NF9

Performance Specifications

Model No.	Permeate Flow Rate		Size (Dia." × Length")	Average Salt Rejection (%)	Average Hardness Rejection (%)
	gpd	lpd			
M-N1812A5	36	136	1.75 × 12	50	97 +
M-N2514A5	175	662	2.5 × 14	50	97 +
M-N2521A5	250	946	2.5 × 21	50	97 +
M-N2540A5	600	2271	2.5 × 40	50	97 +
M-N4014A5	450	1703	4.0 × 14	50	97 +
M-N4021A5	800	3028	4.0 × 21	50	97 +
M-N4040A5	2000	7570	4.0 × 40	50	97 +
M-N4040A5D*	2000	7570	4.0 × 40	50	97 +
M-N1812A9	36	136	1.75 × 12	90	97 +
M-N2514A9	175	662	2.5 × 14	90	97 +
M-N2521A9	250	946	2.5 × 21	90	97 +
M-N2540A9	600	2271	2.5 × 40	90	97 +
M-N4014A9	450	1703	4.0 × 14	90	97 +
M-N4021A9	800	3028	4.0 × 21	90	97 +
M-N4040A9	2000	7570	4.0 × 40	90	97 +
M-N4040A9D*	2000	7570	4.0 × 40	90	97 +

Note: Also available in FRP wrap (M-NB-)

* D= Flush Style. Replaces Desal 5.

30 mil spacer standard. For 43 mil spacer, add -43 at the end of the model number. Example: M-N2540A5-43.

Note: Performance specifications based on 2000 mg/l magnesium sulfate, 150 psi (1 MPa) applied pressure, 77ºF (25ºC) feed water temperature and 15% recovery. Element permeate flow may vary ± 20%. Permeate flow rates for feed streams other than water will vary.

Recommended Operating Conditions

• Maximum Operating Pressure	300 psig (2.1MPa)	• Maximum Feed Flow Rate	
• Maximum Operating Temperature	113°F (45°C)	o 1.8" Dia. Elements	
• Maximum Feed water Turbidity	1 NTU	o 2.5" Dia. Elements	6 gpm
• Maximum Feed water SDI (15 min)	4	o 4" Dia. Elements	17 gpm
• Chlorine Tolerance (A3)	Up to 1	• Feed water pH Range (A3)	4-11
• Chlorine Tolerance (A9)	< 0.1	• Feed water pH Range (A9)	3-10
• Maximum Pressure Drop:	13 psig (0.9 bar)		

4×14 Shown for Dimensions, Actual Membrane Appearance Varies per Size.

Model No.	L		I		D	
	inches	centimeters	inches	centimeters	inches	centimeters
M-N1812A5, A9	11.75	29.8	10.0	25.4	1.75	4.4
M-N2514A5, A9	14	35.6	11.62	30	2.5	6.4
M-N2521A5, A9	21	53.3	19	48	2.5	6.4
M-N2540A5, A9	40	101.6	38	96	2.5	6.4
M-N4014A5, A9	14	35.6	12	30	3.9	9.9
M-N4021A5, A9	21	53.3	19	48	3.9	9.9
M-N4040A5, A9	40	101.6	38	96	3.9	9.9
M-N4040A5D, A9D	40	101.6	38	96	3.9	9.9

Visit us on the web for our complete product line and in-depth technical information. www.appliedmembranes.com

APPLIED MEMBRANES INC.®

(760) 727-3711 • FX: (760) 727-4427
sales@appliedmembranes.com

AMI® APPLIED MEMBRANES INC.® APPLIED® ARE TRADEMARKS OF APPLIED MEMBRANES, INC. © 2012

Anexo G: Especificação da bomba centrífuga de alta pressão, modelo CAP 1.1-B-19 3/4CV, utilizada na unidade de bancada de nanofiltração, fabricada pela Dancor

Série CAP
I.I B/BHD
Centrífuga Multiestágio - Alta Pressão

Série CAP 1.1 B/BHD
Modelos
Monofásico/Trifásico
1.1-B-19 / 1.1-BHD-19
1.1-B-23 / 1.1-BHD-23
1.1-B-29 / 1.1-BHD-29
1.1-B-34 / 1.1-BHD-34

Materiais Empregados

- Carcaça, bocal, intermediária, eixo, corpo do difusor e acoplamento
  - » Em aço inoxidável
- **Impulsores**
  - » Noryl
- Vedação do eixo
  - » Ø 5/8" tipo 06
- **Borrachas**: Buna-N e Viton (sob consulta)

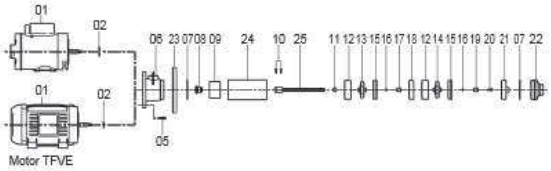
Motor Elétrico

- **Características:**
  - » 60Hz
  - » Grau de proteção: IP 21 - Potências de 3/4 a 2cv (Booster)
  - » Demais modelos: IP 55
  - » Isolamento: Classe "B" (motores IP 21) e "F" (motores IP 55)
  - » Forma construtiva: B34D
  - » Tensões: Monofásicos - 110/220V - Trifásicos - 220/380V

Opcionais

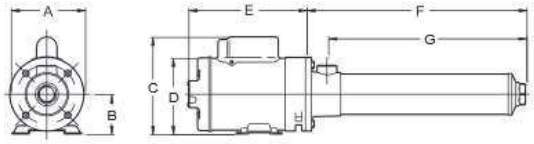
- **Intermediária :** Ferro fundido. Outros materiais sob consulta.
- **Selo mecânico**: Nos casos em que haja a presença de abrasivos recomenda-se o uso do selo de carbeto de silício.
- Motor elétrico:
  - » 50Hz
  - » Outras tensões
  - » Isolamento classe F ou H
  - » Eixo em aço inox
  - » Outros opcionais sob consulta
- Bombas mancalizadas.

Componentes



Componentes - Descrição	
01	Motor Elétrico
02	Defletor
03	---
04	---
05	Parafuso sextavado
06	Intermediária
07	O`ring
08	Selo mecânico
09	Ralo "Booster" Inox
10	Parafuso sextavado
11	Bucha espaçamento
12	Corpo do difusor
13	Impulsor
14	Impulsor superior
15	Difusor
16	Anel do mancal superior
17	Bucha intermediária
18	Mancal intermediário
19	Bucha do eixo
20	Parafuso cabeça de panela
21	Mancal superior
22 A	Bocal "Booster" inox
22 B	Bocal de descarga sem válvula de retenção
23	Conjunto adaptador "Booster"
24	Carcaça
25	Eixo de acoplamento

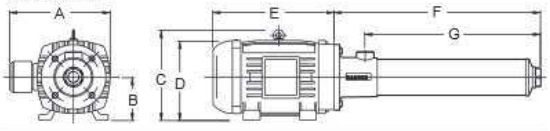
Dados Dimensionais (mm)



MODELO	cv	A	B	C		D	E		F	G	PESO (Kg)	
				Mono	Trif		Mono	Trif			Mono	Trif
1.1 B 19	3/4	165	89	220	--	172	233	233	533	485	20,7	17,7
1.1 B 23	1						265		609	561	23,6	19,6
1.1 B 29	1½							265	741	693	27,0	23,0
1.1 B 34	2			215			295		836	788	32,0	26,0

TUBULAÇÃO: Sucção - 1" Elevação - 1"

MOTORES TFVE



MODELO	CV	A		B		C		D		E		F	G	PESO (KG)	
		Mono	Tri	Mono	Tri	Mono	Tri	Mono	Tri	Mono	Tri			Mono	Tri
1.1 B 34	2	318	214	90	80	--	--	180	158	310	238	836	788	39,0	25,0
1.1 BHD 19	1	212	239	90	90	--	--	158	177	285	255	533	485	24,7	17,7
1.1 BHD 23	1½	265						180		285		609	561	33,6	27,6
1.1 BHD 29	2	265						180		310	322	741	693	36,0	31,0
1.1 BHD 34	3	318,5						209,5		294,5		836	788	42,0	30,0

TUBULAÇÃO: Sucção - 1" Elevação - 1"

CAP I.I B/BHD - Centrífuga Multiestágio - Alta Pressão

Curvas de Performance

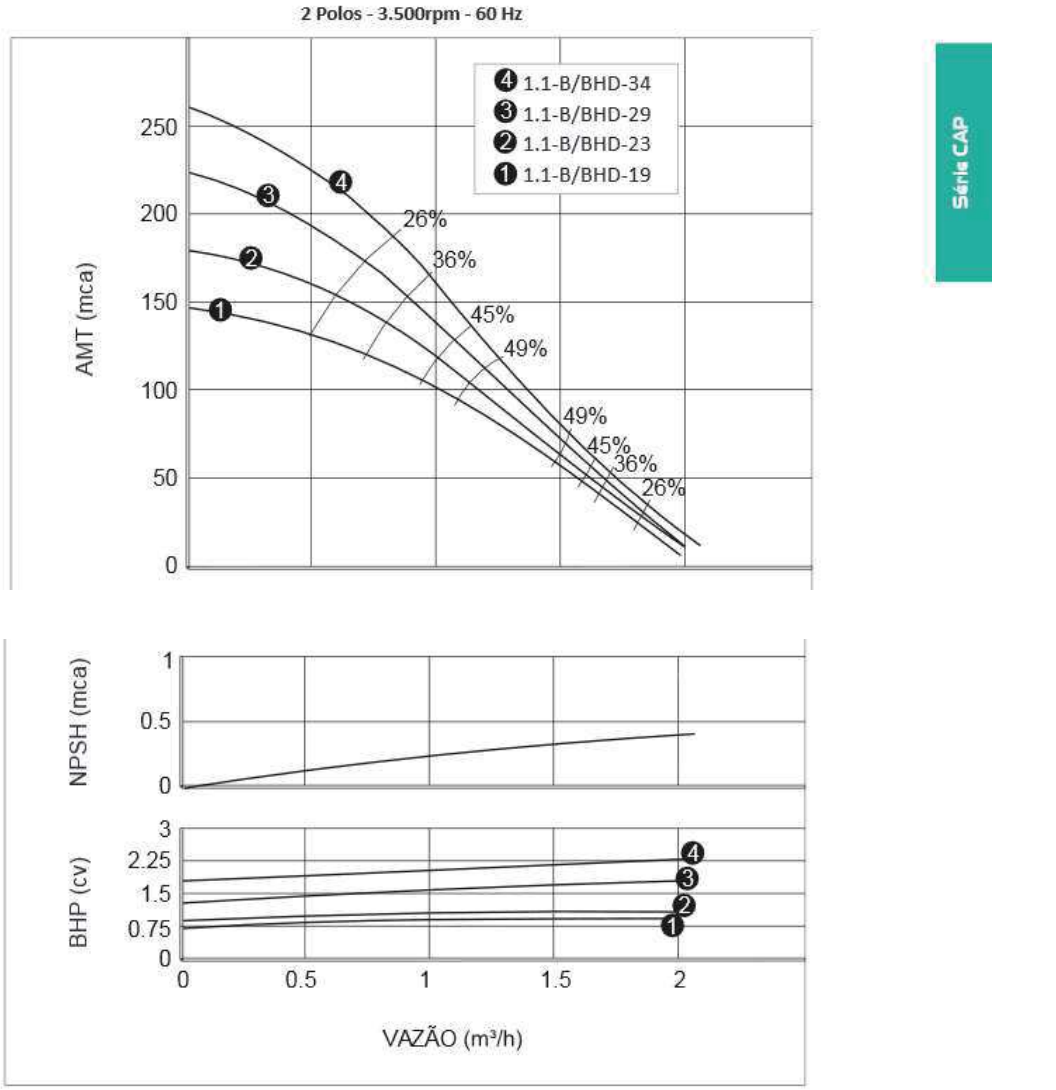


Tabela de Seleção

Modelo				Sucção (bsp)	Elevação (bsp)	AMT máx. (mca)	Altura Manométrica Total em metros de Coluna de Água (mca) - Não estão incluidas as perdas por atrito																					
Monofásico Trifásico	Pot. (cv)	Monofásico Trifásico	Pot. (cv)				7	21	42	49	63	70	84	91	98	112	119	133	140	154	168	175	182	203	210	215	235
							Vazão (m³/h)																				
1.1-B-19	3/4	1.1-BHD-19	1	1"	1"	147	1,97	1,83	1,63	1,56	1,43	1,37	1,22	1,14	1,05	0,85	0,73	0,45	0,26								
1.1-B-23	1	1.1-BHD-23	1 ½			177	2,04	1,90	1,69	1,63	1,49	1,43	1,30	1,24	1,18	1,06	1,00	0,80	0,78	0,50	0,33	0,15					
1.1-B-29	1 ½	1.1-BHD-29	2			225	2,08	1,95	1,76	1,70	1,58	1,52	1,41	1,35	1,30	1,19	1,14	1,04	1,00	0,89	0,76	0,70	0,62	0,37	0,26	0,18	
1.1-B-34	2	1.1-BHD-34	3			261	2,13	1,99	1,81	1,75	1,63	1,58	1,50	1,33	1,29	1,20	1,16	1,08	1,04	0,96	0,87	0,82	0,77	0,60	0,56	0,50	0,26

Diâmetro do rotor: 75,4 mm

Anexo H: Especificação do *chiller*, modelo ThermoFlex2500, utilizado para controlar a temperatura do fluido de alimentação (água do mar), utilizada na unidade de bancada de nanofiltração, fabricado pela Thermo.

Section 2 General Information

Description

The Thermo Scientific ThermoFlex™ recirculating chillers are designed to provide a continuous supply of fluid at a constant temperature and flow rate. The chiller consists of an air-cooled or water-cooled refrigeration system, heat exchanger, recirculating pump, polyethylene reservoir and a microprocessor controller.

Specifications

	ThermoFlex900	ThermoFlex1400	ThermoFlex2500
Process Fluid Temperature and Setpoint Range	+5°C to +40°C +41°F to +104°F	+5°C to +40°C +41°F to +104°F	+5°C to +40°C +41°F to +104°F
Ambient Temperature Range	+10°C to +40°C +50°F to +104°F	+10°C to +40°C +50°F to +104°F	+10°C to +40°C +50°F to +104°F
Temperature Stability	±0.1°C	±0.1°C	±0.1°C
Cooling Capacity at 20°C 60 Hz 50 Hz	900 W (3074 BTU) 750 W (2561 BTU)	1400 W (4781 BTU) 1170 W (3996 BTU)	2500 W (8538 BTU)* 2200 W (7513 BTU)
	*To meet this specification, the ThermoFlex2500 air-cooled chillers require the fan to be operating in the high-speed mode, see Section 3.		
Refrigerant	R134A	R134A	R134A
Reservoir Volume Gallons Liters	1.9 7.2	1.9 7.2	1.9 7.2
Footprint or Dimensions (H x W x D)			
Inches Centimeters	27.3 x 14.2 x 24.6 69.2 x 36.0 x 62.4	27.3 x 14.2 x 24.6 69.2 x 36.0 x 62.4	29.0 x 17.2 x 26.5 73.6 x 43.6 x 67.3
Weight P2 Pump (empty) lb kg	130.5 59.2	130.5 59.2	175.5 79.6

Pumping Capacity	
P1/MD1 - Positive Displacement 60 Hz	2.1 gpm @ 60 psig (7.9 lpm @ 4.1 bar)
50 Hz	1.7 gpm @ 60 psig (6.4 lpm @ 4.1 bar)
P2/MD2 - Positive Displacement 60 Hz	4.0 gpm @ 60 psig (15.1 lpm @ 4.1 bar)
50 Hz	3.3 gpm @ 60 psig (12.5 lpm @ 4.1 bar)
T0 - Turbine 60 Hz*	2.0 gpm @ 60 psid (7.6 lpm @ 4.1 bar)
50 Hz*	1.3 gpm @ 60 psid (4.9 lpm @ 4.1 bar)
T1 - Turbine 60 Hz*	3.5 gpm @ 60 psid (13.3 lpm @ 4.1 bar)
50 Hz*	2.5 gpm @ 60 psid (9.5 lpm @ 4.1 bar)

* Pressure values for turbine pumps are differential pressures between the inlet and the outlet of the chiller.

- Cooling capacity based on P2 pumps with no backpressure. Heat input from the pump will result in a reduction in cooling capacity. The cooling capacity reduction will vary based on the pump chosen as well as pump backpressure and flow.
- Specifications obtained at sea level using water as the recirculating fluid, at a 20°C process setpoint, 25°C ambient condition, at nominal operating voltage. Other fluids, fluid temperatures, ambient temperatures, altitude or operating voltages will affect performance. See Section 3.
- Additional dimensions are at the end of this section, add 1/8" (3 mm) to height for SEMI.
- Add 5 pounds (2 kilograms) for global voltage chillers.
- Thermo Fisher Scientific reserves the right to change specifications without notice.